

การศึกษารีดอกซ์เฟอร์โรอิเล็กทริก $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ ด้วยรามาน



เสนอต่อบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา

ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์

พฤษภาคม 2548

การศึกษารีดอกซ์เฟอร์ไรต์เล็ทริก $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ ด้วยรามาน



เสนอต่อบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา

ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์

พฤษภาคม 2548

ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

การศึกษารีแลกเซอร์เฟอโรอิเล็กตริก $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ ด้วยรามาน



เสนอต่อบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา

ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์

พฤษภาคม 2548

ธนภรณ์ ตันสกุล. (2548). การศึกษาวัสดุเพียโซอิเล็กทริก $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ ด้วย
รามาน. ปริญญาานิพนธ์ วท.ม. (ฟิสิกส์). กรุงเทพฯ: บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัย
ศรีนครินทรวิโรฒ. คณะกรรมการควบคุม: ดร.ดวงมณี ลอชอรรถพงศ์, ดร.ขจีพร วงศ์ปรีดี,
ผศ. ดร.เฟื่องลดา วีระชัย.

การศึกษาวิจัยชิ้นส่วนวัสดุเพียโซอิเล็กทริก เพื่อการประยุกต์ใช้งานในรูปแบบต่าง ๆ ของกลุ่ม
วัสดุรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ และวัสดุรีแลกเซอร์ที่มีการเติมด้วยสารเจือเฟอร์โร
อิเล็กทริก PbTiO_3 หรือที่รู้จักกันทั่วไปว่า $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (เรียกอย่างย่อว่า PZN-
 $x\%$ PT) น่าสนใจและก้าวหน้าเป็นอย่างมาก อย่างไรก็ตามการเข้าใจคุณสมบัติพื้นฐานของวัสดุกลุ่มนี้
ยังมีปัญหาอยู่มากมาย เนื่องด้วยกลุ่มของวัสดุดังกล่าวมีความซับซ้อนทางด้านโครงสร้างสูงมาก
คุณสมบัติของวัสดุรีแลกเซอร์นั้นจะอธิบายในเทอมของการปรากฏขึ้นของบริเวณเชิงขั้วระดับนาโน
(PNR's) ซึ่งเกิดจากการผิดรูปไปของบริเวณเชิงขั้วอันเนื่องมาจากการเลื่อนตำแหน่งไปของไอออนจาก
สถานะสมดุล โดยการเลื่อนตำแหน่งไปของไอออนนี้ไม่เป็นไปอย่างสุ่มแต่เป็นไปอย่างมีสหสัมพันธ์ซึ่ง
กันและกัน เพื่อให้เกิดความเข้าใจในคุณสมบัติของวัสดุรีแลกเซอร์ วัสดุรีแลกเซอร์ PZN-xPT ที่มี
สารเจือ $x = 0$ และ 9% เป็นวัสดุที่ถูกนำมาศึกษาในงานวิจัยนี้ด้วยเทคนิคทางด้านสเปกโทรสโกปีรา
มาน ซึ่งในการศึกษาวัสดุนี้ในช่วงอุณหภูมิระหว่าง -75°C ถึง 250°C โดยให้ช่วงของความถี่
ครอบคลุมถึงประมาณ 1000 cm^{-1} ด้วยการประมาณแบบลอเรนซ์เซียนของสเปกตรัมรามาน พบว่า
เมื่อทำการลดอุณหภูมิของวัสดุลง จะนำไปสู่การปรากฏขึ้นของ PNR's และเกิดกระบวนการลดลง
อย่างช้า ๆ ของการจัดเรียงตัว ผลการศึกษานี้ยังพบอีกว่าพลังงานโฟนอนจากการปรากฏขึ้นของรา
มานที่ตำแหน่ง 45 cm^{-1} ไม่สอดคล้องกับผลการศึกษาด้วยเทคนิคทางด้านสเปกโทรสโกปีของการ
กระเจิงด้วยนิวตรอน

RAMAN STUDY OF THE RELAXOR FERROELECTRIC $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$



AN ABSTRACT
BY
TANAPORN TANSAKUL

Presented in Partial Fulfillment of the Requirements
For the Master of Science Degree in Physics
at Srinakharinwirot University

November 2005

Tanaporn Tansakul. (2005). *Raman study of the relaxor ferroelectric (1-x)Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-xPbTiO₃*. Master Thesis, M.Sc. (physics). Bangkok: Graduate School, Srinakharinwirot University. Advisor Committee: Dr. Duangmanee La-orauttapong, Dr. Kageeporn Wongpreedee, Assist. Prof. Dr. Fuanglada Veerasai.

Relaxor ferroelectric PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O₃ and its mixture with ferroelectric PbTiO₃, known as (1-x)Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-xPbTiO₃ (or PZN-x%PT for short), have generated intensive research recently due to their promising applications as piezoelectric devices. On these materials the origin of their interesting properties is still puzzling. The difficulties in understanding originate from the high internal structural complexity of these materials. An essential feature of the relaxor ferroelectrics is determined by the presence of the polar nanoregions (PNR's) characterized by local polar distortions. The local polar distortions are due to off-center ions and are not totally random, but correlated. In order to gain a deeper understanding the relaxor properties the Raman spectroscopy study has been performed on PZN-xPT with x = 0 and 9% in the wide temperature range between -75°C to 250°C and in the frequency range up to 1000 cm⁻¹. Basing on the Lorentzian peak fit of the scattering spectra, our results show that lowering the temperature leads to the appearance of the polar distortions and to the slowing down processes of the reorientational motion. The data presented here also suggest that the Raman line at ~45 cm⁻¹ did not agree with the phonon energies as measured by neutron scattering spectroscopy.

ปริญญานิพนธ์
เรื่อง

การศึกษารีดอกซ์เฟอร์โรอิเล็กทริก $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ ด้วยรามาน

ของ
นางสาวธนภรณ์ ตันสกุล

ได้รับอนุมัติจากบัณฑิตวิทยาลัยให้นับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์

ของมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

.....คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เพ็ญสิริ จีระเดชากุล)

วันที่.....เดือน.....พ.ศ. 2548

คณะกรรมการสอบปริญญานิพนธ์

.....ประธาน

(อาจารย์ ดร. ดวงมณี ลอจจรรณพงศ์)

.....กรรมการ

(อาจารย์ ดร. ขจีพร วงศ์ปรีดี)

.....กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เพ็ญลดา วีระสัย)

.....กรรมการที่แต่งตั้งเพิ่มเติม

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. พงษ์แก้ว อุดมสมุทรหิรัญ)

.....กรรมการที่แต่งตั้งเพิ่มเติม

(อาจารย์ ดร. อรวรรณ ฤทธิเดช)

ประกาศคุณูปการ

ปริญญานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลงได้ ด้วยความช่วยเหลือจาก ดร. ดวงมณี ลอออรรถพงศ์ ที่ให้คำปรึกษา แนะนำช่วยเหลือตลอดระยะเวลาการทำงานวิจัย ดร. ขจีพร วงศ์ปรีดี และ ผศ. ดร. เพ็ญลดาวีระสัย ที่ให้คำปรึกษา คำแนะนำในการแก้ไขปัญหาและข้อบกพร่องต่าง ๆ ตลอดระยะเวลาที่ทำงานวิจัย ผู้วิจัยซาบซึ้งและขอบพระคุณเป็นอย่างสูง

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร. ธนุสิทธิ์ บุรินทร์ประโคน ที่ให้คำปรึกษา แนะนำช่วยเหลือตลอดระยะเวลาที่ทำการทดลองอยู่ที่มหาวิทยาลัยขอนแก่น

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร. พงษ์แก้ว อุดมสมุทรหิรัญ และ ดร. อรวรรณ ฤทธิเดช ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการเป็นคณะกรรมการในการสอบปากเปล่าปริญญานิพนธ์ รวมทั้งให้คำแนะนำและแก้ไขเพิ่มเติม ทำให้ปริญญานิพนธ์ฉบับนี้เสร็จสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณคณาจารย์ภาควิชาฟิสิกส์ทุกท่านที่ให้คำปรึกษาและประสิทธิ์ประสาทวิชา ตลอดระยะเวลาของการศึกษาในสถาบันแห่งนี้

ขอขอบคุณ คุณศุภเดช สุจินพรัหม ที่ช่วยเหลือและเป็นกำลังใจให้ผู้วิจัยมาโดยตลอดและนิสิตปริญญาโท สาขาวิชาฟิสิกส์ทุกท่าน ที่ช่วยเหลือ เป็นกำลังใจและสร้างบรรยากาศทางวิชาการที่ดีตลอดมา

ท้ายสุดนี้ ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณ บิดา-มารดา และญาติ ๆ ของผู้วิจัยที่ส่งเสริมและสนับสนุนในทุก ๆ เรื่องและเป็นกำลังใจให้มาโดยตลอด

ธนภรณ์ ตันสกุล

สารบัญ

บทที่	หน้า
1 บทนำ.....	1
ความมุ่งหมายของการวิจัย.....	12
ความสำคัญของการวิจัย.....	12
ขอบเขตการวิจัย.....	12
นิยามศัพท์.....	13
2 ทฤษฎี และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	14
รีแลกเซอร์เฟรโรอิเล็กทริก.....	14
บริเวณเชิงขั้วระดับนาโน.....	19
รามานสเปกโทรสโกปี.....	23
เอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	28
3 วัสดุ อุปกรณ์ และขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	30
การศึกษาเบื้องต้น.....	30
การศึกษาสเปกตรัมรามานที่ขึ้นกับอุณหภูมิ.....	36
4 ผลการทดลอง และการวิเคราะห์ข้อมูล.....	39
ผลการศึกษาเบื้องต้น.....	39
ผลการทดลองวัดสเปกตรัมรามานที่ขึ้นกับอุณหภูมิ.....	45
การวิเคราะห์สเปกตรัมรามานของสารตัวอย่าง PZN และ PZN-9%PT ที่ขึ้นกับอุณหภูมิ.....	50
5 สรุป อภิปราย และข้อเสนอแนะ.....	64
สรุปผลการทดลอง.....	64
อภิปรายผลการทดลอง.....	65
ข้อเสนอแนะ.....	65

สารบัญ (ต่อ)

บทที่

หน้า

บรรณานุกรม..... 67

ประวัติย่อผู้วิจัย..... 71



บัญชีตาราง

ตาราง

หน้า

- 1 การแปลความหมายของโมดแอกทิฟรามาที่ปรากฏขึ้นที่ประมาณเลขคลื่นต่าง ๆ 59



บัญชีภาพประกอบ

ภาพประกอบ

หน้า

1	การจำแนกประเภทของผลึกเพียโซอิเล็กตริก ไพโรอิเล็กตริก และเฟอร์โรอิเล็กตริก.....	3
2	โครงสร้างแบบ ABO_3 perovskite ของ $BaTiO_3$	6
3	การขึ้นกับอุณหภูมิของโพลาริเซชัน P_s ของ $BaTiO_3$	7
4	โครงสร้างเฟสที่อุณหภูมิต่าง ๆ และทิศทางของโพลาริเซชัน P_s ของ $BaTiO_3$	8
5	การขึ้นกับอุณหภูมิของค่าคงตัวไดอิเล็กตริก ϵ ของ $BaTiO_3$	9
6	การขึ้นกับอุณหภูมิของค่าคงตัวไดอิเล็กตริก ϵ ของ (a) วัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริก (Normal ferroelectrics) (b) วัสดุรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กตริก (Relaxor ferroelectrics).....	10
7	แผนภาพเฟสของ $(1-x)Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3-x\%PbTiO_3$ ในช่วง $0\% \leq x \leq 20\%$ (a) แผนภาพเฟสเดิมของ PZN-x%PT ที่ MPB แสดงขอบเขตของเฟสรอมไบอีดรัล และเฟสเทอร์โกนัล (b) แผนภาพเฟสใหม่ของ PZN-x%PT ปรากฏเฟสออร์โธโรมบิก ในช่วงของ $8\% < x < 11\%$ แสดงขอบเขตของเฟสที่อยู่ในแนวตั้ง.....	15
8	โครงสร้างแบบ $A(B'B'')O_3$ disorder perovskite ของ PZN.....	17
9	การขึ้นกับอุณหภูมิ และความถี่ ของค่าคงตัวไดอิเล็กตริกของ PZN-x%PT.....	18
10	แสดงผลการทดลองการวัดค่าดัชนีหักเหเชิงทัศนศาสตร์ของผลึกเดี่ยว PZN ที่ความยาว คลื่นต่าง ๆ และโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นเองผันกลับได้ (Reversible spontaneous polarization, P_r) ที่เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ.....	21
11	แสดงเส้นโค้งการกระจาย (Dispersion curve).....	22
12	แสดงความแตกต่างของเลขคลื่นของการกระเจิงแบบเรย์ลี การกระเจิงแบบสต็อก และการกระเจิงแบบแอนติสโตกรามาน.....	24
13	แสดงส่วนประกอบหลักของเครื่องรามานสเปกโทรสโกปี Renishaw Raman system รุ่น RM 2000.....	31
14	แสดงทิศทางการกระเจิงย้อนกลับแบบ 180 องศา.....	35
15	แสดงสเปกตรัมรามานของแวนผลึกซิลิคอน ที่ใช้เวลาในการสแกน และจำนวนครั้งในการสแกนแตกต่างกัน.....	40

บัญชีภาพประกอบ(ต่อ)

ภาพประกอบ

หน้า

16	แสดงสเปกตรัมรามานของสารตัวอย่างรีแลกเซอร์เฟรโรอิเล็กทริก PZN ที่ใช้เวลาในการสแกน และจำนวนครั้งในการสแกนแตกต่างกัน.....	41
17	แสดงสเปกตรัมรามานของสารตัวอย่างรีแลกเซอร์เฟรโรอิเล็กทริก PZN-9%PT ที่ใช้เวลาในการสแกน และจำนวนครั้งในการสแกนแตกต่างกัน.....	43
18	เปรียบเทียบสเปกตรัมรามานของสารตัวอย่างรีแลกเซอร์เฟรโรอิเล็กทริก PZN และ PZN-9%PT ที่ใช้เวลาในการสแกน 20 วินาทีต่อครั้ง จำนวน 5 ครั้ง.....	44
19	แสดงสเปกตรัมรามานที่อุณหภูมิห้องของแผ่นผลึกซิลิคอน ในโหมด Single โหมด Triple additive และโหมด Triple subtractive ที่เกิดการคู่ควบกัน.....	47
20	สเปกตรัมรามานที่ขึ้นกับอุณหภูมิ ของสารตัวอย่างรีแลกเซอร์เฟรโรอิเล็กทริก PZN.....	48
21	สเปกตรัมรามานที่ขึ้นกับอุณหภูมิ ของสารตัวอย่างรีแลกเซอร์เฟรโรอิเล็กทริก PZN-9%PT.....	49
22	ตัวอย่างการวิเคราะห์สเปกตรัมรามานของสารตัวอย่าง PZN ที่อุณหภูมิ 250°C และ -25°C.....	52
23	ตัวอย่างการวิเคราะห์สเปกตรัมรามานของสารตัวอย่าง PZN-9%PT ที่อุณหภูมิ 250°C และ -25°C.....	53
24	แสดงการขึ้นกับอุณหภูมิของความเข้ม ของสารตัวอย่าง PZN ของโหมดแอกทิฟรามาน ที่เลขคลื่นประมาณ 45 cm^{-1} 270 cm^{-1} 600 cm^{-1} และ 780 cm^{-1}	54
25	แสดงการขึ้นกับอุณหภูมิของความกว้างของพีค ของสารตัวอย่าง PZN ของโหมดแอกทิฟ รามาน ที่เลขคลื่นประมาณ 45 cm^{-1} 270 cm^{-1} 600 cm^{-1} และ 780 cm^{-1}	55
26	แสดงการขึ้นกับอุณหภูมิของความเข้ม ของสารตัวอย่าง PZN-9%PT ของโหมดแอกทิฟ รามาน ที่เลขคลื่นประมาณ 45 cm^{-1} 270 cm^{-1} 600 cm^{-1} และ 780 cm^{-1}	57
27	แสดงการขึ้นกับอุณหภูมิของความกว้างของพีค ของสารตัวอย่าง PZN-9%PT ของโหมด แอกทิฟรามาน ที่เลขคลื่นประมาณ 45 cm^{-1} 270 cm^{-1} 600 cm^{-1} และ 780 cm^{-1}	58
28	แสดงตำแหน่งของเลขคลื่นที่เกิดโหมดแอกทิฟรามานที่อุณหภูมิต่าง ๆ ของสารตัวอย่าง PZN และ PZN-9%PT.....	61

บัญชีภาพประกอบ(ต่อ)

ภาพประกอบ

หน้า

29 แสดงค่าความเข้มที่ขึ้นกับอุณหภูมิ ของเลขคลื่นที่เกิดโมดแกล็กทิฟราแมน ของสารตัวอย่าง PZN และ PZN-9%PT.....	62
30 แสดงค่าความกว้างของพีคที่ขึ้นกับอุณหภูมิ ของเลขคลื่นที่เกิดโมดแกล็กทิฟราแมน ของสารตัวอย่าง PZN และ PZN-9%PT.....	63



บทที่ 1

บทนำ

ภูมิหลัง

ปรากฏการณ์แม่เหล็กของวัสดุเฟอร์โรแมกเนติก (Ferromagnetic materials) คือปรากฏการณ์ที่แสดงโมเมนต์แม่เหล็กถาวร (Permanent magnetic moment) ในทำนองคล้ายกันกับปรากฏการณ์แม่เหล็ก แต่เป็นปรากฏการณ์เนื่องด้วยคุณสมบัติทางไฟฟ้าที่เรียกว่า สภาพเฟอร์โรอิเล็กตริก (Ferroelectricity) วัสดุที่มีคุณสมบัติดังกล่าวเรียกว่า วัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริก (Ferroelectric materials) วัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริกนี้ได้เข้ามามีบทบาทในอุปกรณ์และเครื่องมือต่าง ๆ มากมาย (Lines; & Glass, 1977: 7) ในปัจจุบันวงการอุตสาหกรรม เทคโนโลยีและการวิจัยพื้นฐานมุ่งให้ความสนใจวัสดุกลุ่มนี้เป็นอย่างมาก เนื่องด้วยคุณสมบัติอันโดดเด่นของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริก ดังตัวอย่างเช่น

- วัสดุที่ให้ค่าคงตัวไดอิเล็กตริกสูง (Dielectric constant) เป็นกลุ่มวัสดุที่มีความน่าสนใจคล้ายกับวัสดุฉนวน (Insulating materials) ซึ่งเป็นประโยชน์ในการนำไปใช้สำหรับการผลิตตัวเก็บประจุ (Capacitors) และหน่วยความจำ DRAM (Dynamic Random Access Memory) สำหรับเครื่องคอมพิวเตอร์ เนื่องด้วยสภาพมีขั้วได้นี้เอง (Polarizability) จึงเป็นประโยชน์อย่างยิ่งในการออกแบบหน่วยความจำ NVRAM (Non-Volatile Ferroelectric Random Access Memory)

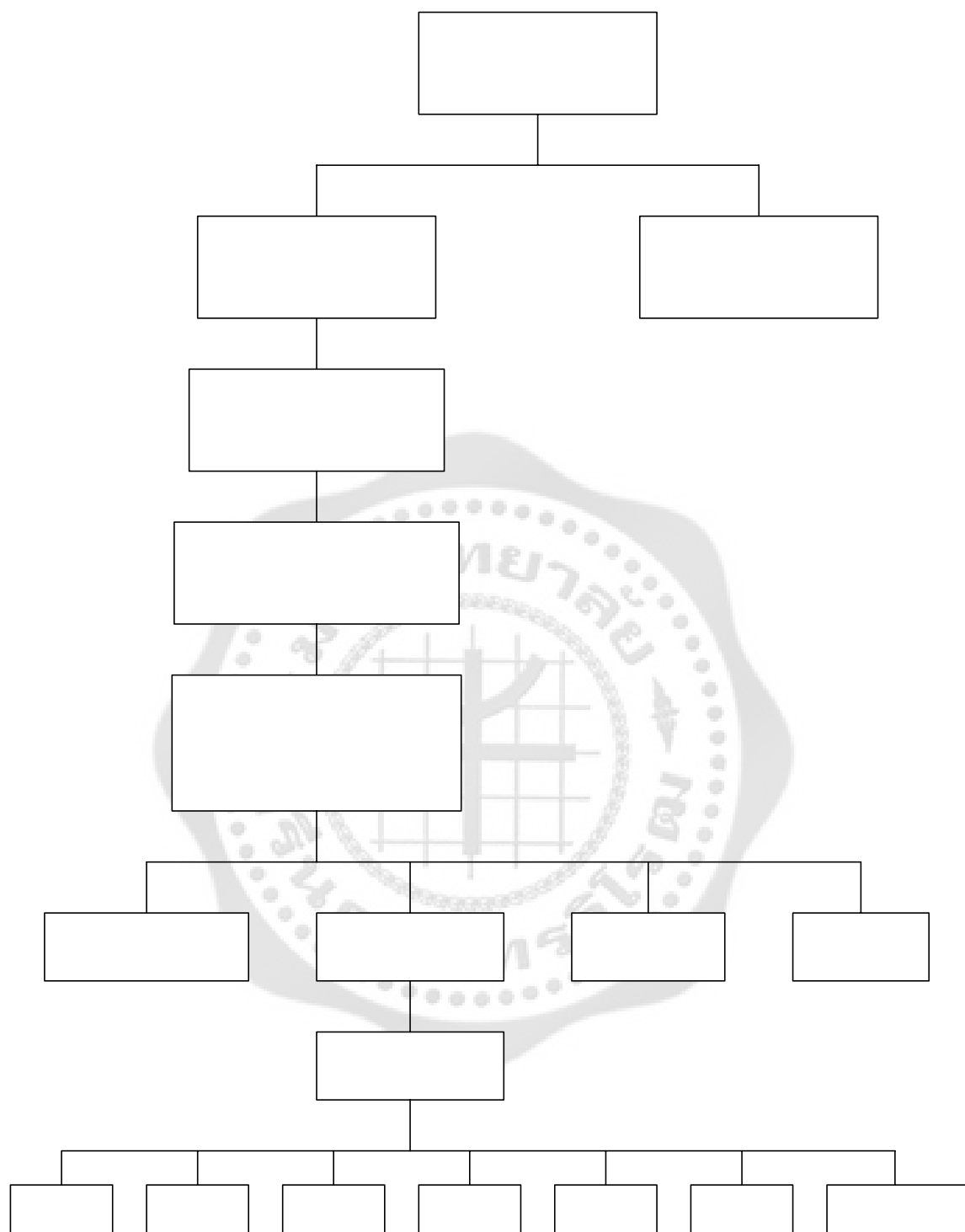
- สำหรับวัสดุที่ให้ค่าเพียโซอิเล็กตริกสูง (Piezoelectrics) เป็นประโยชน์สำหรับใช้ในการผลิตตัวแปลงสัญญาณเชิงกลไฟฟ้า (Electromechanical transducers) และอุปกรณ์กำเนิดแรง (Actuators)

- สำหรับวัสดุที่แสดงสมบัติไพโรอิเล็กตริก (Pyroelectrics) นำมาใช้ประโยชน์ในการผลิตอุปกรณ์รับรู้เชิงความร้อน (Thermal sensors) และอุปกรณ์รับรู้เชิงอินฟราเรด (Infrared sensors) เป็นต้น

วัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริกเป็นวัสดุที่แสดงโพลาไรเซชันที่เกิดขึ้นเอง (Spontaneous polarization, P_s) หรือไดโพลโมเมนต์ไฟฟ้าต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร (an electric dipole moment per unit volume) โดยปราศจากสนามไฟฟ้าจากภายนอกเข้ามากระทำ และทิศทางของโพลาไรเซชันนี้เอง ก็สามารถตอบสนองต่อสนามไฟฟ้าภายนอกที่เข้ามากระทำได้ หรือโน้มเอียงไปในทิศทางของสนามไฟฟ้าภายนอก

ความเข้าใจเกี่ยวกับโครงสร้างภายในของวัสดุ เป็นพื้นฐานสำคัญในการศึกษาสมบัติต่าง ๆ ของวัสดุนั้น นักฟิสิกส์ศาสตร์ได้แบ่งผลึกหรือวัสดุออกเป็น 32 กลุ่มด้วยกัน (Lines; & Glass. 1977: 69; Wahab. 1999: 587-589) ดังภาพประกอบ 1 จากภาพแสดงให้เห็นว่าในวัสดุ 32 กลุ่มนี้ มีอยู่ 21 กลุ่มที่ไม่มีสมมาตรของศูนย์กลาง (Non-centrosymmetric) เป็นลักษณะที่สำคัญที่ทำให้เกิดปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กตริก ซึ่งพบด้วยกันถึง 20 กลุ่ม วัสดุเพียโซอิเล็กตริกมีความแตกต่างกับวัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริก คือ ไม่สามารถแสดงปรากฏการณ์โพลาไรเซชันที่เกิดขึ้นเองได้ แต่จะเกิดขึ้นได้เมื่อให้แรงเชิงกล (Mechanical force) กับวัสดุเท่านั้น จาก 20 กลุ่มของวัสดุเพียโซอิเล็กตริกนี้ มีอยู่ 10 กลุ่มที่เป็นวัสดุไพโรอิเล็กตริก ซึ่งวัสดุกลุ่มนี้มีสมบัติเฉพาะ คือ สภาพมีขั้วที่เกิดขึ้น หรือเนื่องจากมีโพลาไรเซชันที่เกิดขึ้นเองนั้นเปลี่ยนแปลงไปกับอุณหภูมิ ส่วนวัสดุที่ถูกจัดเป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริกมีสมบัติเพิ่มเติมไปจากวัสดุไพโรอิเล็กตริกนี้ คือ โพลาไรเซชันที่เกิดขึ้นเอง (ซึ่งมีสถานะการกำหนดทิศทางอยู่สองหรือมากกว่าเมื่อไม่มีสนามไฟฟ้าภายนอก) สามารถเปลี่ยนทิศทาง หรือวางตัวในทิศทางใหม่ได้เมื่อมีสนามไฟฟ้าจากภายนอกเข้ามากระทำ วัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริกถูกแบ่งออกเป็น 4 กลุ่มย่อยตามชนิดของโครงสร้างของเซลล์หน่วย (Unit cell) ดังแสดงในภาพประกอบ 1 ซึ่งกลุ่มของออกซิเจนออกทะฮีดรัล (Oxygen octahedral) ที่มีโครงสร้างแบบ ABO_3 perovskite เป็นกลุ่มวัสดุที่ได้รับความสนใจมากที่สุด เนื่องด้วยคุณสมบัติที่โดดเด่นเฉพาะ

ในการจัดกลุ่มของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริก ขึ้นอยู่กับจุดกำเนิดของสภาพเฟอร์โรอิเล็กตริก หรือขึ้นอยู่กับสมบัติทางด้านโครงสร้าง ในงานวิจัยนี้เราศึกษาวัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริกที่อยู่ในรูปของผลึกเดี่ยว (Single crystalline materials) ที่มีโครงสร้างแบบ perovskite ซึ่งเป็นโครงสร้างที่มักจะถูกกำหนดลักษณะพิเศษเนื่องจากการเคลื่อนที่ของไอออน (Displacement) จากตำแหน่งสมมูลเดิม ด้วยผลจากการเลื่อนตำแหน่งไปเช่นนี้ ภายในเนื้อผลึกจึงมีการแบ่งหรือสร้างโดเมนออกเป็นเขต ๆ และแสดงการเป็นโพลาไรเซชันที่เกิดขึ้นเอง ทำให้สามารถอธิบายผลึกได้ 2 รูปแบบ คือ ผลึกที่เป็นระเบียบแบบเฟอร์โรอิเล็กตริก (Ferroelectric order) และผลึกที่เป็นระเบียบแบบแอนติเฟอร์โรอิเล็กตริก (Anti-Ferroelectric order) (Line; & Glass. 1977: 11) วัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริกในงานวิจัยนี้มีจุดกำเนิดของสภาพเฟอร์โรอิเล็กตริกสามารถจำแนกออกเป็นสองกลุ่ม โดยที่กำหนดลักษณะพิเศษเนื่องด้วยการเปลี่ยนเฟส (Phase transition) แบบ displacive และแบบ order-disorder (Line; & Glass. 1977: 10)



ภาพประกอบ 1 การจำแนกประเภทของผลึกเพียโซอิเล็กตริก ไพโรอิเล็กตริก และเฟอร์โรอิเล็กตริก

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

No

ในปี ค.ศ.1921 มีการค้นพบคุณสมบัติทางไฟฟ้าที่ปรากฏขึ้นของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นครั้งแรก (Line; & Glass. 1977: 1) วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกชนิดแรก คือ Sodium Potassium Tartrate Tetrahydrate ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) หรือ ที่เรียกกันว่า Rochelle salt แต่อย่างไรก็ตามวัสดุชนิดนี้ไม่เป็นที่น่าสนใจมากนักในทางอุตสาหกรรม เนื่องจากคุณสมบัติของเฟอร์โรอิเล็กทริกจะลดลง ถ้าองค์ประกอบทางเคมีเปลี่ยนไปเพียงเล็กน้อย

ต่อมาในปี ค.ศ.1940 ได้มีการศึกษาวิจัยทางด้านเฟอร์โรอิเล็กทริกกันอย่างกว้างขวางขึ้น หนึ่งในวัสดุที่ถูกนำมาศึกษาในยุคนั้น คือ Barium Titanate (BaTiO_3) โดยที่ BaTiO_3 เป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างแบบสามัญ (Simple) ABO_3 perovskite ที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสหรืออุณหภูมิคูรี (Phase transition temperature or Curie temperature, $T > T_C$) วัสดุจะอยู่ในเฟสพาราอิเล็กทริก (Paraelectric phase) คือ ไดโพลโมเมนต์สุทธิที่เกิดขึ้นในเฟสนี้เป็นศูนย์ และเมื่อลดอุณหภูมิลง ($T < T_C$) วัสดุจะอยู่ในเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric phase) ในเฟสนี้จะมีโพลาไรเซชันที่เกิดขึ้นเอง เนื่องจากเกิดการกระจัด หรือการเปลี่ยนตำแหน่งไปของไอออน

ในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบดั้งเดิม เช่น BaTiO_3 จะแสดงการเปลี่ยนเฟสแบบ displacive คือ การลดลงของโฟนอนทัศนศาสตร์ตามขวาง (Transverse optic phonon, TO) ที่บริเวณศูนย์กลางโซน (Zone center) หรือที่เรียกกันโดยทั่วไปว่าโหมดอย่างอ่อน (Soft mode) เป็นการเปลี่ยนแปลงของระบบจากเฟสพาราอิเล็กทริกแบบคิวบิก (Cubic paraelectric phase) ไปสู่เฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบเทตระโกนัล (Tetragonal ferroelectric phase) การเกิดโหมดอย่างอ่อนจะเกิดเมื่อลดอุณหภูมิจนเข้าใกล้อุณหภูมิคูรี ($T \sim T_C$) ความถี่ของโฟนอนที่ไม่เสถียร หรือโหมดอย่างอ่อนจะเริ่มลดลง และมีแนวโน้มเป็นศูนย์ที่อุณหภูมิคูรี ดังนั้นเมื่อเข้าใกล้อุณหภูมิคูรี ความถี่ของโฟนอนจะลดลงเนื่องด้วยแรงคืนตัว (Restoring force) ของไอออนที่เปลี่ยนตำแหน่งไปลดลง นั่นหมายความว่าไอออนจะเกิดการกระจัดไปสู่ตำแหน่งสมดุลใหม่ที่มีสมมาตรลดลง (Line; & Glass. 1977: 10)

โครงสร้างแบบสามัญ ABO_3 perovskite ของ BaTiO_3 ที่อุณหภูมิสูง $T > T_C$ มีโครงสร้างเฟสเป็นแบบคิวบิก (Cubic) โดยที่ตำแหน่ง A ไอออนของ Ba^{2+} อยู่ที่มุมของเซลล์หน่วย หรือ (0,0,0) ตำแหน่ง B ไอออนของ Ti^{4+} อยู่ที่กึ่งกลางของเซลล์หน่วย หรือ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ และตำแหน่งไอออนของ O^{2-} อยู่ที่กึ่งกลางของด้านของเซลล์หน่วย หรือ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ และ $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ดังแสดงในภาพประกอบ 2(a) และเมื่อลดอุณหภูมิลง ผลึกจะเปลี่ยนโครงสร้างจากเฟสคิวบิกเป็นเฟสเทตระโกนัล (Tetragonal) เฟสออร์โธรอมบิก (Orthorhombic) และในที่สุดเป็นเฟสรอมโบฮีดรัล (Rhombohedral) ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 393 K 278 K และ 183 K ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 393 K ผลึก BaTiO_3 จะมีสมมาตรเปลี่ยนไปเป็นเฟสเทตระโกนัลโดยที่ทั้งสองไอออนของ Ba^{2+} และ Ti^{4+} จะเลื่อนจากตำแหน่งสมดุลเดิมไปในทิศทางเดียวกันโดยประมาณ 0.05 Å และ 0.1 Å ตามลำดับ ในขณะที่ไอออนของ O^{2-} เลื่อนตำแหน่งไปจาก

สมดุลดิมไปโดยประมาณ 0.04 Å ในทิศทางตรงข้ามกับไอออนของ Ba^{2+} และ Ti^{4+} ดังแสดงในภาพประกอบ 2(b)

เมื่อลดอุณหภูมิลงตำแหน่ง หรือการจัดของไอออนเปลี่ยนจากตำแหน่งสมดุลดิมไปสู่สมดุลใหม่ที่มีสมมาตรลดลง ทำให้ทิศทางของโพลาริเซชันเปลี่ยนแปลงไปด้วย สำหรับ BaTiO_3 ที่อุณหภูมิ $T > T_c$ วัสดุจะอยู่ในเฟสคิวบิก ซึ่งในเฟสนี้จะไม่มีโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นเองดังแสดงในภาพประกอบ 3 และเมื่อทำการลดอุณหภูมิลง วัสดุจะเปลี่ยนจากเฟสคิวบิกไปเป็นเฟสเทตระโกนัล เฟสออร์โธโรมบิก และเฟสรอมโบอีดรัล ตามลำดับ (ภาพประกอบ 3) ซึ่งโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นเองนี้จะวางตัวอยู่ในทิศทาง [100] สำหรับเฟสเทตระโกนัล [110] สำหรับเฟสออร์โธโรมบิก และ [111] สำหรับเฟสรอมโบอีดรัล ดังแสดงในภาพประกอบ 4

สมบัติอีกประการหนึ่งของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริกที่มักจะกล่าวถึงนอกจากโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นเองแล้ว คือ ค่าคงตัวไดอิเล็กตริกที่มีค่าสูงมาก คือ มีค่าประมาณ $10^2 - 10^5$ ดังแสดงในภาพประกอบ 5 และค่าคงตัวไดอิเล็กตริกจะขึ้นกับอุณหภูมิ ซึ่งที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรี ($T > T_c$) ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงตัวไดอิเล็กตริกกับอุณหภูมิจะเป็นไปตาม กฎของคูรี – ไวส์ (Curie – Weiss law) คือ

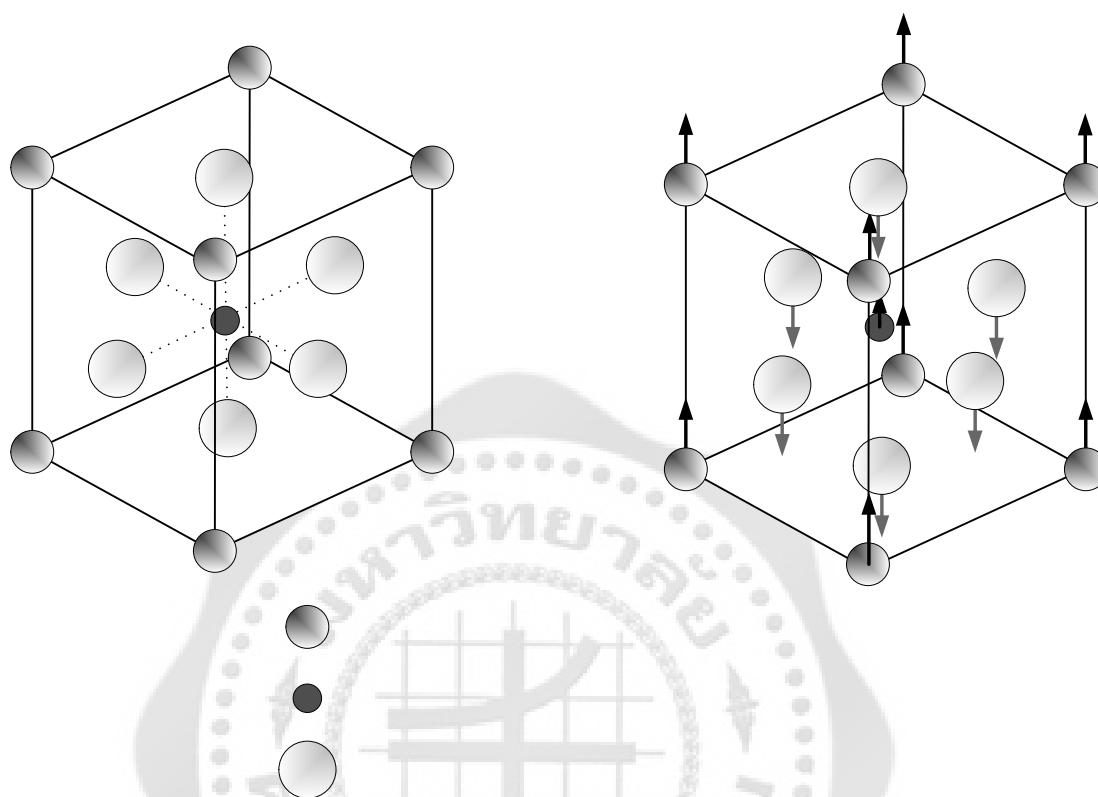
$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{C}{T - T_0} \quad (1)$$

เมื่อ ϵ_0 = ค่าคงตัวไดอิเล็กตริกที่ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ

C = ค่าคงตัว คูรี – ไวส์

T = อุณหภูมิ

T_0 = อุณหภูมิคูรี – ไวส์ ($T_0 = T_c$)

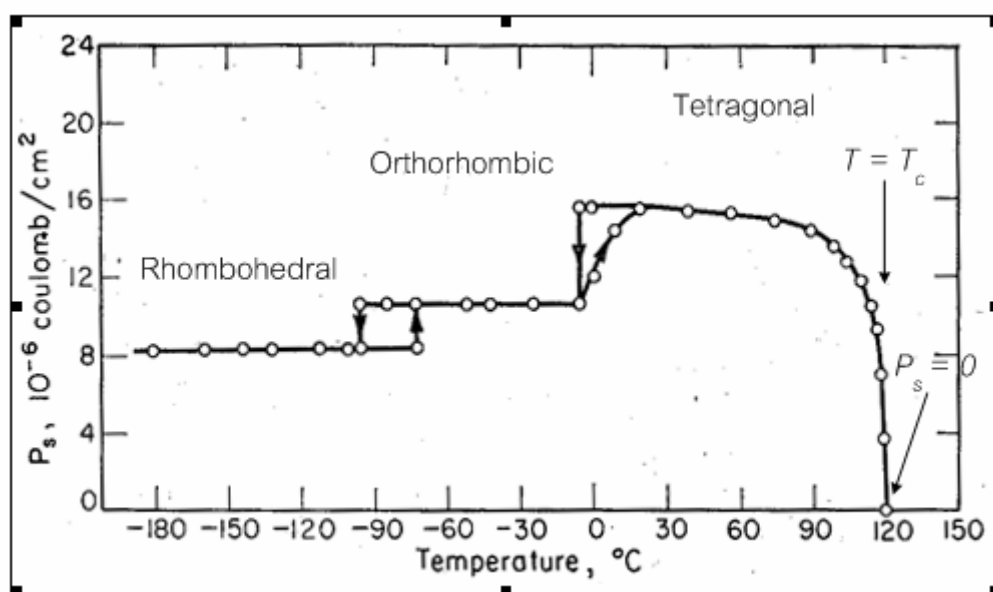


(a) $T > T_c$

ภาพประกอบ 2 โครงสร้างแบบ ABO₃ perovskite ของ BaTiO₃

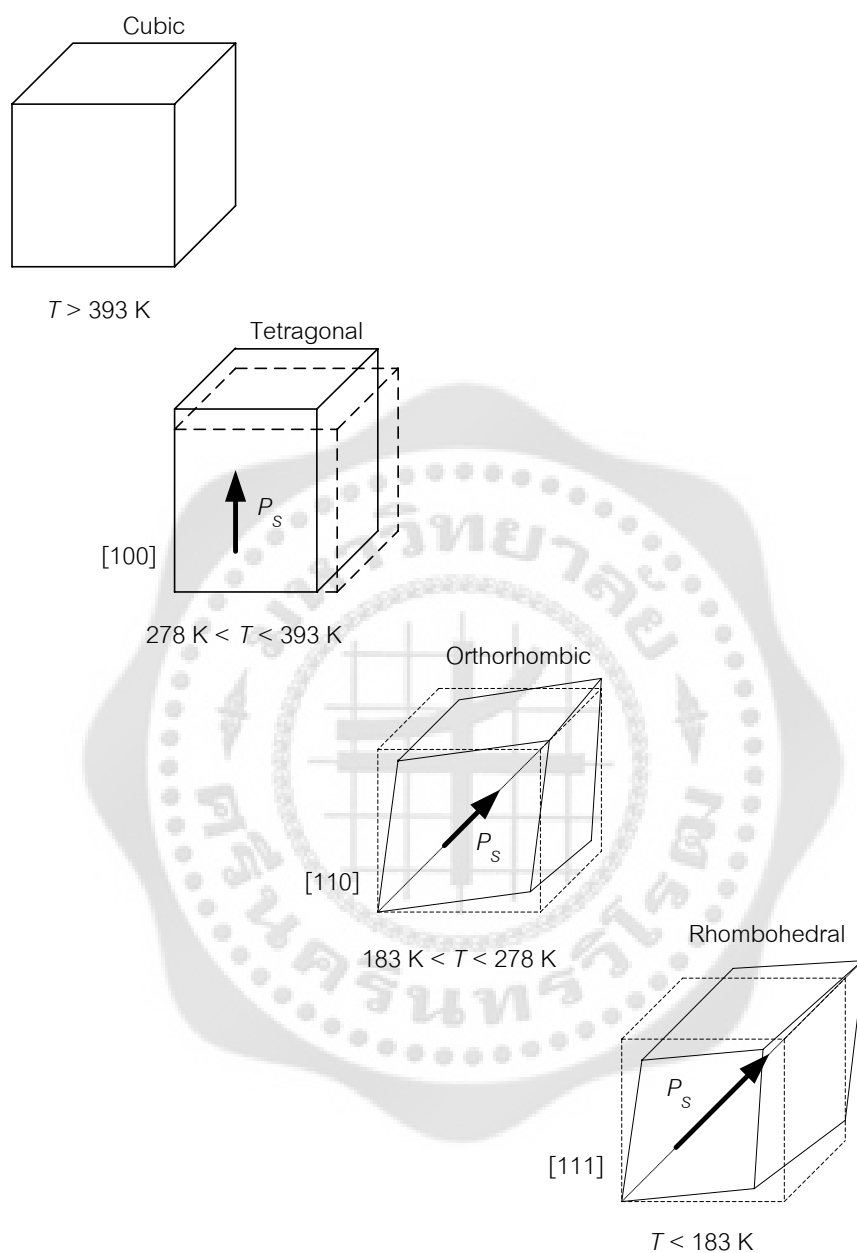
- (a) ที่อุณหภูมิ $T > T_c$ โครงสร้างเฟสเป็นแบบคิวบิก โดยที่ไอออนของ Ba²⁺ จะอยู่ที่มุมของเซลล์หน่วย ไอออนของ Ti⁴⁺ อยู่ที่กึ่งกลางเซลล์หน่วย และไอออนของ O²⁻ จะอยู่ที่กึ่งกลางของด้านของเซลล์หน่วย
- (b) ที่อุณหภูมิ $T < T_c$ โครงสร้างเฟสจะเปลี่ยนเป็นเททระโกนัล โดยที่ไอออนของ Ba²⁺ และ Ti⁴⁺ จะเปลี่ยนตำแหน่งไปในทิศทางตรงกันข้ามกับไอออนของ O²⁻

ที่มา: C. Kittel. (1996). *Introduction to Solid State Physics*. p. 377.



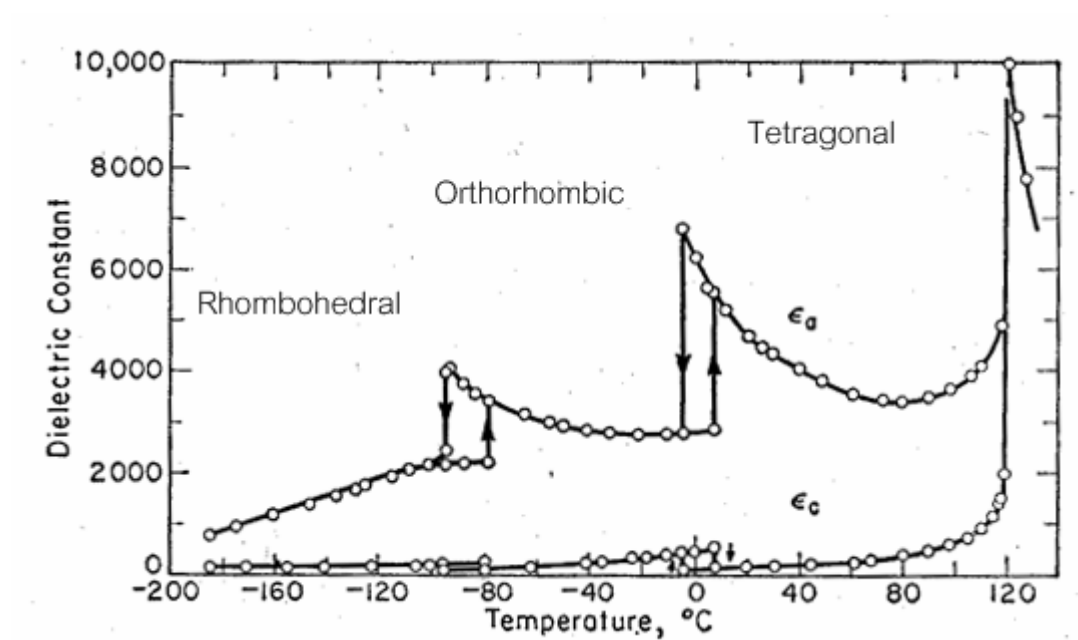
ภาพประกอบ 3 การขึ้นกับอุณหภูมิของโพลาไรเซชัน P_s ของ BaTiO₃

ที่มา: W.J. Merz. (1949, October). The electric and optical behavior of BaTiO₃ single-domain crystal. *Phys. Rev.* 76(8): 1221.



ภาพประกอบ 4 โครงสร้างผลึกที่อุณหภูมิต่าง ๆ และทิศทางของโพลาไรเซชัน P_s ของ BaTiO₃

ที่มา: C. Kittel. (1996). *Introduction to Solid State Physics*. p. 377.

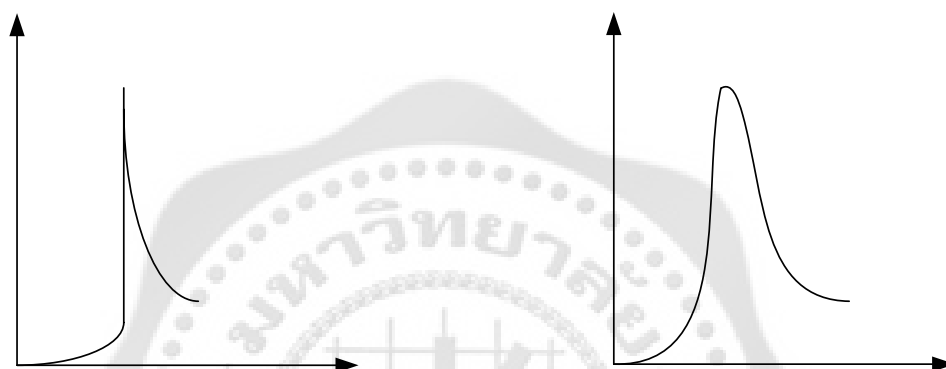


ภาพประกอบ 5 การขึ้นกับอุณหภูมิของค่าคงตัวไดอิเล็กตริก ϵ ของ BaTiO_3

ที่มา: W.J. Merz. (1949, October). The electric and optical behavior of BaTiO_3 single-domain crystal. *Phys. Rev.* 76(8): 1221.

วัสดุรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กตริก (Relaxor ferroelectrics) แตกต่างจากวัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริก (Normal ferroelectrics) คือ ค่าคงตัวไดอิเล็กตริกของวัสดุรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กตริกโดยทั่วไปจะขึ้นกับอุณหภูมิ แต่ไม่ขึ้นกับความถี่ โดยที่ทุก ๆ ค่าความถี่ เส้นโค้งของกราฟระหว่างอุณหภูมิกับค่าคงตัวไดอิเล็กตริกจะลดลงอย่างทันทีทันใดที่อุณหภูมิคูรี (ภาพประกอบ 6) ที่อุณหภูมินี้เป็นอุณหภูมิของการเปลี่ยนเฟส สำหรับวัสดุรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กตริก เส้นโค้งค่าคงตัวไดอิเล็กตริกจะกว้าง เนื่องจากค่าคงตัวไดอิเล็กตริกขึ้นกับทั้งอุณหภูมิ และความถี่ ซึ่งช่วงของอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนเฟสนี้เรียกว่าช่วงอุณหภูมิคูรี (Curie temperature range) วัสดุรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กตริกที่รู้จักกันในปัจจุบันส่วนใหญ่มีองค์ประกอบพื้นฐานเป็นตะกั่ว (Lead, Pb) เช่น $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ และ $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (หรือ เรียกอย่างย่อว่า PZN และ PMN) เป็นกลุ่มวัสดุที่มีโครงสร้างซับซ้อนแบบ $\text{A}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$ perovskite โดยที่ตำแหน่งไอออนของ B' และ B'' ประกอบไปด้วยไอออนที่มีทั้งวาเลนซ์อิเล็กตรอน และรัศมีของไอออนต่างกัน เนื่องด้วยความซับซ้อนของโครงสร้างทำให้ผลการวิจัยเพื่อนำไปสู่การอธิบายคุณสมบัติบางประการของวัสดุรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กตริกมีความซับซ้อนกว่าวัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริก

เนื่องด้วยคุณสมบัติบางอย่างที่จำกัดของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริก จึงทำให้นักวิจัยหันมาสนใจศึกษาวัสดุรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กตริกอย่างกว้างขวาง เพราะคุณสมบัติที่พิเศษของวัสดุชนิดนี้ เช่น ค่าคงตัวไดอิเล็กตริก และสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กตริกที่สูงมาก (Park; & Shrout. 1997: 1804; Viehland; Amin; & Li. 2001: 1006) นอกเหนือไปจากคุณสมบัติที่พิเศษดังกล่าว วัสดุรีแลกเซอร์นี้โดยส่วนมากมักพบถึงกันในเทอมของการปรากฏขึ้นของบริเวณเชิงขั้วระดับนาโน (Polar nanoregions, PNR's) ที่เกิดขึ้นในเฟสพาราอิเล็กตริก ซึ่งอยู่เหนืออุณหภูมิของการเปลี่ยนเฟส T_c (well above the phase transition) (Burns; & Dacal. 1983: 853; La-Orauttapong; & et al. 2001: 212101)



ภาพประกอบ 6 การขึ้นกับอุณหภูมิของค่าคงตัวไดอิเล็กตริก ϵ ของ

(a) วัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริก (Normal ferroelectrics)

(b) วัสดุรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กตริก (Relaxor ferroelectrics)

ที่มา: L. Eric Cross. (1994). Relaxor ferroelectrics: An overview. *Ferroelectrics*.

151: 307.

(a) Normal Ferroelec

ϵ

ความมุ่งหมายของการวิจัย

ผู้วิจัยจึงสนใจใช้วิธีของรามานสเปกโทรสโกปีเพื่อศึกษาการปรากฏขึ้นของ PNR's ในวัสดุรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กตริกผ่านไดนามิกการผ่อนคลาย (Relaxational dynamics) และอันตรกิริยากับโฟนอนของ PNR's นี้ เพื่อนำผลการวิจัยไปสู่การอธิบายคุณสมบัติบางประการของวัสดุรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กตริก

ความสำคัญของการวิจัย

1. เพื่อศึกษาพฤติกรรมไดนามิกที่เกี่ยวข้องกับการปรากฏขึ้นของ PNR's ในวัสดุรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กตริก
2. เพื่อนำผลการวิจัยที่ได้เปรียบเทียบกับเทคนิคการทดลองอื่นและ/หรืองานวิจัยทางทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

ขอบเขตการวิจัย

เพื่อให้บรรลุจุดมุ่งหมายในงานวิจัยนี้ วัสดุรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กตริกที่นำมาศึกษาด้วยเทคนิคของการกระเจิงรามาน ประกอบด้วย

1. วัสดุรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กตริก lead zinc niobate หรือ มีสูตรทางเคมีว่า $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (เรียกอย่างย่อว่า PZN) ซึ่งเป็นวัสดุรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กตริกที่มีโครงสร้างแบบ disorder perovskite
2. วัสดุรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กตริก PZN นี้เมื่อเติมด้วยสารเจือปนอร์แมลเฟอร์โรอิเล็กตริก PbTiO_3 หรือ มีสูตรทางเคมีว่า $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\%\text{PbTiO}_3$ (เรียกอย่างย่อว่า PZN-x%PT) โดยเราจะศึกษาที่สารเจือ $x = 9\%$ เนื่องด้วยเป็นวัสดุที่คุณสมบัติของค่าคงตัวไดอิเล็กตริก และสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กตริกแสดงสมรรถนะสูงเป็นพิเศษ (Kuwata; Uchino; & Nomura. 1981: 579; Park; & Shrout. 1997: 1804; Viehland; Amin; & Li. 2001: 1006)

นิยามศัพท์

1. การกระเจิงรามาน (Raman scattering) หมายถึง ปรากฏการณ์ที่รังสีตกกระทบ และรังสีที่กระเจิงออกมามีความถี่เปลี่ยนไป เนื่องจากพลังงานบางส่วนของโฟนอนถูกเปลี่ยนไปเป็นพลังงานในการสั่นของพันธะภายในโมเลกุล

2. รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กตริก (Relaxor ferroelectrics) หมายถึง วัสดุที่แสดงปรากฏการณ์การแบ่งขั้ว หรือ โพลาริเซชันที่เกิดขึ้นเอง และแสดงค่าคงตัวไดอิเล็กตริกที่ขึ้นกับทั้งอุณหภูมิ และความถี่



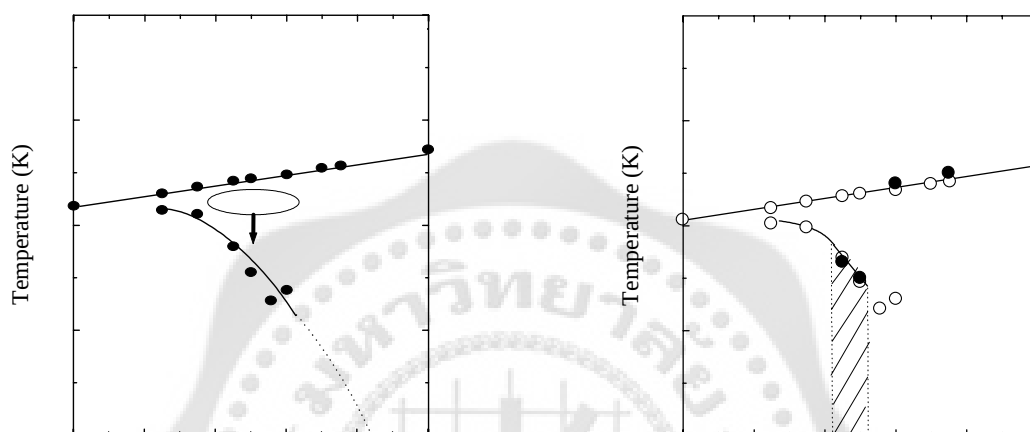
บทที่ 2

ทฤษฎี และเอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กตริก (Relaxor ferroelectrics)

ในปัจจุบันนี้ วัสดุรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กตริก (Relaxor ferroelectrics) เช่น กลุ่มที่มีส่วนประกอบของสารตะกั่ว $\text{Pb}(\text{R}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ เมื่อ $\text{R} = \text{Mg}^{2+}$ หรือ Zn^{2+} ได้รับความสนใจในกลุ่มของนักวิจัยฟิสิกส์ทางด้านเฟอร์โรอิเล็กตริก และสาขาที่เกี่ยวข้องเป็นอย่างมาก รวมทั้งความสนใจในด้านเทคโนโลยีอุตสาหกรรมในกลุ่มของสารดังกล่าวเมื่อมีการเติมสารเจือปนเฟอร์โรอิเล็กตริก (Normal ferroelectrics) PbTiO_3 (Lead titanate) โดยเฉพาะอย่างยิ่ง สารที่มีความเข้มข้นของสารเจือปนใกล้เคียงขอบเขตของเฟสมอร์โฟโทรปิก (Morphotropic Phase Boundary, MPB) ซึ่งสารจะแสดงค่าของเพียโซอิเล็กตริก และอิเล็กโตรสตริกทีฟ (Piezoelectric and Electrostrictive) สูงที่สุด (Kuwata; Uchino; & Nomura. 1981: 579; Park; & Shrout. 1997: 1804; Viehland; Amin; & Li. 2001: 1006) อย่างไรก็ตาม จุดกำเนิดพื้นฐานของคุณสมบัติเหล่านี้ยังคงไม่เป็นที่เข้าใจกันอย่างสมบูรณ์

ในปี ค.ศ. 1960 วัสดุ $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (Lead zinc niobate) หรือ เรียกแบบย่อว่า PZN ถูกสังเคราะห์เป็นครั้งแรก (Bokov; & Mly'nikova. 1960: 2428) วัสดุชนิดนี้เป็นที่สนใจของนักวิจัยเป็นอย่างมาก เนื่องจากเมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริกจะให้ค่าคงตัวไดอิเล็กตริก (Dielectric constants) และสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กตริกที่สูงกว่ามาก โดยเฉพาะเมื่อมีการเจือด้วยเฟอร์โรอิเล็กตริก คือ PbTiO_3 หรือเรียกแบบย่อว่า PT โดยเรียก PZN ที่มีการเจือด้วย PT ว่า $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\%\text{PbTiO}_3$ หรือ $\text{PZN}-x\%\text{PT}$ โดยที่ x คือ ความเข้มข้นของ PT แผนภาพเฟสของ $\text{PZN}-x\%\text{PT}$ ที่อยู่ในช่วง $0\% \leq x \leq 20\%$ ดังแสดงในภาพประกอบ 7(a) บริเวณของสารเจือที่อยู่ในระหว่างขอบเขตของเฟสออร์โธโรมบิกที่มีสมมาตรแบบ R3m และเฟสเทตระโกนัลที่มีสมมาตรแบบ P4mm หรือบริเวณที่ $x \sim 10\%$ เรียกว่า ขอบเขตของเฟสมอร์โฟโทรปิก (MPB) จากการศึกษาด้วยการกระเจิงรังสีเอกซ์จากแหล่งกำเนิดแสงซินโครตรอน (La-Orattapong, D.; et al. 2002: 144101) ทำให้ทราบว่าบริเวณที่ให้ค่าของเพียโซอิเล็กตริก และอิเล็กโตรสตริกทีฟมีค่าสูงสุด ไม่ใช่เฟสออร์โธโรมบิกที่มีสมมาตรแบบ R3m หรือเฟสเทตระโกนัลที่มีสมมาตรแบบ P4mm แต่เป็นเฟสออร์โธโรมบิกที่มีสมมาตรแบบ B2mm ซึ่งเฟสใหม่นี้จะวางตัวอยู่รอบ ๆ MPB และขอบเขตของเฟสเกือบจะอยู่ในแนวตั้ง คือ อยู่ในช่วงของ $8\% < x < 11\%$ ดังแสดงในภาพประกอบ 7(b)



ภาพประกอบ 7 แผนภาพเฟสของ $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\%\text{PbTiO}_3$ ในช่วง $0\% \leq x \leq 20\%$

(a) แผนภาพเฟสเดิมของ PZN-x%PT ที่ MPB แสดงขอบเขตของเฟสรวมไบสัตรัล และเฟส เทตระโกนัล

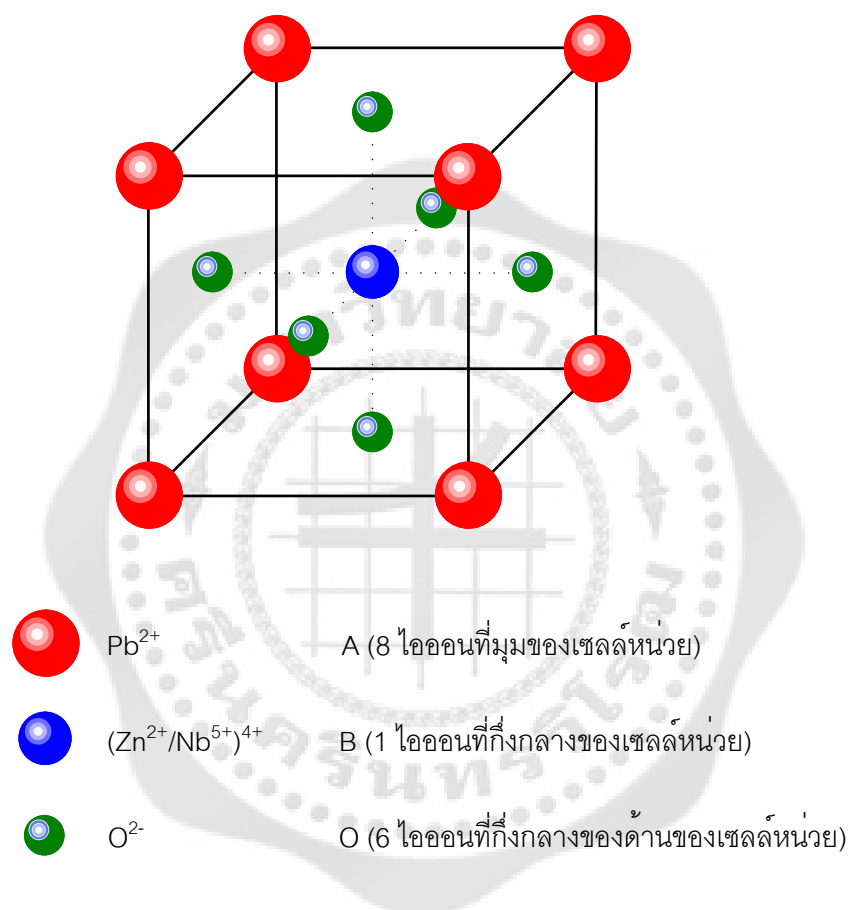
(b) แผนภาพเฟสใหม่ของ PZN-x%PT ปรากฏเฟสออร์โธโรมบิก (บริเวณที่แรเงา) ในช่วงของ $8\% < x < 11\%$ แสดงขอบเขตของเฟสที่อยู่ในแนวตั้ง

ที่มา(a): J. Kuwata; K. Uchino; & S. Nomura. (1981). Phase transitions in the $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ system. *Ferroelectrics*. 37: 581.

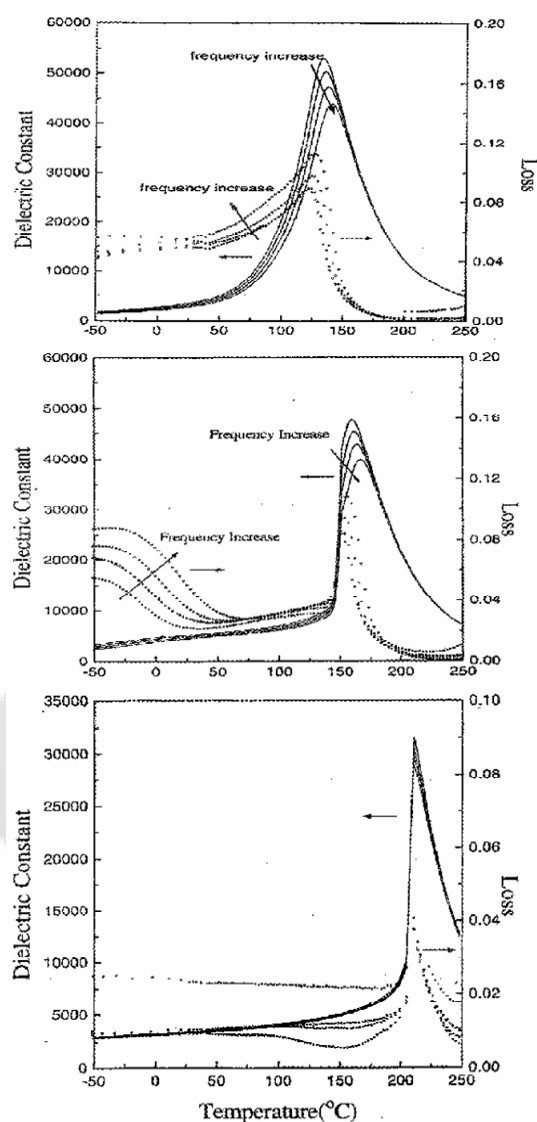
ที่มา(b): D. La-Orauttapong; et al. (2002). Phase diagram of the relaxor ferroelectric $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$. *Phys. Rev. B*. 65: 144101.

(a)

วัสดุรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กตริก PZN เป็นต้นแบบของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กตริกที่มีโครงสร้างซับซ้อนแบบ $A(B'B'')O_3$ disorder perovskite ดังแสดงในภาพประกอบ 8 โดยที่ตำแหน่ง A ไอออนของ Pb^{2+} อยู่ที่มุมของเซลล์หน่วย หรือ $(0,0,0)$ ตำแหน่ง B หรือ $(B'B'')$ ไอออนของ $(Zn^{2+}/Nb^{5+,4+})$ อยู่ที่กึ่งกลางของเซลล์หน่วย หรือ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ และตำแหน่งไอออนของ O^{2-} อยู่ที่กึ่งกลางของด้านของเซลล์หน่วย หรือ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ และ $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ อีกทั้งค่าคงตัวไดอิเล็กตริกยังขึ้นกับทั้งอุณหภูมิและความถี่ ดังภาพประกอบ 9 การเปลี่ยนเฟสจากเฟสคิวบิก (Pm3m) ไปสู่เฟส rhombohedral (R3m) จะเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิประมาณ 410 K ซึ่งก็คือ ช่วงของอุณหภูมิที่ค่าสูงสุดของค่าคงตัวไดอิเล็กตริกลดลง จากการศึกษาโดยใช้เทคนิคเชิงทัศนศาสตร์ (Optical technique) ตรวจสอบการเกิดของแมโครโดเมน (Macrodomains) (Mulvihill; et al. 1997 : 1462-1468) ผลของการศึกษาเมื่อให้สนามไฟฟ้าขนาด 0.7 kV/cm กับ PZN ในทิศทาง $\langle 111 \rangle$ พบว่า การเปลี่ยนเฟสของ PZN เกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิประมาณ 410 K เช่นเดียวกัน สำหรับรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กตริก PZN ที่มีการเจือปนอร์แมลเฟอร์โรอิเล็กตริก PT อุณหภูมิของการเปลี่ยนเฟสจะเปลี่ยนไป คือ อุณหภูมิของการเปลี่ยนเฟสจะสูงขึ้น เมื่อปริมาณการเจือ PT เพิ่มขึ้น ดังภาพประกอบ 7 และวัสดุ PZN ที่มีการเจือ PT อยู่ด้วยเปอร์เซ็นต์เพียงเล็กน้อยยังคงมีคุณสมบัติเป็นรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กตริก แต่คุณสมบัติของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กตริกจะลดลงเมื่อ PT เพิ่มมากขึ้น ดังภาพประกอบ 9 จะเห็นว่า เส้นโค้งไดอิเล็กตริกจะแคบลง และเกือบจะมีลักษณะเหมือนเส้นโค้งไดอิเล็กตริกของวัสดุออร์แมลเฟอร์โรอิเล็กตริก เมื่อปริมาณการเจือ PT เพิ่มมากขึ้น



ภาพประกอบ 8 โครงสร้างแบบ $\text{A}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$ disorder perovskite ของ PZN



ภาพประกอบ 9 การขึ้นกับอุณหภูมิ และความถี่ ของค่าคงตัวไดอิเล็กตริกของ PZN-x%PT

ที่มา: M.L. Mulvihill; et al. (1996, July). The role of processing variables in the flux growth of lead zinc niobate-lead titanate relaxor ferroelectric single crystals. *Jpn. J. Appl. Phys.* 35(7): 3984.

บริเวณเชิงขั้วระดับนาโน (Polar nanoregions, PNR's)

วัสดุรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กตริกมีคุณสมบัติที่แตกต่างจากวัสดุออร์แมลเฟอร์โรอิเล็กตริก คือ ค่าคงตัวไดอิเล็กตริกขึ้นกับทั้งอุณหภูมิและความถี่ ดังภาพประกอบ 9 นอกจากนี้ยังมีคุณสมบัติภายในอีกอย่างหนึ่งที่เกิดขึ้นกับวัสดุรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กตริก คือ การก่อเกิดของบริเวณที่มีขั้วเล็ก ๆ ในเฟสพาราอิเล็กตริก (Paraelectric phase) โดยโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นนั้นจะวางตัวแบบสุ่ม (Random) ภายในเซลล์หน่วย (Unit cell) เรียกว่า บริเวณเชิงขั้วระดับนาโน (PNR's)

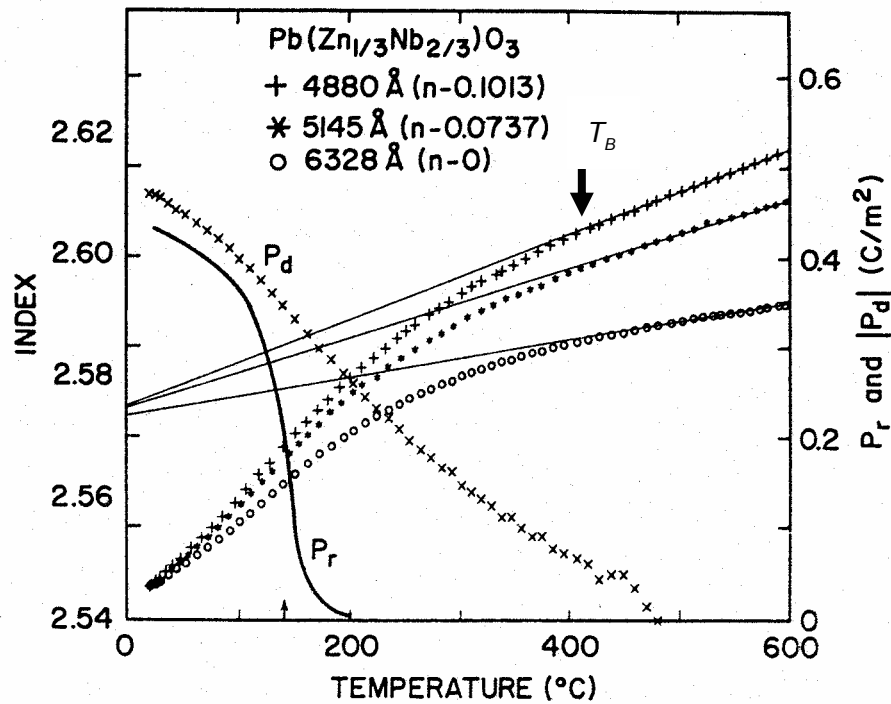
PZN เป็นวัสดุรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กตริกที่มีการศึกษากันอย่างกว้างขวาง เนื่องจากคุณสมบัติที่พิเศษ โดยการศึกษาจะเจาะจงที่กลไกการก่อเกิดของ PNR's หรือ คุณสมบัติไดนามิก (Dynamical properties) ของวัสดุ จากผลการทดลองการวัดค่าดัชนีหักเหเชิงทัศนศาสตร์ (Optical index of refraction) ของวัสดุรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กตริก (Burns; & Dacol. 1983: 853) ทำให้ทราบว่า PNR's เริ่มปรากฏที่อุณหภูมิเบิร์นส์ (Burns temperature, T_B) ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่สูงกว่าอุณหภูมิคูรีมาก ดังแสดงในภาพประกอบ 10 จากภาพ อุณหภูมิเบิร์นส์ T_B สามารถอธิบายได้ด้วยการเบี่ยงเบนการหักเหสองแนว (Birefringence) ที่ขึ้นกับอุณหภูมิ

ที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิเบิร์นส์ ($T > T_B$) ไดนามิกของวัสดุรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กตริก จะมีลักษณะคล้ายกับออร์แมลเฟอร์โรอิเล็กตริก คือ จะเกิดการลดลงของโฟนอนทัศนศาสตร์ตามขวาง (Transverse optic phonon, TO) ที่บริเวณศูนย์กลางโซน (Zone center) หรือ เกิดโมดอย่างอ่อน (Soft mode) ดังภาพประกอบ 11(a) แสดงการลดลงของโฟนอนทัศนศาสตร์ตามขวางที่บริเวณศูนย์กลางโซน หรือการเกิดโมดอย่างอ่อนของวัสดุออร์แมลเฟอร์โรอิเล็กตริก PT ที่อุณหภูมิ 783 K ซึ่งเป็นอุณหภูมิใกล้ๆ อุณหภูมิของการเปลี่ยนเฟส ($T_C = 760$ K) ในส่วนของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กตริกเมื่อลดอุณหภูมิลงจนต่ำกว่าอุณหภูมิเบิร์น ($T < T_B$) พบว่าเส้นโค้งโฟนอนทัศนศาสตร์ตามขวางจะลดลงอย่างทันทีทันใดสู่เส้นโค้งโฟนอนสวนศาสตร์ตามขวาง (Transverse acoustic phonon, TA) ดังภาพประกอบ 11(b) แสดงการลดลงอย่างทันทีทันใดของเส้นโค้งโฟนอนทัศนศาสตร์ตามขวางสู่เส้นโค้งโฟนอนสวนศาสตร์ตามขวางที่ค่าเวกเตอร์คลื่น (Wave vector, q) ประมาณ $0.2 \text{ \AA}$ ของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กตริก PZN ที่อุณหภูมิ 500 K อันเนื่องมาจาก ความยาวคลื่นของการสั่นแลตทิซ (Lattice vibration) มีขนาดใกล้เคียงกับขนาดเฉลี่ยของ PNR's หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งว่า เมื่อทำการลดอุณหภูมิลงไดนามิกของ PNR's ลดลง PNR's จะมีขนาดใหญ่ขึ้น และสามารถก่อเกิดเป็นบริเวณเชิงขั้วระดับไมโครและนำไปสู่สมมาตรเฉลี่ยที่เป็นรวมโบฮีตรัลได้

จากการศึกษา ไดนามิกของวัสดุรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กตริก PZN ด้วยวิธีการกระเจิงนิวตรอนแบบดิฟฟิวส์ (Diffuse neutron scattering) (La-Orattapong; et al. 2001: 212101) พบว่าการปรากฏขึ้นของการกระเจิงแบบยืดหยุ่น (Elastic scattering) ที่อุณหภูมิเหนืออุณหภูมิของการเปลี่ยน

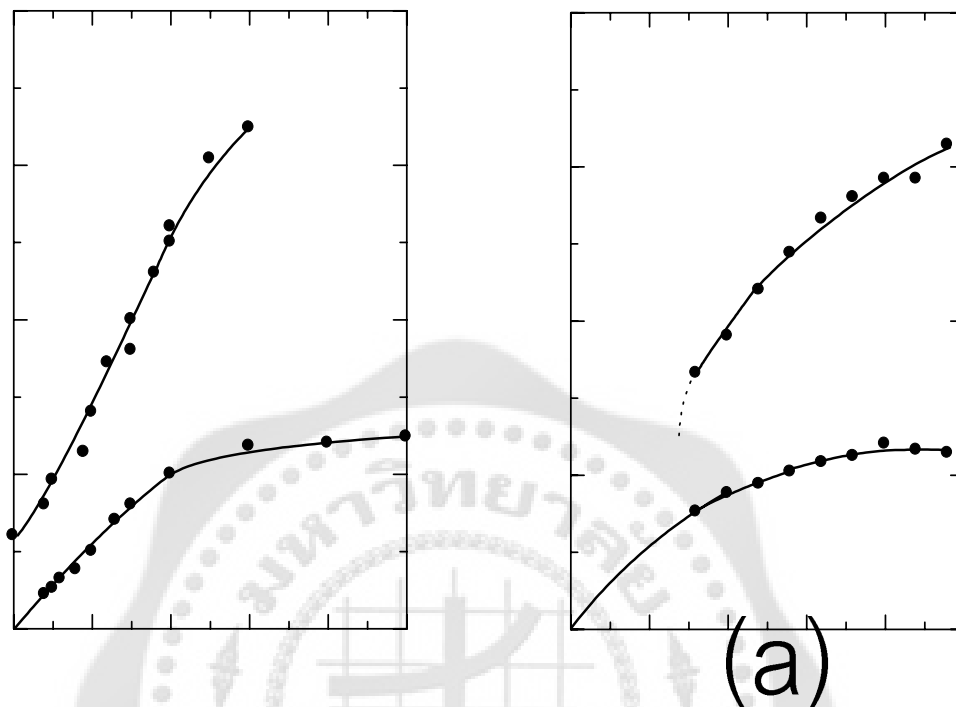
เฟส ($T_c \sim 410$ K) มีความสัมพันธ์เกี่ยวข้องกับการปรากฏขึ้นของ PNR's รวมไปถึงขนาด (Size) และการเรียงตัว (Orientation) ด้วย โดยที่สารบริสุทธิ์ PZN มีการพัฒนาของ PNR's ในทิศทางแนวทแยง [111] และเมื่อเติมสารเจือ PT ลงในสาร PZN พบว่า ทิศทางของโพลาริเซชันเฉพาะที่ (Local polarization) ยังคงอยู่ในทิศทาง [111] แต่ PNR's มีการพัฒนาในทิศทาง [001] และจากการศึกษาด้วยวิธีการกระเจิงนิวตรอนในผลึกเดี่ยว PMN (Gehring; et al. 2001: 277601) พบว่า ที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิเบียร์นส์ ($T_B > 620$ K) จะเกิดการลดลงของโฟนอนทัศนศาสตร์ตามขวางที่บริเวณศูนย์กลางโซน หรือเกิดโมดอย่างอ่อน แต่เมื่อลดอุณหภูมิลงจนอุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิเบียร์น พบว่า เส้นโค้งโฟนอนทัศนศาสตร์ตามขวางลดลงอย่างทันทีทันใดสู่เส้นโค้งโฟนอนสวอนศาสตร์ตามขวาง และเมื่ออุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิคูรี ($T_c \sim 210$ K) พบว่าจะปรากฏโมดอย่างอ่อนขึ้นอีกครั้ง





ภาพประกอบ 10 แสดงผลการทดลองการวัดค่าดัชนีหักเหเชิงทัศนศาสตร์ของผลึกเดี่ยว PZN ที่ความยาวคลื่นต่าง ๆ และโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นเองผันกลับได้ (Reversible spontaneous polarization, P_r) ที่เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ

ที่มา: G. Burns; & F.H. Dacol. (1983). Glassy polarization behavior in ferroelectric compounds in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ and $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. *Solid State Communication*. 48(10): 853.



ภาพประกอบ 11 แสดงเส้นโค้งการกระจาย (Dispersion curve)

(a) แสดงการลดลงของโฟนอนทัศนศาสตร์ตามขวาง (TO) ที่บริเวณศูนย์กลางโซน หรือการเกิดโหมดอย่างอ่อนของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก PT ที่อุณหภูมิ 783 K ซึ่งเป็นอุณหภูมิใกล้อุณหภูมิของการเปลี่ยนเฟส ($T_c \sim 760$ K)

(b) แสดงการลดลงอย่างทันทีทันใดเส้นโค้งโฟนอนทัศนศาสตร์ตามขวาง (TO) สู่เส้นโค้งโฟนอนทัศนศาสตร์ตามขวาง (TA) ของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก PZN ที่อุณหภูมิ 500 K

ที่มา(a): G. Shirane; et al. (1970, July). Soft ferroelectric modes in lead titanate. *Phys. Rev. B.* 2(1): 155.

ที่มา(b): G. Gehring; S.E. Park; & G. Shirane. (2001, May). Dynamical effects of the nanometersized polarized domain in $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. *Phys. Rev. B.* 63: 224109.

y (meV)

10

TO

15

($T \sim 760$ K)

G

20

PbTiO_3

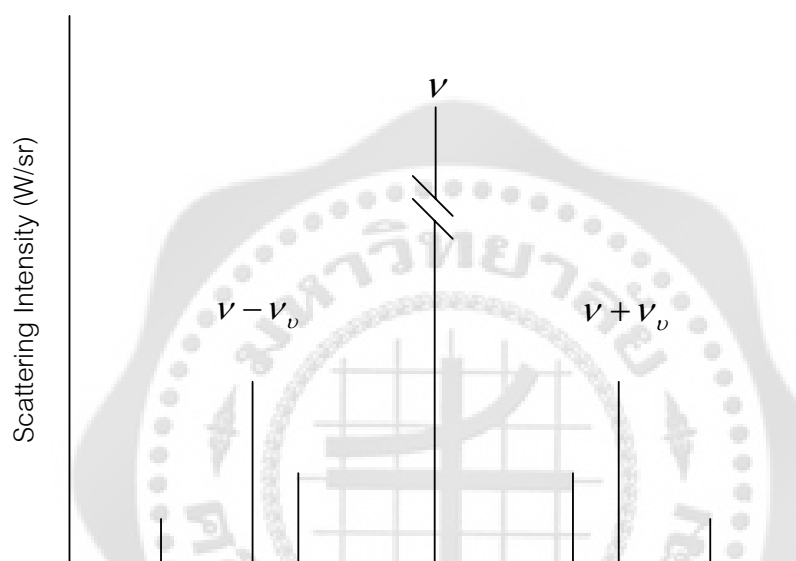
$T = 783$ K

รามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectroscopy)

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

รามานสเปกโทรสโกปีมีจุดเริ่มต้นมาจากปรากฏการณ์รามาน (Raman effect) ซึ่งเป็นปรากฏการณ์ที่ค้นพบโดย C.V. Raman นักฟิสิกส์ชาวอินเดีย ในปี ค.ศ. 1928 การเกิดปรากฏการณ์รามานนั้นคิดเป็นสัดส่วนที่น้อยมาก คือ ประมาณ 1 ใน 10^{10} เมื่อเทียบกับแสงที่ตกกระทบกับสารตัวอย่าง

สำหรับพลังงาน หรือความถี่ของการกระเจิงแบบรามานนั้น จะแตกต่างไปจากแสงที่ตกกระทบ โดยถ้าความถี่ของแสงที่กระเจิงออกมาน้อยกว่าแสงที่ตกกระทบ หรือพลังงานของแสงที่กระเจิงออกมาลดลง จะเป็นการกระเจิงแบบสโตกรามาน (Stokes raman scattering) และถ้าความถี่ของแสงที่กระเจิงออกมามากกว่าแสงที่ตกกระทบ หรือ พลังงานของแสงที่กระเจิงออกมานั้นเพิ่มขึ้น จะเป็นการกระเจิงแบบแอนติสโตกรามาน (Anti-Stokes raman scattering) ดังแสดงในภาพประกอบ 12 ซึ่งการกระเจิงแบบสโตกรามาน และแอนติสโตกรามานนั้นเป็นค่าที่วัดได้โดยตรง จากพลังงานการสั่นของโมเลกุลของสารตัวอย่าง



ภาพประกอบ 12 แสดงความแตกต่างของเลขคลื่นของการกระเจิงแบบเรย์ลี การกระเจิงแบบสโตก และการกระเจิงแบบแอนติสโตกราแมน

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

รามานสเปกโทรสโกปี เป็นการวัดการเปลี่ยนระดับพลังงานของสารตัวอย่างที่เกี่ยวข้องกับการสั่น (Vibration) และการหมุน (Rotation) ของพันธะในโมเลกุล คือ เป็นการวัดการกระเจิงของคลื่นแสงหลังจากได้ชนกับโมเลกุลที่กำลังสั่น และหมุนอยู่ ในรามานสเปกโทรสโกปี พลังงานที่เกี่ยวข้องกับแตรนซิชันจะตรงกับคลื่นแสงที่มีความถี่ในช่วงมองเห็นได้ (Visible) เมื่อพิจารณาถึงการปรากฏขึ้นของแอ็กทิฟรามาน (Raman active) จะเห็นว่า เกี่ยวข้องกับการสั่นของโมเลกุล โดยเป็นการสั่นในลักษณะที่ทำให้ค่าของสภาพโพลาไรซ์ (Polarizability) ของโมเลกุลนั้นเปลี่ยนไป โดยที่สภาพโพลาไรซ์นั้นเกิดจากการบิดเบี้ยว (Distortion) ของโมเลกุล อันเนื่องมาจากการกระจายของกลุ่มหมอกอิเล็กตรอน (Electron cloud) รอบ ๆ พันธะเคมีในโมเลกุล โมเลกุลจะอยู่ในรูปบิดเบี้ยว (Distorted form) ได้ เป็นผลจากการที่โมเลกุลถูกเหนี่ยวนำด้วยสนามไฟฟ้า และเกิดสภาพชั่วขึ้นมาชั่วคราว สภาพชั่วจะหายไปเมื่อโมเลกุลคายคลื่นแสงออกมาโดยการผ่อนคลาย (Relaxation) การกระเจิงของแสงขึ้นอยู่กัพันธะเคมีในโมเลกุลที่สามารถจะถูกทำให้เกิดการบิดเบี้ยวไปจากตำแหน่งสมดุลมากน้อยเพียงใดนอกจากนี้การบิดเบี้ยวของโมเลกุลจะไปเหนี่ยวนำให้เกิดโมเมนต์ชั่วคู่ขึ้น ซึ่งจะแปรผันโดยตรงกับความเข้มของสนามไฟฟ้า และสภาพโพลาไรซ์ ดังสมการ

$$p = \alpha E \quad (2)$$

เมื่อ p คือ โมเมนต์ชั่วคู่
 α คือ สภาพโพลาไรซ์
 E คือ สนามไฟฟ้าภายนอก

โดยสนามไฟฟ้าของคลื่นแสงที่ขึ้นกับเวลา ให้ได้ด้วยดังสมการ

$$E = E_0 \cos 2\pi \nu t \quad (3)$$

เมื่อ E_0 คือ ค่าคงตัวสูงสุดของสนามไฟฟ้า
 ν คือ ความถี่ของคลื่นแสง
 t คือ เวลา

โดยสนามไฟฟ้านี้จะเหนี่ยวนำให้โมเมนต์ชั่วคู่เกิดการแกว่งกวัด (Oscillating) ด้วยความถี่ที่เท่ากับสนามไฟฟ้าภายนอก ดังนั้น จากสมการ (2) และ (3) จะได้

$$p = \alpha E_0 \cos 2\pi \nu t \quad (4)$$

สำหรับการกระเจิงแบบรามาน สภาพโพลาไรซ์ของโมเลกุลของสารตัวอย่าง ไม่ใช่ค่าคงตัว แต่เป็นค่าที่ขึ้นกับการสั่นและการหมุนของโมเลกุล ยกตัวอย่างเช่น ในระหว่างการสั่นของโมเลกุลอะตอมคู่ (Diatomic molecule) โมเลกุลจะถูกอัดและขยายสลับกัน ทำให้กลุ่มหมอกอิเล็กทรอนิกส์มีรูปร่างแตกต่างกันที่ค่าสุดขีดของการสั่น (Extremes of vibration) เป็นผลให้ค่าของสภาพโพลาไรซ์เปลี่ยนไป และเป็นฟังก์ชันกับระยะทางระหว่างนิวเคลียส ซึ่งสามารถกระจายอนุกรมเทเลอร์ (Taylor series) ได้ดังสมการ

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial Q} Q + \text{second order term} + \dots \quad (5)$$

เมื่อ α_0 คือ สภาพโพลาไรซ์สมดุล (Equilibrium polarizability)

Q คือ นอร์มัลโคออร์ดิเนต (Normal coordinate)

$\frac{\partial \alpha}{\partial Q}$ คือ อัตราการเปลี่ยนแปลงสภาพโพลาไรซ์เทียบกับนอร์มัลโคออร์ดิเนต ที่สภาวะสมดุล

(สำหรับกรณีของโมเลกุลอะตอมคู่ $Q = r - r_e$ เมื่อ r คือ ระยะทางระหว่างนิวเคลียสที่อยู่ในสภาวะสมดุล และ r_e คือ ระยะทางระหว่างนิวเคลียสที่ไม่อยู่ในสภาวะสมดุล) สำหรับโคออร์ดิเนตปกติแปรผันแบบคาบ จะได้

$$Q = Q_0 \cos 2\pi \nu_v t \quad (6)$$

เมื่อ Q_0 คือ ค่าคงตัวสูงสุดของนอร์มัลโคออร์ดิเนต

ν_v คือ ความถี่การสั่นของนอร์มัลโคออร์ดิเนต

จากสมการ (5) สำหรับการประมาณฮาร์โมนิก (Harmonic approximation) นั้นไม่สนใจเทอมอันดับสูง ๆ (Higher order term) ดังนั้น สำหรับสมการ (5) และ (6) จะได้

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial Q} Q_0 \cos 2\pi \nu_v t \quad (7)$$

แทนค่าสมการ (7) ในสมการ (4) จะได้

$$p = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu t + \frac{\partial \alpha}{\partial Q} Q_0 E_0 (\cos 2\pi \nu_0 t)(\cos 2\pi \nu t) \quad (8)$$

ดังนั้น

$$p = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu t + \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \frac{Q_0 E_0}{2} [\cos 2\pi(\nu - \nu_0)t + \cos 2\pi(\nu + \nu_0)t] \quad (9)$$

จากสมการ (9) จะเห็นว่า โมเมนต์ชั่วครู่ p ขึ้นกับสามองค์ประกอบความถี่ คือ ν , $(\nu - \nu_0)$ และ $(\nu + \nu_0)$ และองค์ประกอบความถี่ทั้งสามนี้ทำให้เกิด การกระเจิงแบบเรย์ลี การกระเจิงแบบสโตก และแอนติสโตกรามาน ตามลำดับ ซึ่งการพิจารณาความถี่แบบดั้งเดิมนี้อาจสอดคล้องกับผลของกลศาสตร์ควอนตัม สำหรับรามานแตรนซิชัน (Raman transitions) เมื่อ $\Delta\nu = \pm 1$ ถ้าการสั่นของโมเลกุลไม่ทำให้ค่าของสภาพโพลาไรซ์เปลี่ยน ทำให้ $\frac{\partial \alpha}{\partial Q} = 0$ ดังนั้น สมการ (9) แสดงให้เห็นว่าองค์ประกอบความถี่รามานของโมเมนต์ชั่วครู่มีแอมพลิจูด (Amplitudes) เป็นศูนย์ ซึ่งจะไม่มีการแผ่รังสีด้วยความถี่รามานเกิดขึ้น

เอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปี ค.ศ. 1997 ซินี และคณะ (Siny; et al. 1997: 7962) ศึกษาผลึกเดี่ยว วิสแฟกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (Lead magnesium niobate) หรือเรียกแบบย่อว่า PMN ด้วยการกระเจิงรามานที่ขึ้นกับอุณหภูมิโดยใช้ Cary-82 triple spectrometer ที่มีแหล่งกำเนิดแสงจากเลเซอร์อาร์กอน และประมวลผลด้วยโปรแกรม Jandel PEAKFIT software การศึกษามุ่งความสนใจไปที่สเปกตรัมในช่วงความถี่ต่ำ (-100 - 200 cm^{-1}) ผลการศึกษาพบว่าไม่ปรากฏโหมดอย่างอ่อน (Soft mode)

ในปี ค.ศ. 1998 โอวา และคณะ (Ohwa; et al. 1998: 53-61) ศึกษาผลึกเดี่ยว วิสแฟกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก PMN ด้วยการกระเจิงรามานที่ขึ้นกับอุณหภูมิในช่วงระหว่าง 100 - 733 K โดยครอบคลุมสเปกตรัมในช่วงความถี่สูงถึง 1000 cm^{-1} ลักษณะการกระเจิงแบบ 90° (90 degree scattering) $X(\text{ZZ})Y$ และ $X(\text{ZX})Y$ โดยใช้ double monochromator (JASCO CT-80D) ที่มีแหล่งกำเนิดแสงความยาวคลื่น 488 nm จากเลเซอร์อาร์กอน และมีกำลัง 100 mW ผลการศึกษาพบว่า ที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิดิฟฟิวส์แทรนซิชัน ($T_c \sim 270\text{ K}$) พีค (Peak) ของสเปกตรัมของรามานที่ปรากฏขึ้นในการกระเจิงทั้งสองแบบอยู่ในตำแหน่งเดียวกัน คือ เกิดสเปกตรัมที่มีความถี่ 790 cm^{-1} และ 289 cm^{-1} โดยสเปกตรัมที่เกิดขึ้นจะขึ้นกับอุณหภูมิ เมื่ออุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิดิฟฟิวส์แทรนซิชัน สเปกตรัมของรามานในการกระเจิงทั้งสองแบบจะไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ และในการกระเจิงแบบ $X(\text{ZX})Y$ สเปกตรัมของรามานไม่สามารถเกิดทดแทนได้ (Reproducible) นอกจากนี้ในการทดลองแบบเดียวกันของ โอวา และคณะ (Ohwa; et al. 1998: 5410-5412) ยังได้ขยายการศึกษาไปสู่ผลึกเดี่ยว วิสแฟกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (Lead zinc niobate) หรือเรียกแบบย่อว่า PZN ผลการศึกษาพบสเปกตรัมของรามานปรากฏอยู่เหนืออุณหภูมิดิฟฟิวส์แทรนซิชัน คือ ที่ $T_c \sim 413\text{ K}$ (เฟสคิวบิก) ซึ่งหมายความว่าสมมาตรของเฟสคิวบิกของ PZN ไม่ใช่ $\text{Pm}3\text{m}$ นอกจากนี้ยังพบอีกว่าที่อุณหภูมิมากกว่าอุณหภูมิห้องมาก ๆ สเปกตรัมของรามานในการกระเจิงทั้งสองแบบแตกต่างกัน ในขณะที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง สเปกตรัมของรามานคล้ายกันและยังไม่ปรากฏ โหมดอย่างอ่อน

ในปี ค.ศ. 2003 สวิตเทลสกี และคณะ (Svitelskiy; et al. 2003: 104107) ศึกษาผลึกเดี่ยว วิสแฟกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก PMN ด้วยการกระเจิงรามานที่ขึ้นกับอุณหภูมิในช่วงระหว่าง 100 - 1000 K โดยครอบคลุมสเปกตรัมในช่วงความถี่สูงถึง 1000 cm^{-1} ลักษณะการกระเจิงแบบ 90° ของ $X(\text{ZZ})Y$ และ $X(\text{ZX})Y$ โดยใช้ double-grating ISA Jobin Yvon spectrometer ที่มีแหล่งกำเนิดแสงความยาวคลื่น 514.5 nm จากเลเซอร์อาร์กอน และมีกำลัง 200 mW จุบรวมแสงประมาณ 0.1 mm จากผลการศึกษา ได้นำเสนอแผนภาพการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างภายในผลึกที่เกี่ยวข้องกับไดนามิก (Dynamic) ของ PNR's โดยอธิบายว่า การปรากฏขึ้นของสมมาตรของเฟสแบบ $\text{Fm}3\text{m}$ เนื่องจากการปรากฏขึ้นของ PNR's ซึ่งเป็นผลของการเลื่อนตำแหน่งไปจากตำแหน่งสมมูลเดิมของไอออน รวมทั้งผล

ของอุณหภูมิที่มีต่อการจัดเรียงตัวอย่างรวดเร็วของไอออน และการผิดรูปไปของแลตทิซไดนามิกจะปรากฏขึ้นที่อุณหภูมิสูงสุดของการทดลอง ที่ประมาณอุณหภูมิเบิร์นส์ (Burns temperature, $T_B \sim 620$ K) และเมื่อลดอุณหภูมิลงการเคลื่อนที่ของไอออนเริ่มถูกจำกัดอย่างต่อเนื่อง ที่ประมาณอุณหภูมิ $T_d \sim 350$ K เป็นจุดเริ่มที่ไอออนมีการเคลื่อนที่น้อยลง หรือเริ่มกระบวนการแข็งตัว (Freezing process) ต่อเนื่องไปจนถึงที่อุณหภูมิ $T_f \sim 210$ K ที่เป็นอุณหภูมิของการเปลี่ยนเฟสเมื่อเหนี่ยวนำด้วยสนามไฟฟ้า (The electric field induce phase transition) ซึ่งนำไปสู่สมมาตรเฟสรวมโบฮีตรัล

ในปี ค.ศ. 2003 แคมบา และคณะ (Kamba; Buixaderas; & Petzelt. 2003: 933-939) ศึกษาผลึกเดี่ยวรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กตริก PZN-8%PT และ PMN-29%PT ด้วยอินฟราเรดสเปกโตรสโกปีในช่วงอุณหภูมิ 10-530 K และรามานสเปกโตรสโกปีในช่วงอุณหภูมิ 300 - 800 K สำหรับเทคนิคของรามานนั้นใช้ Renishaw micro-Raman spectrometer แหล่งกำเนิดแสงเลเซอร์อาร์กอน ความยาวคลื่น 514.5 nm กำลังประมาณ 20 mW ผลการศึกษาพบว่า ไม่ปรากฏโหมดอย่างอ่อนในผลึกเดี่ยวรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กตริกทั้งสองชนิด อันเนื่องมาจากการปรากฏขึ้นของ PNR's

ในปี ค.ศ. 2004 สวิตเทลสกี และคณะ (Svitelskiy ; et al. 2004: cond-mat/0410170 v3) ศึกษาผลึกเดี่ยวรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กตริก PZN และ PZN-4.5%PT ด้วยการกระเจิงรามานที่ขึ้นกับอุณหภูมิในช่วงระหว่าง 100-1000 K โดยครอบคลุมสเปกตรัมในช่วงความถี่สูงถึง 1000 cm^{-1} ลักษณะการกระเจิงแบบ 90° X(ZZ)Y และ X(ZX)Y โดยใช้ double-grating spectrometer ที่มีแหล่งกำเนิดแสงความยาวคลื่น 514.5 nm จากเลเซอร์อาร์กอน และมีกำลัง 300 mW ผลการศึกษาพบว่า การผิดรูปไปของแลตทิซไดนามิกที่อุณหภูมิสูงของ PZN ยังคงมีพฤติกรรมคล้ายกันกับ PMN (Svitelskiy; et al. 2003: 104107) และยังพบอีกว่า เมื่อคุณสมบัติของรีแลกเซอร์ลดลง ในผลึกเดี่ยวรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กตริก PZN-4.5%PT จะมีพฤติกรรมการผิดรูปไปของแลตทิซไดนามิกที่อุณหภูมิสูงกว่าในรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กตริก PZN

บทที่ 3

วัสดุ อุปกรณ์ และขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

ในการศึกษาคุณสมบัติของสารตัวอย่างรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกด้วยการกระเจิงรามานนั้น ได้แบ่งการศึกษาออกเป็น 2 ตอน คือ

1. การศึกษาเบื้องต้น
2. การศึกษาสเปกตรัมรามานที่ขึ้นกับอุณหภูมิ

1. การศึกษาเบื้องต้น

การศึกษาเบื้องต้น เป็นการศึกษาคุณสมบัติของสารตัวอย่างรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกด้วยการกระเจิงรามานที่อุณหภูมิห้อง มีรายละเอียดดังนี้

วัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

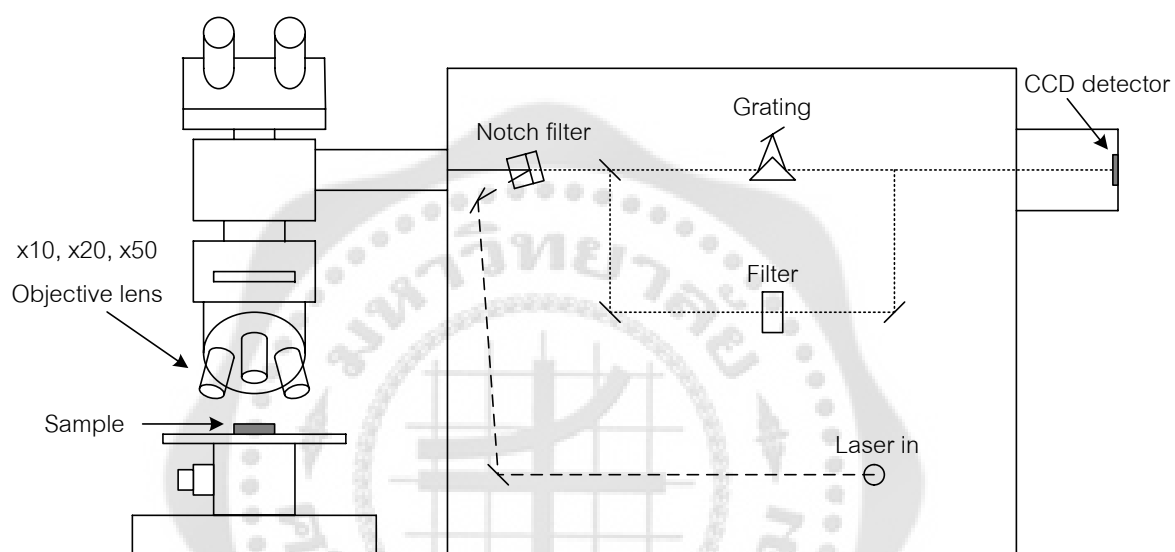
1. สารตัวอย่างรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก ซึ่งได้รับจาก Department of Chemistry, Simon Fraser University, British Columbia, Canada (Zhang; Dong; & Ye. 2000: 96; Chen; & Ye. 2001: 4393) ประกอบไปด้วย

- 1.1 ผงึกเดี่ยว $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ หรือ เรียกอย่างย่อว่า PZN น้ำหนัก 0.386 กรัม
- 1.2 ผงึกเดี่ยว PZN ที่มีการเจือด้วยนอร์แมลเฟอร์โรอิเล็กทริก PbTiO_3 ซึ่งมีสูตรทางเคมีว่า $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\%\text{PbTiO}_3$ (PZN-x%PT) โดยเราจะศึกษาที่สารเจือ $x = 9\%$ น้ำหนัก 0.584 กรัม

2. แผ่นผลึกซิลิคอน (Silicon wafer)

3. เครื่องรามานสเปกโทรสโกปี Renishaw Raman system รุ่น RM 2000 ของภาควิชาวิทยาศาสตร์ทั่วไป คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ซึ่งมีส่วนประกอบสำคัญดังนี้ คือ (ภาพประกอบ 13)

- 3.1 แหล่งกำเนิดแสงเลเซอร์
- 3.2 ฟิลเตอร์แบบรอยบาก (Notch filter)
- 3.3 อุปกรณ์แยกแสง (Dispersing element)
- 3.4 เครื่องตรวจหา (Detector)



ภาพประกอบ 13 แสดงส่วนประกอบหลักของเครื่องรามานสเปกโทรสโกปี Renishaw Raman system รุ่น RM 2000

ที่มา: *Renishaw Raman Imaging Microscope WiRE™ User Guide*. p 39. 356.

3.1 แหล่งกำเนิดแสงเลเซอร์

เลเซอร์ เป็นคลื่นแสงที่มีความเข้มสูง เหมาะที่จะใช้ในการกระเจิงแบบรามาน ซึ่งให้ความเข้มของแสงที่กระเจิงออกมาต่ำ สำหรับเลเซอร์ที่ถูกนำมาใช้ในการศึกษาเบื้องต้นนี้ คือ เลเซอร์จากไอออนอาร์กอน (Ar^+ ion laser) ที่มีความยาวคลื่น 514.5 nm ให้แสงสีเขียว จัดเป็นคลื่นแสงที่อยู่ในช่วงที่มองเห็นได้ (Visible)

3.2 ฟิลเตอร์แบบรอยบาก

ฟิลเตอร์แบบรอยบาก จะทำหน้าที่สะท้อนลำเลเซอร์ (Laser beam) ให้ผ่านไปยังกล่องจุลทรรศน์และในขณะเดียวกัน ก็จะไม่ยอมให้แสงที่กระเจิงแบบเรย์ลีผ่านไปยังอุปกรณ์แยกแสง

3.3 อุปกรณ์แยกแสง

อุปกรณ์แยกแสง มีหน้าที่สำหรับแยกแสงที่มีหลาย ๆ ความถี่ออกจากกัน เพื่อให้วิเคราะห์การเปล่งออก (Emission) หรือ ดูดกลืน (Absorption) แสงของสารตัวอย่างที่แต่ละความถี่ได้ อุปกรณ์แยกแสงที่ง่ายที่สุด คือ ปริซึม ซึ่งอาศัยหลักการที่ว่าแสงที่มีความถี่ต่างกันจะมีการหักเหของแสงที่แตกต่างกัน แสงที่มีความถี่สูงจะหักเหได้มากกว่าแสงที่มีความถี่ต่ำ แต่ปริซึมเองก็มีข้อเสีย คือ สามารถดูดกลืนแสงได้ จึงไม่เหมาะสมสำหรับงานบางชนิด สำหรับอุปกรณ์แยกแสงที่ใช้ในการศึกษาเบื้องต้นนี้ คือ เกรตติง (Grating) และฟิลเตอร์ (Filter)

เกรตติง ทำด้วยวัสดุโปร่งใส มีลักษณะเป็นแผ่น และมีช่องแคบ ๆ ตามแนวยาวขนานกันบนผิวหน้าที่สะท้อนแสงได้จำนวนมาก แต่ละช่องจะอยู่ห่างกันประมาณ 1000 nm (ระยะประมาณเท่ากับ ความยาวคลื่นของแสงในย่านคลื่นแสง) เกรตติงจะทำให้แสงที่ผ่านเข้ามาเกิดการแทรกสอด (Interference) และแยกแสงที่มีความยาวคลื่นต่างกันออกจากกันได้

ฟิลเตอร์ ทำมาจากสารที่ยอมให้คลื่นแสงเคลื่อนผ่านออกมาในช่วงความยาวคลื่นจำเพาะ และสามารถกรองคลื่นแสงในช่วงความยาวคลื่นอื่น ๆ ได้

3.4 เครื่องตรวจหา

เครื่องตรวจหา CCD (Charge coupled device detector) เป็นเครื่องมือที่ใช้วัดความเข้มแสง ซึ่งเป็นอุปกรณ์ที่ทำจากสารกึ่งตัวนำซิลิกอน (Silicon) ที่ไวต่อรังสี เครื่องตรวจหา CCD จะทำหน้าที่แปลงความเข้มของแสงที่กระเจิงออกมาจากสารตัวอย่างให้เป็นกระแสไฟฟ้า (Electric current) เพื่อเปลี่ยนออกมาเป็นสัญญาณข้อมูล

4. เครื่องคอมพิวเตอร์ และโปรแกรมวิเคราะห์ Wire Software รุ่น V1.3.15

ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

การศึกษาคูณสมบัติของสารตัวอย่างรีแลกเซอร์เฟโรอิเล็กทริกเบื้องต้นด้วยวิธีการกระเจิงรามาน (Raman scattering) โดยใช้เครื่องรามานสเปกโทรสโกปี Renishaw Raman system รุ่น RM 2000 มีขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย ดังนี้

1. การวัดการกระเจิงรามานโดยใช้เครื่องรามานสเปกโทรสโกปี

ในการทดลองเพื่อวัดสเปกตรัมรามาน (Raman spectrum) ของสารตัวอย่าง โดยแสงที่ใช้ในการกระเจิงรามานนี้เป็นแหล่งกำเนิดแสงเลเซอร์จากไอออนอาร์กอน ความยาวคลื่น 514.5 nm และมีกำลังที่สามารถปรับค่าได้สูงสุดถึง 20 mW โดยแสงเลเซอร์ถูกปรับโฟกัส (Focus) ลงบนสารตัวอย่างมีขนาดประมาณ 1 μm ซึ่งขนาดของลำแสงนี้เกิดมาจากลำแสงที่เดินทางผ่านเลนส์ของกล้องจุลทรรศน์ที่มีกำลังขยาย x50 เท่า และพุ่งไปตกกระทบสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ ซึ่งจัดวางอยู่บนฐานวางสารตัวอย่างของกล้องจุลทรรศน์ แสงเลเซอร์และแสงรามานเลื่อน (Raman shifts) ที่กระเจิงจากสารตัวอย่างจะเดินทางย้อนกลับเข้าสู่เลนส์ของกล้องจุลทรรศน์ ในลักษณะของการกระเจิงย้อนกลับแบบ 180 องศา (ซึ่งจะกล่าวโดยละเอียดในหัวข้อต่อไป) และผ่านอุปกรณ์แยกแสง เพื่อแยกแสงที่กระเจิงออกมาให้เหลือเฉพาะรังสีแสงรามานไปยังเครื่องตรวจหา และแสดงผลออกมาเป็นค่าจุดยอดของค่ารามานเลื่อน ขอบเขตของแสงรามานที่ใช้วัดค่ารามานเลื่อนอยู่ในช่วงเลขคลื่นตั้งแต่ 20 - 1000 cm^{-1} ส่วนระบบการควบคุมการทดลอง และการประมวลผลการทดลองต่าง ๆ ใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์ Wire Software โดยมีขั้นตอน และวิธีการวัดดังนี้

1.1 การปรับตั้งค่าระบบ (System calibration) ของเครื่องรามานสเปกโทรสโกปี

1.1.1 นำแผ่นผลึกซิลิคอนซึ่งเป็นสารที่ใช้ในการปรับตั้งค่าระบบในงานวิจัยนี้ มาวางไว้ที่ฐานวางสารตัวอย่างของกล้องจุลทรรศน์ และปรับหาโฟกัสของแสง

1.1.2 ปรับพารามิเตอร์ (Parameter) ของการวัดให้เหมาะสมกับสารที่ใช้ในการปรับตั้งค่าระบบ โดยจะกำหนดให้วิถีของแสง (Light path) เป็นเกรตติง ชนิดของข้อมูล (Type of data) เป็นสเปกตรัม และวิธีการเก็บข้อมูล (Method of data capture) เป็นแบบสถิต (Static) โดยตั้งศูนย์กลางที่ 520 cm^{-1} (Centre at 520 cm^{-1}) ปรับเวลาสำหรับการสแกน และจำนวนครั้งในการสแกน (Time and Accum.) ให้เหมาะสม

1.1.3 บันทึกข้อมูลสเปกตรัมของรามานที่ได้

1.2 การวัดสเปกตรัมของรามานของสารตัวอย่าง

1.2.1 นำสารตัวอย่างรีแลกเซอร์เฟรโรอิเล็กทริกที่ต้องการทดสอบ มาวางไว้ที่ฐานวางสารตัวอย่างของกล้องจุลทรรศน์ และปรับหาโฟกัสของแสง

1.2.2 ปรับพารามิเตอร์ของการวัดให้เหมาะสม โดยกำหนดวิธีของแสงเป็นทั้งสองแบบคือ เกรตติง และฟิลเตอร์ ชนิดของข้อมูลเป็นสเปกตรัม และวิธีการเก็บข้อมูลเป็นแบบขยาย (Extended) โดยช่วงของเลขคลื่นของการสแกน คือ $20\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ ปรับเวลาสำหรับการสแกน และจำนวนครั้งในการสแกนให้เหมาะสม

1.2.3 บันทึกข้อมูลสเปกตรัมของรามานที่ได้

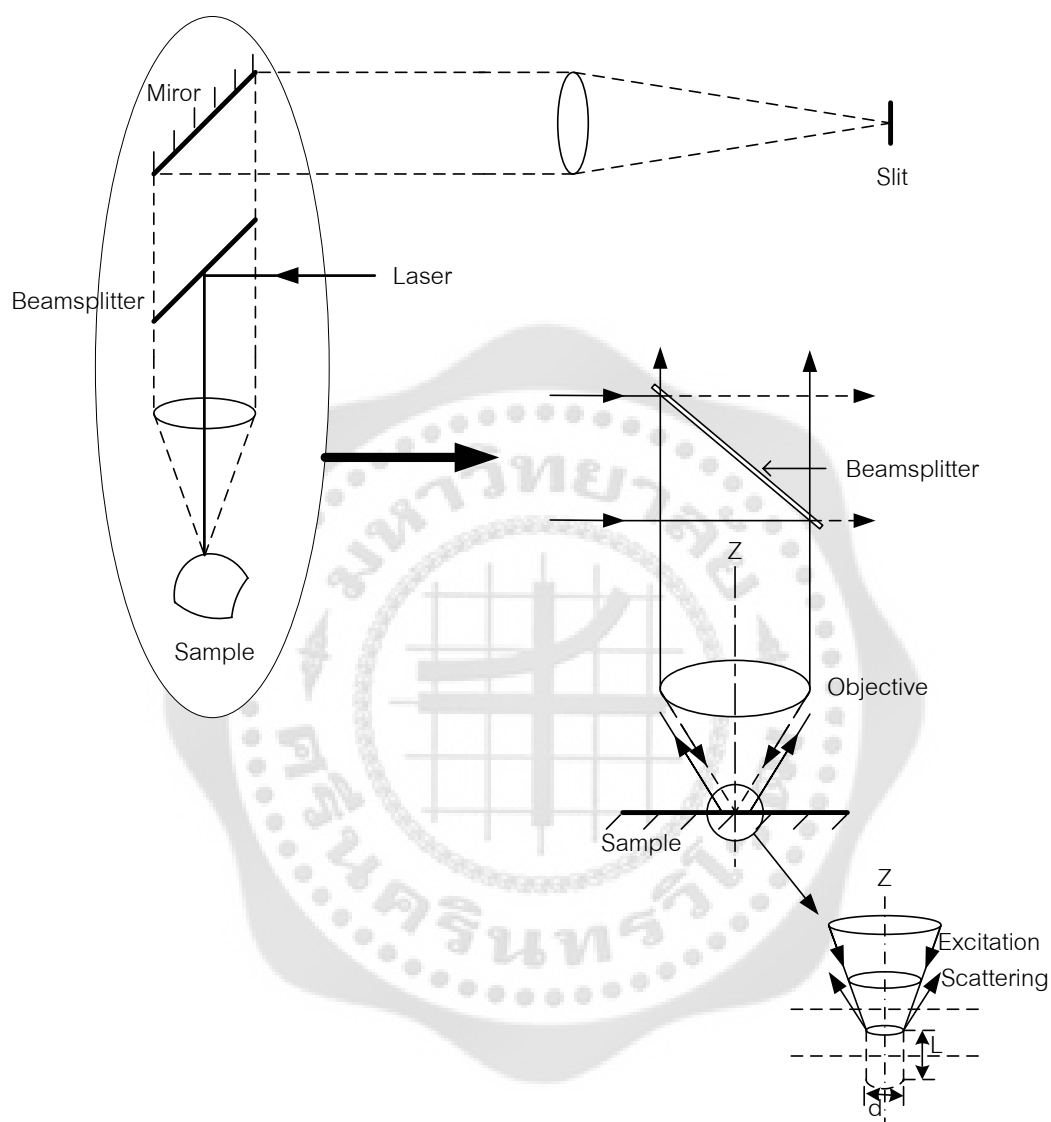
การกระเจิงย้อนกลับแบบ 180 องศา (180 degree backscattering)

ระบบทัศนศาสตร์เบื้องต้นของรามานสเปกโทรสโกปีโดยทั่วไปจะใช้หลักการกระเจิงย้อนกลับแบบ 180 องศา ซึ่งทิศทางการเดินทางของแสงอย่างคร่าว ๆ ดังแสดงในภาพประกอบ 14 แสงเลเซอร์จากแหล่งกำเนิดแสงเลเซอร์จากไอออนอาร์กอน จะผ่านเลนส์กล้องจุลทรรศน์ ไปตกกระทบสารตัวอย่าง และแสงรามานที่กระเจิงออกมาก็จะเดินทางย้อนกลับผ่านเลนส์กล้องจุลทรรศน์ ซึ่งแนวทิศทางการแสงตกกระทบ และแสงที่กระเจิงออกมาอยู่ในเส้นทางเดียวกัน

2. การวิเคราะห์สเปกตรัมของรามาน

2.1 นำข้อมูลสเปกตรัมของรามานในช่วงเลขคลื่นต่าง ๆ มาวิเคราะห์ โดยใช้โปรแกรม Wire Software โดยเปรียบเทียบกับโหมดแอ็กทิฟรามาน (Raman active mode) ที่ได้จากการทดลองที่ใช้เวลา และจำนวนครั้งในการสแกนที่ต่างกัน

2.2 วิเคราะห์โหมดแอ็กทิฟรามานที่เกิดขึ้น โดยเปรียบเทียบกับเทคนิคการทดลองอื่น และ/หรือ งานวิจัยทางทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง



ภาพประกอบ 14 แสดงทิศทางการกระเจิงย้อนกลับแบบ 180 องศา

ที่มา: J.J. Laserna. (1996). *Modern Techniques in Raman Spectroscopy*. p. 53.

2. การศึกษาสเปกตรัมรามานที่ขึ้นกับอุณหภูมิ

การศึกษาสเปกตรัมรามานที่ขึ้นกับอุณหภูมิ เป็นการศึกษาคุณสมบัติของสารตัวอย่างรีแลกเซอร์เฟอโรอิเล็กทริกด้วยการกระเจิงรามานในช่วงอุณหภูมิ $-75^{\circ}\text{C} - 250^{\circ}\text{C}$ มีรายละเอียดดังนี้

วัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

1. สารตัวอย่างรีแลกเซอร์เฟอโรอิเล็กทริก ซึ่งได้รับจาก Department of Chemistry, Simon Fraser University, British Columbia, Canada (Zhang; Dong; & Ye. 2000 : 96; Chen; & Ye. 2001: 4393) ประกอบไปด้วย

1.1 ผลึกเดี่ยว PZN น้ำหนัก 0.061 กรัม

1.2 ผลึกเดี่ยว PZN-x%PT โดยเราจะศึกษาที่สารเจือ $x = 9\%$ น้ำหนัก 0.146 กรัม

2. แผ่นผลึกซิลิคอน (Silicon wafer)

3. ไดมอนด์เพลต (Diamond plate) ขนาด $1\ \mu$ และ $0.5\ \mu$

4. เครื่องล้างอัลตราโซนิก (Ultrasonic bath)

5. แอซีโตน (Acetone)

6. น้ำกลั่น

7. ไนโตรเจนเหลว (Liquid nitrogen)

8. เครื่องควบคุมอุณหภูมิ (Temperature Controller) Linkam รุ่น TM S94

9. แท่นวางสารตัวอย่าง (Variable Temperature Stage) Linkam รุ่น THMS 600

10. เครื่องรามานสเปกโทรสโกปี Jobin Yvon รุ่น T64000 (JY-T64000) ของภาควิชาฟิสิกส์

คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

11. เครื่องคอมพิวเตอร์ และโปรแกรมวิเคราะห์ LabSpec

ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

การศึกษาคุณสมบัติของสารตัวอย่างรีแลกเซอร์เฟอโรอิเล็กตริกด้วยวิธีการกระเจิงรามานที่ขึ้นกับอุณหภูมิ โดยใช้เครื่องรามานสเปกโทรสโกปี Jobin Yvon รุ่น T64000 (JY-T64000) มีขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย ดังนี้

1. การเตรียม และทำความสะอาดสารตัวอย่าง

นำสารตัวอย่าง PZN และ PZN-9%PT มาตัดและขัดด้วยไดมอนด์ให้เรียบทั้งสองด้าน จากนั้นนำสารตัวอย่างทั้งสองไปทำความสะอาด โดยนำสารตัวอย่างไปแช่ในแอซีโตนแล้วนำไปล้างด้วยเครื่องล้างอัลตราโซนิกประมาณ 3 ชั่วโมง และล้างสารตัวอย่างอีกครั้งด้วยน้ำกลั่น

2. การวัดการกระเจิงรามานที่ขึ้นกับอุณหภูมิโดยใช้เครื่องรามานสเปกโทรสโกปี

ในการทดลองเพื่อวัดสเปกตรัมรามานของสารตัวอย่าง โดยแสงที่ใช้ในการกระเจิงรามานนี้เป็นแหล่งกำเนิดแสงเลเซอร์จากฮีเลียม-นีออน (He-Ne laser) ความยาวคลื่น 632.8 nm และมีกำลังประมาณ 20 mW โดยแสงเลเซอร์ถูกปรับโฟกัส ลงบนสารตัวอย่างมีขนาดประมาณ $1\text{ }\mu\text{m}$ ซึ่งขนาดของลำแสงนี้เกิดมาจากลำแสงที่เดินทางผ่านเลนส์ของกล้องจุลทรรศน์ที่มีกำลังขยาย $\times 50$ เท่า และพุ่งไปตกกระทบสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ ซึ่งจัดวางอยู่บนแท่นวางสารตัวอย่างที่ต่อกับเครื่องควบคุมอุณหภูมิ แสงเลเซอร์และแสงรามานเลือนที่กระเจิงจากสารตัวอย่างจะเดินทางย้อนกลับเข้าสู่เลนส์ของกล้องจุลทรรศน์ ในลักษณะของการกระเจียวย้อนกลับแบบ 180 องศา และผ่านอุปกรณ์แยกแสง เพื่อแยกแสงที่กระเจิงออกมาให้เหลือเฉพาะรังสีแสงรามานไปยังเครื่องตรวจหา และแสดงผลออกมาเป็นค่าจุดยอดของค่ารามานเลือน ขอบเขตของแสงรามานที่ใช้วัดค่ารามานเลือนอยู่ในช่วงเลขคลื่นตั้งแต่ $15 - 1000\text{ cm}^{-1}$ และอยู่ในช่วงอุณหภูมิ $-75^{\circ}\text{C} - 250^{\circ}\text{C}$ ส่วนระบบการควบคุมการทดลองและการประมวลผลการทดลองต่าง ๆ ใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์ LabSpec โดยมีขั้นตอน และวิธีการวัดดังนี้

2.1 การปรับตั้งค่าระบบของเครื่องรามานสเปกโทรสโกปี JY-T64000 ที่อุณหภูมิห้อง

2.1.1 นำแว่นผลึกซิลิคอน มาวางไว้ที่แท่นวางสารตัวอย่างที่ต่อกับเครื่องควบคุมอุณหภูมิ โดยตั้งอุณหภูมิไว้ที่ 25°C และปรับหาโฟกัสของแสง

2.1.2 ทำการวัดแว่นผลึกซิลิคอนด้วยโหมด Single โหมด Triple additive และโหมด Triple Subtractive เพื่อให้ทางเดินของแสงในแต่ละโหมดนั้นเกิดการคู่ควบกัน (Coupling) โดยปรับพารามิเตอร์ของการวัดให้เหมาะสมกับสารที่ใช้ในการปรับตั้งค่าระบบ ซึ่งซิลิคอนนั้นจะกำหนดค่า

ตำแหน่งจริง (Real position) ของ Premonochromator และ Spectrograph ที่ 521 cm^{-1} ปรับเวลา สำหรับการสแกน และจำนวนครั้งในการสแกนให้เหมาะสม

2.1.3 บันทึกข้อมูลสเปกตรัมของรามานที่ได้

2.2 การวัดสเปกตรัมของรามานของสารตัวอย่างที่ขึ้นกับอุณหภูมิ

2.2.1 นำสารตัวอย่างรีแลกเซอร์ฟโรอิเล็กทริกที่ต้องการทดสอบ มาวางไว้ที่แท่นวาง สารตัวอย่างที่ต่อกับเครื่องควบคุมอุณหภูมิ และปรับหาโฟกัสของแสง

2.2.2 ตั้งโหมดการทดลองเป็นโหมด Triple subtractive (Spectrograph = Triple, Premonochromator = Subtractive) ปรับพารามิเตอร์ เวลาสำหรับการสแกน และจำนวนครั้งในการ สแกนให้เหมาะสม โดยช่วงของเลขคลื่นของการสแกน คือ $15\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$

2.2.3 ตั้งค่าของเครื่องควบคุมอุณหภูมิโดยให้อุณหภูมิเปลี่ยนแปลงในอัตรา $10^{\circ}\text{C}/$ นาที เมื่ออุณหภูมิลดลงทุก ๆ 10°C - 25°C ปล่อยให้อุณหภูมิจึงที่ประมาณ 20 นาที ซึ่งช่วงอุณหภูมิที่ ศึกษา คือ -75°C - 250°C

2.2.4 บันทึกข้อมูลสเปกตรัมของรามานที่ได้

3. การวิเคราะห์สเปกตรัมของรามาน

3.1 นำข้อมูลสเปกตรัมของรามานในช่วงเลขคลื่นต่าง ๆ มาวิเคราะห์ โดยใช้โปรแกรม LabSpec โดยเปรียบเทียบโหมดแอกทิฟรามานที่ได้จากการทดลองที่อุณหภูมิต่าง ๆ

3.2 วิเคราะห์โหมดแอกทิฟรามานที่อุณหภูมิต่าง ๆ ที่เกิดขึ้น โดยเปรียบเทียบกับเทคนิค การทดลองอื่น และ/หรือ งานวิจัยทางทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ข้อมูล

4.1 ผลการศึกษาเบื้องต้น

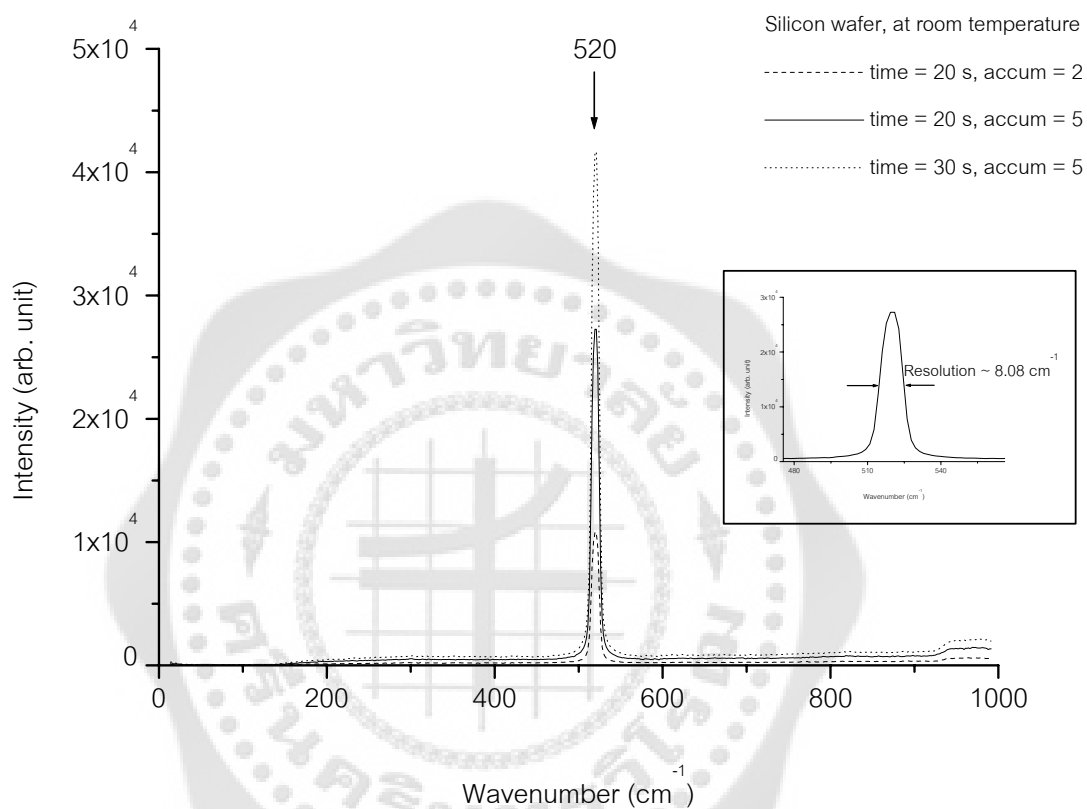
ในเบื้องต้นผู้วิจัยได้ทำการศึกษาศรตัวอย่างรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN) และ PZN ที่มีการเจือด้วยนอร์แมลเฟอร์โรอิเล็กทริก PbTiO_3 หรือ $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\%\text{PbTiO}_3$ ที่มีสารเจือ $x = 9\%$ (PZN-9%PT) ด้วยเทคนิคการกระเจิงรามานที่อุณหภูมิห้อง ด้วยเครื่อง Ranishaw Raman 2000 ในการทดลองใช้เวลาในการสแกน 20 วินาทีต่อครั้ง จำนวน 5 ครั้ง (Time = 20 sec and Accum. = 5) และสแกนในช่วงของเลขคลื่น หรือความถี่ $20 - 1000 \text{ cm}^{-1}$

การปรับตั้งค่าระบบ

การปรับตั้งค่าระบบของเครื่อง (System calibration) ก่อนทำการวัดสเปกตรัมรามานของสารตัวอย่าง โดยใช้แผ่นผลึกซิลิคอน (Silicon wafer) ผลที่ได้จากการวัดแผ่นผลึกซิลิคอน จะให้สเปกตรัมรามานปรากฏขึ้นที่เลขคลื่น 520 cm^{-1} ดังแสดงในภาพประกอบ 15 ซึ่งแสดงสเปกตรัมรามานของแผ่นผลึกซิลิคอน ที่ใช้เวลาในการสแกน 20 วินาทีต่อครั้ง จำนวน 5 ครั้ง และเมื่อทำการวัดโดยเปลี่ยนเวลาและจำนวนครั้งในการสแกน สเปกตรัมรามานยังคงปรากฏที่เลขคลื่น 520 cm^{-1} เช่นกัน แต่จะแตกต่างกันที่ค่าความเข้มของแสงที่เพิ่มขึ้น ซึ่งขึ้นอยู่กับเวลาและจำนวนครั้งต่อการสแกนที่เพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นการเพิ่มตามปกติเมื่อค่าทางสถิติเพิ่มขึ้น (ดูภาพประกอบ 14) ภาพแทรกแสดงค่าการแยกชัด (Resolution) ของสเปกตรัมรามาน ของแผ่นผลึกซิลิคอน (เวลาในการสแกน 20 วินาทีต่อครั้ง จำนวน 5 ครั้ง) ที่มีค่าประมาณ 8.08 cm^{-1}

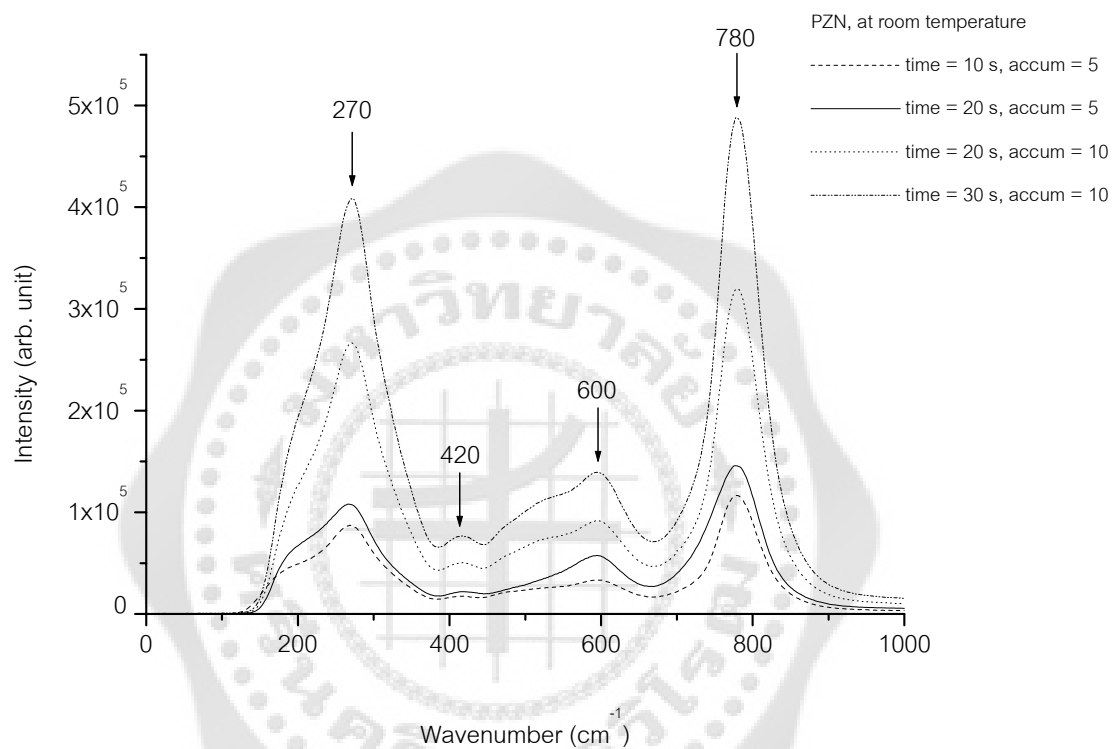
ผลการวัดสเปกตรัมของสารตัวอย่าง PZN และ PZN-9%PT

ภาพประกอบ 16 แสดงผลของการศึกษาศรตัวอย่างรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก PZN ด้วยเทคนิคการกระเจิงรามาน สเปกตรัมรามานของสารตัวอย่างรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก PZN ที่ใช้เวลาในการสแกน 20 วินาทีต่อครั้ง จำนวน 5 ครั้ง จากผลการวัดสเปกตรัมรามานที่เวลา และจำนวนครั้งในการสแกนอื่น ๆ พบว่า สเปกตรัมรามานปรากฏโหมดแอ็กทีฟรามานขึ้น (Raman active mode) ที่เลขคลื่นประมาณ 270 cm^{-1} 420 cm^{-1} 600 cm^{-1} และ 780 cm^{-1} ในทุกค่าเวลาของการสแกน แต่จะแตกต่างกันที่ค่าความเข้มของแสงที่กระเจิงออกมาเท่านั้นตามที่คาดการณ ซึ่งค่าของความเข้มแสงดังที่กล่าวมาในเบื้องต้นแล้วว่าจะขึ้นอยู่กับเวลา และจำนวนครั้งที่ใช้ในการสแกน (ดูภาพประกอบ 16)



ภาพประกอบ 15 แสดงสเปกตรัมรามานของแผ่นผลึกซิลิคอน ที่ใช้เวลาในการสแกน และจำนวนครั้งในการสแกนแตกต่างกัน

ภาพแทรก แสดงค่าการแยกชัดของสเปกตรัมรามานของแผ่นผลึกซิลิคอน ที่ใช้เวลาในการสแกน 20 วินาทีต่อครั้ง จำนวน 5 ครั้ง

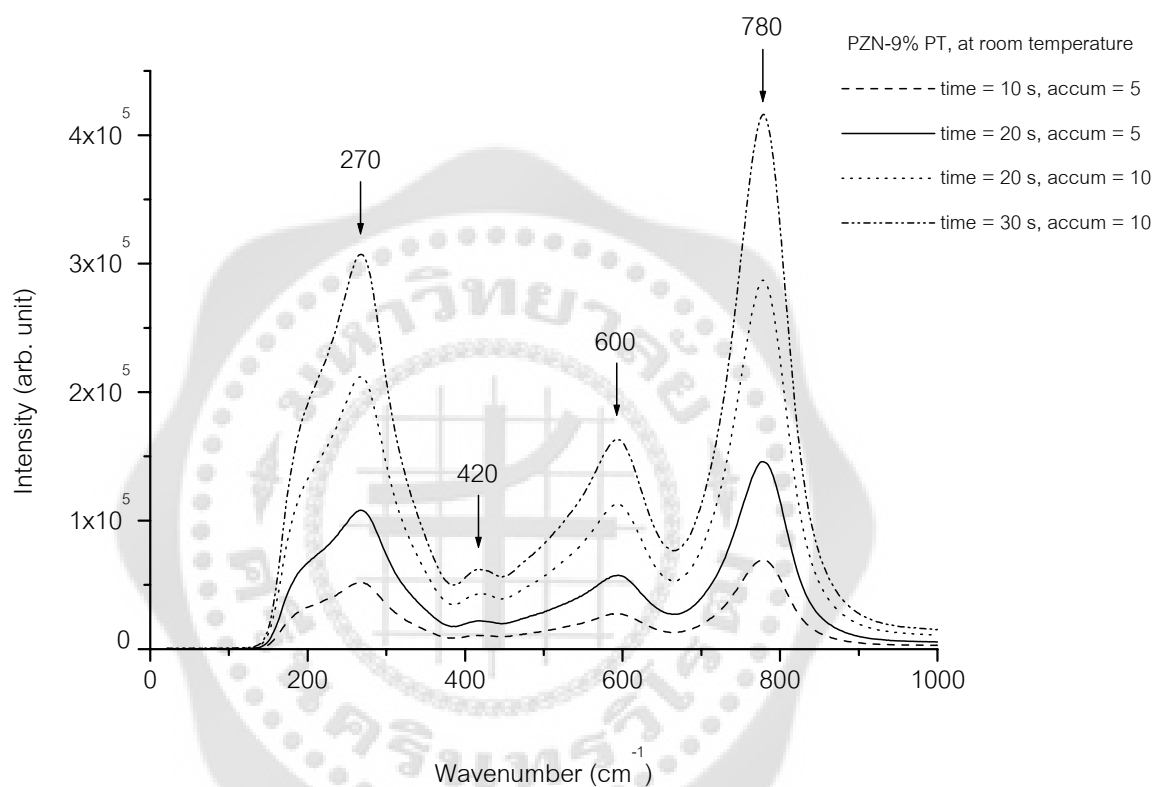


ภาพประกอบ 16 แสดงสเปกตรัมรามานของสารตัวอย่างรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก PZN ที่ใช้
เวลาในการสแกน และจำนวนครั้งในการสแกนแตกต่างกัน

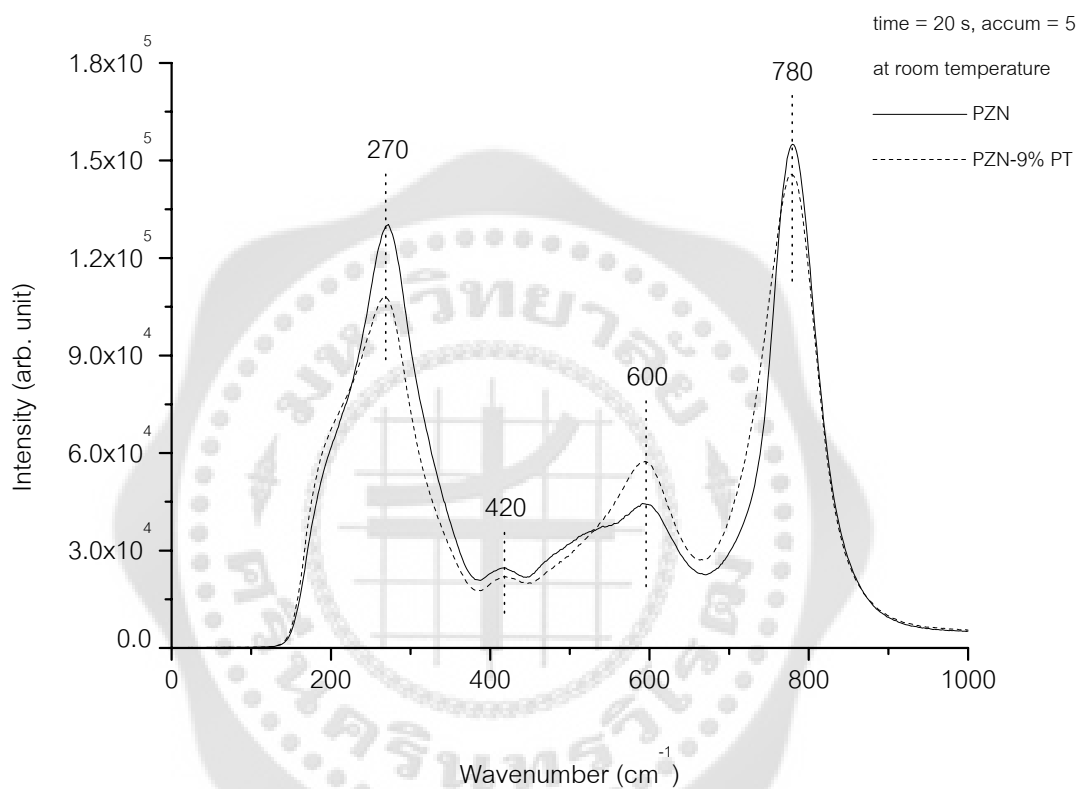
สำหรับผลของการศึกษาเพื่อวัดสเปกตรัมรามานของสารตัวอย่างรีแลกเซอร์เฟโรอิเล็กทริก PZN ที่มีการเติมด้วยสารเจือปนอร์แมลเฟโรอิเล็กทริก PT (PZN-9%PT) ดังแสดงในภาพประกอบ 17 สเปกตรัมรามานของสารตัวอย่างรีแลกเซอร์เฟโรอิเล็กทริก PZN-9%PT ที่ใช้เวลาในการสแกน 20 วินาทีต่อครั้ง จำนวน 5 ครั้ง และผลการวัดสเปกตรัมรามานที่เวลา และจำนวนครั้งในการสแกนอื่น ๆ พบว่า สเปกตรัมรามานที่ได้นั้นโหมดแอ็กทิฟรามานปรากฏขึ้นที่ตำแหน่งเลขคลื่นใกล้เคียงกันกับสารตัวอย่างรีแลกเซอร์เฟโรอิเล็กทริก PZN โดยที่ปรากฏโหมดแอ็กทิฟรามานที่เลขคลื่นประมาณ 270 cm^{-1} 420 cm^{-1} 600 cm^{-1} และ 780 cm^{-1} ในทุกค่าเวลาของการสแกน และค่าของความเข้มแสงก็ขึ้นกับเวลา และจำนวนครั้งที่ใช้ในการสแกนเช่นเดียวกันกับรีแลกเซอร์เฟโรอิเล็กทริก PZN

ผลของการศึกษาสารตัวอย่างทั้งสองชนิดนี้ ได้นำสเปกตรัมรามานของสารตัวอย่างมาเปรียบเทียบกัน ดังแสดงในภาพประกอบ 18 จากภาพพบว่า ตำแหน่งของโหมดแอ็กทิฟรามานปรากฏขึ้นที่ตำแหน่งเลขคลื่นใกล้เคียงกัน แต่ลักษณะของโหมดแอ็กทิฟรามานนั้นจะแตกต่างกันดังนี้ คือ ที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ 780 cm^{-1} และ 270 cm^{-1} โหมดแอ็กทิฟรามานของสารตัวอย่าง PZN-9%PT มีความเข้มต่ำกว่าโหมดแอ็กทิฟรามานของสารตัวอย่าง PZN และพีค (Peak) มีความกว้างกว่าเล็กน้อยในทางกลับกัน ที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ 600 cm^{-1} โหมดแอ็กทิฟรามานของสารตัวอย่าง PZN-9%PT กลับมีความเข้มสูงกว่าโหมดแอ็กทิฟรามานของสารตัวอย่าง PZN และพีคมีความแคบกว่า (เด่นชัดมากกว่าพีคของ PZN ซึ่งมีความกว้างมากกว่า) และในส่วนของโหมดแอ็กทิฟรามานที่มีความเข้มต่ำที่สุด ที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ 420 cm^{-1} โหมดแอ็กทิฟรามานของสารตัวอย่างทั้งสองจะมีลักษณะคล้ายคลึงกัน

จากผลการศึกษาในเบื้องต้นเพื่อวัดสเปกตรัมรามานของสารตัวอย่างรีแลกเซอร์เฟโรอิเล็กทริก PZN และ PZN-9%PT ด้วยเครื่อง Ranishaw Raman 2000 ตลอดช่วงของการสแกนนั้น ไม่ปรากฏโหมดแอ็กทิฟรามานที่เลขคลื่นต่ำ ๆ (ที่ตำแหน่งเลขคลื่นต่ำกว่า 200 cm^{-1}) ทั้งนี้เป็นผลมาจากข้อจำกัดของเครื่องมือ เนื่องด้วยเครื่องรามานสเปกโทรสโกปีรุ่นนี้ จะมี Notch filter ที่ทำหน้าที่กรองสัญญาณในช่วงเลขคลื่นต่ำกว่า 200 cm^{-1} ดังนั้นผู้วิจัยจึงมีความสนใจที่จะขยายการศึกษาสารตัวอย่างรีแลกเซอร์เฟโรอิเล็กทริกในกลุ่มนี้ โดยให้ครอบคลุมสเปกตรัมรามานในช่วงที่เลขคลื่นต่ำกว่า 200 cm^{-1} รวมทั้งการขึ้นกับอุณหภูมิของสารตัวอย่างนี้ การขยายการศึกษานี้ได้อธิบายไว้ในหัวข้อ 4.2



ภาพประกอบ 17 แสดงสเปกตรัมรามานของสารตัวอย่างรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กตริก PZN-9%PT ที่ใช้ เวลาในการสแกน และจำนวนครั้งในการสแกนแตกต่างกัน



ภาพประกอบ 18 เปรียบเทียบสเปกตรัมรามานของสารตัวอย่างรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กตริก PZN และ PZN-9%PT ที่ใช้เวลาในการสแกน 20 วินาทีต่อครั้ง จำนวน 5 ครั้ง

4.2 ผลการทดลองวัดสเปกตรัมรามานที่ขึ้นกับอุณหภูมิ

จากการศึกษาสารตัวอย่างรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กตริก (PZN และ PZN-9%PT) ในเบื้องต้น ดังที่ได้กล่าวมาแล้วในหัวข้อ 4.1 ด้วยข้อจำกัดของเครื่อง Ranishaw Raman 2000 นั้น ทำให้ไม่สามารถวัดสเปกตรัมรามานที่เลขคลื่นต่ำกว่า 200 cm^{-1} ได้ ผู้วิจัยจึงได้ทำการศึกษาสเปกตรัมรามานของสารตัวอย่างกลุ่มนี้ด้วยเครื่อง Jobin Yvon T64000 (JY-T64000) โดยเครื่องรามานสเปกโทรสโกปีรุ่นนี้มีศักยภาพที่ทำให้สามารถวัดสเปกตรัมรามานที่เลขคลื่นต่ำกว่า 200 cm^{-1} ได้ นอกจากนี้ยังได้ขยายผลการศึกษาไปสู่การวัดสเปกตรัมรามานที่ขึ้นกับอุณหภูมิ ในช่วงอุณหภูมิ $-75^{\circ}\text{C} - 250^{\circ}\text{C}$ ด้วยกระบวนการทำให้เย็น (Cooling process) และกระบวนการให้ความร้อน (Heating process) โดยอัตราการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ คือ $10^{\circ}\text{C}/\text{นาท}$ เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนทุก ๆ $10^{\circ}\text{C} - 25^{\circ}\text{C}$ ได้ปล่อยให้ อุณหภูมิคงที่ประมาณ 20 นาที จึงทำการวัดสเปกตรัมรามานของสารตัวอย่าง ในการทดลองวัดสเปกตรัมรามานนี้ใช้โหมด Triple subtractive เวลาที่ใช้ในการสแกน 90 วินาทีต่อครั้ง จำนวน 2 ครั้ง และสแกนในช่วงของเลขคลื่น $15 - 1000\text{ cm}^{-1}$

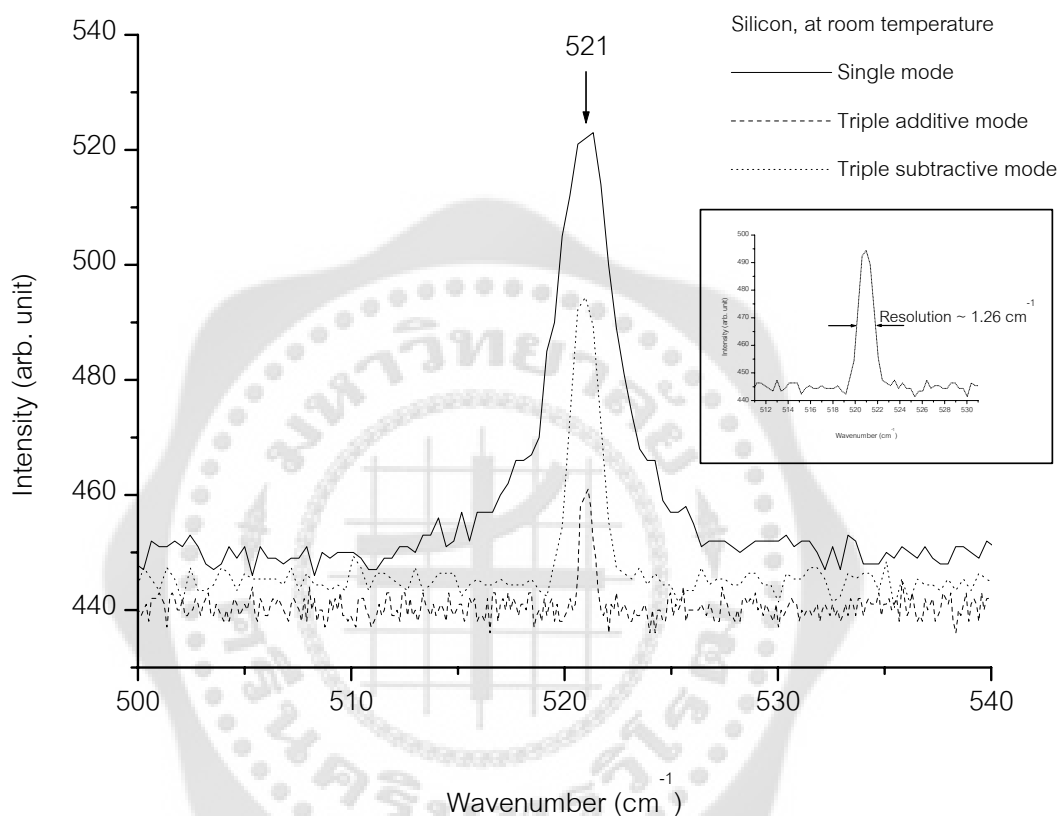
การปรับตั้งค่าระบบ

การปรับตั้งค่าระบบของเครื่อง JY-T64000 ก่อนทำการวัดสเปกตรัมรามานของสารตัวอย่าง โดยใช้แวนผลึกซิลิคอน โดยทำการวัดทั้ง 3 โหมด ประกอบด้วย โหมด Single โหมด Triple additive และ โหมด Triple subtractive ที่อุณหภูมิห้อง ผลที่ได้จากการวัดแวนผลึกซิลิคอน พบว่าทั้ง 3 โหมดนั้นเกิดการคู่ควบกัน โดยสเปกตรัมรามานปรากฏที่เลขคลื่น 521 cm^{-1} ดังแสดงในภาพประกอบ 19 ภาพแทรกแสดงค่าการแยกชัดของสเปกตรัมรามานของแวนผลึกซิลิคอน ที่ใช้โหมด Triple subtractive ในการสแกนที่มีค่าประมาณ 1.26 cm^{-1}

ผลการวัดสเปกตรัมของสารตัวอย่าง PZN และ PZN-9%PT

สารตัวอย่าง PZN มีช่วงอุณหภูมิของการเปลี่ยนเฟส T_c จากเฟสควบิกไปสู่อเฟสรูอมโบอีดรัล ประมาณ 137°C และสารตัวอย่าง PZN-9%PT มีช่วงอุณหภูมิของการเปลี่ยนเฟสประกอบด้วย 2 ช่วงด้วยกัน คือ จากเฟสควบิกไปสู่อเฟสเตตระโกนอลที่อุณหภูมิ T_{c1} ประมาณ 178°C และจากเฟสเตตระโกนอลไปสู่อเฟสออร์โธโรมบิกที่อุณหภูมิ T_{c2} ประมาณ 68°C (ดูภาพประกอบ 7(b)) ในการวัดสเปกตรัมของสารตัวอย่างรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กตริก PZN และ PZN-9%PT โดยให้ครอบคลุมช่วงอุณหภูมิของการเปลี่ยนเฟสของสารตัวอย่างทั้งสองชนิดให้ผลของการศึกษาที่เหมือนกันทั้งกระบวนการทำให้เย็นและให้ความร้อน ซึ่งในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยจึงเลือกที่จะแสดงผลการศึกษาด้วยกระบวนการทำให้เย็น ดังแสดงในภาพประกอบ 20 แสดงสเปกตรัมรามานที่ขึ้นกับอุณหภูมิของสาร

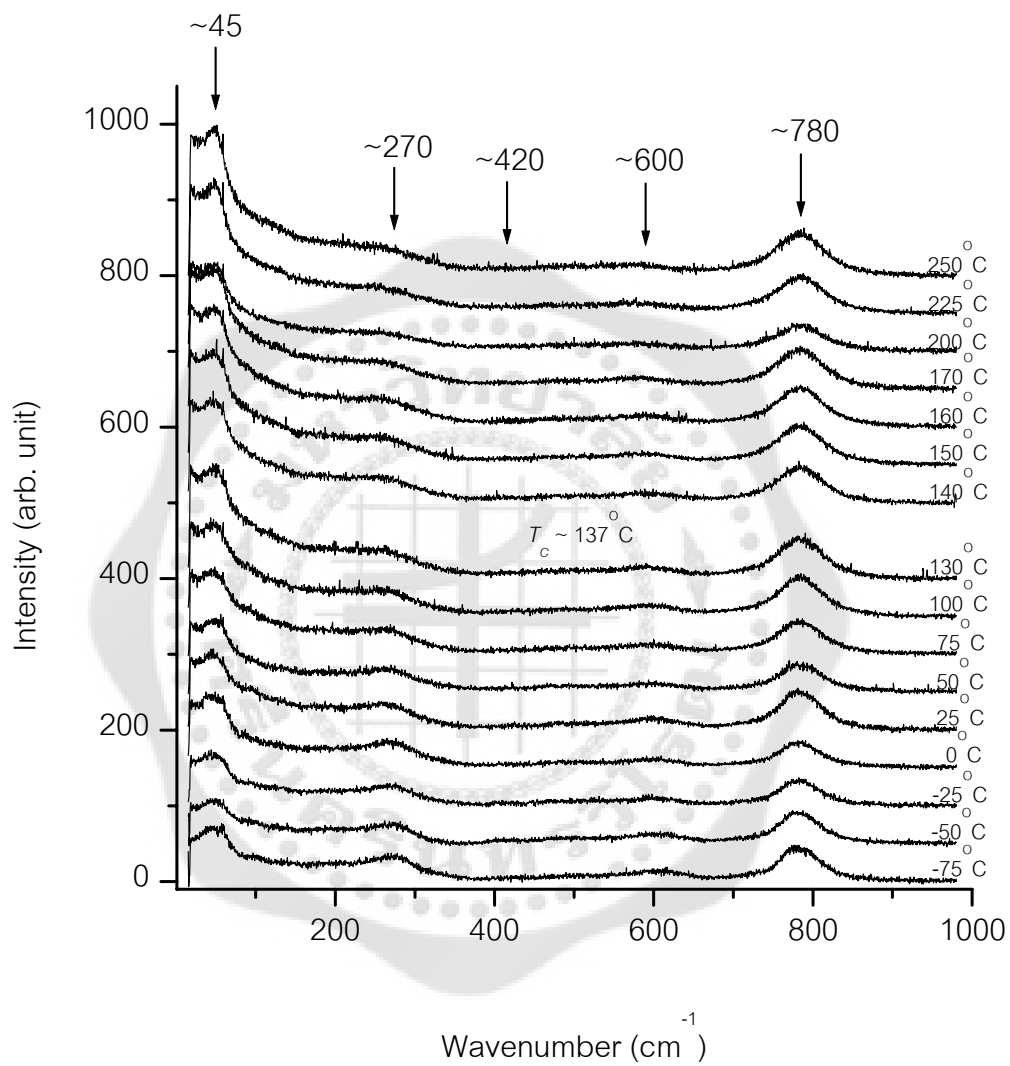
ตัวอย่าง PZN และภาพประกอบ 21 แสดงสเปกตรัมรามานที่ขึ้นกับอุณหภูมิของสารตัวอย่าง PZN-9%PT พบว่าทุกช่วงอุณหภูมิในการสแกนของสารตัวอย่างทั้งสองชนิดนี้ปรากฏโมดแอ็กทิฟรามานที่ตำแหน่งใกล้เคียงกันกับการศึกษาในเบื้องต้น ซึ่งตำแหน่งของโมดแอ็กทิฟรามานที่ปรากฏขึ้นนี้ใกล้เคียงกันกับงานวิจัยอื่น ๆ ที่ใช้เทคนิคเดียวกัน (Iwata; et al. 2001: 5819; Jiang; & Kojima. 1999: 109; 1999: 5128; Ohwa; et al. 1998: 5410; 1998: 53; 1999: 147) โดยที่สเปกตรัมรามานของสารตัวอย่างทั้งสอง ปรากฏโมดแอ็กทิฟรามานที่เห็นเด่นชัด 2 โมด ด้วยกัน คือ ที่เลขคลื่นประมาณ 45 cm^{-1} ซึ่งเป็นโมดแอ็กทิฟรามานที่ปรากฏขึ้นในช่วงของเลขคลื่นที่ได้ทำการขยายการศึกษา และที่เลขคลื่นประมาณ 780 cm^{-1} ซึ่งเป็นโมดแอ็กทิฟรามานที่เป็นแบบฉบับ (Typical mode) ของวัสดุรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กตริก (Siny; et al. 1999: 191) นอกจากนี้ ยังปรากฏโมดแอ็กทิฟรามานที่มีความเข้มต่ำและพีกกว้าง อยู่ระหว่างโมดแอ็กทิฟรามานที่เด่นชัด 3 โมด คือ ที่เลขคลื่นประมาณ 270 cm^{-1} 420 cm^{-1} และ 600 cm^{-1} โดยที่โมดแอ็กทิฟรามานที่เลขคลื่นประมาณ 420 cm^{-1} หรือ โมดอ่อน (Weak mode) (Kamba; et al. 2003: 933) ของสารตัวอย่างทั้งสองจะไม่ปรากฏที่อุณหภูมิสูง แต่จะเริ่มปรากฏที่อุณหภูมิประมาณอุณหภูมิของการเปลี่ยนเฟส (Svitelskiy; et al. 2004: cond-mat/0410170 v3) โดยที่โมดแอ็กทิฟรามานนี้จะเห็นเด่นชัดมากขึ้นเมื่อลดอุณหภูมิลง



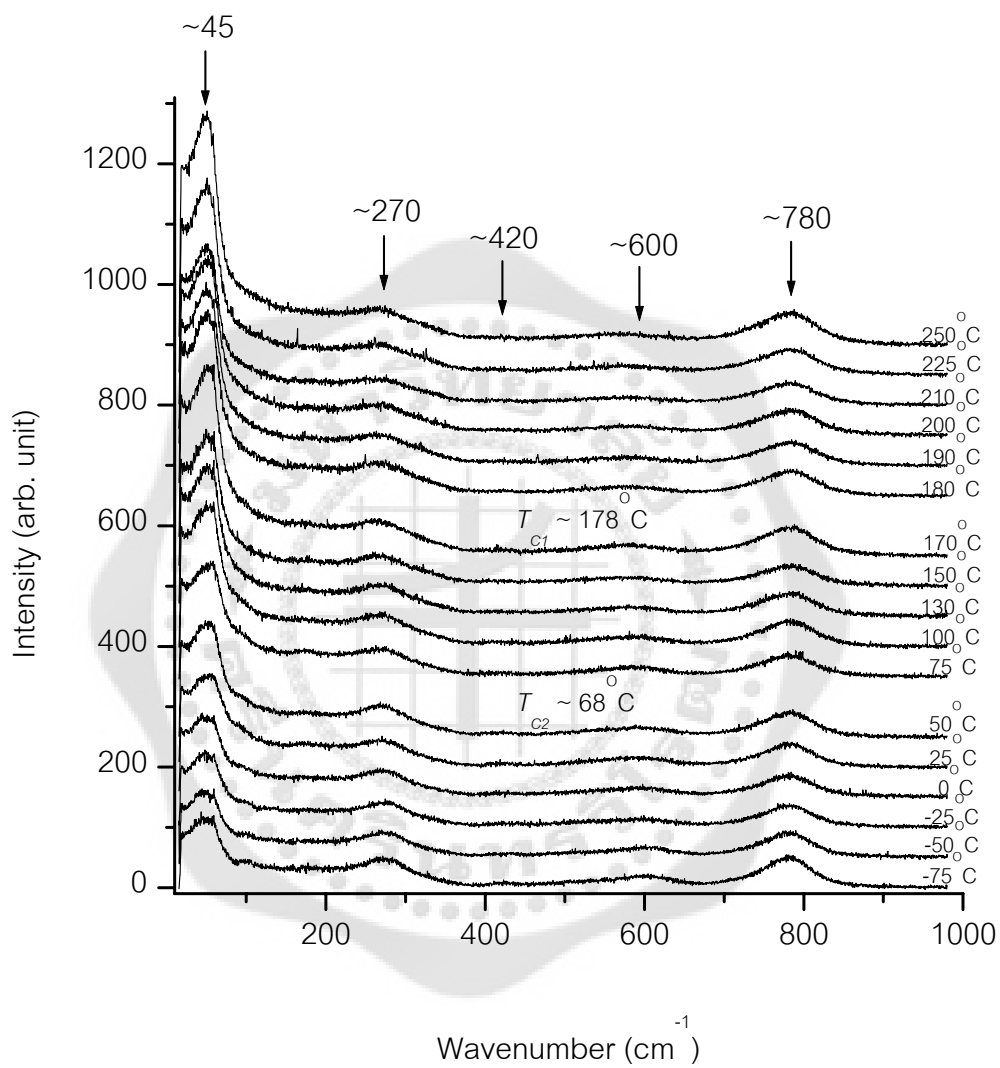
ภาพประกอบ 19 แสดงสเปกตรัมรามานที่อุณหภูมิห้องของแวนผลึกซิลิคอน ในโหมด Single

โหมด Triple additive และโหมด Triple subtractive ที่เกิดการคู่ควบกัน

ภาพแทรก แสดงค่าการแยกชัดของสเปกตรัมรามานของแวนผลึกซิลิคอน ที่สแกนในโหมด Triple subtractive



ภาพประกอบ 20 สเปกตรัมรามานที่ขึ้นกับอุณหภูมิ ของสารตัวอย่างรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กตริก PZN



ภาพประกอบ 21 สเปกตรัมรามานที่ขึ้นกับอุณหภูมิ ของสารตัวอย่างรีแลกเซอร์เฟอโรอิเล็กตริก PZN-9%PT

4.3 การวิเคราะห์สเปกตรัมรามานของสารตัวอย่าง PZN และ PZN-9%PT ที่ขึ้นกับอุณหภูมิ

การวิเคราะห์สเปกตรัมรามานที่ขึ้นกับอุณหภูมิของสารตัวอย่างรีแลกเซอร์เฟโรอิเล็กตริก PZN และ PZN-9%PT โดยใช้โปรแกรมวิเคราะห์ LapSpec Software เพื่อหาค่าพารามิเตอร์สำหรับสเปกตรัมรามานของสารตัวอย่างที่ได้จากการทดลอง ด้วยการประมาณแบบลอเรนซ์เซียน (Lorentzian approximation) ดังสมการ

$$y = \frac{a}{1 + 4 \left(\frac{x - x_c}{w} \right)^2} \quad (10)$$

- เมื่อ y คือ ความเข้ม (Intensity)
 x คือ เลขคลื่น (Wavenumber)
 x_c คือ ตำแหน่งศูนย์กลางของพีค (Peak position)
 a คือ แอมพลิจูด (Amplitude)
 w คือ ความกว้างของพีค (Full Width at Half Maximum ,FWHM)

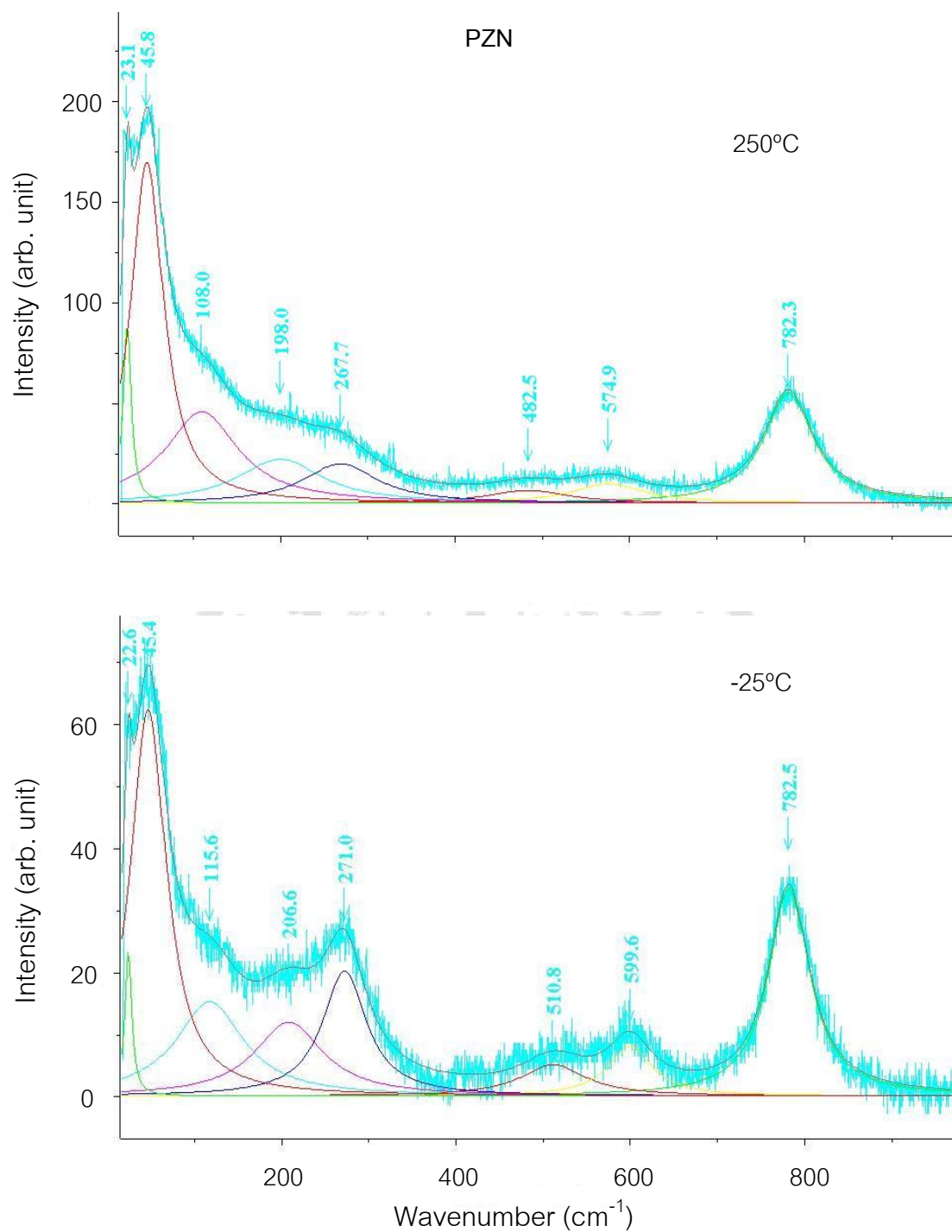
ภาพประกอบ 22 และ 23 แสดงตัวอย่างการวิเคราะห์ด้วยโปรแกรมวิเคราะห์นี้ ซึ่งแสดงสเปกตรัมที่อุณหภูมิ 250°C และอุณหภูมิ -25°C ของสารตัวอย่าง PZN และ PZN-9%PT ตามลำดับ จะเห็นว่าโมดแอ็กทิฟรามานที่เกิดขึ้นจากการวิเคราะห์นี้มีหลายโมดด้วยกัน (ตัวอย่างเช่น ที่เลขคลื่นประมาณ 100 cm⁻¹ 200 cm⁻¹ 500 cm⁻¹) สำหรับงานวิจัยนี้จะเลือกวิเคราะห์โมดแอ็กทิฟรามานเพียงบางโมด คือ โมดแอ็กทิฟรามาน ที่เลขคลื่นประมาณ 45 cm⁻¹ 270 cm⁻¹ 600 cm⁻¹ และ 780 cm⁻¹

ผลการวิเคราะห์สเปกตรัมของสารตัวอย่าง PZN

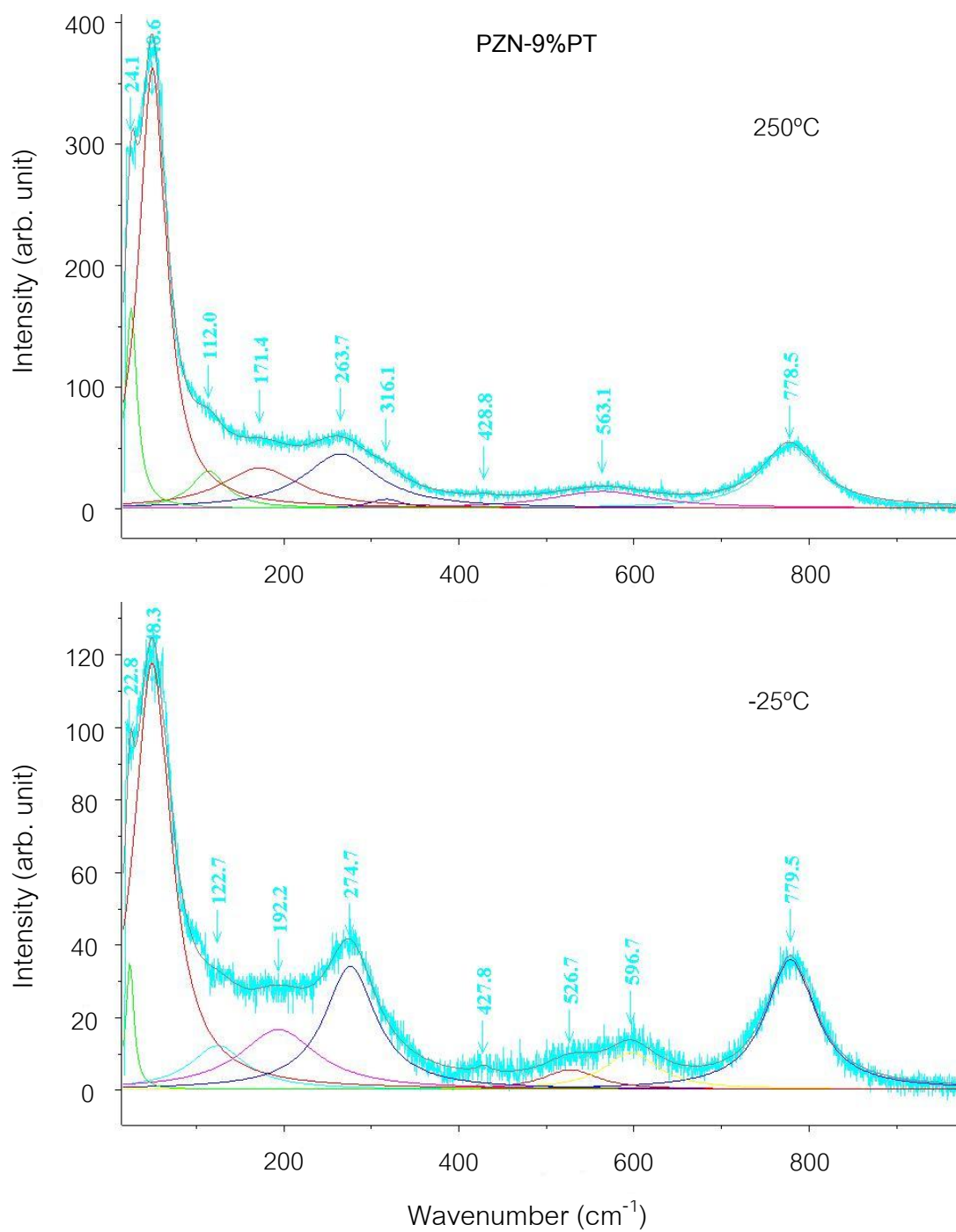
ในวัสดุรีแลกเซอร์เฟโรอิเล็กตริก PZN ที่อุณหภูมิสูงมาก (>730°C) จะมีสมมาตรคิวบิกเฟส Pm3m และเมื่ออุณหภูมิลดลง สมมาตรลดลงสู่สมมาตรรวมโบฮีดรัลเฟส R3m โดยในสมมาตรคิวบิกเฟส Pm3m นี้เป็นเฟสต้องห้ามของการกระเจิงรามานอันดับแรก (First – order Raman scattering) ดังนั้น การกระเจิงรามานอันดับแรกจะปรากฏขึ้นได้ในสมมาตรคิวบิกเฟสแบบ Fm3m ซึ่งเป็นผลจากการผิดรูปไป (Distortions) ของแลตทิซไดนามิก (Ohwa; et al. 1998: 5410-5412; Siny; et al. 1997: 7962; Svitelskiy; et al. 2004: cond-mat/0410170 v3) อันเนื่องมาจากการเริ่มฟอร์มตัวของบริเวณเชิงขั้วระดับนาโน (Polar nanoregions, PNR's) โดยที่อุณหภูมิสูงการจัดเรียงตัว

(Reorientational motion) ของ PNR's มีความเป็นไดนามิกสูง และมีช่วงชีวิตสั้น (Short lifetimes) เมื่อลดอุณหภูมิลง PNR's จะมีการฟอร์มตัวเป็นบริเวณที่ใหญ่ขึ้นและความเป็นไดนามิกจะลดลง โดยที่อุณหภูมิประมาณ 380°C ซึ่งเป็นอุณหภูมิใกล้เคียงกับอุณหภูมิเบริน หรือเรียกว่า อุณหภูมิ T_B (ดังภาพประกอบ 10) การจัดเรียงตัวของ PNR's นั้นจะเริ่มลดลงจากสถานะไดนามิกสู่สถานะกึ่งไดนามิก (Quasidynamics) และเมื่อลดอุณหภูมิลงถึงที่อุณหภูมิประมาณ 200°C หรือเรียกว่า อุณหภูมิ T_d การจัดเรียงตัวของ PNR's จะเปลี่ยนจากสถานะกึ่งไดนามิกสู่สถานะกึ่งสถิต (Quasistatic) และเข้าสู่อุณหภูมิของการเปลี่ยนเฟส (T_c) และในที่สุดการจัดเรียงตัวของ PNR's จะเข้าสู่สถานะสถิต (Static) ที่อุณหภูมิประมาณ 70°C หรือเรียกว่า อุณหภูมิ T_f ดังนั้นที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิ T_f จะไม่เกิดการการจัดเรียงตัวของ PNR's และกระบวนการการฟอร์มตัวของ PNR's ก็จะยุติลง (Svitelskiy; et al. 2004: cond-mat/0410170 v3)

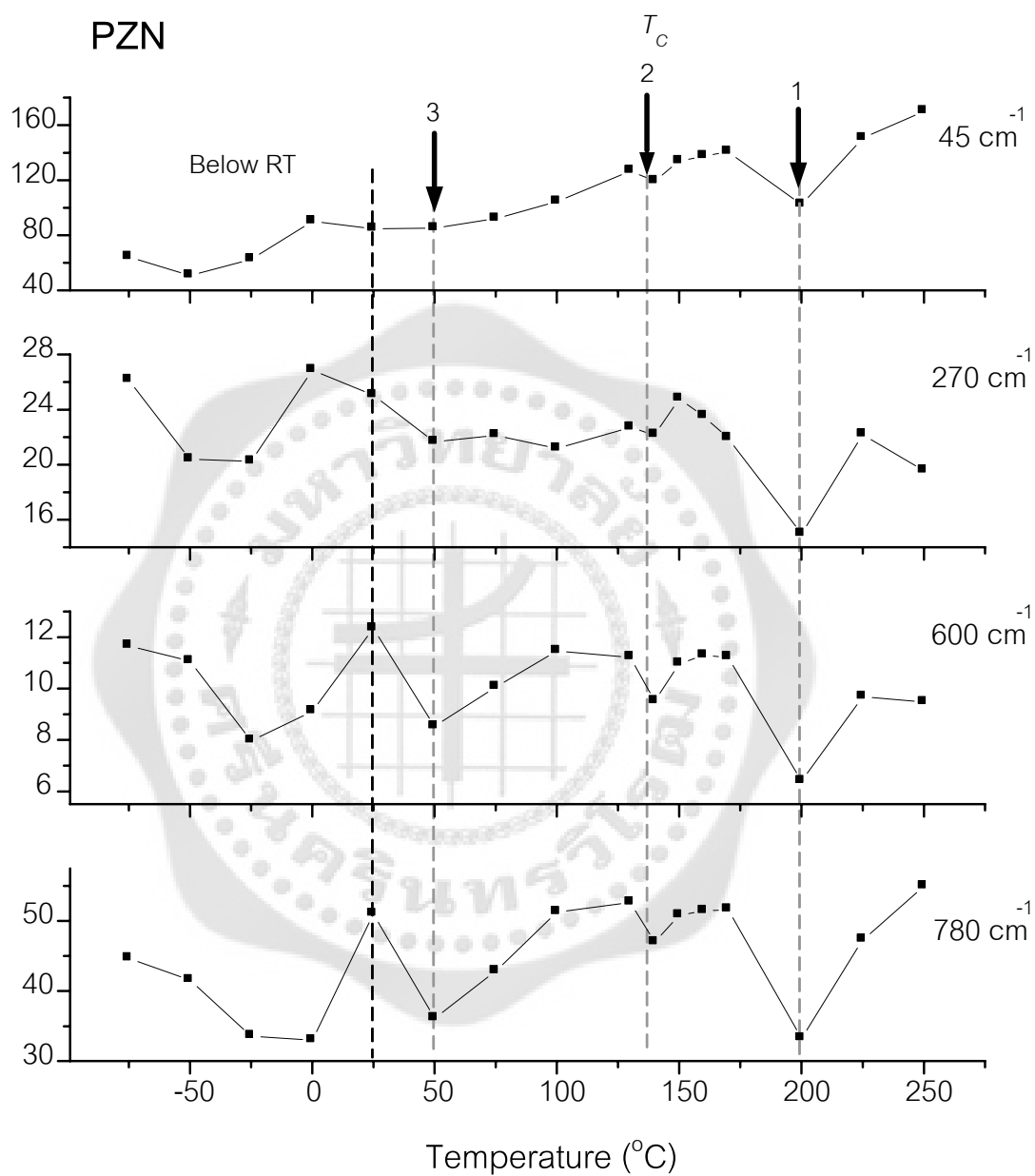
จากผลการวิเคราะห์สเปกตรัมรามานของสารตัวอย่าง PZN ด้วยการประมาณแบบลอเรนซ์ เขียนดังภาพประกอบ 24 และ 25 แสดงการขึ้นกับอุณหภูมิของความเข้มและความกว้างของพีค (FWHM) ของโมดแอ็กทิฟรามานที่ปรากฏขึ้น ของสารตัวอย่าง PZN ที่เลขคลื่นประมาณ 45 cm^{-1} 270 cm^{-1} 600 cm^{-1} และ 780 cm^{-1} พบว่า มีการเปลี่ยนแปลงที่เห็นได้ชัดเจนสามจุดด้วยกัน คือ จุดที่หนึ่งที่อุณหภูมิประมาณ 200°C หรือ อุณหภูมิ T_d ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่การจัดเรียงตัวของ PNR's ลดลงจากสถานะกึ่งไดนามิกสู่สถานะกึ่งสถิต จุดที่สองที่อุณหภูมิประมาณ 137°C เป็นอุณหภูมิของการเปลี่ยนเฟส และจุดที่สามที่อุณหภูมิ 50°C ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ใกล้เคียงกันกับอุณหภูมิ T_f ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่การจัดเรียงตัวของ PNR's มีการเปลี่ยนสถานะจากกึ่งสถิตไปสู่สถานะสถิต



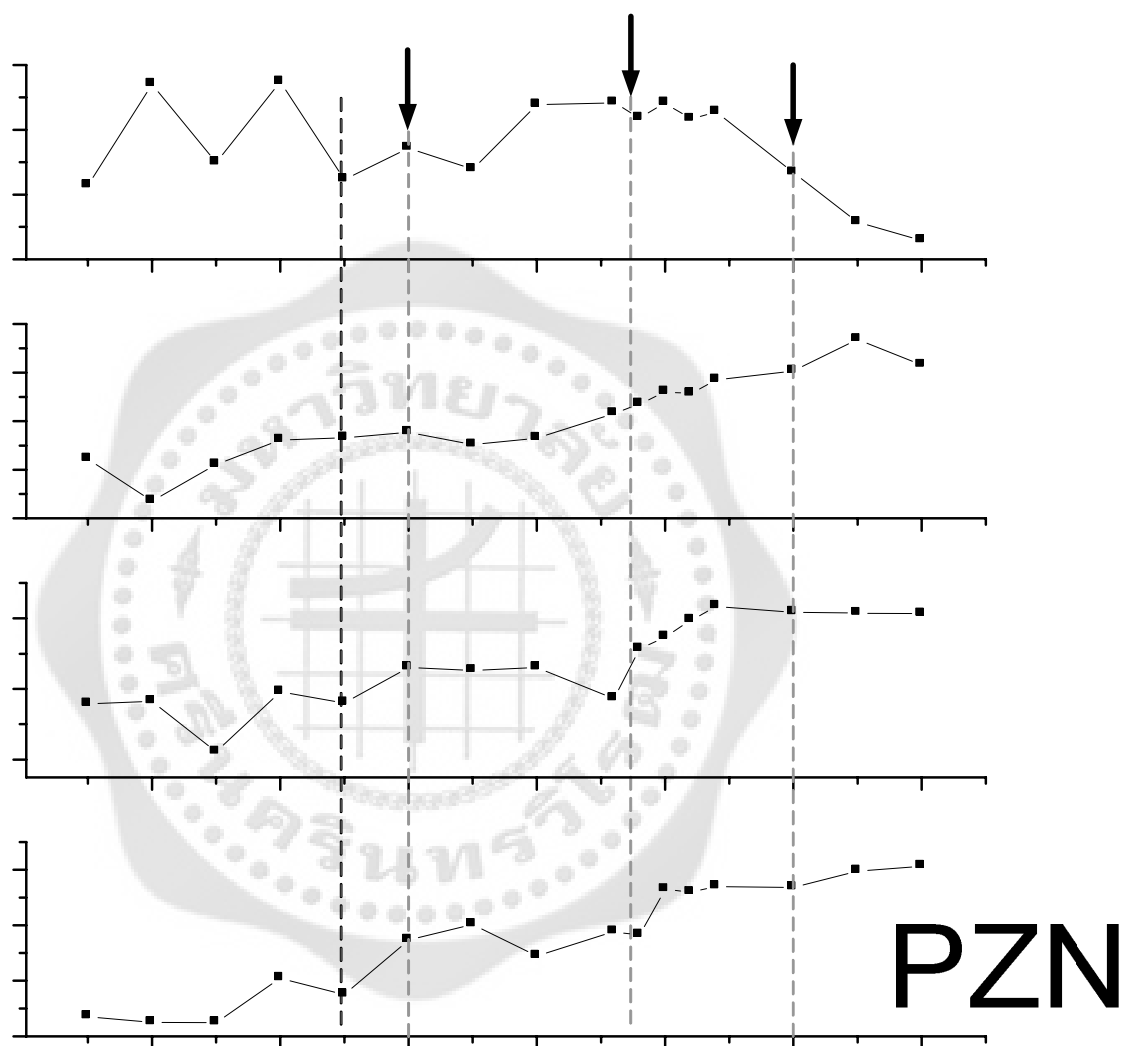
ภาพประกอบ 22 ตัวอย่างการวิเคราะห์สเปกตรัมรามานของสารตัวอย่าง PZN ที่อุณหภูมิ 250°C และ -25°C



ภาพประกอบ 23 ตัวอย่างการวิเคราะห์สเปกตรัมรามานของสารตัวอย่าง PZN-9%PT ที่ 250°C และ -25°C



ภาพประกอบ 24 แสดงการขึ้นกับอุณหภูมิของความเข้ม ของสารตัวอย่าง PZN ของโมดแฉีกทึฟรา
 มาน ที่เลขคลื่นประมาณ 45 cm^{-1} 270 cm^{-1} 600 cm^{-1} และ 780 cm^{-1}



56

ภาพประกอบ 25 แสดงการขึ้นกับอุณหภูมิของความกว้างของพีค ของสารตัวอย่าง PZN ของโมด
แฉีกที่ฟรามาน ที่เลขคลื่นประมาณ 45 cm^{-1} 270 cm^{-1} 600 cm^{-1} และ 780 cm^{-1}

52

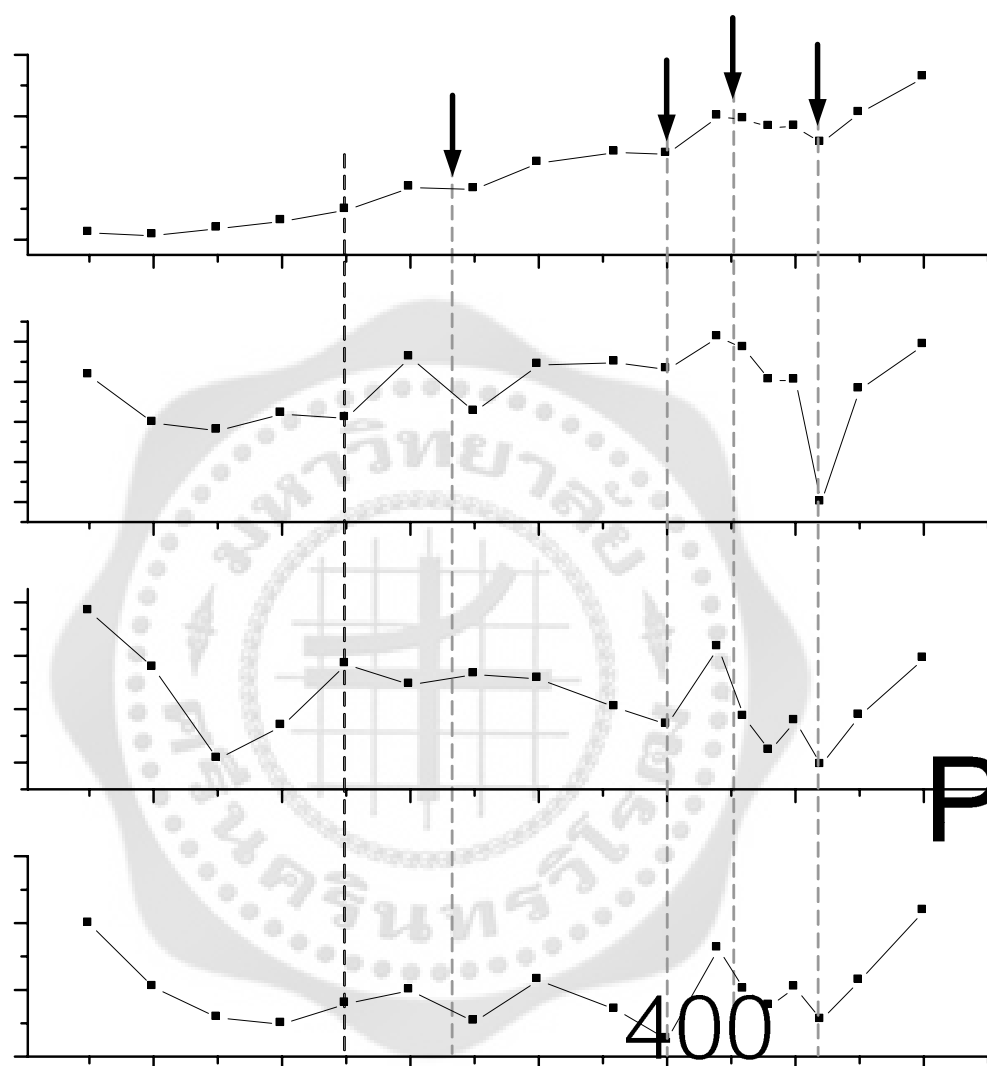
48

44

ผลการวิเคราะห์สเปกตรัมของสารตัวอย่าง PZN-9%PT

วัสดุรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก PZN ที่มีการเจือ PT จะมีอุณหภูมิของการเปลี่ยนเฟส และเปลี่ยนสถานะของการจัดเรียงตัวของ PNR's สูงกว่าในสารตัวอย่างบริสุทธิ์ PZN ในวัสดุรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก PZN-4.5%PT นั้น มีอุณหภูมิ T_B ประมาณ 530°C อุณหภูมิ T_D ประมาณ 280°C และอุณหภูมิ T_r ประมาณ 100°C (Svitelskiy ; et al. 2004: cond-mat/0410170 v3)

ภาพประกอบ 26 และ 27 แสดงการขึ้นกับอุณหภูมิของความเข้มและความกว้างของพีค ของโมดแอกทิฟรามานที่ปรากฏขึ้นของสารตัวอย่าง PZN-9%PT ที่เลขคลื่นประมาณ 45 cm^{-1} 270 cm^{-1} 600 cm^{-1} และ 780 cm^{-1} พบว่า มีการเปลี่ยนแปลงที่เห็นได้ชัดเจนนีจุดด้วยกัน คือ จุดที่หนึ่งที่อุณหภูมิประมาณ 210°C ซึ่งน่าจะเป็นอุณหภูมิที่การจัดเรียงตัวของ PNR's อยู่ในสถานะกึ่งสถิต ซึ่งน่าจะเป็นจุดที่การเคลื่อนที่ของไอออนเริ่มถูกจำกัดในสมมาตรคิวบิก ($Fm3m$) ก่อนเข้าสู่อุณหภูมิของการเปลี่ยนเฟสที่หนึ่ง T_{C1} จุดที่สองที่อุณหภูมิประมาณ 178°C เป็นอุณหภูมิของการเปลี่ยนเฟสที่หนึ่ง จุดที่สามที่อุณหภูมิประมาณ 150°C ซึ่งน่าจะเป็นอุณหภูมิที่การจัดเรียงตัวของ PNR's อยู่ในสถานะกึ่งสถิต ซึ่งน่าจะเป็นจุดที่การเคลื่อนที่ของไอออนเริ่มถูกจำกัดในสมมาตรเตตระโกนอล ($P4mm$) ก่อนเข้าสู่อุณหภูมิของการเปลี่ยนเฟสที่สอง T_{C2} และในที่สุดเข้าสู่จุดที่สี่ที่อุณหภูมิประมาณ 68°C เป็นอุณหภูมิของการเปลี่ยนเฟสที่สอง



PZN-9

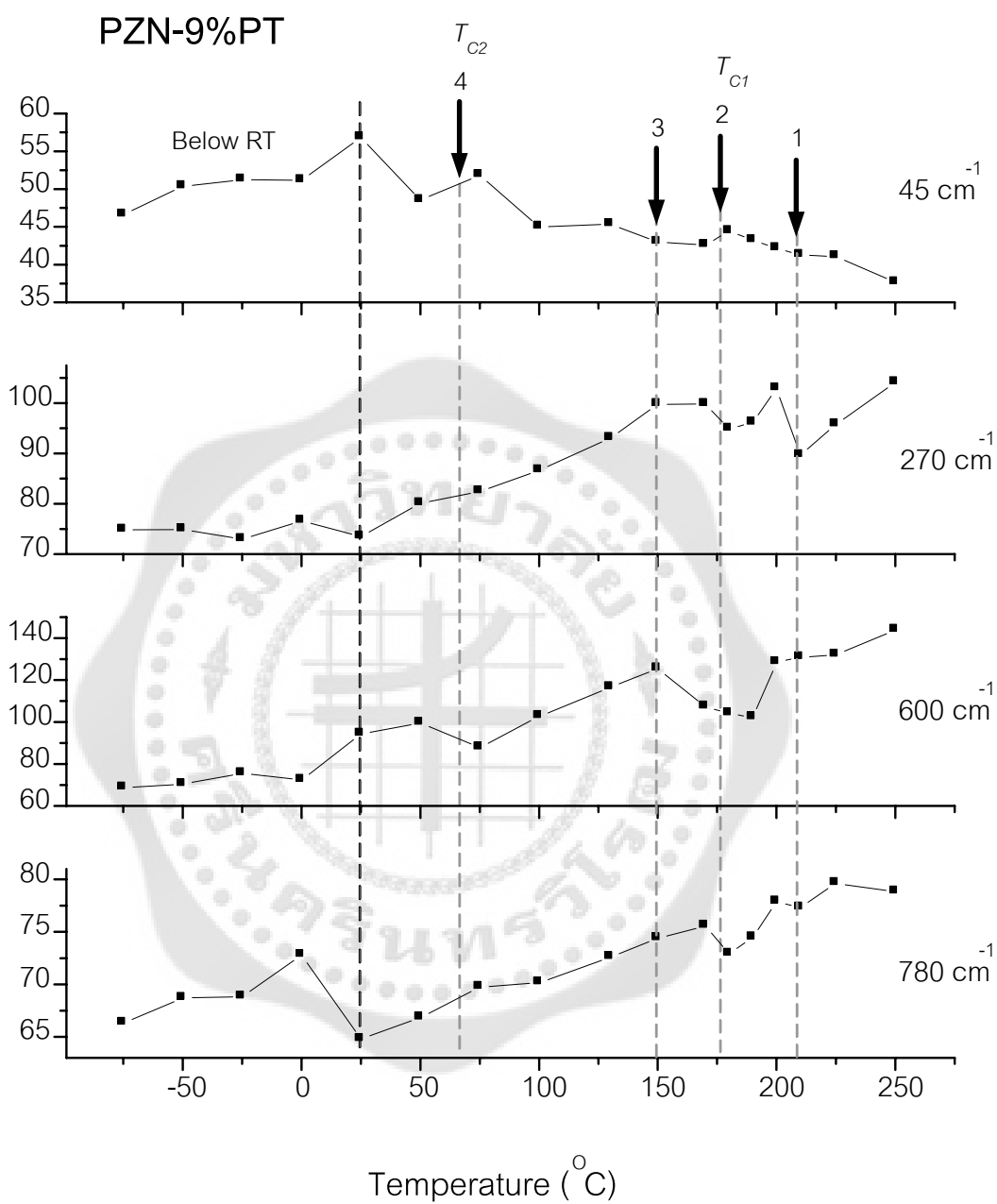
400

300

200

100

ภาพประกอบ 26 แสดงการขึ้นกับอุณหภูมิของความเข้ม ของสารตัวอย่าง PZN-9%PT ของโมเอ็กทิฟ
 รามาน ที่เลขคลื่นประมาณ 45 cm^{-1} 270 cm^{-1} 600 cm^{-1} และ 780 cm^{-1}



ภาพประกอบ 27 แสดงการขึ้นกับอุณหภูมิของความกว้างของพีค ของสารตัวอย่าง PZN-9%PT ของ โมดแอกทิฟรามาน ที่เลขคลื่นประมาณ 45 cm^{-1} 270 cm^{-1} 600 cm^{-1} และ 780 cm^{-1}

เปรียบเทียบผลการวิเคราะห์สเปกตรัมของสารตัวอย่าง PZN กับ PZN-9%PT

ในการแปลความหมายของโมดแก็กที่ฟรามานที่ปรากฏขึ้นที่ประมาณเลขคลื่นต่าง ๆ นั้น สามารถสรุปได้ดังตาราง 1

ตาราง 1 การแปลความหมายของโมดแก็กที่ฟรามานที่ปรากฏขึ้นที่ประมาณเลขคลื่นต่าง ๆ

45 cm ⁻¹	260 cm ⁻¹	420 cm ⁻¹	600 cm ⁻¹	780 cm ⁻¹
Pb-O	O-B-O	Zn-O-Zn	Nb-O-Nb	Nb-O-Zn
Stretching	Bending	Stretching	Stretching	Stretching
				A _{1g}
TO ₁				

ที่มา: O. Svitelskiy; et al. (2003). Polarized raman study of the phonon dynamics in Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ crystals. *Phys. Rev. B*. 68: 104107.

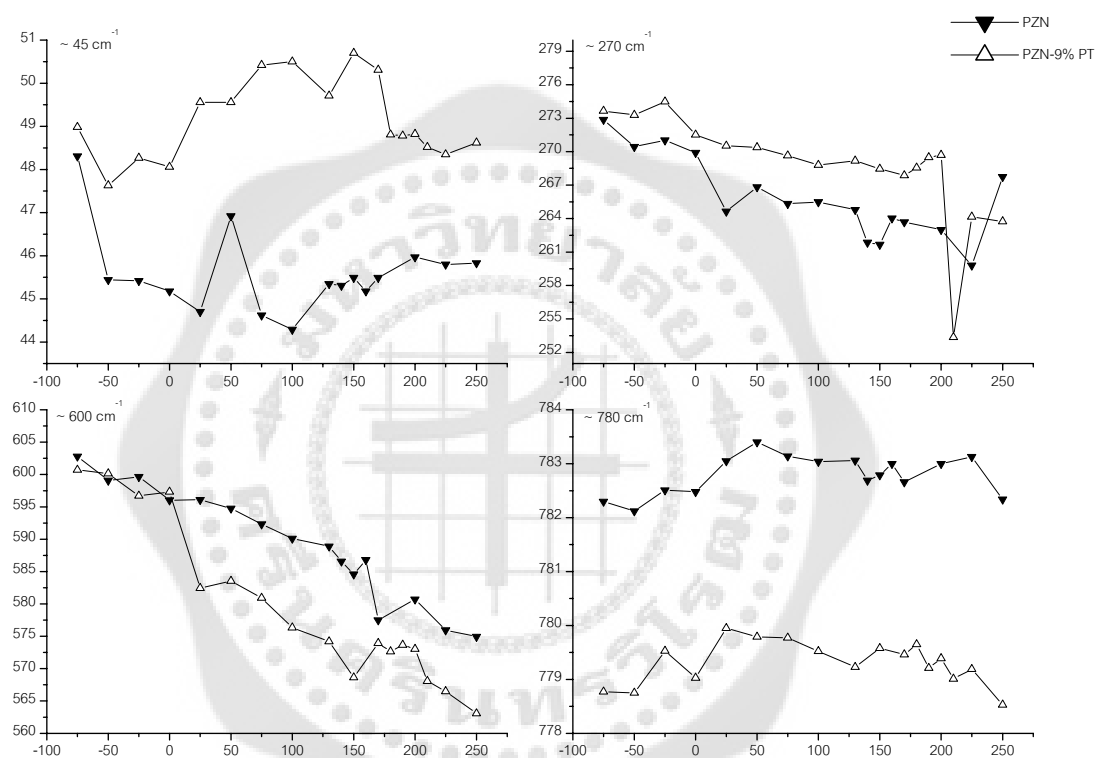
จากตาราง 1 จะเห็นว่าโมดแก็กที่ฟรามานที่เลขคลื่นประมาณ 780 cm⁻¹ หรือ โมด A_{1g} นั้น เป็นโมดที่เกิดจาก Nb-O-Zn Stretching (B'-O-B'' Stretching) โมดแก็กที่ฟรามานที่เลขคลื่น 600 cm⁻¹ เป็นโมดที่เกิดจาก Nb-O-Nb Stretching โมดแก็กที่ฟรามานที่เลขคลื่นประมาณ 270 cm⁻¹ เป็นโมดที่เกิดจาก O-B-O Bending และโมดแก็กที่ฟรามานที่เลขคลื่นประมาณ 45 cm⁻¹ หรือ โมด TO₁ เป็นโมดที่เกิดจาก Pb-O Stretching จากภาพประกอบ 28 – 30 แสดงการเปรียบเทียบการขึ้นกับอุณหภูมิของตำแหน่ง ความเข้ม และความกว้างของพีคของโมดแก็กที่ฟรามานของสารตัวอย่าง PZN และ PZN-9%PT ที่เลขคลื่นประมาณ 45 cm⁻¹ 270 cm⁻¹ 600 cm⁻¹ และ 780 cm⁻¹ พบว่า ช่วงอุณหภูมิของการเปลี่ยนเฟส (T_c) และจุดที่มีการเปลี่ยนแปลงพฤติกรรมของตำแหน่ง ความเข้ม และความกว้างของพีคของสเปกตรัมรามาน ซึ่งแสดงถึงความเป็นไดนามิกของการจัดเรียงตัวของ PNR's ของสารตัวอย่าง PZN ที่มีการเจือปนอร์แมลเฟร์โรอิเล็กตริก PT (PZN-9%PT) เกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่า สารตัวอย่างบริสุทธิ์ PZN เนื่องจากความเป็นรีแลกเซอร์ของสารตัวอย่างจะลดลงเมื่อมีการเจือด้วย นอร์แมลเฟร์โรอิเล็กตริก ในทำนองเดียวกันกับอุณหภูมิของการเปลี่ยนเฟสที่สูงขึ้นเมื่อมีการเจือ PT (ภาพประกอบ 7)

สำหรับโมดแก็กที่ฟรามานที่เลขคลื่นประมาณ 45 cm⁻¹ หรือ โมด TO₁ เป็นตำแหน่งที่มี พลังงานโดยประมาณอยู่ที่ศูนย์กลางโซนของโฟนอนทัศนศาสตร์ตามขวาง (Transverse optic phonon, TO) และขอบโซนของโฟนอนสวนศาสตร์ตามขวาง (Transverse acoustic, TA) คือ

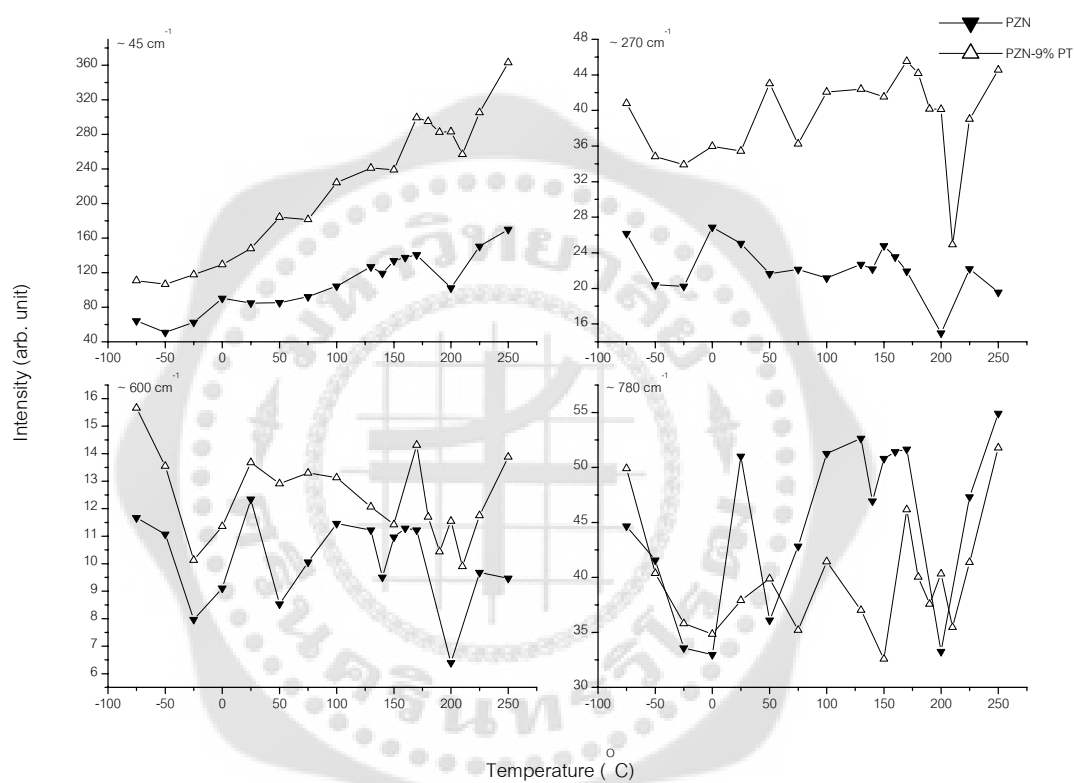
ประมาณ 6 meV ซึ่งการเปลี่ยนจากตำแหน่งของเลขคลื่น (cm^{-1}) ให้อยู่ในรูปของพลังงาน (meV) นั้น โดยที่

$$1 \text{ meV} = 8.07 \text{ cm}^{-1}$$

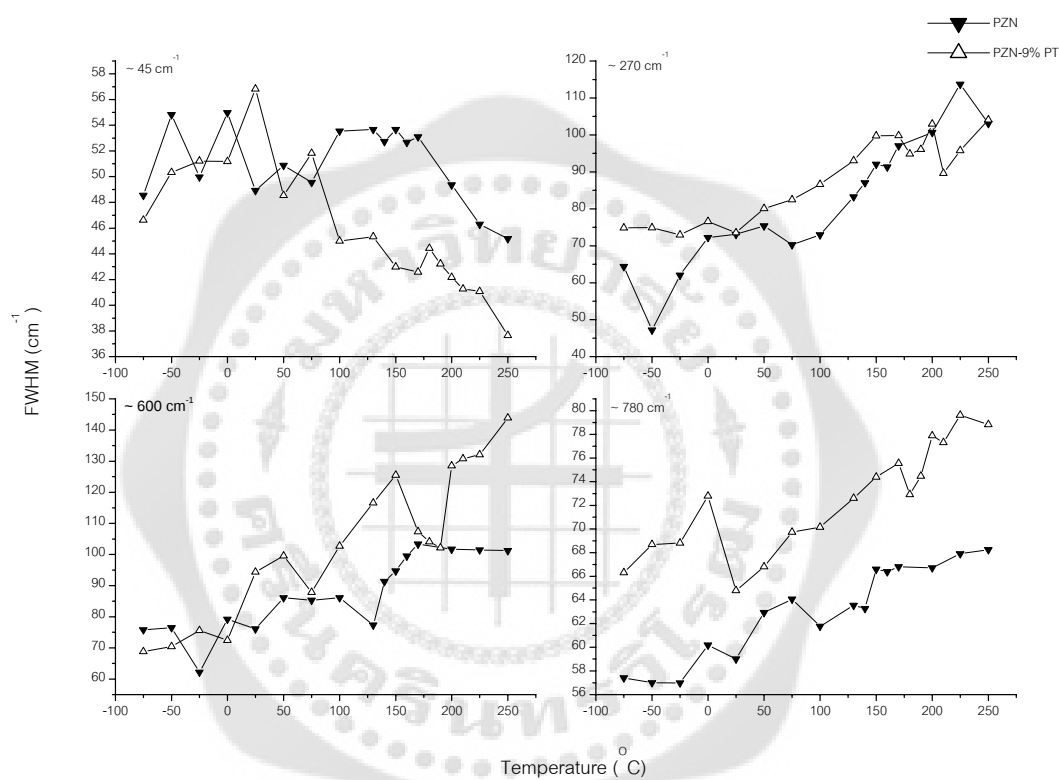
โดยผลของการศึกษาด้วยการกระเจิงนิวตรอน (Gehring; et al. 2000: 5216) พบว่า ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิเบิร์น (T_B) โหมดโฟนอนทัศนศาสตร์ตามขวางที่มีความยาวคลื่นมากจะลดลงอย่างทันทีทันใดสู่เส้นกราฟโฟนอนสวนศาสตร์ตามขวาง ที่ค่าเวกเตอร์คลื่น (Wave vector, q) ประมาณ $0.2 \text{ \AA}^{-1}$ และจะไม่พบการลดลงของโหมดโฟนอนทัศนศาสตร์ตามขวาง (Soft TO mode) ที่บริเวณศูนย์กลางโซน ($q = 0$) ทั้งนี้อาจเป็นผลเนื่องมาจากความยาวคลื่นของโหมดโฟนอนทัศนศาสตร์ตามขวางนั้นมีค่าใกล้เคียงกับขนาดของ PNR's และยังเป็นผลอันเนื่องมาจากการคู่ควบกันระหว่างโหมดโฟนอนทัศนศาสตร์ตามขวางกับโหมดโฟนอนสวนศาสตร์ตามขวาง (Vakhrushev; & Shapiro. 2002: 0203103) จากภาพประกอบ 28 แสดงตำแหน่งของเลขคลื่นที่เกิดโหมดแอ็กทิฟรามานที่อุณหภูมิต่าง ๆ ของสารตัวอย่าง PZN และ PZN-9%PT จะเห็นว่า ตำแหน่งของโหมดแอ็กทิฟรามานที่เลขคลื่นประมาณ 45 cm^{-1} ของสารตัวอย่างทั้งสองนั้นเลื่อนไปเพียงเล็กน้อยเมื่ออุณหภูมิลดลง หรือกล่าวได้ว่า ไม่ปรากฏโหมดอย่างอ่อน (Soft mode) ในการศึกษาด้วยเทคนิคการกระเจิงรามาน



ภาพประกอบ 28 แสดงตำแหน่งของเลขคลื่นที่เกิดโหมดแอกทิฟรามานที่อุณหภูมิต่าง ๆ ของสารตัวอย่าง PZN และ PZN-9%PT



ภาพประกอบ 29 แสดงค่าความเข้มที่ขึ้นกับอุณหภูมิ ของเลขคลื่นที่เกิดโหมดแอ็กทิฟรามาน ของสารตัวอย่าง PZN และ PZN-9%PT



ภาพประกอบ 30 แสดงค่าความกว้างของพีคที่ขึ้นกับอุณหภูมิ ของเลขคลื่นที่เกิดโหมดแอ็กทิฟรามานของสารตัวอย่าง PZN และ PZN-9%PT

บทที่ 5

สรุป อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ

สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยครั้งนี้ผู้วิจัยได้ทำการศึกษาพฤติกรรมไดนามิก (Dynamics) ที่เกี่ยวข้องกับการปรากฏขึ้นของบริเวณเชิงขั้วระดับนาโน (Polar nanoregions, PNR's) และอันตรกิริยากับโฟนอนของ PNR's ของสารตัวอย่างรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN) และ PZN ที่มีการเจือด้วย นอร์แมลเฟอร์โรอิเล็กทริก PbTiO_3 หรือ $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\%\text{PbTiO}_3$ ที่มีสารเจือ $x = 9\%$ (PZN-9%PT) ด้วยเทคนิคการกระเจิงรามานในช่วงอุณหภูมิ $-75^\circ\text{C} - 250^\circ\text{C}$ ได้ผลสรุปดังนี้

สำหรับสารตัวอย่างรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก PZN จากภาพประกอบ 24 และ 25 พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงสถานะการจัดเรียงตัวของ PNR's จากสถานะกึ่งไดนามิก (Quasidynamics) ลดลงสู่สถานะกึ่งสถิต (Quasistatic) ที่อุณหภูมิประมาณ 200°C หรือ อุณหภูมิ T_d จากนั้นก็เข้าสู่ช่วงของการเปลี่ยนเฟสจากเฟสคิวบิก $\text{Fm}3\text{m}$ ไปสู่เฟส ромbohedral $\text{R}3\text{m}$ ที่อุณหภูมิประมาณ 137°C หรือ อุณหภูมิ T_c และการจัดเรียงตัวของ PNR's จะยุติลง หรือเข้าสู่สถานะสถิต (Static) ที่อุณหภูมิประมาณ 50°C หรือ อุณหภูมิ T_f

สำหรับสารตัวอย่าง PZN ที่มีการเจือด้วยนอร์แมลเฟอร์โรอิเล็กทริก PT ที่ $x = 9\%$ หรือ PZN-9%PT นั้นพบว่าการเปลี่ยนแปลงสถานะการจัดเรียงตัวของ PNR's เกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่าในสารตัวอย่าง PZN จากภาพประกอบ 26 และ 27 พบว่าการเคลื่อนที่ของไอออนเริ่มถูกจำกัดก่อนเข้าสู่การเปลี่ยนเฟสที่อุณหภูมิ T_{c1} ที่อุณหภูมิประมาณ 210°C จากนั้นก็เข้าสู่ช่วงของการเปลี่ยนเฟสที่หนึ่งจากเฟสคิวบิก $\text{Fm}3\text{m}$ ไปสู่เฟส tetragonal $\text{P}4\text{mm}$ ที่อุณหภูมิประมาณ 178°C หรือ อุณหภูมิ T_{c1} การจัดเรียงตัวของ PNR's จะยุติลง หรือเข้าสู่สถานะสถิตที่อุณหภูมิ T_f ประมาณ 150°C และเข้าสู่ช่วงของการเปลี่ยนเฟสที่สองจากเฟส tetragonal $\text{P}4\text{mm}$ ไปสู่เฟส ромbohedral $\text{R}3\text{m}$ อุณหภูมิประมาณ 68°C หรือ อุณหภูมิ T_{c2}

สำหรับโหมดแอ็กทิฟรามานที่เลขคลื่นประมาณ 45 cm^{-1} ซึ่งเป็นตำแหน่งที่มีพลังงานโดยประมาณอยู่ที่ศูนย์กลางโซนของโฟนอนทัศนศาสตร์ตามขวาง (TO_1) และขอบโซนของโฟนอนสวนศาสตร์ตามขวาง (TA) คือมีพลังงานประมาณ 6 meV จากภาพประกอบ 28 พบว่า ไม่ปรากฏโหมดอย่างอ่อน (Soft mode) สำหรับการปรากฏขึ้นของโหมดแอ็กทิฟรามานที่เลขคลื่นประมาณ 45 cm^{-1} ในเทคนิคของรามานเมื่อนำมาเทียบกับผลการศึกษาดูการกระเจิงนิวตรอน จะเห็นว่าในการศึกษาด้วยการกระเจิงนิวตรอนนั้น โหมด TO_1 ไม่ปรากฏที่ค่าเวกเตอร์คลื่น $q \leq 0.2 \text{ \AA}^{-1}$. (ดู

ภาพประกอบ 11) เราสามารถอธิบายความแตกต่างของผลการศึกษาด้วยรามานและนิวตรอนนี้ อันเนื่องมาจากค่าของเวกเตอร์คลื่นที่ต่างกันของการทดลองทั้งสอง จะเห็นว่า ในเทคนิคของรามาน แหล่งกำเนิดแสงเกิดการคู่ควบกับโฟนอนที่มีความยาวคลื่นมาก ๆ ($q \sim 10^{-5} \text{ \AA}^{-1}$) ซึ่งจะเห็นขนาดเฉลี่ยของ PNR's ในขณะที่เทคนิคของนิวตรอน นิวตรอนเกิดการคู่ควบกับโฟนอนที่มีความยาวคลื่นใกล้เคียงกับขนาดโดเมน (Domain size) ของสารตัวอย่าง (Mulvihill; et al. 1996: 3984)

อภิปรายผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นผลการศึกษาพฤติกรรมไดนามิกของ PNR's ซึ่งการบิดเบี้ยวไปของแลตทิซไดนามิก อันเนื่องมาจากการเริ่มฟอร์มตัวของ PNR's นั้นเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูง โดยความเป็นไดนามิกของการจัดเรียงตัวของ PNR's จะลดลงเมื่ออุณหภูมิลดลง จากการศึกษาสารตัวอย่างรีแลกเซอร์เฟอร์ไรต์เล็กทรอนิกส์ PZN และ PZN-9%PT ด้วยเทคนิคการกระเจิงรามานในช่วงอุณหภูมิ $-75^{\circ}\text{C} - 250^{\circ}\text{C}$ พบว่าการเปลี่ยนแปลงสถานะการจัดเรียงตัวของ PNR's จะลดลงจากสถานะกึ่งไดนามิกสู่สถานะกึ่งสถิตที่อุณหภูมิ T_g และการจัดเรียงตัวของ PNR's จะเข้าสู่สถานะสถิตที่อุณหภูมิ T_f อีกทั้งยังพบว่า การเปลี่ยนแปลงสถานะการจัดเรียงตัวของ PNR's ของสารตัวอย่างที่มีการเจือปนอร์แมลเฟอร์ไรต์เล็กทรอนิกส์ PT นั้นเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่าในสารตัวอย่าง PZN นอกจากนี้ยังพบอุณหภูมิของการเปลี่ยนเฟสของสารตัวอย่างทั้งสองอีกด้วย

ข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้ผู้วิจัยได้ทำการศึกษาสเปกตรัมรามานของสารตัวอย่าง PZN และ PZN-9%PT โดยเลือกวิเคราะห์โหมดแอ็กทิฟรามานที่ปรากฏขึ้นเพียงบางโหมด คือ โหมดแอ็กทิฟรามานที่เลขคลื่นประมาณ 45 cm^{-1} 270 cm^{-1} 600 cm^{-1} และ 780 cm^{-1} และมุ่งความสำคัญไปที่โหมดแอ็กทิฟรามานที่เลขคลื่นประมาณ 45 cm^{-1} สำหรับการอธิบายถึงพฤติกรรมของโหมดแอ็กทิฟรามานอื่น ๆ ที่มีความเข้มต่ำ และพืคกว้าง เช่น โหมดแอ็กทิฟรามานที่เลขคลื่นประมาณ 270 cm^{-1} 420 cm^{-1} และ 600 cm^{-1} นั้นยังเป็นที่น่าสนใจสำหรับงานวิจัยครั้งต่อไป เพื่อจะนำไปสู่ความเข้าใจถึงคุณสมบัติของวัสดุรีแลกเซอร์เฟอร์ไรต์เล็กทรอนิกส์ได้เพิ่มขึ้น



บรรณานุกรม

- Bokov, V.A.; & Mly'nikova, I.E. (1961, May). Ferroelectric properties of monocrystals of new perovskite compounds. *Soviet Physics – Solid State*. 2(11): 2428-2432.
- Burns, G.; & Dacal, F.H. (1983). Glassy polarization behavior in ferroelectric compounds in $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ and $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. *Solid State Communications*. 48(10): 853.
- Chen, W.; & Ye, Z.-G. (2001). Top-cooling-solution-growth and characterization of piezoelectric $0.955\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.045PbTiO_3 [PZNT] single crystal. *Journal Materials Science*. 36(18): 4393-9.
- Cross, L.Eric. (1994). Relaxor ferroelectric: An overview. *Ferroelectrics*. 151: 305-320.
- Gehring, G.; Park, S. E.; & Shirane, G. (2001, May). Dynamical effects of the nanometersized polarized domain in $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. *Physical Review B*. 63: 224109.
- Gehring, G.; et al. (2001, December). Soft phonon dynamics above and below the Burns temperature in the relaxor $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. *Physics Review Letter*. 87(27): 277601.
- Iwata, M.; et al. (2001, September). Raman scattering in $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ mixed crystal system II. *Japanese Journal of Applied Physics*. 40: 5819-5822.
- Jiang, F.; & Kojima, S. (1999, September). Raman scattering of $0.91\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.09PbTiO_3 Relaxor ferroelectric single crystal. *Japanese Journal of Applied Physics*. 30: 5128-5132.
- Kamba, S.; Buixaderas, E.; & Petzelt, J. (2003, January). Infrared and Raman spectroscopy of $[\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]_{0.92}$ - $[\text{PbTiO}_3]_{0.08}$ and $[\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]_{0.71}$ - $[\text{PbTiO}_3]_{0.29}$ single crystals. *Journal of Applied Physics*. 93(2): 933-939.
- Khuchua, N.P.; Bova, V.F.; & Mly'nikova, I.E. (1968, July). Dielectric properties of $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, a ferroelectric with an indistinct phase transition. *Soviet Physics – Solid State*. 10(1): 194-195.
- Kittel, C. (1986). *Introduction to Solid State Physics*. 6th edition. Singapore: Jhon Wiley & Sons.

- Kuwata, J.; Uchino, K.; & Nomura, S. (1981). Phase transitions in the $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 system. *Ferroelectrics*. 37: 579-582.
- La-Orautapong, D.; et al. (2001). Diffuse neutron scattering study of a disorder complex perovskite $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ crystal. *Physical Review B*. 64: 212101.
- (2002). Phase diagram of the relaxor ferroelectric $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$. *Physical Review B*. 65: 144101.
- (2003). Neutron scattering study of relaxor ferroelectric $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$. *Physical Review B*. 67: 134110.
- Laserna, J.J. (1996). *Modern Techniques in Raman Spectroscopy*. New York: Jhon Wiley & Sons.
- Lines, M.E.; & Glass, A.M. (1977). *Principles and Applications of Ferroelectric and Related Materials*. Oxford: Clarendon.
- Merz, W.J. (1949, October). The electric and optical behavior of BaTiO_3 single-domain crystal. *Physical Review*. 76(8): 1221.
- Mulvihill, M.L.; et al. (1996, July). The role of processing variables in the flux growth of lead zinc niobate-lead titanate relaxor ferroelectric single crystals. *Japanese Journal of Applied Physics*. 35(7): 3984.
- (1997). Domain-related phase transitionlike behavior in lead zinc niobate relaxor ferroelectric single crystals. *Journal American Ceramic Society*. 80(6): 1462-1468.
- Omar, M.A. (1975). *Elementary Solid State Physics: Principle and Applications*. Philippines: Addison-Wesley.
- Ohwa, H.; et al. (1998a). Raman scattering in relaxor $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. *Japanese Journal of Applied Physics*. 37: 5410-5412.
- (1998b). Temperature dependence of the Raman spectra in $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. *Ferroelectrics*. 218: 53-61.
- (1999). The Raman scattering in relaxor ferroelectrics. *Ferroelectrics*. 229: 147-152.
- Park, S.E.; & Shrout, T.R. (1997). Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals. *Journal of Applied Physics*. 82 : 1804.

- Shirane, G.; et al. (1970, July). Soft ferroelectric modes in lead titanate. *Physical Review B*. 2(1): 155-159
- Siny, I.G.; et al. (1997, October). Central peak in light scattering from the relaxor ferroelectric $\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$. *Physical Review B*. 56(13): 7962.
- Svitelskiy, O.; et al. (2003). Polarized Raman study of the phonon dynamics in $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ crystals. *Physical Review B*. 68: 104107.
- (2004). Raman spectroscopy study of internal dynamics in $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ and 95.55% $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -4.5% PbTiO_3 crystals. cond-mat/0410170 v3.
- Viehland, D.; Amin A.; & Li, J. F. (2001). Piezoelectric instability in 011-oriented $\text{Pb}(\text{B}'_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 crystals. *Applied Physics Letter*. 79: 1006.
- Wahab, M.A. (1999). *Solid State Physics Structure and Properties of Materials*. London: Narosa Publishing House.
- Zhang, L.; Dong, M.; & Ye, Z.-G. (2000). Flux growth and characterization of the relaxor-based $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$ [PZNT] piezocrystals. *Mater. Sci. Eng. B*. 78: 96-104.



ประวัติย่อผู้วิจัย

ชื่อ – สกุล

นางสาวธนภรณ์ ตันสกุล

วันเดือนปีเกิด

23 มิถุนายน 2523

สถานที่เกิด

อ. เมือง จ. สระบุรี

สถานที่อยู่ปัจจุบัน

117 หมู่ 6 ต. หนองเสม็ด อ. เมือง จ. ตราด

ประวัติการศึกษา

- | | |
|-----------|--|
| พ.ศ. 2540 | มัธยมศึกษาตอนปลาย จากโรงเรียนสตรีประเสริฐศิลป์ จ. ตราด |
| พ.ศ. 2544 | กศ.บ. (วิทยาศาสตร์ฟิสิกส์) จากมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ |
| พ.ศ. 2548 | วท.ม. (ฟิสิกส์) จากมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ |

