



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การปลูกผลึกเดี่ยวโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ที่ถูกเจือด้วย
ไตรไกลซีน ซัลเฟต และผลการศึกษาการกำหนดลักษณะเฉพาะ

Growth of ferroelectric tri-glycine sulphate doped potassium
dihydrogen phosphate single crystal and its characterization

โดย อาจารย์ ดร.อุฤทธิ์ เจริญอินทร์

มิถุนายน 2557

รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การปลูกผลึกเดี่ยวโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ที่ถูกเจือด้วย
ไตรไกลซีน ซัลเฟต และผลการกำหนดลักษณะเฉพาะ

Growth of ferroelectric tri-glycine sulphate doped potassium
dihydrogen phosphate single crystal and its characterization

ผู้วิจัย

อาจารย์ ดร.อุฤทธิ์ เจริญอินทร์

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์

มหาวิทยาลัยมหาสารคาม

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา และสำนักงานกองทุน

สนับสนุนการวิจัยและมหาวิทยาลัยมหาสารคาม

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : MRG5580007

ชื่อโครงการ : การปลูกผลึกเดี่ยวโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ที่ถูกเจือด้วยไตรไกลซีน ซัลเฟต และผลการกำหนดลักษณะเฉพาะ

Growth of ferroelectric tri-glycine sulphate doped potassium dihydrogen phosphate single crystal and its characterization

ชื่อนักวิจัย : อาจารย์ ดร.อุฤทธิ์ เจริญอินทร์ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม

E-mail Address : neourit@gmail.com

ระยะเวลาโครงการ : 2 ปี

ผลึกเดี่ยวโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนซัลเฟตบริสุทธิ์ และที่ถูกเจือด้วยไตรไกลซีน ซัลเฟต ถูกปลูกขึ้นโดยวิธีการปลูกผลึกจากสารละลายแบบดั้งเดิม ที่อุณหภูมิ 308 เคลวิน และการปลูกผลึกแบบเอสอาร์ หรือแบบทิศทางเดียว ซึ่งใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย พบว่าผลึกดังกล่าว ที่ถูกปลูกผลึกด้วยวิธีแบบดั้งเดิมมีลักษณะใส ไม่มีสี มีขนาดที่แตกต่างกัน ขึ้นอยู่กับระยะเวลาที่ใช้ในการปลูก ส่วนผลึกที่ปลูกโดยวิธีการปลูกแบบทิศทางเดียว ผลึกมีลักษณะขุ่นในบางบริเวณ ซึ่งเกิดจากผลึกซ้อนทับกัน และผลึกที่ได้จากการทดลองถูกนำมากำหนดลักษณะต่างๆ เพื่อเปรียบเทียบสมบัติที่เกิดจากการมีสารเจือเข้าไปในผลึก โดยการศึกษาเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แบบผลึกเดี่ยว และแบบผง เพื่อยืนยันลักษณะโครงสร้างของผลึก การศึกษาการแปลงฟูเรียร์ของรังสีอินฟราเรด เพื่อยืนยันหมู่ฟังก์ชันของผลึก การศึกษาสมบัติทางแสงโดยการวัดการส่องผ่านของแสงได้ม่วงพบว่ามีความยาวคลื่นขีดเริ่มอยู่ที่ 200 นาโนเมตร การศึกษา ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผลึก พบว่าผลึกมีลักษณะเหมือนกับผลึกอ้างอิง การศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกพบว่า ผลึกมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีสูง ที่ความถี่ต่ำ และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่ค่อนข้างต่ำ แสดงถึงการมีมลพิษที่น้อย รวมทั้งการศึกษาสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของผลึก โดยใช้วิธีการวัดวงฮิสเทอรีซิสของค่าสนามไฟฟ้า กับค่าโพลาริเซชัน พบว่าผลึกที่ถูกเจือยังไม่แสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิ 273 เคลวิน แต่ค่าโพลาริเซชันเพิ่มมากขึ้นเมื่อเทียบกับผลึกที่ไม่ถูกเจือ

คำหลัก : ผลึกเดี่ยว การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ สมบัติไดอิเล็กทริก สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก

Abstract

Project Code : MRG5580007

Project Title : Growth of ferroelectric tri-glycine sulphate doped potassium dihydrogen phosphate single crystal and its characterization

Investigator : Dr. Urit Charoen-In, Department of Physics, Faculty of Science, Mahasarakham University

E-mail Address : neourit@gmail.com

Project Period : 2 years

Potassium dihydrogen phosphate (KH_2PO_4 , KDP) single crystals have been long studied due to their non-linear optical property. Also, these crystals can exhibit some ferroelectricity when applying an external electric field. In the absence of the external field, the remaining polarization is weak, and hence, the applications of KDP in the electronic industry are limited. In order to enhance the ferroelectricity of the KDP crystals, tri-glycine sulphate (TGS) was added to the KDP solution and then the doped crystals were grown using the slow evaporation method. The results show that the properties of TGS doped KDP crystals are similar to those of the pure KDP. However, the ferroelectricity of the TGS doped KDP has been improved by the small addition of the TGS. These reveal that the TGS molecules may disrupt the KDP lattice and hence, lead to the enhancement of the built-in polarization.

Keywords : Single crystal; X-ray diffraction; dielectric properties; ferroelectric properties

กิตติกรรมประกาศ

การวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนจากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) สำนักงานการอุดมศึกษา (สกอ.) และ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม (มมส) ปีงบประมาณ 2555

ผู้วิจัยขอขอบคุณ รศ.ดร.ประพันธ์ แม่นยำ คณบดีสำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ให้คำปรึกษา และอำนวยความสะดวกในการทดลอง และการวิเคราะห์ผลต่างๆ อาจารย์ ดร.ศุภชัย ฤทธิ์เจริญวัตถุ อาจารย์ ดร.สุภกร หาญสูงเนิน อาจารย์ประจำภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม ที่ทำหน้าที่ให้คำแนะนำและปรึกษางานวิจัยจนกระทั่งโครงการวิจัยนี้เสร็จสิ้นสมบูรณ์ ขอขอบคุณ ผศ.ดร. รัตติกร ยี่มนิรันธ ห้วหน้าสถานวิจัย สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ช่วยในการวัดสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก และ ดร. ยุทธพงษ์ อินทร์กง อาจารย์ประจำภาควิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยราชภัฏวชิรญาณ นครราชสีมา ที่ช่วยในการวัดสมบัติไดอิเล็กทริก

อาจารย์.ดร. อุฤทธิ์ เจริญอินทร์

มิถุนายน 2557

สารบัญ

เรื่อง

หน้า

บทคัดย่อ.....	ก
Abstract.....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญภาพ	ฉ
สารบัญตาราง.....	ช
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 วัตถุประสงค์.....	6
1.2 ขอบเขตของงานวิจัย	6
1.3 สถานที่ทำงานวิจัย	7
1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ	7
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	8
2.1 ผลึก	8
2.1.1 ระบบโครงสร้างผลึก.....	10
2.1.2 การระบุทิศทางและระนาบ	11
2.2 เทคนิคการปลูกผลึกจากสารละลาย	13
2.2.1 การปลูกผลึกแบบดั้งเดิมจากสารละลาย.....	13
2.2.2 การปลูกผลึกแบบทิศทางเดียว หรือวิธีเอสอาร์	15
2.3 คุณสมบัติต่างๆ ของผลึก.....	17
2.3.1 คุณสมบัติทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น (Nonlinear optic).....	17
2.3.2 คุณสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric properties).....	20
2.4 เทคนิคการวิเคราะห์สมบัติของผลึก.....	24
2.4.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	24
2.4.2 การศึกษาหมู่ฟังก์ชันโดยใช้เทคนิค FTIR	27
2.4.3 การศึกษาการดูดกลืนของแสง UV-vis.....	28

2.4.4 สมบัติไดอิเล็กทริก.....	29
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	30
2.5.1 พลิกโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต.....	30
2.5.2 พลิกไตรโคลซีน ซัลเฟต	34
บทที่ 3 วิธีการทดลอง	36
3.1 อุปกรณ์และสารเคมี.....	36
3.2 แผนผังการดำเนินงานและขั้นตอนการปลูกผลึก.....	37
3.2.1 การปลูกผลึกแบบวิธีดั้งเดิม	38
3.2.2 การปลูกผลึกแบบทิศทางเดียว หรือวิธีเอซอาร์	40
บทที่ 4 ผลการทดลองและการอภิปรายผล.....	42
4.1 ลักษณะและอัตราการเจริญเติบโตของผลึก	42
4.2 การศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์.....	44
4.3 การศึกษาหมู่ฟังก์ชัน	46
4.4 การศึกษาการดูดกลืนของแสงโดยใช้เทคนิค UV-vis.....	48
4.5 การศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของผลึก.....	49
4.6 การศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริก	50
4.7 การศึกษาสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก	52
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง.....	55
5.1 ปัญหา.....	55
5.2 ข้อเสนอแนะ	56
5.3. output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจากทบวงฯ และ สกว.....	56
ภาคผนวก.....	57
ประวัตินักวิจัย	65

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
ภาพที่ 1 ตัวอย่างผลึกเกลือในธรรมชาติ	1
ภาพที่ 2 เพชรและถ่าน	2
ภาพที่ 3 การนำผลึกไปใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ	3
ภาพที่ 4 ปริมาณการผลิตผลึกชนิดต่างๆ ทั่วโลก	4
ภาพที่ 5 โครงสร้างแลตทิซ จุดแลตทิซ และเซลล์หน่วย	9
ภาพที่ 6 หน่วยเซลล์มาตรฐาน 14 แบบ แบ่งตามหลักการของบราวส์	11
ภาพที่ 7 ตัวอย่างทิศทางในผลึก	13
ภาพที่ 8 ความสามารถในการละลายของสารโดยทั่วไป	14
ภาพที่ 9 ผลึกไดเพนนิวกลูนิติเดียน ไฮโดรเจน เอล ทาร์เทรต โมโนไฮเดรต	15
ภาพที่ 10 การปลูกผลึกแบบทิศทางเดียว	15
ภาพที่ 11 ตัวอย่างการเลือกกระนาบของผลึกในการปลูกผลึกแบบทิศทางเดียว	16
ภาพที่ 12 การเกิดฮาร์โมนิกที่สองของวัสดุเชิงทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น	17
ภาพที่ 13 โครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล	18
ภาพที่ 14 ลักษณะอสมฐานของผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต	18
ภาพที่ 15 ผลึกโพแทสเซียม ไดไฮโดรเจน ฟอสเฟต (KDP)	19
ภาพที่ 16 ไตรไกลซีน ซัลเฟต	20
ภาพที่ 17 ความสัมพันธ์ระหว่างโพลาริเซชันกับของสนามไฟฟ้าของเฟอร์โรอิเล็กทริก	20
ภาพที่ 18 ลักษณะผลึกไตรไกลซีนซัลเฟต	21
ภาพที่ 19 ผลึกไตรไกลซีน ซัลเฟต	22
ภาพที่ 20 ความสัมพันธ์ระหว่างโพลาริเซชันกับสนามไฟฟ้าของเครื่องมือวัด	24
ภาพที่ 21 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	25
ภาพที่ 22 เครื่อง Bruker's X-ray diffraction D8-discover	26
ภาพที่ 23 เครื่อง PERKIN ELMER spectrum GX FTIR system	27
ภาพที่ 24 เครื่อง T80+ UV/VIS Spectrometer PG Instrument Ltd	28
ภาพที่ 25 เครื่อง Agilent E4980A	29
ภาพที่ 26 ผลึกโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ที่ถูกเจือด้วยสารอินทรีย์ต่างๆ	31

ภาพที่ 27 สเปกตรัมระนาบต่างๆ ของผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต	32
ภาพที่ 28 สเปกตรัมการส่งผ่านจากเครื่อง FTIR ของผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต	33
ภาพที่ 29 ลักษณะพื้นผิวของผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต	33
ภาพที่ 30 สเปกตรัมระนาบต่างๆ ของผลึก ไตรไกลซีน ซัลเฟต	34
ภาพที่ 31 สเปกตรัมการส่งผ่านจากเครื่อง FTIR ของผลึก ไตรไกลซีน ซัลเฟต	34
ภาพที่ 32 ความสัมพันธ์ค่าโพลาไรเซชันกับค่าสนามไฟฟ้าของผลึกไตรไกลซีน ซัลเฟต	35
ภาพที่ 33 แผนผังการดำเนินงานการปลูกผลึก	37
ภาพที่ 34 การปลูกผลึกแบบดั้งเดิม	40
ภาพที่ 35 แสดงการปลูกผลึกแบบทิศทางเดียว	41
ภาพที่ 36 ผลึกปลูกแบบวิธีดั้งเดิม	42
ภาพที่ 37 ผลึกปลูกแบบทิศทางเดียว	43
ภาพที่ 38 อัตราการเจริญเติบโตของผลึกที่ปลูกได้	44
ภาพที่ 39 สเปกตรัมการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	45
ภาพที่ 40 สเปกตรัม FTIR สำหรับการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของผลึก	46
ภาพที่ 41 แสดงการดูดกลืนของแสงของสารละลายผลึกโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต และ สารละลายผลึกโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟตที่ถูกเจือด้วย ไตรไกลซีน ซัลเฟต 5% โมล	48
ภาพที่ 42 ลักษณะพื้นผิวของผลึกที่ปลูกได้	50
ภาพที่ 43 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก	51
ภาพที่ 44 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสัมพัทธ์ของผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ที่ปลูกแบบดั้งเดิม และ ผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ที่ปลูกแบบทิศทางเดียว (SR)	52
ภาพที่ 45 ความสัมพันธ์ของโพลาไรเซชันและสนามไฟฟ้า	53

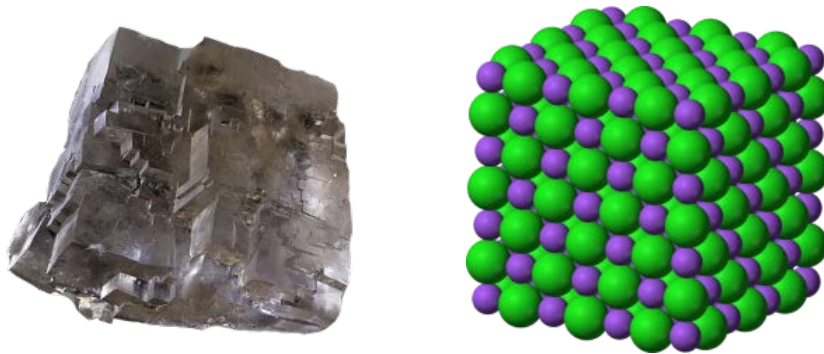
สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
ตารางที่ 1 ระบบผลึก.....	10
ตารางที่ 2 สารชนิดต่างๆ ที่มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก.....	22
ตารางที่ 3 ข้อมูลโครงสร้างผลึกโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟส จากเอกสารอ้างอิง.....	31

บทที่ 1

บทนำ

ผลึก สามารถพบได้ทั่วไปในธรรมชาติ พบมากในการก่อตัวของหิน ยกตัวอย่างผลึกในธรรมชาติ เช่น อัญมณีชนิดต่างๆ ที่มีความสวยงาม และถูกนำมาประดับตกแต่งสิ่งของให้มีมูลค่าเพิ่มมากขึ้น หรือ แม้แต่รอบตัวเรา ในรูปของน้ำตาล น้ำแข็ง และเกลือเม็ดเป็นต้น ภาพที่ 1 แสดงตัวอย่างของผลึกเกลือ (ซ่าย) และ การจัดเรียงตัวของอะตอมผลึกเกลือ (ขวา) โดยอะตอมขนาดใหญ่จะเป็นอะตอมของ โซเดียม (Na) และอะตอมขนาดเล็กเป็นอะตอมของ คลอไรด์ (Cl)

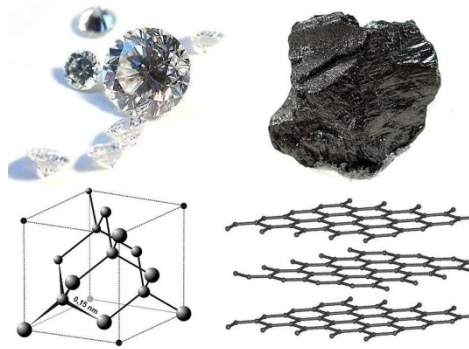


ภาพที่ 1 ตัวอย่างผลึกเกลือในธรรมชาติ¹

จุดเริ่มต้นของวิชาผลึกศาสตร์ (Crystallography) เกิดขึ้นในช่วงต้นศตวรรษที่ 20 เมื่อมีการค้นพบรังสีเอกซ์ ในปี ค.ศ. 1895 ซึ่งมีคุณสมบัติเป็นคลื่นแสงพลังงานสูง ไม่สามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่า เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบกับวัตถุ อะตอมในวัตถุจะทำให้รังสีเอกซ์สามารถกระเจิงได้ ซึ่งจากการกระเจิงดังกล่าวทำให้นักผลึกวิทยาสามารถนำมาวิเคราะห์เพื่อหาโครงสร้างของผลึกต่างๆได้

นักวิทยาศาสตร์ยังศึกษาถึงพันธะเคมี ที่ดึงดูดอะตอมเข้าหากัน ตัวอย่างเช่น กราไฟท์หรือถ่านที่ทึบแสงและเปราะ กับเพชรที่โปร่งแสงและแข็งมาก สารทั้งสองนี้มีองค์ประกอบทางเคมีที่เหมือนกัน คือ ธาตุคาร์บอนเท่านั้น การที่เพชรสามารถกระเจิงแสงได้ เกิดจากพันธะทางเคมีที่เรียงตัวเป็นระเบียบ ทำให้เพชรแวววาว ซึ่งโครงสร้างและพันธะเคมีของเพชร ได้จากการศึกษาผลึกด้วยรังสีเอกซ์ ภาพที่ 2 แสดงผลึกเพชรและโครงสร้างการจัดเรียงตัวของอะตอมคาร์บอน (ซ่าย) กราไฟท์และโครงสร้างการจัดเรียงตัวของอะตอมคาร์บอน (ขวา)

¹ <http://en.wikipedia.org/wiki/Crystal>



ภาพที่ 2 เพชรและถ่าน²

ฟิสิกศาสตร์ เป็นส่วนสำคัญในการพัฒนาวัสดุและผลิตภัณฑ์ใหม่ๆ ในปัจจุบัน ตั้งแต่สิ่งที่ใช้ในชีวิตประจำวัน อาทิ หน่วยความจำของเครื่องคอมพิวเตอร์ ไปจนถึงโทรทัศน์แบบจอแบน ส่วนประกอบยานพาหนะสมัยใหม่ รวมไปถึง ผลึกเหลว (liquid crystal) ในจอแสดงผลที่เราใช้กันอยู่ การเข้าใจในโครงสร้างของสสาร ทำให้เราสามารถใช้ความรู้นั้นปรับเปลี่ยนโครงสร้างเพื่อให้ได้วัสดุชนิดใหม่ ที่มีคุณสมบัติที่ต้องการและมีการตอบสนองที่ต่างไปได้

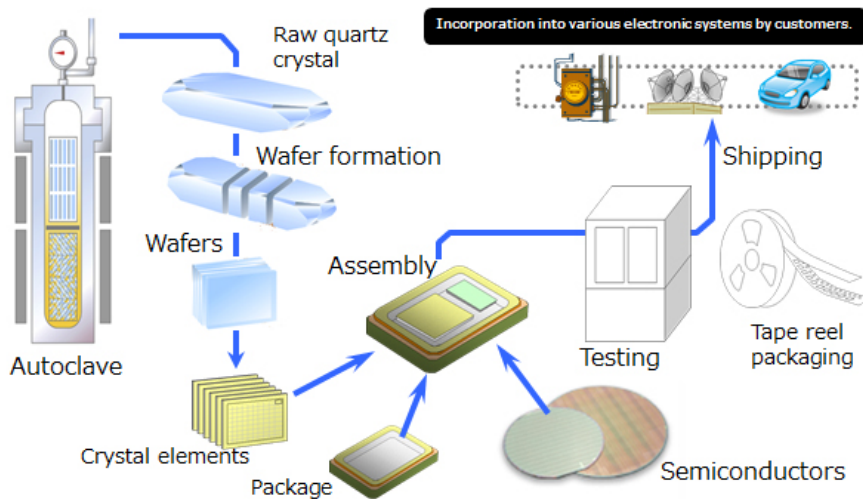
เมื่อมีความต้องการใช้ผลึกมากขึ้น จึงมีการพัฒนาการสังเคราะห์ หรือการปลูกผลึกชนิดต่างๆ เพื่อนำมาใช้ประโยชน์ผลึกที่มนุษย์ทำขึ้น เช่น Silicon³, GaAs, InP, CdZnTe, LiNbO₃ Sapphire KTP เป็นต้น และได้มีการพัฒนาเทคโนโลยี ในการตัด การขัด และการนำผลึกที่มีคุณสมบัติตามที่ต้องการไปประยุกต์ใช้งาน ทำให้มนุษย์เกิดการเรียนรู้และพัฒนาจนมาถึงปัจจุบัน ซึ่งถือได้ว่าผลึกเป็นหัวใจหลักในการพัฒนาเทคโนโลยีต่างๆ ที่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วและมีผลกระทบอย่างยิ่งต่อวิถีการดำรงชีวิตของมนุษย์ การพัฒนาเทคโนโลยีในหลายๆ ด้านขณะนี้ ถ้าไม่มีผลึกอาจกล่าวได้ว่าอุตสาหกรรมหลายๆ ด้านคงไม่เกิดขึ้น เช่น อุตสาหกรรมทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ photonic และ fiber optic ความก้าวหน้าในการปลูกผลึกและเทคโนโลยี epitaxy มีส่วนสำคัญในการพัฒนาเทคโนโลยีในหลายๆ ด้าน อาทิ การผลิต photovoltaic cells ประสิทธิภาพสูง เครื่องมือที่ใช้ในการตรวจวัดพลังงานรูปแบบต่างๆ และการ

² <http://en.wikipedia.org/wiki/Diamond>

³ Gengfeng Zheng, Ming Xu. Semiconducting Silicon Nanowires for Biomedical Applications, 2014, Pages 8-25

พัฒนา light emitting diodes ที่มีอายุการใช้งานนานเพื่อการประหยัดพลังงานในการให้แสงสว่างและใช้เป็นไฟจราจร⁴ ภาพที่ 3 แสดงตัวอย่างการผลิตอุปกรณ์ต่างๆ จากผลึกที่ได้จากการสังเคราะห์

Producing a crystal device

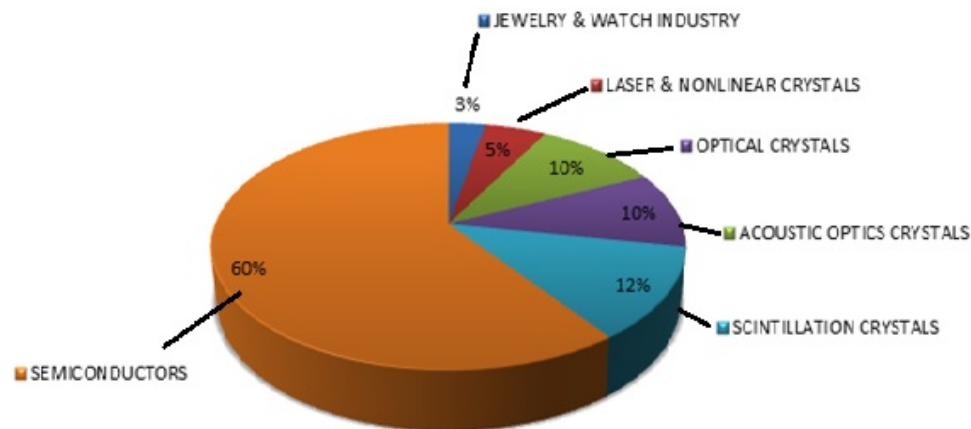


ภาพที่ 3 การนำผลึกไปใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ⁵

การปลูกผลึกต้องอาศัยผู้เชี่ยวชาญจากสาขาต่างๆ เป็นที่ทราบกันดีว่า เทคโนโลยีที่ใช้ปลูกผลึกเป็นเทคโนโลยีขั้นสูงเกินขีดความสามารถของประเทศกำลังพัฒนา หรือด้อยพัฒนาที่จะพัฒนาเทคโนโลยีทางด้านนี้ขึ้นมาเองได้ อย่างไรก็ตาม ในช่วง 20 ปีที่ผ่านมา ประเทศที่พัฒนาแล้วได้ทุ่มทุนอย่างมหาศาลในอุตสาหกรรมการปลูกผลึกในประเทศกำลังพัฒนา โดยเฉพาะอย่างยิ่งในแถบเอเชีย ทำให้เกิดการตื่นตัวในวิทยาการทางด้านนี้ในหมู่นักวิจัยชาวเอเชีย โดยผลึกที่ใช้ในอุตสาหกรรมในโลกลุมนี้นั้นส่วนใหญ่ผลิตขึ้นในเอเชีย ภาพที่ 4 แสดงปริมาณการผลิตผลึกชนิดต่างๆ ของโลกในปี ค.ศ. 2001 จากกราฟจะเห็นได้ว่ามากกว่าครึ่งหนึ่งของการผลิตผลึกจะเป็นสารกึ่งตัวนำ เพราะโลกกำลังมีการพัฒนาอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์อย่างรวดเร็ว

⁴ P. Ramasamy, P. Santhanaraghavan, Crystal growth processes and methods, KUR publication (2001)

⁵ http://global.epson.com/innovation/technology_articles/201401_01.html



ภาพที่ 4 ปริมาณการผลิตผลึกชนิดต่างๆ ทั่วโลก⁶

เทคโนโลยีการปลูกผลึกมี 3 ลักษณะ แบ่งตามสภาพการเกิด คือ ผลึกที่เกิดการหลอมละลาย (growth from melt) ผลึกที่เกิดจากสารระเหย (growth from vapor) และผลึกที่เกิดจากการตกผลึกของสารละลาย (solution growth) ซึ่งการปลูกผลึกจากสารละลายสามารถทำได้ง่ายและใช้งบประมาณที่ไม่สูงใช้วัสดุและอุปกรณ์ต่างๆ ที่สามารถหาได้ภายในประเทศ กระบวนการปลูกผลึกจากสารละลายสามารถนำมาใช้ในการปลูกผลึกที่ใช้กับเลเซอร์ และผลึกเชิงทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น (nonlinear optic) ซึ่งมีความต้องการประมาณ 5 เปอร์เซ็นต์ของผลึกทั้งหมด นอกจากนั้นยังสามารถปลูกผลึกที่มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก ซึ่งมีความสำคัญเป็นอย่างมากในการนำมาใช้พัฒนาเทคโนโลยีวิทยาศาสตร์สมัยใหม่ การประยุกต์ใช้งานเกี่ยวกับโฟตอนสำหรับเก็บข้อมูลและการประมวลผลภาพ

ผลึกเชิงทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น มีสมบัติในการเปลี่ยนแปลงค่าความถี่ของแสงที่มีความเข้มสูงเมื่อแสงผ่านวัสดุดังกล่าว ทำให้ความยาวคลื่นของแสงที่ผ่านเพิ่มขึ้นหรือลดลงเป็นสองเท่าได้ มีประโยชน์ในการเพิ่มขีดความสามารถในการทำงานของเลเซอร์ ยกตัวอย่างเช่น ผลึก Potassium dihydrogen phosphate (KDP)⁷ ซึ่งมีความเหมาะสมกับระบบเลเซอร์ที่ขนาดใหญ่ เพราะผลึก KDP

⁶ H. J. Scheel. Journal of Crystal Growth 211 (2000) 1–12.

⁷ Congting Sun, Dongfeng Xue, Optical Materials, In Press, Corrected Proof, Available online 9 January 2014

สามารถปลูกให้มีขนาดใหญ่ได้ง่าย ผลึก Potassium titanyl phosphate (KTiOPO_4) KTP⁸ เป็นผลึกเชิงทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้นที่มีประสิทธิภาพสูง ซึ่งมีความสามารถสร้างเลเซอร์สีเขียว จากการเปลี่ยนแปลงค่าความถี่ที่สอง ของเอนดี แยก เลเซอร์ (Nd:YAG laser) ส่วนผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริก จะมีสมบัติในการคงเหลือของไดโพลไฟฟ้า เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงของสนามไฟฟ้าจึงมีประโยชน์ในการใช้เป็นวัสดุที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการเก็บข้อมูลต่างๆ ยกตัวอย่างเช่น ไตรไกลซีน ซัลเฟต (Triglycine sulfate, TGS)⁹

หลังจากที่มีการค้นพบผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกอันแรก เมื่อประมาณต้นศตวรรษที่ 20 (potassium sodium tartrate tetrahydrate)¹⁰ ก็ทำให้เกิดการศึกษาวิจัยกันอย่างกว้างขวางถึงคุณสมบัติดังกล่าว รวมทั้งการสังเคราะห์ผลึกชนิดใหม่ๆ ที่มีสมบัติที่ดีขึ้นโดยเฉพาะผลึกที่เกิดจากการสังเคราะห์กับกรดอะมิโน เพื่อนำไปประยุกต์ใช้งาน ในการทำเป็นวัสดุความจำแบบไม่ลบเลือน¹¹ ผลึกไตรไกลซีน ซัลเฟต (Triglycine sulfate) นอกจากจะเป็นเป็นผลึกเชิงทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น แล้วยังมีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกอีกด้วย สามารถปลูกผลึก ด้วยการปลูกผลึกจากสารละลาย โดยให้ตัวทำละลายระเหยไปอย่างช้าๆ¹² อย่างไรก็ตาม การนำผลึกไตรไกลซีน ซัลเฟต มาใช้งานยังมีข้อจำกัดหลายอย่างทั้งสมบัติเชิงกายภาพและสมบัติเชิงไฟฟ้า จึงต้องมีการพัฒนาสมบัติของผลึกไตรไกลซีน ซัลเฟตให้ดีขึ้น การพัฒนาสมบัติของผลึกทำได้หลายวิธี เช่น การสังเคราะห์สารผสมชนิดใหม่ การเจือสารที่มีสมบัติที่ต้องการลงไป การปลูกผลึกแบบทิศทางเดียว¹³ งานวิจัยนี้สนใจวิธีการเจือสารผสมชนิดใหม่ โดยนำสารไตรไกลซีน ซัลเฟตไปเจือกับสารชนิดอื่น และนำผลึกที่ได้ไปปลูกโดยวิธีการปลูกแบบทิศทางเดียว โดยสมบัติต่างๆ ที่แสดงออกมาขึ้นอยู่กับสารที่เจือเข้าไป

จากงานวิจัยของ M. Senthil Pandian, P. Ramasamy, Binay Kumar¹⁴ ที่ศึกษาการเปรียบเทียบการปลูกผลึกไตรไกลซีน ซัลเฟต โดยการปลูกด้วยวิธีแบบดั้งเดิมและการปลูกด้วยวิธีแบบทิศทางเดียว พบว่าการปลูกผลึกแบบทิศทางเดียวทำให้ได้ผลึกมีคุณภาพที่ดีขึ้นทั้งสมบัติทางด้านไฟฟ้า

⁸ Jing Hu, Zhanggui Hu, Journal of Crystal Growth, 311 (2009) 4235-4240.

⁹ H.V. Alexandru, C. Berbecaru, Materials Science in Semiconductor Processing, 5 (2002) 159-165.

¹⁰ J. Valasek, Phys. Rev. 17 (1921) 475.

¹¹ M. Dawber, K.M. Rabe, and J. Scott, Rev. Mod. Phys. 77 (2005) 1083.

¹² C. Justin Raj, et al. Crystal Research Technology, 43 (2008) 245-247.

¹³ Urit Charoen-in, P. Ramasamy P. Manyum, Journal of Crystal Growth, 362 (2013) 220-226.

¹⁴ Shingo Matsumoto and Setsuo Kashkno, Acta cryst. C52 (1996) 1948.

และสมบัติทางแสง และจากยังมีการศึกษา การเจือสารต่างๆ ในผลึกไตรไกลซีน ซัลเฟต ยกตัวอย่างเช่น การเจือแอลโลซีน (L-lysine) ในผลึกไตรไกลซีนซัลเฟต¹⁵ การเจือแอลไทโพน ในผลึกไตรไกลซีน ซัลเฟต¹⁶ พบว่าทำให้สารที่ถูกเจือมีคุณสมบัติต่างๆ ที่เปลี่ยนแปลงไป

งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นที่ศึกษาสมบัติของผลึกโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ที่มีสมบัติทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น และสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิต่ำ โดยเลือกไตรไกลซีน ซัลเฟตเป็นสารเจือ และทำการปลูกผลึกของสารดังกล่าว โดยการปลูกจากสารละลายโดยวิธีการแบบดั้งเดิม และวิธีการปลูกแบบทิศทางเดียว และนำผลึกที่ได้จากการทดลองมากำหนดลักษณะเฉพาะต่างๆ

1.1 วัตถุประสงค์

- 1.1.1 เพื่อศึกษาการปลูกผลึกโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ที่ถูกเจือด้วยไตรไกลซีน ซัลเฟต
- 1.1.2 เพื่อกำหนดลักษณะเฉพาะต่างๆ ของผลึกที่ปลูกได้

1.2 ขอบเขตของงานวิจัย

1.2.1 ใช้สารโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต เป็นสารหลักในการปลูกผลึกจากสารละลายด้วยวิธีแบบดั้งเดิม และการปลูกผลึกแบบเอสอาร์ หรือแบบทิศทางเดียว และทำการเจือด้วยสารไตรไกลซีน ซัลเฟต

1.2.2 ลักษณะโครงสร้างและสัณฐานวิทยาของผลึกจะศึกษาโดยวิธีการศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction; XRD)

1.2.3 หมู่ฟังก์ชันที่เป็นองค์ประกอบของผลึกจะกำหนดโดยใช้เทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

1.2.4 สมบัติทางแสงของผลึกจะกำหนดโดยใช้เทคนิค UV-vis

1.2.5 ลักษณะสัญญาณวิทยาด้วยกันศึกษาการส่องผ่านแบบกวาด (Scanning electron microscope)

1.2.6 สมบัติไดอิเล็กทริกผลึกจะศึกษาโดยการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss)

¹⁵ Genbo Su et al. Journal of Crystal Growth, Volume 209, Issue 1, 15 January 2000, Pages 220-222

¹⁶ D. Jayalakshmi, J. Kumar. Journal of Crystal Growth, Volume 310, Issues 7-9, April 2008, Pages 1497-1500

1.2.7 การวัดสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric) กระทำโดยใช้ Sawyer-Tower circuit

1.3 สถานที่ทำงานวิจัย

1.3.1 ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม

1.3.2 ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยมหาสารคาม

1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ

1.4.1 ได้องค์ความรู้ในการปลูกผลึกปลูกผลึกโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ที่ถูกเจือด้วยไตรไกลซีน ซัลเฟต และทราบสมบัติและลักษณะเฉพาะของผลึกดังกล่าว

1.4.2 สามารถเผยแพร่ผลงานทางวิชาการในระดับนานาชาติได้

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในบทนี้จะกล่าวถึงรายละเอียดทั่วไปเกี่ยวกับผลึก การจำแนกลักษณะผลึกชนิดต่างๆ รวมทั้งวิธีการปลูกผลึก ซึ่งเป็นกระบวนการที่สสารเปลี่ยนสถานะเป็นของแข็งที่เรียกว่า โซลิดิฟิเคชัน (solidification) มี 3 อัญรูป ได้แก่ ผลึกเดี่ยว ผลึกหลายรูป และอสัณฐาน โดยเน้นการปลูกผลึกจากสารละลาย ด้วยวิธีการปลูกแบบดั้งเดิม และการปลูกผลึกแบบเอสอาร์หรือแบบทิศทางเดียว นอกจากนี้ยังได้กล่าวถึง สมบัติต่างๆ ของผลึกที่ปลูกได้ เช่น สมบัติเชิงทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น สมบัติเพอร์โรอิเล็กทริก เป็นต้น รวมไปถึงรายละเอียดเกี่ยวกับเทคนิคการตรวจสอบสมบัติของผลึก และงานวิจัยที่เกี่ยวข้องซึ่งมีรายละเอียดและหัวข้อต่างๆ ดังต่อไปนี้

2.1 ผลึก

ผลึก เป็นของแข็งที่มีองค์ประกอบเป็นอะตอม ไอออน หรือโมเลกุล มีการเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบในระบบสามมิติ ยึดกันด้วยแรงชนิดต่างๆ แล้วก่อตัวเป็นรูปร่างชนิดเฉพาะตัวของสารแต่ละชนิด ผลึกประกอบไปด้วยหน่วยผลึกที่มีขนาดเล็กจำนวนมากรวมตัวก่อรูปขึ้นเป็นผลึก โดยผลึกที่เกิดขึ้นมีลักษณะกึ่งของเหลวหรือของแข็ง ซึ่งผลึกเหลวคือสสารที่อยู่ในสถานะพิเศษระหว่างของแข็งกับของเหลว จะมีความเป็นระเบียบในการจัดเรียงโมเลกุลในบางทิศทาง คล้ายกับของแข็งแต่ขณะเดียวกันสามารถไหลไปได้ในบางทิศทางคล้ายกับของเหลว แต่ในโครงการวิจัยนี้จะเน้นที่ผลึกของแข็ง เพราะผลึกประเภทนี้มีโครงสร้างที่ประกอบด้วยอนุภาคเรียงกันอยู่อย่างมีระเบียบแบบแผน ประกอบกับเป็นผลึกที่พบบ่อยและสามารถประยุกต์ใช้งานได้หลากหลาย

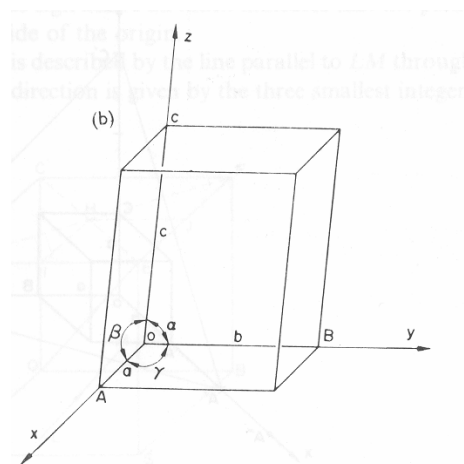
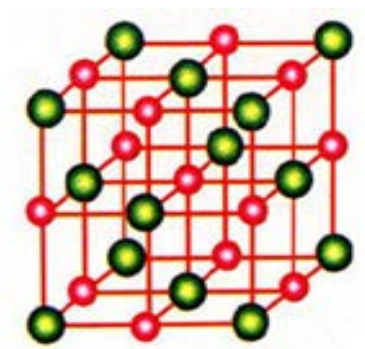
ในการปลูกผลึกเดี่ยว ขนาดของผลึกสามารถเปลี่ยนแปลงได้ขึ้นกับสภาวะขณะที่เกิดเป็นผลึก โดยผลึกขนาดใหญ่จะเกิดจากการตกผลึกที่ละน้อย ในสารละลายที่อิ่มตัวยิ่งยวดเล็กน้อย เช่น ผลึกที่เกิดในธรรมชาติจะมีขนาดใหญ่ แต่ถ้ามีการตกผลึกอย่างรวดเร็วจากสารละลายที่อิ่มตัวยิ่งยวด จะได้ผลึกที่มีขนาดเล็กจำนวนมาก โดยอาจเกิดจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างรวดเร็ว ดังนั้นการควบคุมองค์ประกอบและสิ่งแวดล้อมต่างๆ จึงมีความสำคัญต่อกระบวนการปลูกผลึก

โดยธรรมชาติสารอนินทรีย์ที่เป็นของแข็งทุกชนิดอาจจำแนกออกเป็นวัสดุที่เป็นผลึก (crystalline material) หรือเป็นวัสดุอสัณฐาน (amorphous material) โดยที่ผลึกจะมีการจัดเรียงตัวของอะตอมหรือไอออนต่อเนื่องกันอย่างเป็นระเบียบ ส่วนวัสดุอสัณฐานจะมีการจัดเรียงตัวของอะตอมไม่เป็นระเบียบ เช่น แก้ว พลาสติก

ผลึกประกอบด้วยองค์ประกอบสองส่วนคือ แลตทิซ (lattice) และ เบซิส (basis) โดยที่แลตทิซ คือ กลุ่มของจุดที่แต่ละจุดมีลักษณะแวดล้อมเหมือนกันในทุกทิศทาง และเบซิส คือ อะตอมหรือไอออนที่อยู่ตามจุดแลตทิซ เช่น โลหะบริสุทธิ์จะมีเบซิสที่ประกอบไปด้วยอะตอม 1 อะตอมหรือเพียงไม่กี่อะตอม แต่ถ้าเป็นโลหะผสมอาจมีเบซิสที่ประกอบด้วยหลายอะตอมและอาจมีโครงสร้างของผลึกที่ซับซ้อนขึ้น

เราอาจจินตนาการผลึกประกอบด้วยหน่วยเล็กๆ ที่มีลักษณะเหมือนกันทุกประการทั้งขนาด รูปร่าง และทิศทาง และสามารถใช้หน่วยเล็กๆ นี้เป็นตัวแทนสำหรับการศึกษาต่างๆ ที่เกี่ยวกับผลึก เรียกหน่วยเล็กๆ นี้ว่า หน่วยเซลล์ (unit cell) หน่วยเซลล์อาจมีได้หลายขนาด แต่โดยทั่วไปจะเลือกหน่วยเซลล์ที่เล็กที่สุดเรียกว่า หน่วยเซลล์แรกเริ่ม (primitive cell)

ขนาดและรูปร่างของหน่วยเซลล์อธิบายได้ด้วยเวกเตอร์ 3 เวกเตอร์ ได้แก่ a , b และ c ที่ลากจากจุดกำเนิด ณ มุมใดมุมหนึ่งของหน่วยเซลล์ และมุมระหว่างเวกเตอร์ทั้ง 3 ได้แก่ γ , α และ β เรียกขนาดของเวกเตอร์และมุมเหล่านี้ว่า แลตทิซพารามิเตอร์ (lattice parameters) หรือบางครั้งเรียกว่า ค่าคงตัวของแลตทิซ (lattice constants) ดังแสดงในภาพที่ 5 เซลล์หน่วยเป็นองค์ประกอบพื้นฐานของผลึก ลักษณะสมบัติความสมมาตรของผลึกเป็นปัจจัยสำคัญในการกำหนดสมบัติต่างๆ ของผลึก เช่น ความแข็ง การดูดกลืนแสง และแถบพลังงานอิเล็กทรอนิกส์¹⁷



ภาพที่ 5 โครงสร้างแลตทิซ จุดแลตทิซ และเซลล์หน่วย¹⁸

¹⁷ Richard J, Tilley D. Crystals and crystal structures. 1st ed. New York: John Wiley & Sons; 2006. p. 2-3.

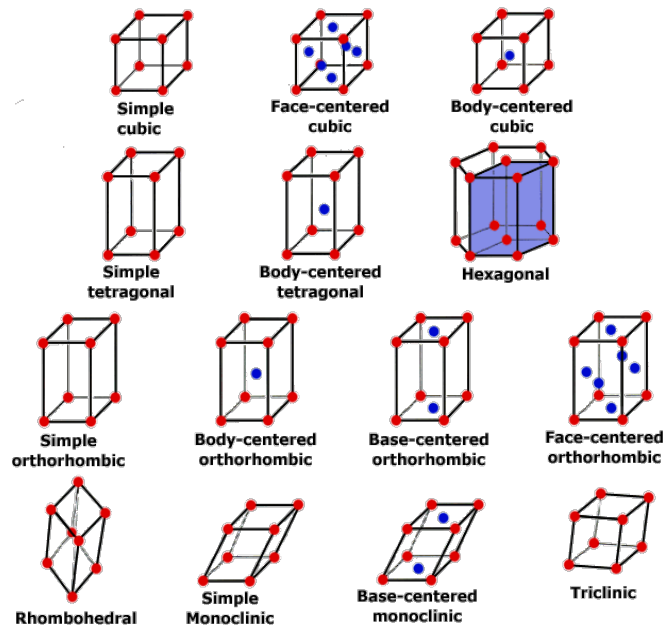
¹⁸ Charles Kittel, Introduction to solid state physics, eighth edition

2.1.1 ระบบโครงสร้างผลึก

ในกรณี 3 มิติ แลตทิซจะทำให้เกิดระบบผลึก 7 ระบบที่แตกต่างกัน และในแต่ละระบบอาจมีการจัดเรียงแลตทิซที่แตกต่างกันได้อีกทำให้ได้แลตทิซที่แตกต่างกันทั้งหมด 14 แบบ เรียกว่า บราวส์แลตทิซ (Bravais lattice) ดังแสดงในตารางที่ 1 และภาพที่ 6 การอธิบายแลตทิซเหล่านี้มักจะใช้สัญลักษณ์ได้แก่ P (หรือ R), I, F และ C เพื่อบอกความแตกต่างระหว่างแลตทิซแบบแรกเริ่ม (primitive), แบบบอดีเซ็นเตอร์ (body-centered), แบบเฟซเซ็นเตอร์ (face-centered) และแบบเบสเซ็นเตอร์ (base-centered) ตามลำดับ เช่น เซลล์แบบแรกเริ่ม จะมีจุดแลตทิซเฉพาะที่ตำแหน่งมุมของหน่วยเซลล์และในแต่ละเซลล์จะมีเพียง 1 แลตทิซเท่านั้น ส่วนแลตทิซที่ย่างยากซับซ้อนขึ้นก็จะมีจำนวนอะตอมต่อหน่วยเซลล์เพิ่มขึ้น

ระบบผลึก	ความยาวด้านของหน่วยเซลล์	ขนาดของมุมของหน่วยเซลล์
ลูกบาศก์	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
เตตระโกนัล	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
ออร์โธโรมบิก	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
โมโนคลินิก	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
ไตรคลินิก	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
เฮกซะโกนอล	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
rombbohedral	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

ตารางที่ 1 ระบบผลึก



ภาพที่ 6 หน่วยเซลล์มาตรฐาน 14 แบบ แบ่งตามหลักการของบราวส์¹⁹

2.1.2 การระบุทิศทางและระนาบ

ตำแหน่งของแลตทิซ

ตำแหน่งของแลตทิซในหน่วยเซลล์อาจกำหนดโดยใช้พิกัดหรือโคออร์ดิเนตส์ โดยทั่วไปจะเขียนเป็น x, y, z เช่น จุด $1, 1, 1$ เป็นตำแหน่งอยู่ที่พิกัด $x = 1$, $y = 1$ และ $z = 1$

ทิศทางของแลตทิซ

การรู้ทิศทางของแลตทิซนั้นมีความสำคัญอย่างยิ่งในการศึกษาเกี่ยวกับผลึก เนื่องจากทิศทางเหล่านี้อาจมีความสัมพันธ์กับแกน (axis) ของผลึกที่ใช้ในการทดลองจริง เช่น แกนของการกด (axis of compression) ในวัตถุจริง เป็นต้น

ทิศของผลึกที่มีโครงสร้างเป็นลูกบาศก์จะเขียนเป็น $[uvw]$ โดยทิศของผลึกจะเป็นแนวของแกนผ่านจุดเริ่มต้นที่จุด $0, 0, 0$ ไปตัดกับแกนของผลึก โดยตัดกับแกนของหน่วยเซลล์ a , b และ c ที่ u , v และ w ซึ่งไม่จำเป็นต้องเป็นจำนวนเต็ม จะได้ $[uvw]$ เป็นดัชนีบอกทิศของแนวแกนนั้น โดยจะเขียนในวงเล็บ [] เสมอ

¹⁹ สุภาสินี ลิ้มปานภาพ เอกสารประกอบการสอนโครงสร้างของของแข็งผลึก 2552

ไม่ว่าค่าของ u v และ w จะเป็นจำนวนเต็มหรือเศษส่วนก็ตาม จะถูกเปลี่ยนให้เป็นค่าจำนวนเต็มที่น้อยที่สุด เช่น $[333]$ จะเปลี่ยนเป็น $[111]$ โดยการนำ 3 ไปหารทุกตัว หรือ $[1 \frac{1}{2} 1]$ จะเปลี่ยนเป็น $[212]$ โดยการนำ 2 ไปคูณ

ถ้าทิศเป็นลบ จะใส่เครื่องหมาย “-” หรือ บาร์ (bar) ไว้บนตัวเลข เช่น $[\bar{1}\bar{1}3]$ แสดงว่าเส้นตัดแนวแกน b มีค่าเป็นลบ เราเรียก $[uvw]$ ว่า ดัชนีมิลเลอร์ (Miller indices) และเป็นดัชนีของทุกๆ เส้นที่ขนานกับแนวแกนดังกล่าวด้วย

ดัชนีของทิศที่มีเลขคล้ายกัน เช่น $[111]$, $[1\bar{1}1]$, $[11\bar{1}]$, $[\bar{1}11]$, $[\bar{1}\bar{1}1]$ และ $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ จะเรียกว่าเป็นตระกูลของทิศ (family of directions) ซึ่งในกรณีตัวอย่างนี้มีทั้งหมด 6 ทิศ จะเขียนทิศที่เป็นตัวแทนของทั้งหกทิศโดยใช้ $\langle 111 \rangle$ ในกรณีทั่วไปก็จะใช้สัญลักษณ์เป็น $\langle uvw \rangle$ ภาพที่ 7 แสดงตัวอย่างทิศทางต่างๆ ในผลึก

ระนาบของผลึก

การรู้ระนาบของผลึกเป็นสิ่งจำเป็นมากในการศึกษาเกี่ยวกับผลึก เพราะในแต่ละระนาบประกอบไปด้วยอะตอม ไอออน หรือ โมเลกุล ที่เรียงกันอยู่บนระนาบนั้น แต่ละระนาบก็จะมี ความแตกต่างกัน เช่น ระยะห่างระหว่างอะตอมที่อยู่ติดกันในระนาบที่ต่างกันอาจมีค่าต่างๆ กันไปเราอาจพิจารณาระนาบของผลึกโดยการนึกถึงด้านต่างๆ ของหน่วยเซลล์ ที่อาจจะเอียงทำมุมต่างๆ กับแกนของหน่วยเซลล์ และสามารถใช้นำดัชนีมิลเลอร์เป็นตัวบอกระนาบได้เช่นเดียวกับการบอกทิศ โดยระนาบเหล่านี้จะถูกกำหนดโดยส่วนกลับของจุดตัดที่ระนาบนั้นไปตัดกับแกนของผลึก

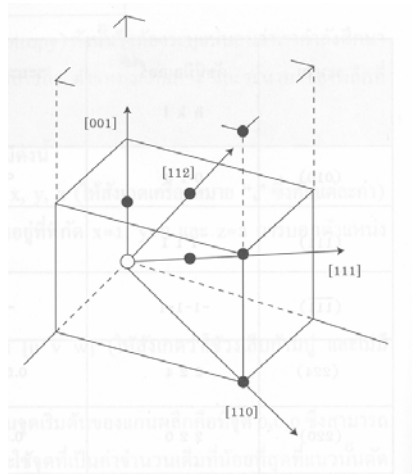
สัญลักษณ์ที่ใช้แทนระนาบใดๆ คือ (hkl) ระนาบของผลึกจะเขียนไว้ในวงเล็บเสมอ โดยที่ระนาบ (hkl) จะตัดกับแกนของผลึกที่ตำแหน่ง $1/h$, $1/k$ และ $1/l$ ตามลำดับ เช่น ถ้าจุดตัดของระนาบเป็น $1/2$, $3/4$ และ 1 ตามลำดับ จะได้ส่วนกลับของจุดตัดเป็น 2 , $4/3$ และ 1 เมื่อทำให้เป็นดัชนีมิลเลอร์จะได้จำนวนเต็มอย่างน้อยที่สุดคือ (643) ถ้าขนาดความยาวของผลึกพารามิเตอร์ในแต่ละแกนเป็น a , b และ c จะได้จุดตัดแกน a , b และ c คือ a/h , b/k และ c/l ตามลำดับ

ในกรณีที่ระนาบขนานกับแกนของผลึก ทำให้จุดตัดอยู่ที่ระยะอนันต์ ซึ่งจะสอดคล้องกับดัชนีมิลเลอร์ที่เป็นศูนย์ เช่น ระนาบ (110) จะตัดแกนทั้งสามของผลึกที่จุด $1/1$, $1/1$ และ $1/0$ หรือที่ 1 , 1 และ ∞ นั่นเอง

ถ้าจุดตัดแกนของผลึกมีค่าเป็นลบ จะใส่เครื่องหมาย “-” หรือ บาร์ (bar) ไว้บนตัวเลขนั้น เช่น $(1\bar{1}3)$ คล้ายกับดัชนีที่ใช้บอกทิศ และในทำนองเดียวกัน ดัชนีของระนาบที่มีเลขคล้ายกัน เช่น (111) , $(1\bar{1}1)$, $(11\bar{1})$, $(\bar{1}11)$, $(\bar{1}\bar{1}1)$ และ $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ จะเรียกว่าเป็นตระกูลของระนาบ (family of planes) ซึ่งในกรณีนี้

มีทั้งหมด 6 ระนาบ และเขียนระนาบที่เป็นตัวแทนตระกูลของระนาบทั้งหกด้วย $\{111\}$ และในกรณีทั่วไปก็
จะใช้สัญลักษณ์เป็น $\{hkl\}$

สำหรับผลึกที่มีโครงสร้างในระบบลูกบาศก์ ระนาบ (hkl) ใดๆ จะตั้งฉากกับทิศที่มีเลขดัชนีมิลเลอร์เดียวกันเสมอคือ $[hkl]$ เช่น เราสามารถพิสูจน์ได้ว่าระนาบ (111) ตั้งฉากกับทิศ $[111]$ แต่เงื่อนไขนี้อาจไม่จริงสำหรับระบบผลึกอื่นๆ ภาพที่ 7 แสดงตัวอย่างระนาบที่สำคัญในระบบลูกบาศก์



ภาพที่ 7 ตัวอย่างทิศทางในผลึก²⁰

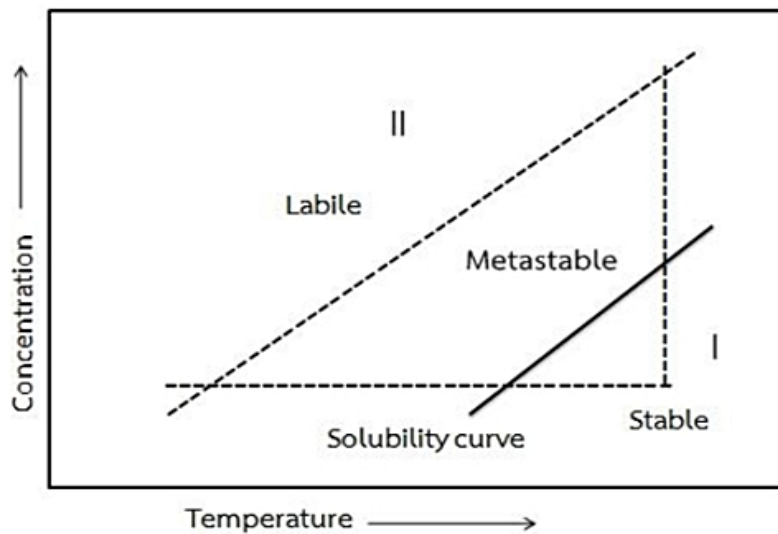
2.2 เทคนิคการปลูกผลึกจากสารละลาย

การปลูกผลึกจากสารละลายมีหลายวิธี ซึ่งงานวิจัยนี้ใช้วิธีการปลูกผลึกจากสารละลายแบบดั้งเดิม และการปลูกผลึกแบบเอสอาร์หรือแบบทิศทางเดียว

2.2.1 การปลูกผลึกแบบดั้งเดิมจากสารละลาย

การปลูกผลึกจากสารละลายเป็นการนำสารที่ต้องการทำให้เกิดผลึก ไปละลายในตัวทำละลาย จนกระทั่งได้สารละลายอิ่มตัว แล้วปล่อยให้ตัวทำละลายเกิดการระเหยอย่างช้าๆ จากนั้นสารละลายจะเกิดการอิ่มตัวยิ่งยวด โดยสารจะแยกตัวออกมาจากสารละลายในรูปของแข็ง กระบวนการนี้เรียกว่า การตกผลึก (crystallization) และสารละลายอื่นๆ ที่เหลืออยู่ในสารละลาย เรียกว่า mother liquor

²⁰ Charles Kittel, .Introduction to solid state physics, eighth edition.



ภาพที่ 8 ความสามารถในการละลายของสารโดยทั่วไป²¹

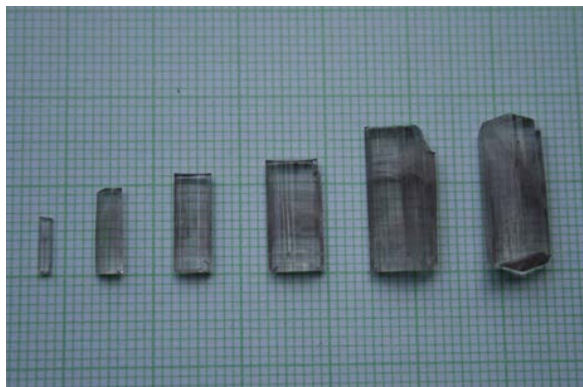
การปลูกผลึกจากสารละลายสามารถทำได้โดยการควบคุมอุณหภูมิ และความเข้มข้นของสารละลายให้อยู่ในบริเวณที่เรียกว่า บริเวณ metastable zone จากภาพที่ 8 จะเห็นว่า กราฟความเข้มข้นของสารละลายถูกแบ่งออกเป็นสองบริเวณด้วยเส้น solubility curve ผลึกจะไม่สามารถเกิดขึ้นได้ในพื้นที่บริเวณที่ต่ำกว่าเส้น solubility curve เพราะสารละลายในบริเวณนี้ยังไม่เกิดการอิ่มตัว สำหรับจุดที่อยู่บนเส้น solubility curve เป็นเส้นที่สารละลายอิ่มตัว การเกิดผลึกและการละลายของสารที่สมดุลกัน ผลึกจึงไม่โตขึ้นหรือขยายขนาดได้ ส่วนบริเวณที่อยู่เหนือเส้น solubility curve จะเป็นบริเวณที่สารละลายเกิดความอิ่มตัวยิ่งยวด ผลึกจึงสามารถโตหรือขยายขนาดได้ ซึ่งสามารถแบ่งออกเป็นสองบริเวณคือ labile zone เป็นบริเวณที่ผลึกเกิดขึ้นโดยที่เราไม่สามารถควบคุมลักษณะของการเกิดได้ และบริเวณ metastable zone ซึ่งเป็นบริเวณที่ผลึกจะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อถูกกระตุ้นจากภายนอก ซึ่งปกตินิยมใช้ seed หรือเม็ดผลึกขนาดเล็กมาเหนี่ยวนำให้เกิดผลึกต่อเนื่องจากผลึกดังกล่าว ดังนั้น จึงสามารถควบคุมการเกิดผลึกในบริเวณนี้ได้โดยการควบคุมอุณหภูมิกับความเข้มข้นที่เหมาะสม

ตัวอย่างงานวิจัยที่ใช้ศึกษาการปลูกผลึกจากสารละลายด้วยการวิธีการปลูกแบบดั้งเดิม เช่น ผลึกไคเพนนิวกูนิติเดียน ไฮโดรเจน เอล ทาร์เทรต โมโนไฮเดรต²² ซึ่งเป็นการศึกษาการปลูกผลึกที่มีส่วนผสม

²¹ K. Sankaranarayanan, P. Ramasamy, Journal of Crystal growth, 208 (2005) 467-473.

²² U. Charoen-In et al. Integrated ferroelectrics, 149 (2013) 107-113.

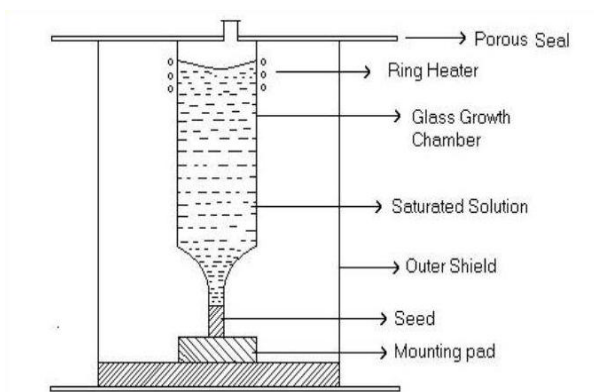
ของกรดทาร์ทาริก ต่อสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก ภาพที่ 9 แสดงตัวอย่างของผลึกดังกล่าวที่ได้จากปลูกผลึกแบบดั้งเดิม



ภาพที่ 9 ผลึกไดเฟนนิวกูนิติเดียน ไฮโดรเจน เอล ทาร์ทเรต โมโนไฮเดรต

2.2.2 การปลูกผลึกแบบทิศทางเดียว หรือวิธีเอสอาร์

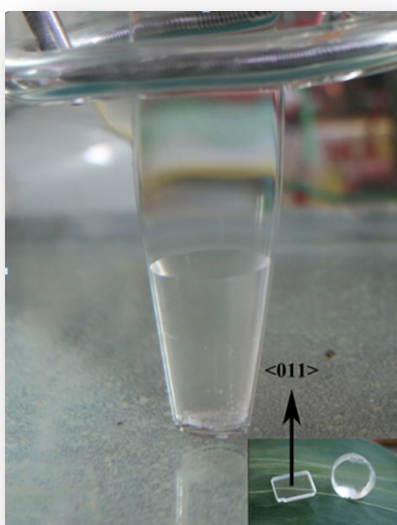
จากการศึกษาของ Sankaranarayanan และ Ramasamy พบว่าสามารถเลือกขนาดและทิศทางการเกิดของผลึกได้ โดยการบังคับทิศทางการเจริญเติบโตของผลึก วิธีการนี้เรียกว่า การปลูกผลึกแบบทิศทางเดียว หรือ Sankaranarayanan- Ramasamy method (SR method) ภาพที่ 10 แสดงการปลูกผลึกด้วยวิธีดังกล่าว



ภาพที่ 10 การปลูกผลึกแบบทิศทางเดียว²³

²³ K. Sankaranarayanan, P. Ramasamy, Journal of Crystal growth, 208 (2005) 467–473.

จากภาพที่ 10 จะเห็นว่าในการปลูกผลึกด้วยวิธีนี้เราสามารถเลือกขนาดของ seed มาเป็นตัวเหนี่ยวนำการเจริญเติบโตของผลึก ทำให้ผลึกขยายขนาดในระนาบหรือทิศทางที่ต้องการได้ โดยนำ seed ไปวางไว้ด้านล่างของหลอดทดลอง จากนั้นใช้วิธีการควบคุมอุณหภูมิเพื่อให้เกิดสภาวะอิ่มตัวยิ่งยวดในบริเวณผิวสัมผัสกับ seed โดยใช้ชุดลดความร้อนควบคุมอุณหภูมิให้บริเวณด้านบนมีอุณหภูมิสูง ในขณะที่บริเวณด้านล่าง (เหนือ seed) มีอุณหภูมิต่ำ ผลึกจะค่อยๆ เกิดตามระนาบหรือทิศทางของ seed ดังภาพที่ 11



ภาพที่ 11 ตัวอย่างการเลือกขนาดของผลึกในการปลูกผลึกแบบทิศทางเดียว

การปลูกผลึกจากสารละลายด้วยเทคนิคการปลูกผลึกแบบทิศทางเดียวได้รับความนิยมแพร่หลาย เพราะสามารถนำไปใช้ปลูกผลึกเชิงทัศนศาสตร์ที่ไม่เป็นเชิงเส้น หรือผลึกของสารอื่นๆ ทำให้ได้ผลึกที่มีคุณภาพสูงแต่ใช้ต้นทุนต่ำ ในปัจจุบันเทคนิคการปลูกผลึกแบบทิศทางเดียว ถูกพัฒนาขึ้นอย่างต่อเนื่องเพื่อปลูกผลึกเดี่ยวของสารชนิดต่างๆ ผลึกที่ปลูกด้วยวิธีนี้มีคุณภาพที่ดีขึ้น ทั้งสมบัติทางแสงและสมบัติทางกายภาพ^{24 25}

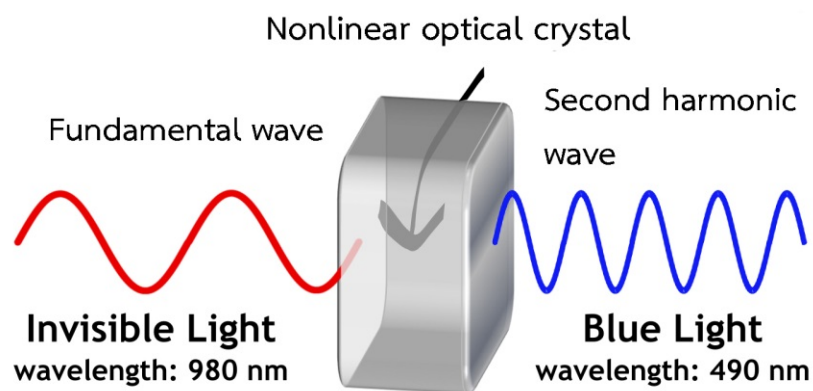
²⁴ Urit Charoen-in, P. Ramasamy, P. Manyum, Journal of Crystal Growth, 318 (2011) 745–750.

²⁵ Urit Charoen-in, P. Ramasamy P. Manyum, Journal of Crystal Growth, 312 (2011) 3269–3275.

2.3 คุณสมบัติต่างๆ ของผลึก

2.3.1 คุณสมบัติทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น (Nonlinear optic)

ทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้นเป็นสาขาหนึ่งของการศึกษาเกี่ยวกับแสงที่อธิบายถึงพฤติกรรมของแสงเมื่อเดินทางผ่านตัวกลางแบบไม่เชิงเส้น ทำให้โดเมนไดโพลของประจุภายในตัวกลางเกิดการเปลี่ยนแปลงและทำให้ค่าโพลาไรเซชันเกิดการเปลี่ยนแปลงต่อสนามไฟฟ้าของแสงที่ผ่านเข้าไปจากภายนอกแบบไม่เชิงเส้น ซึ่งทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้นนี้โดยปกติจะเกิดขึ้นได้เฉพาะกับแสงที่มีความเข้มสูง (ค่าของสนามไฟฟ้าเทียบกับสนามไฟฟ้าระหว่างอะตอม โดยปกติ 108 V/m) เช่น แสงเลเซอร์ เป็นต้น ทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้นถูกค้นพบเป็นครั้งแรกโดย Franken และคณะ ที่มหาวิทยาลัยมิชิแกน ในปี 1961 หลังจากค้นพบเลเซอร์ครั้งแรกไม่นาน



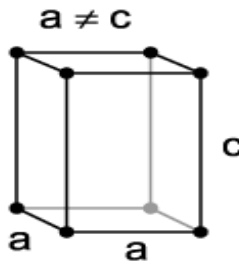
ภาพที่ 12 การเกิดฮาร์โมนิกที่สองของวัสดุเชิงทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น²⁶

ภาพที่ 12 แสดงลักษณะการเกิดฮาร์โมนิกที่สองของวัสดุเชิงทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น เมื่อแสงที่มีความเข้มสูงอย่างแสงเลเซอร์เดินทางผ่านตัวกลางที่เป็นวัสดุเชิงทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้นทำให้เกิดปรากฏการณ์ที่เรียกว่า Second harmonic generation (SHG) หรือเกิดฮาร์โมนิกที่สอง ทำให้ความยาวคลื่นของแสงมีค่าลดลงเหลือครึ่งหนึ่งของค่าความยาวคลื่นเดิม จากภาพจะเห็นว่าเมื่อแสงความยาวคลื่น 980 นาโนเมตรเดินทางผ่านวัสดุเชิงทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้นความยาวคลื่นจะลดลงเหลือ 490 นาโนเมตร ซึ่งมีประโยชน์ต่อการพัฒนาศักยภาพของแสงเลเซอร์ทำให้สามารถทำงานได้หลายความถี่ ตัวอย่างของสารที่มีสมบัติทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น ที่มีการวิจัยอย่างกว้างขวาง

²⁶ <http://sustainable-nano.com/2013/05/14/laser-science-light-can-do-way-more-than-just-bend/>

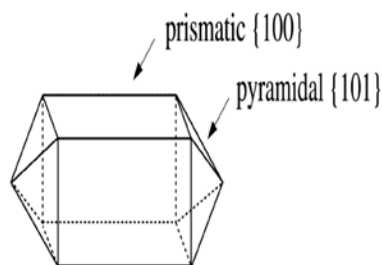
โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต

โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต เป็นสารอนินทรีย์มีสูตรโมเลกุลคือ KH_2PO_4 ลักษณะเป็นเม็ดสีขาว ในสถานะที่เป็นสารละลายมีค่า pH อยู่ในช่วง 4.2-4.7 เป็นสารที่ไม่มีความสมมาตรในผลึก ซึ่งส่งผลต่อสมบัติไม่เป็นเชิงเส้นทางแสงของผลึก KDP



ภาพที่ 13 โครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล²⁷

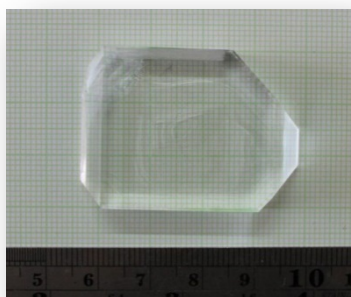
ผลึก KDP ประกอบด้วยไอออนบวก ไอออนลบ และพันธะไฮโดรเจน มีลักษณะโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล ดังภาพที่ 13 โดยหน่วยเซลล์มีความยาวของแกน a และแกน b เท่ากับ 7.44656 Å แต่แกน c มีความยาวเท่ากับ 7.04645 Å มุมระหว่างแกน (α β γ) ทำมุมต่อกัน 90° ²⁷ ในปัจจุบันผลึกโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ได้รับความสนใจเนื่องจากสมบัติต่างๆ เช่น สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก และสมบัติความไม่เป็นเชิงเส้นทางแสง ที่เหมาะสำหรับการแปลงความถี่ฮาร์โมนิกที่สูงขึ้นของระบบเลเซอร์ โดยสร้างฮาร์โมนิกที่สองและสามจากความถี่พื้นฐาน นอกจากนี้ ความไม่เป็นเชิงเส้นทางแสงของผลึกโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ถูกใช้เป็นมาตรฐานในการตอบสนองลักษณะทางแสงของผลึกอื่นๆ อีกด้วย



ภาพที่ 14 ลักษณะอสังฐานของผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต²⁸

²⁷ Yusuke Asakuma, Qin Li, H. Ming Ang, Moses Tade, Kouji Maeda, Keisuke Fukui, , Chemistry, Applied Surface Science, 254 (2008) 4524–4530.

ผลึกโพแทสเซียม ไดไฮโดรเจน ฟอสเฟต (KDP)²⁹ เป็นผลึกที่มีการวิจัยกันอย่างกว้างขวางเกี่ยวกับสมบัติเชิงทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น และถูกนำมาใช้เป็นสารมาตรฐานในการทดสอบผลึกชนิดต่างๆ ว่ามีประสิทธิภาพของสมบัติดังกล่าวเป็นอย่างไรเมื่อเทียบกับผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ภาพที่ 15 แสดงตัวอย่างลักษณะผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต จากภาพจะเห็นว่าผลึกมีลักษณะใส ไม่มีสี มีขนาดใหญ่ การปลูกผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต โดยทั่วไปนิยมปลูกในทิศทาง $\langle 100 \rangle$ และ $\langle 101 \rangle$ เพราะทิศทางดังกล่าวสามารถปลูกได้ง่าย และมีอัตราการเจริญเติบโตของผลึกสูง จากการศึกษาของ Sankaranarayanan และ Ramasamy พบว่า วิธีการปลูกผลึกแบบทิศทางเดียวเหมาะสมสำหรับการปลูกผลึกเดี่ยวที่ไม่เป็นเชิงเส้นทางแสง³⁰



ภาพที่ 15 ผลึกโพแทสเซียม ไดไฮโดรเจน ฟอสเฟต (KDP)

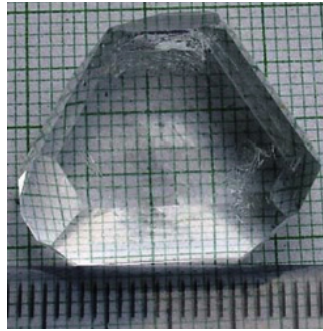
จากงานวิจัยของ M. Senthil Pandian และคณะ³¹ ที่ทำการทดลองปลูกผลึกไตรไกลซีน ซัลเฟต โดยวิธีการระเหยตัวทำละลายอย่างช้าๆ ได้ผลการทดลองดังภาพที่ 16 และเมื่อนำผลึกดังกล่าวไปกำหนดลักษณะเฉพาะ พบว่าผลึกดังกล่าวสามารถแสดงสมบัติเชิงทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น และจากงานวิจัยของนักวิทยาศาสตร์พบว่า ที่ผลึกไตรไกลซีน ซัลเฟตแสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิ 323 เคลวิน

²⁸ C. Justin Raj, S. Krishnan, S. Dinakaran, R. Uthrakumar, S. Jerome Das, Crystal Research Technology, 43 (2008) 245–247.

²⁹ U. Charoen-In, S. Ritjareonwattu, S. Harnsoongnoen, P. Manyum, Ferroelectrics, 453 (2013) 68–74.

³⁰ K. Sankaranarayanan, P. Ramasamy, Journal of Crystal growth, 208 (2005) 467–473.

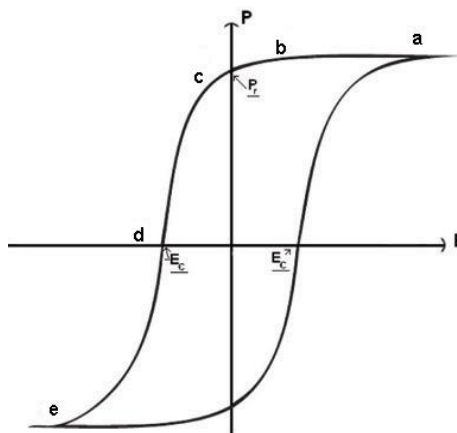
³¹ M. Senthil Pandian et al, Materials Research Bulletin, Volume 47, Issue 6, June 2012, Pages 1587–1597



ภาพที่ 16 ไตรโกไลซีน ซัลเฟต

2.3.2 คุณสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric properties)

เฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นสมบัติของสารที่มีโมเมนต์ทางไฟฟ้าแม้ว่าไม่มีสนามไฟฟ้าจากภายนอก สารที่มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะประกอบขึ้นจากโดเมนของไดโพลโมเมนต์ถาวร ทิศทางของไดโพลจะเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบในแต่ละโดเมน อย่างไรก็ตาม โดเมนเหล่านี้มีทิศทางแบบสุ่ม ทำให้ไม่มีค่าโพลาไรเซชันสุทธิ เมื่อให้สนามไฟฟ้าจากภายนอกเข้ากระตุ้นการจัดเรียงตัวของโดเมนเหล่านั้น จะทำให้โดเมนเกิดเรียงตัวไปตามทิศทางของสนามไฟฟ้าอย่างเป็นระเบียบ จึงเกิดโพลาไรเซชันสุทธิขึ้น แม้ว่าจะหยุดจ่ายสนามไฟฟ้าจากภายนอก โดเมนเหล่านั้นจะยังคงเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบภายในเนื้อสาร ทำให้เกิดโพลาไรเซชันคงเหลือ



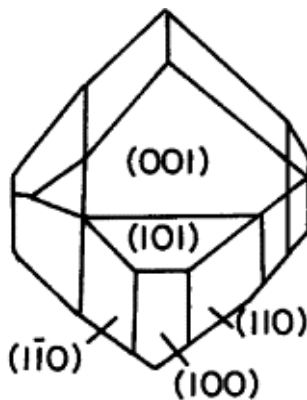
ภาพที่ 17 ความสัมพันธ์ระหว่างโพลาไรเซชันกับของสนามไฟฟ้าของเฟอร์โรอิเล็กทริก³²

³² M. Stewart and M. G. Cain. Ferroelectric hysteresis measurement and analysis, National Physical Laboratory. D. A. Hall. University of Manchester. 1999

จากภาพที่ 17 แสดงให้เห็นว่า เมื่อ $E = -E_c$ สารจะมีโมเมนต์ชั่วครู่ถาวร อาจกล่าวได้ว่าสารนั้นแสดงสถานะเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก แต่อย่างไรก็ตาม พลังงานความร้อนสามารถทำลายการจัดเรียงตัวของโดเมนได้ ดังนั้น สารเฟอร์โรอิเล็กทริกที่จะแสดงสมบัติได้ดังภาพที่ 17 จะต้องอยู่ในสภาวะที่พลังงานความร้อนไม่มากพอที่จะทำลายการจัดเรียงตัวของโดเมนภายในเนื้อสาร ซึ่งเรียกอุณหภูมิสูงสุดที่สารยังคงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกได้ว่า อุณหภูมิวิกฤติ (T_c) ซึ่งในสภาวะที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิวิกฤติ ผลึกจะอยู่ในสถานะ พาราอิเล็กทริก ตัวอย่างของสารที่แสดงสมบัตินี้ได้แก่

ไตรไกลซีนซัลเฟต

ไตรไกลซีนซัลเฟต มีสูตรโมเลกุลคือ $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3\text{H}_2\text{SO}_4$ เกิดจากการสร้างพันธะ ระหว่างไกลซีนและกรดซัลฟูริก ในอัตราส่วน 3:1 โครงสร้างผลึกไตรไกลซีนซัลเฟต เป็นแบบโมโนคลินิก ตามหลักการของบราวน์ ดังภาพที่ 18 หน่วยเซลล์มีความยาวของแกนไม่เท่ากัน โดยแกน a มีค่าเท่ากับ $0.9417 \text{ \AA}$ แกน b มีค่าเท่ากับ $1.2643 \text{ \AA}$ และแกน c มีค่าเท่ากับ $0.5735 \text{ \AA}$ มุม α และ γ มีค่าเท่ากับ 90° แต่มุม β ทำมุมไม่เท่ากับ 90° ผลึก ไตรไกลซีน ซัลเฟต มีสมบัติเด่นในด้านเฟอร์โรอิเล็กทริก³³ จึงถูกนำไปประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เช่น ฮาร์ดดิส หน่วยความจำ เป็นต้น

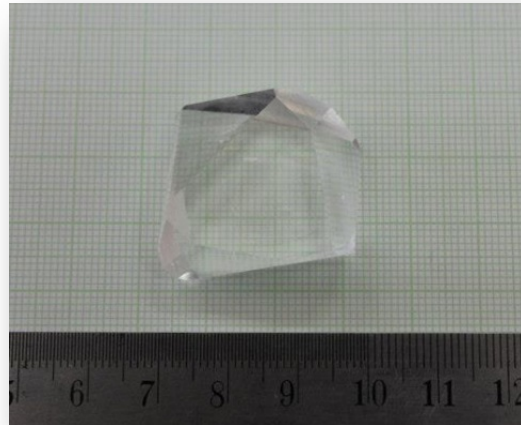


ภาพที่ 18 ลักษณะผลึกไตรไกลซีนซัลเฟต³⁴

³³ K. Cwikiel, B. Fugiel, M. Mierzwa, Physica B: Condensed Matter, 296 (2001) 361–368.

³⁴ N. Balamurugan, M. Lenin, G. Bhagavannarayana, P. Ramasamy, Crystal Research Technology, 42 (2007) 151–156.

ภาพที่ 19 แสดงผลึก ไตรไกลซิล ซัลเฟต (TGS)³⁵ เป็นผลึกที่มีสมบัติเชิงทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้นและผลึกดังกล่าวยังสามารถแสดงสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริกอีกด้วย



ภาพที่ 19 ผลึกไตรไกลซีน ซัลเฟต

Materials	References	Transition temperature (K)		Dielectric constant		$C(\times 10^3 \text{ K})$	$P_s (\mu\text{C cm}^{-2})$; temperature	$E_s (\text{kV cm}^{-1})$
Single-component (polar) organic molecules								
Thiourea	14	169	185	30	10^4	3.7	3.2; 120 K	0.2
TEMPO	16	287	288	10	16	-	0.5	-
CDA	22	397			25	-	-	-
TCAA	76, 77	355		4.5	6.5	0.0076	0.2; RT	4
Benzil	78	84	88		2.7		3.6×10^{-3} ; 70 K*	-
DNP	18, 19	46		4.0	22	0.026	0.24; 10 K*	-
TCHM	24	104		9.6	100	2.7	6×10^{-3} ; 96 K*	-
VDF oligomer	10	-		6			13; RT	1,200
CT complexes								
TTF-CA	39, 44	81	84	40	500	5.7	-	-
TTF-BA	38	50			20	-	-	-
H-bonded supramolecules								
Phz-H ₂ ca	55, 61	253	304 [†]	110	3×10^3	5.0	1.8; 160 K*	0.8
Phz-H ₂ ba	55, 61	138	204 [†]	30	1.7×10^3	4.0	0.8; 105 K*	0.5
[H-55dmbp][Hia]	57	269	338 [†]	250	900	14	4.2*; 110 K*	2
Clathrate								
β -Quinol-methanol	79	63.7			220	-	6×10^{-3} ; 25 K*	-
Polymers								
VDF _{0.65} -TrFE _{0.35}	5	363		20	50	-	8; RT	500
Nylon-11	8	-			4	-	5; RT	600
Inorganic compounds								
NaNO ₂	8	437			4×10^3	4.7	10; 140 K	5
BaTiO ₃	8	381		5×10^3	10^4	150	26; RT	10
PbTiO ₃	8	763		210	9×10^3	410	75; RT	7
SbSI	8	293			6×10^4	233	20; 270 K	-
KH ₂ PO ₄ (KDP)	8	123	213	30	2×10^4	2.9	5.0	0.1
Organic-inorganic compounds								
HdabcoReO ₃	36	374		6	22	-	16; RT*	>30
TGS	4, 8	323	333	45	2×10^3	3.2	3.8; 220 K	0.9
TSOC	8	127		5	80	-	0.27; 80 K	3
Rochelle salt	8	297	308		4×10^3	2.24	0.25; 276 K	0.2

ตารางที่ 2 สารชนิดต่างๆ ที่มีสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริก³⁶

³⁵ H.V. Alexandru, C. Berbecaru, Materials Science in Semiconductor Processing, 5 (2002) 159-165.

³⁶ Sachio Horiuchi and Yoshinori Tokura, Nature materials, 7 (2008) 357-366.

ตารางที่ 2 แสดงสารชนิดต่างๆ ที่มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก จะเห็นได้ว่าสารอนินทรีย์โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟส มีอุณหภูมิวิกฤตของสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก ที่อุณหภูมิ 123 เคลวิน สารกึ่งอินทรีย์ ไตรไกลซีน ซัลเฟต มีอุณหภูมิวิกฤตของสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก ที่อุณหภูมิ 323 เคลวิน ซึ่งมีค่าที่ค่อนข้างสูงจึงทำให้สารดังกล่าวมีความนิยมในการนำไปประยุกต์ใช้งานด้านต่างๆ

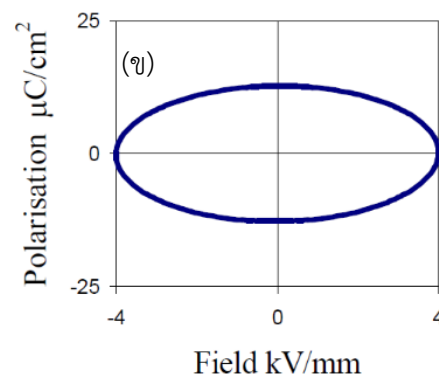
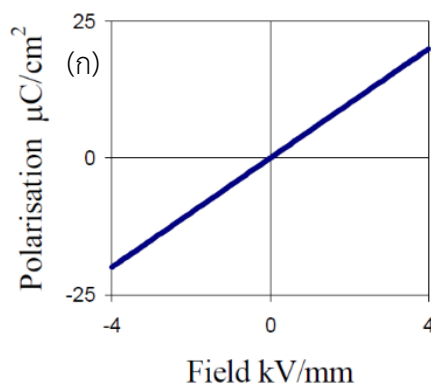
ในการศึกษาการเกิดโพลาริเซชัน จะแสดงผลในรูปของกราฟระหว่าง ค่าสนามไฟฟ้าจากภายนอก (E) กับโพลาริเซชัน (P) หรือค่าความจุของตัวเก็บประจุ โดยตัวอย่างของกราฟแสดงได้ดังภาพที่ 20 ดังนี้

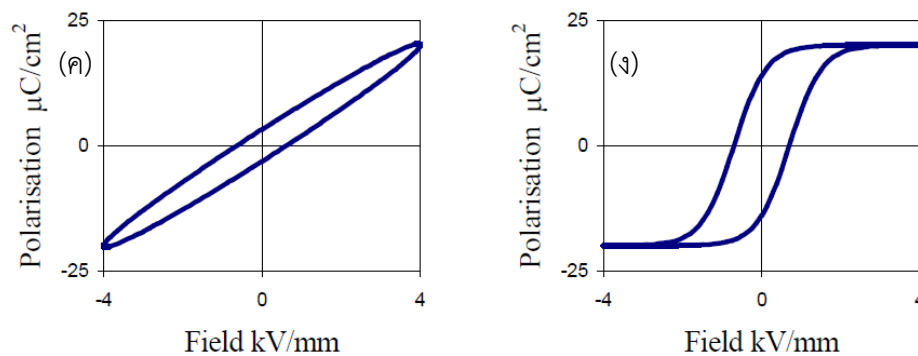
(ก) เป็นลักษณะกราฟของตัวเก็บประจุในอุดมคติแบบเชิงเส้น ซึ่งค่าความจุของตัวเก็บประจุเป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้า

(ข) เป็นลักษณะกราฟของตัวต้านทานในอุดมคติแบบเชิงเส้น ซึ่งเป็นอุปกรณ์ที่ไม่มีการสะสมพลังงานในรูปของสนามไฟฟ้าหรือสนามแม่เหล็ก และกระแสกับศักย์ไฟฟ้ามีเฟสเดียวกัน ดังนั้นจะทำให้ได้กราฟ P-E เป็นรูปวงกลมหรือวงรีมีจุดศูนย์กลางอยู่ที่จุดกำเนิด

(ค) เป็นลักษณะกราฟของการสูญเสียตัวเก็บประจุเชิงเส้น ซึ่งเป็นผลจากการสูญเสียประจุในพื้นที่ภายในรูปที่มีสัดส่วนสัมผัสของอุปกรณ์ทำให้เกิดการสูญเสียประจุ โดยความชันของกราฟจะขึ้นกับค่าความจุไฟฟ้า

(ง) การตอบสนองแบบไม่เป็นเชิงเส้นของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก ซึ่งมีโมเลกุลเรียงตัวกันได้เองโดยไม่ต้องใช้สนามไฟฟ้าจากภายนอก





ภาพที่ 20 ความสัมพันธ์ระหว่างโพลาริเซชันกับสนามไฟฟ้าของเครื่องมือวัด³⁷

- (ก) กราฟลักษณะสมบัติของตัวเก็บประจุในอุดมคติแบบเชิงเส้น
- (ข) กราฟลักษณะสมบัติของตัวต้านทานในอุดมคติแบบเชิงเส้น
- (ค) กราฟลักษณะสมบัติของตัวการสูญเสียตัวเก็บประจุแบบเชิงเส้น
- (ง) กราฟลักษณะสมบัติของตัวเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบไม่เป็นเชิงเส้น

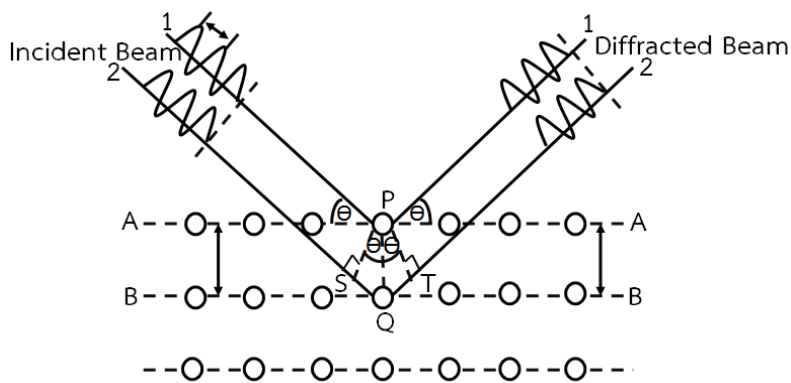
2.4 เทคนิคการวิเคราะห์สมบัติของผลึก

2.4.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

รังสีเอกซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีค่าความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 0.01 ถึง 10 nm เกิดจากการชนของอิเล็กตรอนที่ถูกเร่งในสนามไฟฟ้ากับเป้าที่ทำด้วยโลหะหนัก พลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนจะถูกถ่ายเทให้กับเป้าโลหะและทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอนภายในโลหะที่เป็นเป้า ผลของการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวทำให้เกิดรังสีเอกซ์ 2 ชนิดคือ รังสีเอกซ์ต่อเนื่อง (continuous X-ray) และรังสีเอกซ์เฉพาะตัว (characteristic X-ray) เมื่อรังสีเอกซ์เกิดอันตรกิริยากับสสารจะทำให้เกิดปรากฏการณ์ต่างๆ เช่น การเปล่งแสง การดูดกลืน การกระเจิงแสงหรือการเลี้ยวเบน ซึ่งปรากฏการณ์เหล่านี้ จะมีลักษณะเฉพาะที่ขึ้นอยู่กับสารตัวอย่างแต่ละชนิด เนื่องจากของแข็งที่เป็นผลึกจะมีการจัดเรียงอะตอมอย่างเป็นระเบียบแบบสามมิติ เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบบนผิวของชุดระนาบต่างๆ ด้วยมุมที่เหมาะสมจะทำให้เกิดพฤติกรรมการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ขึ้น

³⁷ M. Stewart and M. G. Cain. Ferroelectric hysteresis measurement and analysis, National Physical Laboratory. D. A. Hall. University of Manchester. 1999

ขนาดความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์อยู่ในช่วงเดียวกับระยะห่างระหว่างอะตอมในผลึกของของแข็ง ซึ่งทำให้รังสีเอกซ์สามารถเกิดการเลี้ยวเบนได้ดังแสดงในภาพที่ 21



ภาพที่ 21 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

รังสีตกกระทบทั้ง 2 ลำ มีเฟสตรงกันทำมุม θ กับระนาบ รังสีที่ 1 ตกกระทบเข้ากับระนาบ A และสะท้อนออกมาทำมุม θ กับระนาบ A รังสีที่ 2 ตกกระทบเข้ากับระนาบ B และสะท้อนออกมาทำมุม θ กับระนาบ B โดยรังสีเอกซ์ที่สะท้อนออกมาจากชุดระนาบ จะมีการแทรกสอดแบบเสริมสร้าง และหักล้าง ซึ่งระยะทางแต่ละลำที่รังสีตกกระทบบนระนาบมีความต่างกันเป็นจำนวนเต็มของความยาวคลื่นรังสีเอกซ์ ดังสมการที่ 2.1

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (2.1)$$

โดย n คือ จำนวนเต็มที่เราเรียกว่าอันดับของการสะท้อน

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่ใช้

d คือ ระยะห่างระนาบผลึก

θ คือ มุมระหว่างรังสีตกกระทบกับระนาบผลึก

เมื่อใช้รังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่นใกล้เคียงกับระยะห่างของอะตอมภายในผลึก และหมุนผลึกทำมุมต่างๆ กับรังสีที่ตกกระทบ รังสีที่เลี้ยวเบนออกมาจะมีรูปแบบเฉพาะของสารแต่ละชนิดเทคนิคนี้ใช้รังสีเอกซ์ความยาวคลื่นเดียวตกกระทบขึ้นสารตัวอย่างเป็นมุม θ ทำให้ต้องเคลื่อนอุปกรณ์การตรวจวัดสัญญาณรังสีเอกซ์ให้หมุนไปเป็นมุม 2θ เพื่อให้สามารถบันทึกรูปแบบการเลี้ยวเบนของผลึก ซึ่งจะสอดคล้องกับกฎของแบรกก์

เทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ แบ่งออกเป็นสองชนิด คือ เทคนิคที่ใช้ขึ้นสารตัวอย่างเป็นผง (powder X-ray diffraction) และขึ้นสารตัวอย่างเป็นผลึกเดี่ยว (single-crystal X-ray diffraction)

1. Powder X-ray diffraction สามารถวิเคราะห์ชนิดของวัสดุได้ เนื่องจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ จะทำให้เกิดสเปกตรัมที่เป็นลักษณะเฉพาะของแต่ละโครงสร้างผลึก

2. Single-crystal X-ray diffraction เป็นเทคนิคที่สามารถวิเคราะห์ โครงสร้างผลึกและแลตทิซพารามิเตอร์ของเซลล์หน่วย

เครื่อง XRD จะทำการบันทึกความเข้มที่มุมต่างๆ โดยข้อมูลเหล่านี้จะถูกแสดงออกมาเป็นกราฟระหว่างความเข้มของรังสีที่สะท้อนออกมากับมุม 2θ จากข้อมูลที่ได้จะสามารถคำนวณหาค่าระยะห่างระหว่างระนาบ (d) ได้ตามสมการของแบรกก์ และสามารถนำไปวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างผลึกได้

ในทางปฏิบัติ นิยมเตรียมสารตัวอย่างจากผงของผลึกเดี่ยว ทำให้ขึ้นสารตัวอย่างประกอบขึ้นจากผลึกเล็กๆ จำนวนมาก และจัดเรียงตัวอย่างสุ่ม ทำให้แต่ละระนาบ hkl มีตำแหน่งแตกต่างกัน ข้อมูลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ถูกแสดงเป็นเส้นสเปกตรัมความเข้มของรังสีที่สะท้อนออกมากับมุมที่ทำการวัด เมื่อได้ค่า θ จะทำให้สามารถคำนวณหาค่าระยะห่างระหว่างระนาบ (d) ได้ตามสมการของแบรกก์และสามารถบอกโครงสร้างผลึกจากระนาบที่เกิดขึ้น โดยนำไปเปรียบเทียบกับค่ามาตรฐาน JCPDS (joint committee on powder diffraction standard) หรือเทียบกับสเปกตรัมจากงานวิจัยต่างๆ ตัวอย่างเครื่องมือที่ใช้ในการศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์โดยผลึกเช่น Bruker's X-ray diffraction D8-discover แสดงดังภาพที่ 22



ภาพที่ 22 เครื่อง Bruker's X-ray diffraction D8-discover

2.4.2 การศึกษาหมู่ฟังก์ชันโดยใช้เทคนิค FTIR

เทคนิค FTIR เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์พันธะของโมเลกุลต่างๆ โดยพันธะเหล่านี้ สามารถแสดงถึง หมู่ฟังก์ชันของโมเลกุลที่เป็นองค์ประกอบของผลึก เทคนิคนี้สามารถใช้วิเคราะห์ทั้งสารอินทรีย์และ อนินทรีย์ เป็นวิธีการวิเคราะห์ด้วยแสงเทคนิคหนึ่ง โดยอาศัยปฏิสัมพันธ์ระหว่างแสงกับพันธะในโมเลกุลของ ผลึก เทคนิคนี้จะใช้แสงในย่านความถี่อินฟราเรด ที่ความยาวคลื่นตั้งแต่ 0.78-1000 nm แบ่งเป็น 3 ช่วง คือ อินฟราเรดย่านใกล้ อินฟราเรดย่านกลาง และ อินฟราเรดย่านไกล โดยช่วงเลขคลื่น $4000-400\text{ cm}^{-1}$ เป็นช่วงที่แสดงถึงพันธะของโมเลกุล ได้แก่ C=O, O-H, C-O, N-H เป็นต้น

ในช่วงเลขคลื่น $1500 - 400\text{ cm}^{-1}$ เป็นช่วง fingerprint region มีลักษณะการแสดงสเปกตรัม การดูดกลืนเฉพาะของสารแต่ละชนิด โดยปกติสเปกตรัมในช่วงนี้จะซับซ้อน ดังนั้น การวิเคราะห์สเปกตรัม จึงอ้างอิงจากเอกสารวิจัยหรือไฟล์อ้างอิงมาตรฐาน จากนั้น เปรียบเทียบยอดการดูดกลืนของสเปกตรัมที่ จากการวัด เพื่อวิเคราะห์พันธะของหมู่ฟังก์ชัน³⁸ ดังภาพที่ 23



ภาพที่ 23 เครื่อง PERKIN ELMER spectrum GX FTIR system

³⁸ แม้น อมรสิทธิ์ และคณะ หลักการและเทคนิควิเคราะห์เครื่องมือ กรุงเทพฯ 2554

2.4.3 การศึกษาการดูดกลืนของแสง UV

เครื่องมือวัดการดูดกลืนแสงเป็นเครื่องมือที่ใช้ในวิเคราะห์สารโดยอาศัยหลักการดูดกลืนรังสีของสารที่อยู่ในช่วง UV และแสงที่อยู่ในช่วงที่ตามองเห็น ความยาวคลื่นประมาณ 190-1000 นาโนเมตร สารส่วนใหญ่เป็นสารอินทรีย์ สารประกอบเชิงซ้อนหรือสารอนินทรีย์ทั้งที่มีสีและไม่มีสีสารแต่ละชนิดจะดูดกลืนรังสีในช่วงความยาวคลื่นที่แตกต่างกันและปริมาณการดูดกลืนรังสีขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารนั้น การดูดกลืนแสงของสารต่างๆเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสาร จึงสามารถวิเคราะห์ได้ในเชิงคุณภาพและปริมาณ เป็นเทคนิคที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย ผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้จะแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance) และค่าความยาวคลื่น (Wavelength) ซึ่งในโครงงานนี้วัดโดยใช้เครื่อง T80+ UV/VIS Spectrometer PG Instrument Ltd ดังภาพที่ 24



ภาพที่ 24 เครื่อง T80+ UV/VIS Spectrometer PG Instrument Ltd

เมื่อแสงที่อยู่ในช่วง UV-visible ผ่านเข้าไปในโมเลกุลของสาร สารจะดูดกลืนแสงเฉพาะบางช่วงทำให้เกิดมีการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงาน ประมาณ 30-150 kcal/mol และอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้อง คืออิเล็กตรอนที่อยู่วงนอกสุดหรืออิเล็กตรอนที่เกิดพันธะหรืออิเล็กตรอนที่ยังไม่เกิดพันธะ (Non-bonding electrons) ซึ่งแต่ละชนิดจะมีพลังแตกต่างกัน

2.4.4 สมบัติไดอิเล็กทริก

ไมเคิล ฟาราเดย์ เป็นผู้ทดลองสร้างตัวเก็บประจุแบบแผ่นขนานที่มีลักษณะเหมือนกันทุกประการขึ้นมาสองตัว โดยให้ช่องว่างระหว่างแผ่นขนานของตัวเก็บประจุตัวแรกเป็นอากาศ และตัวเก็บประจุตัวที่สองคือไดอิเล็กทริกชนิดหนึ่ง เมื่อตัวเก็บประจุทั้งสองได้รับค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าเท่ากัน พบว่าประจุบนตัวเก็บประจุที่มีสารไดอิเล็กทริกคั่นระหว่างแผ่นขนานจะมีค่าสูงกว่าประจุบนตัวเก็บประจุที่มีอากาศระหว่างแผ่นขนาน

ไดอิเล็กทริก เป็นสมบัติหนึ่งของฉนวนไฟฟ้า เมื่อนำมาคั่นระหว่างแผ่นตัวนำในตัวเก็บประจุ จะทำให้ตัวเก็บประจุสามารถเก็บสะสมพลังงานในรูปสนามไฟฟ้าระหว่างแผ่นตัวนำได้ โดยจะทำให้เกิดการเรียงตัวของโพลาริเซชันขึ้นภายในเนื้อสารไดอิเล็กทริก ทำให้เกิดโครงสร้างของตัวเก็บประจุขึ้น ค่าความเก็บประจุจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของสารที่คั่นระหว่างแผ่นตัวนำ ตามการทดลองของฟาราเดย์ ดังนั้น การศึกษาค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของสารต่างๆ รวมถึงค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก สามารถทำได้โดยการวัดค่าตัวเก็บประจุของสารนั้นๆ ที่ค่าสนามไฟฟ้าต่างๆ โดยใช้วงจร RLC ซึ่งงานวิจัยนี้ใช้ชิ้นสารตัวอย่างคือผลึกที่ปลูกได้ซึ่งมีสมบัติไม่นำไฟฟ้า ภาพที่ 25 แสดงชุดการทดลองที่ใช้ศึกษาค่าคงที่ไดอิเล็กทริก



ภาพที่ 25 เครื่อง Agilent E4980A

กรณีที่จ่ายความต่างศักย์ไฟฟ้าให้กับตัวเก็บประจุเท่ากัน ความสามารถในการเก็บพลังงานในรูปสนามไฟฟ้า (ประจุ) จะขึ้นกับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่คั่นระหว่างแผ่นตัวนำ โดยค่าความจุไฟฟ้ามีความสัมพันธ์กับศักย์ไฟฟ้าจากภายนอก ดังแสดงในสมการที่ 2.2

$$C = \frac{q}{V_{ab}} \quad (2.2)$$

$$C = \frac{\epsilon A}{d} \quad (2.3)$$

โดยที่ C คือ ค่าความจุไฟฟ้า

q คือ ประจุไฟฟ้า

V_{ab} คือ ศักย์ไฟฟ้าระหว่างจุด a และจุด b

ϵ คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก

A คือ พื้นที่ของแผ่นตัวนำ

d คือ ความหนาของสารไดอิเล็กทริก

สมการที่ 2.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความจุไฟฟ้ากับค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ซึ่งสอดคล้องกับการทดลองของฟาราเดย์ จะเห็นได้ว่าความจุของตัวเก็บประจุใดๆ จะมีค่าเพิ่มขึ้นถ้าตัวเก็บประจุนั้นมีไดอิเล็กทริกคั่นระหว่างแผ่นขนานทั้งสองของตัวเก็บประจุ อัตราส่วนระหว่างความจุของตัวเก็บประจุใดๆ เมื่อมีไดอิเล็กทริกคั่น (ϵ) กับไม่มีไดอิเล็กทริกคั่น (ϵ_0) เรียกว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสัมพัทธ์ (ϵ_r) ดังแสดงในสมการที่ 2.4

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (2.4)$$

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

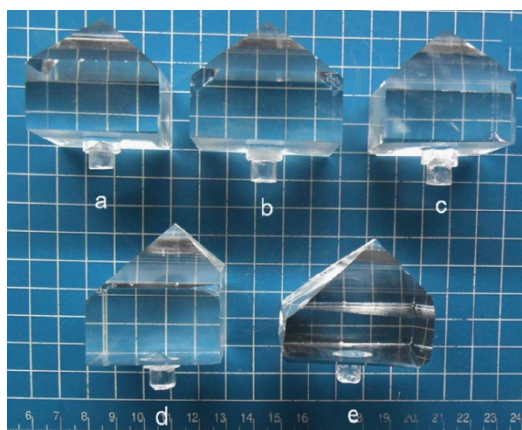
2.5.1 ผลึกโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต

ผลึกโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต มีสูตรทางโมเลกุลคือ KH_2PO_4 เป็นสารที่มีสมบัติทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น ซึ่งนิยมใช้เป็นสารมาตรฐานในการทดสอบสมบัติดังกล่าว มีโครงสร้างผลึกดังตารางที่ 3 จากตารางจะเห็นว่าผลึกจะมีช่วงการ

ระบบผลึก	Space group	a (nm)	b (nm)	c (nm)	Z	Density, g/cm ³	T (C)
Orthorhombic ³⁹	Fdd2	1.0467	1.0533	0.6926	8	2.37	<-150
Tetragonal ⁴⁰	I42d	0.744	0.744	0.697	4	2.34	-150to 190
Monoclinic ⁴¹	P21/c	0.733	1.449	0.747	8		190to 400

ตารางที่ 3 ข้อมูลโครงสร้างผลึกโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต จากเอกสารอ้างอิง

จากงานวิจัยของ Shengjun Zhu และคณะ⁴² ที่ทำการทดลองสังเคราะห์ผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต และศึกษาผลของการเจือสารอินทรีย์ต่อคุณสมบัติทางแสงของผลึกที่ถูกเจือด้วยกลาว โดยวิธีการระเหยตัวทำละลายอย่างช้าๆ ได้ผลการทดลองโครงสร้างผลึกดังภาพที่ 26 และข้อมูลของผลึกดังตารางที่ 3 แต่อย่างไรก็ตาม ยังไม่มีการนำผลึกดังกล่าวไปกำหนดลักษณะเฉพาะต่างๆ ว่าผลึกที่ได้สามารถแสดงสมบัติเชิงทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น หรือสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกหรือไม่ รวมทั้งผลึกที่ได้จากการทดลองดังกล่าวยังมีขนาดเล็กมาก



ภาพที่ 26 ผลึกโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ที่ถูกเจือด้วยสารอินทรีย์ต่างๆ⁴³

³⁹ Fukami, T. *Physica status solidi (a)* 117 (1990). K93

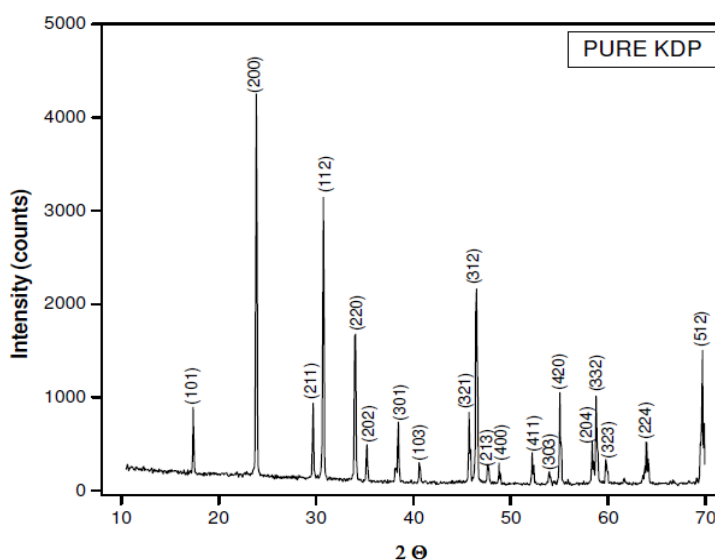
⁴⁰ Ono, Yasuhiro; Hikita, Tomoyuki; Ikeda, Takuro *Journal of the Physics Society Japan* 56 (1987).577

⁴¹ Itoh, Kazuyuki; Matsubayashi, Tetsuo; Nakamura, Eiji; Motegi, Hiroshi *Journal of the Physical Society of Japan* 39 (1975). 843.

⁴² Shengjun Zhu et al. *Journal of Crystal Growth*, Volume 402, 15 September 2014, Pages 48-52

⁴³ Shingo Matsumoto and Setsuo Kashino, *Acta Cryst. C*52 (1996) 1948-1950.

Loretta และคณะ⁴⁴ ได้ศึกษาสเปกตรัมการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึกโดยดูการจัดเรียงตัวของอะตอมหรือโมเลกุลของของผลึกโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต เมื่อวิเคราะห์เส้นสเปกตรัมการเลี้ยวเบน จะสังเกตเห็นยอดปรากฏขึ้นที่มุม 2θ ต่างๆ คือ ยอดของระนาบ (101) (200) (112) ซึ่งแสดงถึงรูปแบบโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอลของผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟตอย่างชัดเจนดังภาพที่ 27

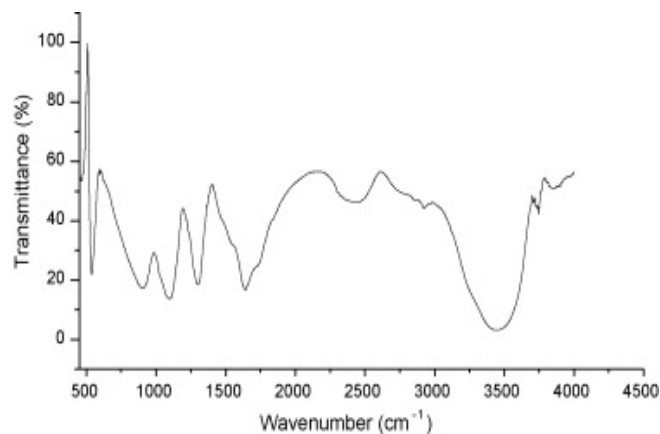


ภาพที่ 27 สเปกตรัมระนาบต่างๆ ของผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต⁴⁴

จากงานวิจัยของ Balamurugan และ Ramasamy⁴⁵ เป็นการศึกษาสมบัติของผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ซึ่งเป็นการปลูกผลึกจากสารละลายแบบดั้งเดิมและแบบทิศทางเดียวหรือวิธีเอสอาร์ โดยเลือกทิศทางการปลูกคือ $\langle 100 \rangle$ จากนั้นเปรียบเทียบสมบัติที่ได้จากทั้งสองวิธี โดยใช้เทคนิค FTIR เพื่อการศึกษาหมู่ฟังก์ชันของผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ใช้ช่วงเลขคลื่นตั้งแต่ $500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ ผลการศึกษาถูกแสดงดังภาพที่ 28

⁴⁴ Fernando Loretta, T. Josephine Rani, P. Selvarajan, S. Perumal, S. Ramalingom, World Journal of Science and Technology, 1(3) 2011 01-06.

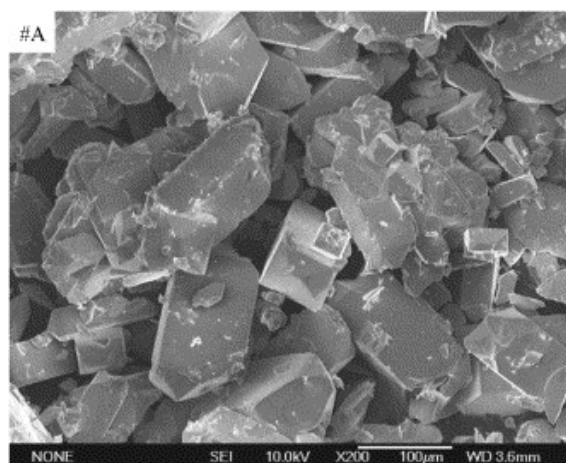
⁴⁵ S. Balamurugan, P. Ramasamy, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 71 (2009) 1979–1983.



ภาพที่ 28 สเปกตรัมการส่งผ่านจากเครื่อง FTIR ของผลึก โพลีเอทิลีนไดไฮโดรเจนฟอสเฟต⁴⁵

จากภาพที่ 28 สเปกตรัมจากเครื่อง FTIR ของผลึก โพลีเอทิลีนไดไฮโดรเจนฟอสเฟต พบว่ามีการดูดกลืนแสงอินฟราเรดที่แตกต่างกันในช่วงเลขคลื่น 500-4000 cm^{-1} โดยเส้นสเปกตรัมในช่วง 500-1500 cm^{-1} จะแสดงถึงหมู่ฟังก์ชันต่างๆ ของผลึก โพลีเอทิลีนไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ได้แก่ หมู่ฟังก์ชัน P=O ซึ่งมียอดสเปกตรัม 1303 cm^{-1} หมู่ฟังก์ชันของ P-O-H ที่มียอดสเปกตรัม 905 cm^{-1} เป็นต้น

การศึกษาพื้นผิวของผลึก โพลีเอทิลีนไดไฮโดรเจนฟอสเฟต พบว่าพื้นผิวผลึกมีลักษณะเป็นแท่งสี่เหลี่ยม มีเหลี่ยมปรากฏที่หัวและท้ายของผลึก ซึ่งลักษณะพื้นผิวของผลึกแสดงดังภาพที่ 29 เป็นการปลูกผลึก โพลีเอทิลีนไดไฮโดรเจนฟอสเฟต แบบดั้งเดิม ซึ่งโครงการวิจัยนี้ใช้เป็นลักษณะรูปทรงมาตรฐานของผลึก โพลีเอทิลีนไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ที่ปลูกได้⁴⁶

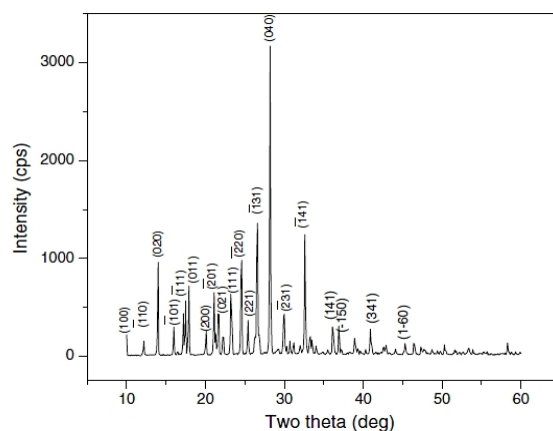


ภาพที่ 29 ลักษณะพื้นผิวของผลึก โพลีเอทิลีนไดไฮโดรเจนฟอสเฟต⁴⁶

⁴⁶ Dongli Xu, Dongfeng Xue, Physica B: Condensed Matter, 370: 84-89.

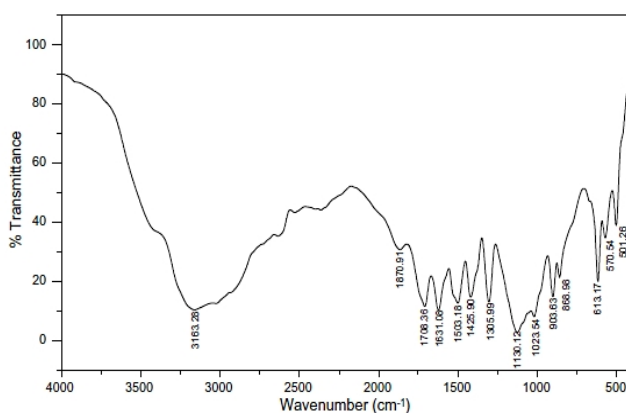
2.5.2 ผลึกไตรไกลซีน ซัลเฟต

การศึกษาโครงสร้างผลึกเพื่อดูการจัดเรียงตัวของอะตอมหรือโมเลกุลของผลึก ไตรไกลซีน ซัลเฟต⁴⁷ พบว่ามียอดของระนาบต่างๆ ปรากฏขึ้นที่มุม 2θ ในช่วง 10° - 40° ได้แก่ ระนาบ (020) (100) (040) และ (-131) โดยแสดงถึงรูปแบบโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิกของผลึก ไตรไกลซีน ซัลเฟต อย่างชัดเจนดังภาพที่ 30



ภาพที่ 30 สเปกตรัมระนาบต่างๆ ของผลึก ไตรไกลซีน ซัลเฟต⁴⁷

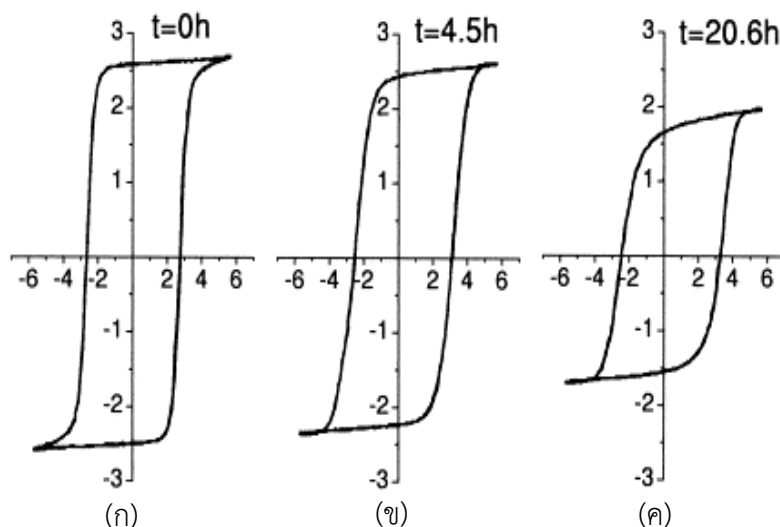
สำหรับการศึกษาหมู่ฟังก์ชันของผลึก ไตรไกลซีน ซัลเฟต แสดงดังภาพที่ 2.20 ได้แก่ ยอดสเปกตรัม 613 cm^{-1} แสดงหมู่ฟังก์ชันของ N-H และยอดสเปกตรัมในช่วง 1425 - 1503 cm^{-1} แสดงหมู่ฟังก์ชันของ $-\text{COOH}$ ดังภาพที่ 31



ภาพที่ 31 สเปกตรัมการส่องผ่านจากเครื่อง FTIR ของผลึก ไตรไกลซีน ซัลเฟต⁴⁷

⁴⁷ T. Balu , T.R. Rajasekaran , P. Murugakoothan, Current Applied Physics 9 (2009) 435–440.

สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของผลึก ไตรไกลซีน ซัลเฟต ได้ถูกศึกษาอย่างกว้างขวาง เช่น ผลการวัดลักษณะสมบัติการโพลาไรเซชันของผลึก ไตรไกลซีน ซัลเฟต บริสุทธิ์ แสดงดังภาพที่ 32 โดยศึกษาเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงโพลาไรเซชันของผลึก ไตรไกลซีน ซัลเฟต เมื่อได้รับสนามไฟฟ้าเป็นระยะเวลาแตกต่างกันตั้งแต่ 0 - 20.6 ชั่วโมง ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า ค่าโพลาไรเซชันมีค่าลดลงเมื่อได้รับสนามไฟฟ้าเป็นระยะเวลานาน



ภาพที่ 32 ความสัมพันธ์ค่าโพลาไรเซชันกับค่าสนามไฟฟ้าของผลึกไตรไกลซีน ซัลเฟต⁴⁸

- (ก) การวัดค่าโพลาไรเซชันกับค่าสนามไฟฟ้าของผลึกไตรไกลซีน ซัลเฟต ใช้เวลาทดสอบ 0 h
- (ข) การวัดค่าโพลาไรเซชันกับค่าสนามไฟฟ้าของผลึกไตรไกลซีน ซัลเฟต ใช้เวลาทดสอบ 4.5 h
- (ค) การวัดค่าโพลาไรเซชันกับค่าสนามไฟฟ้าของผลึกไตรไกลซีน ซัลเฟต ใช้เวลาทดสอบ 20.6 h

ดังนั้นจากที่กล่าวข้างต้นจึงทำให้ผู้ทำวิจัยมีความสนใจที่จะปลูกผลึก โฟแทสเซียมไดไฮโดรเจน ฟอสเฟตบริสุทธิ์ และที่ถูกเจือด้วยไตรไกลซีนซัลเฟต โดยการวิธีการปลูกผลึกแบบดั้งเดิม และการปลูกผลึกแบบทิศทางเดียว เพื่อศึกษาลักษณะเฉพาะต่างๆ ของผลึกโดยเฉพาะอย่างยิ่งสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก

⁴⁸ K. Cwikiel, B. Fugiel, M. Mierzwa, Physica B: Condensed Matter, 296 (2001) 361–368.

บทที่ 3

วิธีการทดลอง

ในบทนี้ได้แสดงถึงกระบวนการปลูกผลึกโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต (Potassium Dihydrogen Phosphate, KDP) โดยใช้การปลูกแบบดั้งเดิม (Conventional method) และการปลูกผลึกแบบทิศทางเดียว (Sankaranarayanan and Ramasamy; SR method) ทำการเจือด้วยสาร ไตรไกลซีนซัลเฟต (Triglycine sulphate; TGS) เพื่อศึกษาคุณสมบัติสมบัติต่างๆ ของผลึกดังกล่าวว่ามีคุณสมบัติสมบัติเปลี่ยนแปลงอย่างไร โดยศึกษาสมบัติต่างๆ ดังนี้ ศึกษาโครงสร้างของผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction, XRD) ศึกษาหมู่ฟังก์ชันของผลึกโดยใช้เทคนิคการดูดกลืนแสงช่วงอินฟราเรด (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR) ศึกษาการส่องผ่านของแสงในช่วงแสงได้ม่วงไปจนถึงแสงเหนือแดง โดยใช้เทคนิค (UV-vis Spectroscopy) ศึกษาพื้นผิวลักษณะสัณฐานของผลึกโดยใช้เทคนิค (Scanning electron microscope; SEM) ศึกษาค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric constant) และศึกษาสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric) ซึ่งรายละเอียดของกระบวนการเตรียมและเงื่อนไขที่ใช้ในการศึกษามีดังต่อไปนี้

3.1 อุปกรณ์และสารเคมี

สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

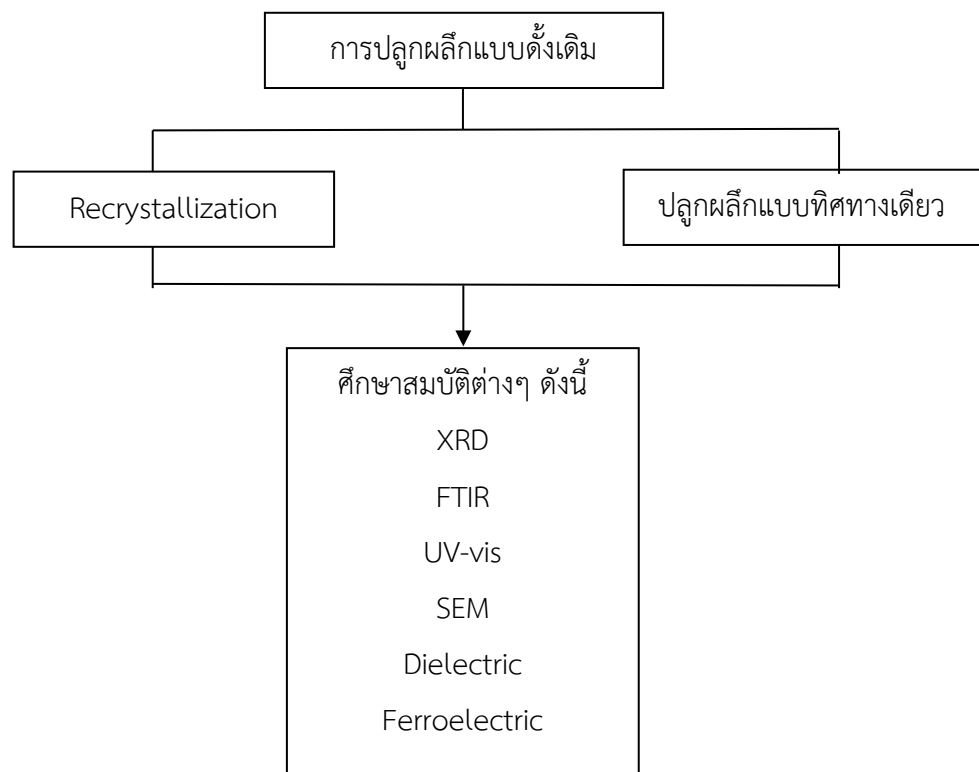
1. โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟส คุณภาพระดับ reagents ความบริสุทธิ์ 99.0% ยี่ห้อ CARLO ERBA REAGENTI สามารถการละลายน้ำได้ 22.6 g/100 ml ที่อุณหภูมิ 20 °C
2. ไตรกลีซีน คุณภาพระดับ analytical ความบริสุทธิ์ 99.0% ยี่ห้อ CARLO ERBA REAGENT สามารถการละลายน้ำได้ 24.99 g/100 ml ที่อุณหภูมิ 25 °C
3. กรดซัลฟูริก (H_2SO_4)
4. น้ำปราศจากไอออน (deionized water) หรือน้ำดีไอ (DI)

อุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

1. ปีกเกอร์
2. อ่างควบคุมอุณหภูมิ
3. หลอดทดลอง
4. ถังพลาสติก
5. เทอร์โมมิเตอร์ แบบปรอท

6. เครื่องกวณสาร
7. กระจกกรอง
8. แมกเนติกสเตอร์เรอร์
9. เครื่องควบคุมอุณหภูมิ
10. ซ้อนตักสาร
11. โกร่งบดสาร
12. เครื่องซั่งดิจิตอลความละเอียด 4 ตำแหน่ง

3.2 แผนผังการดำเนินงานและขั้นตอนการปลูกผลึก



ภาพที่ 33 แผนผังการดำเนินงานการปลูกผลึก

จากภาพที่ 33 แสดงการดำเนินงานการปลูกผลึกโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต บริสุทธิ์ และที่ถูกเจือด้วยไตรไกลซีน ซัลเฟต ผลึกที่ได้จะถูกนำไปศึกษาสมบัติต่างๆ ด้วยเทคนิค XRD, FTIR, UV-vis, SEM รวมถึงสมบัติไดอิเล็กทริกและเฟอร์โรอิเล็กทริก

3.2.1 การปลูกผลึกแบบวิธีดั้งเดิม

ตอนที่ 1 ปลูกผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต บริสุทธิ์ และผลึก ไตรไกลซีน ซัลเฟต บริสุทธิ์

ตอนที่ 1.1 ปลูกผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต บริสุทธิ์

1. ล้างปิกเกอร์ด้วยน้ำ DI ทั้งหมด 2 รอบ
2. ชั่งสาร โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ปริมาณ 50 g
3. ทำการละลายสาร โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ในน้ำ DI ในอัตราส่วน สาร โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ต่อ น้ำ DI ปริมาตร 180 ml
4. เติมสาร โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ที่ละน้อยจนกว่าสารจะหมด
5. ติดตั้งอุปกรณ์สำหรับการกรองโดยนำสารละลายที่ได้ไปกรองด้วยกระดาษกรอง
6. นำถุงพลาสติกมาเจาะรู นำไปปิดปิกเกอร์ที่ใช้ใส่สารละลาย แล้วนำไปเก็บที่อ่างควบคุมอุณหภูมิ ที่อุณหภูมิ 35°C ปลอ่ยให้เกิดการตกผลึกพร้อมบันทึกผลการทดลอง
7. ทำการเก็บผลึกและนำไปวิเคราะห์ผล

ตอนที่ 1.2 ปลูกผลึก ไตรไกลซีน ซัลเฟต บริสุทธิ์

1. ล้างปิกเกอร์ด้วยน้ำ DI ทั้งหมด 2 รอบ
2. เตรียมไกลซีนและกรดซัลฟูริกในอัตราส่วน 3:1 โดยทำการชั่งสารไกลซีนปริมาณ 45.08 g ใช้กรดซัลฟูริก 11.2 cm^3
3. ทำการละลายสารไกลซีนในน้ำ DI ในอัตราส่วนคือสารไกลซีน 45.08 g ต่อ น้ำ DI ปริมาตร 180 ml โดยเติมสารไกลซีนที่ละน้อยจนกว่าสารจะหมด
4. เติมกรดซัลฟูริกจำนวนทั้งหมด 11.2 cm^3 ลงไปที่ละน้อยจนกว่าสารจะหมด
5. ติดตั้งอุปกรณ์สำหรับการกรอง โดยนำสารละลายที่ได้ไปกรองด้วยกระดาษกรอง
6. นำถุงพลาสติกมาเจาะรู นำไปปิดปิกเกอร์ที่ใช้ใส่สารละลาย แล้วนำไปเก็บที่อ่างควบคุมอุณหภูมิที่ 35°C ปลอ่ยให้เกิดการตกผลึกพร้อมบันทึกผลการทดลอง
7. ทำการเก็บผลึกและนำไปวิเคราะห์ผล

ตอนที่ 2 ปลูกผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ที่ถูกเจือด้วย ไตรไกลซีน ซัลเฟต

ตอนที่ 2.1 ปลูกผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต โดยการเจือ ไตรไกลซีน ซัลเฟต 2% mol

1. ล้างปิกเกอร์ด้วยน้ำ DI ทั้งหมด 2 รอบ

- นำผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟส และผลึก ไตรโคลีน ซัลเฟต ที่ปลูกได้ในขั้นตอนที่ 1 มาบดให้ละเอียด โดยผ่าน

กระบวนการ recrystallization จำนวนทั้งหมด 2 ครั้ง

- ซังสาร โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟส ที่ได้จากการบดละเอียดปริมาณ 50 g
- ทำการละลายสาร โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟส ในน้ำ DI ในอัตราส่วน สารโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟส 50 g ต่อน้ำ DI ปริมาณ

180 ml โดยเติมสารที่ละน้อยจนกว่าสารจะหมด

- ทำการเจือสาร ไตรโคลีน ซัลเฟต โดยซังสารปริมาณ 2.37 g (จากการคำนวณในภาคผนวก ก)
- ติดตั้งอุปกรณ์สำหรับการกรองโดยนำสารละลายที่ได้ไปกรองด้วยกระดาษกรอง
- นำถุงพลาสติกมาเจาะรู นำไปปิดปากเกอร์ที่ใช้ใส่สารละลาย แล้วนำไปเก็บที่อ่างควบคุมอุณหภูมิที่ 35°C แล้วปล่อยให้เกิดการตกผลึกพร้อมบันทึกผลการทดลอง
- ทำการเก็บผลึกและนำไปวิเคราะห์ผล

ตอนที่ 2.2 ปลูกผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟส โดยการเจือ ไตรโคลีน ซัลเฟต 5% mol

- ล้างปากเกอร์ด้วยน้ำ DI ทั้งหมด 2 รอบ
- นำผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟส และผลึก ไตรโคลีน ซัลเฟต ที่ปลูกได้ในขั้นตอนที่ 1 มาบดให้ละเอียด โดยผ่าน

กระบวนการ recrystallization จำนวนทั้งหมด 2 ครั้ง

- ซังสาร โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟส ที่ได้จากการบดละเอียดปริมาณ 50 g
- ทำการละลายสาร KPD ในน้ำ DI ในอัตราส่วน สาร โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟส 50 g ต่อน้ำ DI ปริมาณ

180 ml โดยเติมสารที่ละน้อยจนกว่าสารจะหมด

- ทำการเจือด้วยสาร ไตรโคลีน ซัลเฟต โดยซังสารปริมาณ 5.90 g (จากการคำนวณในภาคผนวก ก)
- ติดตั้งอุปกรณ์สำหรับการกรองโดยนำสารละลายที่ได้ไปกรองด้วยกระดาษกรอง
- นำถุงพลาสติกมาเจาะรู นำไปปิดปากเกอร์ที่ใช้ใส่สารละลาย แล้วนำไปเก็บที่อ่างควบคุมอุณหภูมิที่ 35°C แล้วปล่อยให้เกิดการตกผลึกพร้อมบันทึกผลการทดลอง
- ทำการเก็บผลึกและนำไปวิเคราะห์ผล



ภาพที่ 34 การปลูกผลึกแบบดั้งเดิม

3.2.2 การปลูกผลึกแบบทิศทางเดียว หรือวิธีเอสอาร์

การปลูกผลึกโซเดียมไฮโดรเจน เอลทาเทรต ด้วยวิธีแบบทิศทางเดียว หรือวิธีเอสอาร์ มีขั้นตอนการทำงานทดลองดังนี้

1. ล้างปิกเกอร์และหลอดทดลองด้วยน้ำ DI ทั้งหมด 2 รอบ
2. นำผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟส ที่ปลูกได้ในขั้นตอนที่ 1 มาบดให้ละเอียด โดยผ่านกระบวนการ

recrystallization จำนวนทั้งหมด 2 ครั้ง

3. ชั่งสาร โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟส ที่ได้จากการบดละเอียดปริมาณ 50 g
4. ทำการละลายสาร โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟส ในน้ำ DI ในอัตราส่วน สารโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟส 50 g ต่อน้ำ DI ปริมาณ

180 ml โดยเติมสารละลายที่ละน้อยจนกว่าสารจะหมด

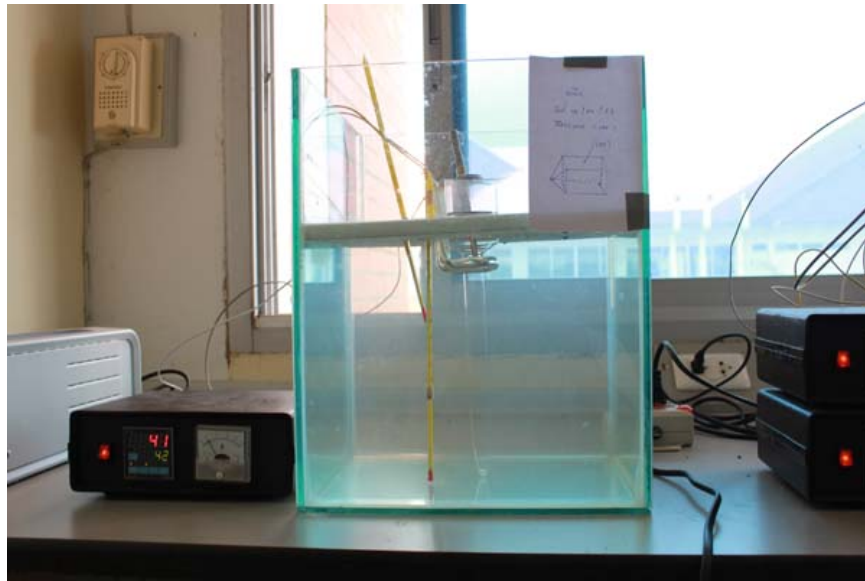
3. ทำการเลือกทิศทางในการปลูกผลึกแบบทิศทางเดียว โดยทิศทางในการปลูกคือ $<100>$ ด้วยการนำผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟส บริสุทธิ์ ที่มีคุณภาพดีมาตัดหรือขัดให้ได้ขนาดพอดีตามความเหมาะสมกับหลอดทดลอง

4. ติดตั้งอุปกรณ์สำหรับการกรองโดยนำสารละลายที่ได้ไปกรองด้วยกระดาษกรอง

5. เทสารใส่ในหลอดทดลองที่ได้เลือกทิศทางในการปลูกคือ $<100>$

6. ติดตั้งระบบการปลูกผลึกแบบวิธีทิศทางเดียว โดยควบคุมอุณหภูมิด้านบนของระบบที่อุณหภูมิ 36°C ด้านล่างที่อุณหภูมิ 32°C ปล่อยให้เกิดการตกผลึกพร้อมบันทึกผลการทดลอง

7. ทำการเก็บผลึกและนำไปวิเคราะห์ผล



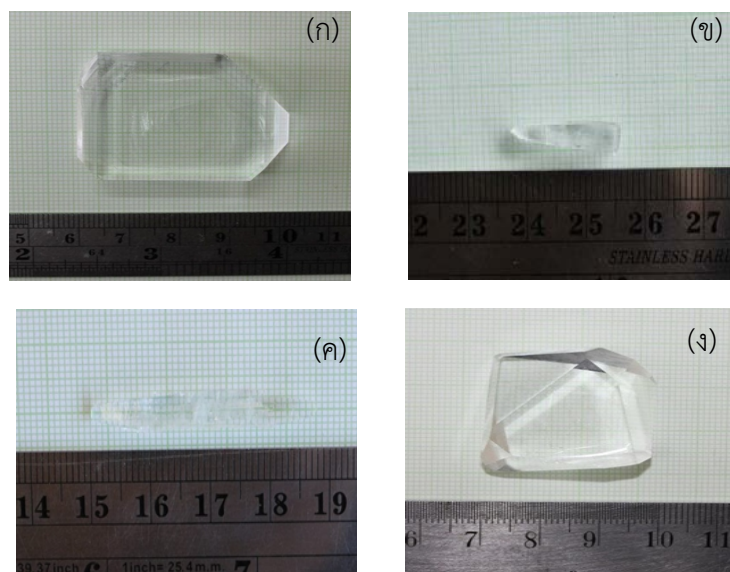
ภาพที่ 35 แสดงการปลูกผลึกแบบทิศทางเดียว

บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิเคราะห์

ในบทนี้กล่าวถึงผลการทดลองและการอภิปรายผลการทดลองในการศึกษาสมบัติพื้นฐานของ ผลึกโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟตบริสุทธิ์ และผลึกโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟตที่ถูกเจือด้วยไตรกลีเซอรีนซัลเฟต ซึ่งได้จากการปลูกผลึกแบบดั้งเดิมและการปลูกผลึกแบบทิศทางเดียว โดยกำหนดทิศทางการเกิด $\langle 100 \rangle$ ผลึกที่ได้ถูกนำมาเปรียบเทียบคุณลักษณะและวิเคราะห์สมบัติต่างๆ ของผลึก ได้แก่ ศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ศึกษาหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FTIR ศึกษาดูดกลืนแสงของสารละลาย ศึกษาพื้นผิวของผลึกด้วยเทคนิค SEM ศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกและศึกษาสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริก รายละเอียดของการทดลองและอภิปรายผลมีดังต่อไปนี้

4.1 ลักษณะและอัตราการเจริญเติบโตของผลึก



ภาพที่ 36 ผลึกปลูกแบบวิธีดั้งเดิม

- (ก) ผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต บริสุทธิ์
- (ข) ผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ที่ถูกเจือด้วย ไตรกลีเซอรีน ซัลเฟต 2% mol
- (ค) ผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ที่ถูกเจือด้วย ไตรกลีเซอรีน ซัลเฟต 5% mol
- (ง) ผลึก ไตรกลีเซอรีน ซัลเฟต

จากภาพที่ 36 แสดงผลึกที่ได้จากการปลูกผลึกด้วยดั้งเดิม โดยผลึกในภาพที่ 30(ก) คือ ผลึกโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต บริสุทธิ์ จะเห็นว่าผลึกมีลักษณะผิวหน้าเรียบ โปร่งใสและมีความสมบูรณ์ของผลึก ผลึกที่ปลูกได้มีขนาด $4.2 \times 3.3 \times 1.5 \text{ cm}^3$ โดยใช้ระยะเวลาในการปลูก 28 วัน

ภาพที่ 36 (ข) คือ ผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟส ถูกเจือด้วย ไตรโคลซิน ซัลเฟต 2% mol จะเห็นว่าผลึกมีลักษณะผิวหน้าของผลึกเรียบเป็นแท่งขนาดเล็ก ความโปร่งใสไม่สม่ำเสมอ อาจเกิดจากความไม่สมบูรณ์ของผลึก ผลึกที่ปลูกได้มีขนาด $1.8 \times 0.9 \times 0.5 \text{ cm}^3$ โดยใช้ระยะเวลาในการปลูก 35 วัน

ภาพที่ 36 (ค) คือ ผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟส ถูกเจือด้วย ไตรโคลซิน ซัลเฟต 5% mol จะเห็นว่าผลึกมีลักษณะเป็นแท่ง ความโปร่งใสไม่สม่ำเสมอ อาจเกิดจากความไม่สมบูรณ์ของผลึก ผลึกที่ปลูกได้มีขนาด $2.8 \times 0.7 \times 0.5 \text{ cm}^3$ โดยใช้ระยะเวลาในการปลูก 39 วัน

ภาพที่ 36 (ง) คือ ผลึก ไตรโคลซิน ซัลเฟต มีลักษณะรูปทรงสี่เหลี่ยม ปรากฏเหลี่ยมในหน้าต่างๆ มีผิวหน้าเรียบ โปร่งใส ผลึกที่ปลูกได้มีขนาด $2.9 \times 2.6 \times 1.5 \text{ cm}^3$ โดยใช้ระยะเวลาในการปลูก 65 วัน

จากลักษณะของผลึกที่ปลูกได้มีลักษณะทางกายภาพที่แตกต่างกัน ทั้งขนาด รูปทรง และความโปร่งใส ความแตกต่างที่เกิดขึ้นนี้ อาจเนื่องมาจาก เงื่อนไขในการปลูกผลึกที่ต่างกัน จึงส่งผลต่อกระบวนการเกิดผลึก



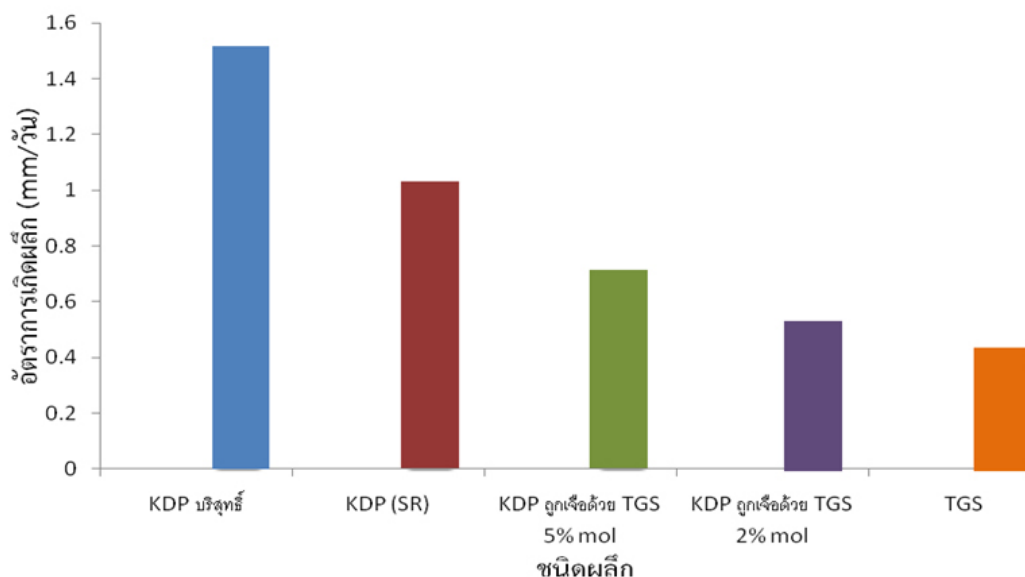
ภาพที่ 37 ผลึกปลูกแบบทิศทางเดียว

(ก) ผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟส ปลูกแบบทิศทางเดียว

(ข) ผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟส ปลูกแบบทิศทางเดียว หลังจากการตัดจากหลอดทดลอง

(ค) แผ่นผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟส ปลูกแบบทิศทางเดียว โดยผ่านการขัด

จากภาพที่ 37 แสดงผลึกที่ได้จากการปลูกผลึกแบบทิศทางเดียว ภาพที่ 37 (ก) คือ ผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟส ที่อยู่ในหลอดทดลอง พบว่ามีลักษณะร่องรอยการแตก อาจเกิดจากความสมบูรณ์ของผลึก ใช้ระยะเวลาปลูก 52 วัน ภาพที่ 37 (ข) คือ ผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟส ปลูกแบบทิศทางเดียว หลังจากการตัดจากหลอดทดลอง พบว่าผลึกมีความใส่น้อย ภาพที่ 37 (ค) แผ่นผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟส ปลูกแบบทิศทางเดียว โดยผ่านการขัด เห็นได้ว่าผลึกมีลักษณะมีความใส่น้อยมีร่องรอยการแตกปรากฏเห็นได้ชัดเจนอาจเกิดจากความสมบูรณ์ของผลึก ผลึกมีขนาด $1.3 \times 1.5 \times 0.2 \text{ cm}^3$



ภาพที่ 38 อัตราการเจริญเติบโตของผลึกที่ปลูกได้

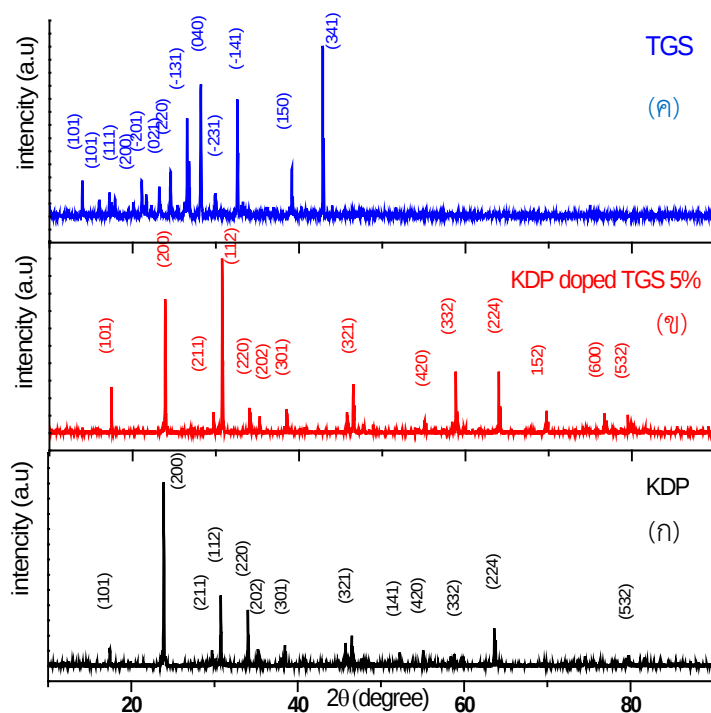
จากภาพที่ 38 แสดงอัตราการเจริญเติบโตของผลึก โดยการปลูกผลึกแบบดั้งเดิมและแบบทิศทางเดียว ดังนี้ ผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟส มีอัตราการเกิดอยู่ที่ 1.5 mm /วัน ผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟส ที่ปลูกแบบทิศทางเดียว มีอัตราการเกิดอยู่ที่ 1 mm /วัน ผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟส ที่ถูกเจือด้วย ไตรไกลซีน ซัลเฟต 5% mol มีอัตราการเกิดอยู่ที่ 0.7 mm /วัน ผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟส ที่ถูกเจือด้วย ไตรไกลซีน ซัลเฟต 2% mol มีอัตราการเกิดอยู่ที่ 0.5 mm /วัน ผลึก ไตรไกลซีน ซัลเฟต มีอัตราการเกิดอยู่ที่ 0.4 mm /วัน จากกราฟบอกได้ว่าผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟส ที่ปลูกแบบดั้งเดิมมีอัตราการเจริญเติบโตที่มากกว่าผลึกชนิดอื่นเมื่อเทียบจากการปลูกผลึกแบบเดียวกัน

4.2 การศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

การศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟส และผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟส ที่ถูกเจือด้วย ไตรไกลซีน ซัลเฟต 5% mol และผลึก ไตรไกลซีน ซัลเฟต ชิ้นงานตัวอย่างจะถูกเตรียมให้เป็นผ่องใสโดยใช้มุมเริ่มต้น 2θ ที่ 5° และมุมสุดท้าย 2θ ที่ 90° สเปกตรัมที่แสดงออกมาจะอยู่ในรูปแบบความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มกับมุม 2θ จากภาพที่ 39 เป็นสเปกตรัมการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ประกอบด้วย (ก) กราฟ XRD ของผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟส บริสุทธิ์ (ข) กราฟ XRD ของผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟส ที่ถูกเจือด้วย ไตรไกลซีน ซัลเฟต 5% mol (ค) ผลึก ไตรไกลซีน ซัลเฟต บริสุทธิ์เมื่อเปรียบเทียบกับกราฟ (ก) และกราฟ (ข) มียอดสเปกตรัมการเลี้ยวเบนของระนาบสำคัญแสดงถึงรูปแบบโครงสร้างที่

เป็นเอกลักษณ์ของผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต บริสุทธิ์ ในช่วงมุม 2θ ต่างๆ เมื่อเทียบกับงานวิจัยของ Loretta และคณะ⁴⁹ พบว่า มียอดสเปกตรัมการเลี้ยวเบนของระนาบสอดคล้องกัน แสดงว่าผลึกที่ปลูกได้ทั้งกรณีผลึกบริสุทธิ์และผลึกที่ถูกเจือมีโครงสร้างแบบเตตระโกนอล โดยผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต บริสุทธิ์ และผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ที่ถูกเจือด้วย ไตรไกลซีน ซัลเฟต 5% mol มีระนาบเกิดขึ้นเหมือนกันคือ (101) (200) (112) (220) (311) แสดงว่าการเจือ ไตรไกลซีน ซัลเฟต ในผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ไม่ได้เปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต เพราะยังมียอดสเปกตรัมการเลี้ยวเบนที่สำคัญครบถ้วน

สำหรับผลึก ไตรไกลซีน ซัลเฟต บริสุทธิ์ ปรากฏยอดสเปกตรัมการเลี้ยวเบนของระนาบต่างๆ ในช่วงมุม 2θ ที่ 10° ถึง 40° แสดงดังกราฟ (ค) เมื่อเทียบกับงานวิจัยของ Balu และคณะ พบว่า มียอดสเปกตรัมการเลี้ยวเบนของระนาบสอดคล้องกัน แสดงว่าผลึกที่ปลูกได้มีโครงสร้างแบบโมโนคลินิก⁵⁰



ภาพที่ 39 สเปกตรัมการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

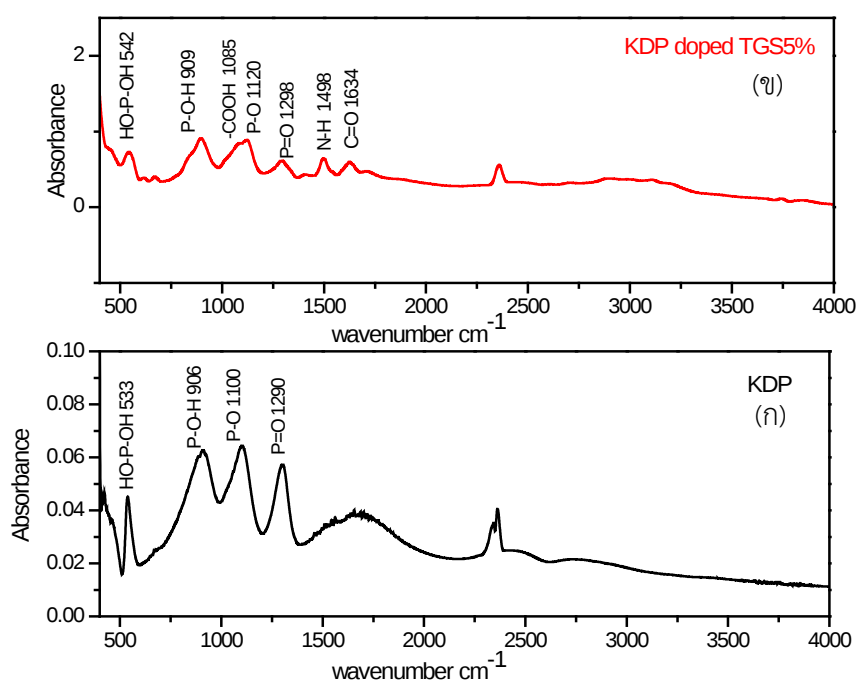
⁴⁹ Fernando Loretta, T. Josephine Rani, P. Selvarajan, S. Perumal, S. Ramalingom
World Journal Science and Technology, 1(3) 2011 01-06.

⁵⁰ T. Balu, T.R. Rajasekaran, P. Murugakoothan, Current Applied Physics 9 (2009) 435–440.

- (ก) ผลึก โพลีเมทิลไดไฮโดรเจนฟอสเฟต บริสุทธิ์
- (ข) ผลึก โพลีเมทิลไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ที่ถูกเจือด้วย ไตรไกลซีน ซัลเฟต 5% mol
- (ค) ผลึก ไตรไกลซีน ซัลเฟต บริสุทธิ์

4.3 การศึกษาหมู่ฟังก์ชัน

การศึกษาหมู่ฟังก์ชันโดยเทคนิค FTIR เป็นการวัดการดูดกลืน (absorbance) พลังงานคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า ในช่วงเลขคลื่นตั้งแต่ $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ ของผลึก โพลีเมทิลไดไฮโดรเจนฟอสเฟต บริสุทธิ์ และผลึก โพลีเมทิลไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ที่ถูกเจือด้วย ไตรไกลซีน ซัลเฟต 5% mol โดยใช้เครื่อง PERKIN ELMER spectrum GX FTIR system สำหรับการนำผลึกไปตรวจสอบ ผลึกตัวอย่างจะถูกบดให้เป็นผงละเอียดแล้วนำไปผสมกับสาร KBr จากนั้นนำไปอัดให้เป็นแผ่นบาง ผลการวัดในแต่ละสเปกตรัมจะแสดงการสั่นของพันธะ ซึ่งจะสามารถวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันภายในโมเลกุล ดังแสดงในภาพที่ 40



ภาพที่ 40 สเปกตรัม FTIR สำหรับการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของผลึก

- (ก) ผลึก โพลีเมทิลไดไฮโดรเจนฟอสเฟต บริสุทธิ์
- (ข) ผลึก โพลีเมทิลไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ที่ถูกเจือด้วย ไตรไกลซีน ซัลเฟต 5% mol

ภาพที่ 40 แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนแสงอินฟราเรดในช่วงเลขคลื่นตั้งแต่ 400-4000 cm^{-1} ของผลึก โพลีเอทิลีนไดไฮโดรเจนฟอสเฟต บริสุทธิ์ และผลึก โพลีเอทิลีนไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ที่ถูกเจือด้วย ไตรโกลซีน ซัลเฟต 5% mol เมื่อพิจารณากราฟในภาพที่ 34 (ก) พบว่ามียอดสเปกตรัมการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของผลึก โพลีเอทิลีนไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ดังนี้ ยอดที่เลขคลื่น 533 cm^{-1} ซึ่งเป็นผลจากการสั่นของพันธะ OH-P-OH ยอดที่เลขคลื่น 906 cm^{-1} เป็นผลจากการสั่นของพันธะ P-O-H ยอดที่เลขคลื่น 1100 cm^{-1} เป็นผลจากการสั่นของพันธะ P-O ยอดที่เลขคลื่น 1299 cm^{-1} เป็นผลจากการสั่นของพันธะ P=O และในช่วงยอดที่เลขคลื่น 2400 - 3500 cm^{-1} เป็นผลจากการสั่นจากพันธะ O-H เมื่อเทียบกับงานวิจัยของ Balamurugan และ Ramasamy⁵¹ พบว่า มียอดสเปกตรัมการดูดกลืนแสงอินฟราเรดที่สอดคล้องกัน แสดงว่าโมเลกุลที่อยู่ในผลึกที่ปลูกได้ คือ โมเลกุลของโพลีเอทิลีนไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ดังนั้น การปลูกผลึกจากสารละลาย ทำให้ไอออนในสารละลายกลับมารวมตัวกันเป็นโพลีเอทิลีนไดไฮโดรเจนฟอสเฟต

ภาพที่ 40 (ข) พบว่ายอดสเปกตรัมการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของผลึก โพลีเอทิลีนไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ที่ถูกเจือ เลื่อนจากค่ามาตรฐาน เนื่องจากการเจือสาร ไตรโกลซีน ซัลเฟต อาจส่งผลต่อการสั่นของพันธะของ โพลีเอทิลีนไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ได้ผลดังนี้ ยอดที่เลขคลื่น 533 cm^{-1} เลื่อนเป็น 542 cm^{-1} เป็นผลจากการสั่นของพันธะ OH-P-OH ยอดที่เลขคลื่น 906 cm^{-1} เลื่อนเป็น 909 cm^{-1} เป็นผลจากการสั่นของพันธะ P-O-H ยอดที่เลขคลื่น 1100 cm^{-1} เลื่อนเป็น 1120 cm^{-1} เป็นผลจากการสั่นของพันธะ P-O ยอดที่เลขคลื่น 1299 cm^{-1} เลื่อนเป็น 1298 cm^{-1} เป็นผลจากการสั่นของพันธะ P=O จากผลดังกล่าวพบว่าการเจือสาร ไตรโกลซีน ซัลเฟต ส่งผลให้ยอดสเปกตรัมมีเลขคลื่นเพิ่มขึ้น แสดงว่าการเจือ ไตรโกลซีน ซัลเฟต ทำให้ความถี่การสั่นของพันธะเพิ่มขึ้น

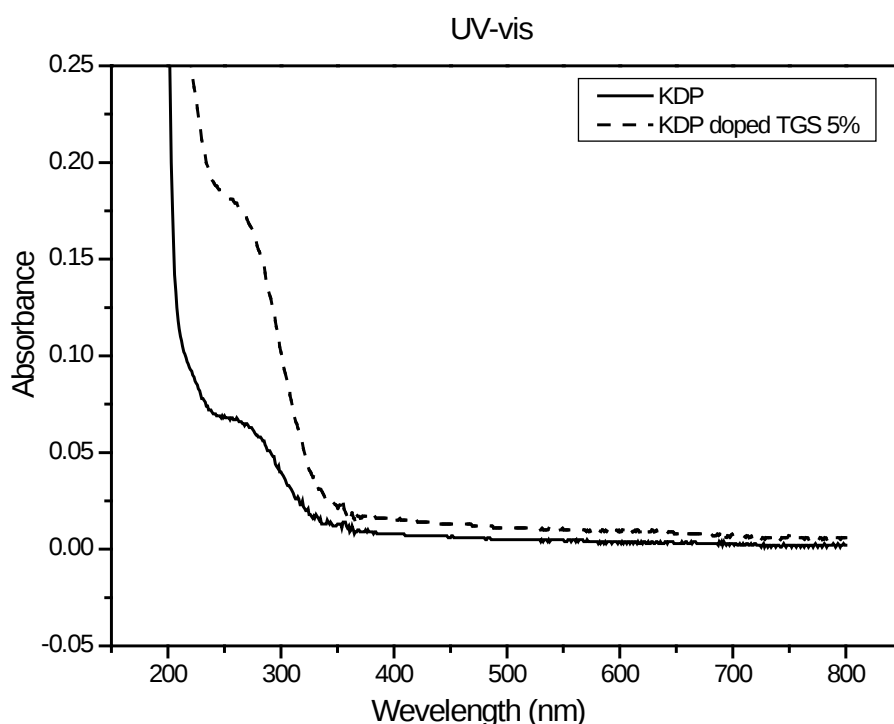
นอกจากนี้ยังพบยอดสเปกตรัมการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของ ไตรโกลซีน ซัลเฟต ดังนี้ ยอดที่เลขคลื่น 1085 cm^{-1} เป็นผลจากการสั่นของพันธะ -COOH ยอดที่เลขคลื่น 1634 cm^{-1} เป็นผลจากการสั่นของพันธะ C=O เมื่อเทียบยอดสเปกตรัมดังกล่าวกับงานวิจัยของ Balu และคณะ⁵² พบว่าผลึกที่ปลูกได้มีโมเลกุลของ ไตรโกลซีน ซัลเฟต เข้าไปแทรกตัวอยู่ในโครงสร้างผลึก โพลีเอทิลีนไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ที่ถูกเจือ

⁵¹ S. Balamurugan, P. Ramasamy, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 71 (2009) 1979–1983.

⁵² T. Balu, T.R. Rajasekaran, P. Murugakoothan, Current Applied Physics 9 (2009) 435–440.

4.4 การศึกษาการดูดกลืนของแสงโดยใช้เทคนิค UV-visible spectroscopy

การศึกษาการดูดกลืนแสงของผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต และผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ที่ถูกเจือด้วย TGS 5% โมล ถูกตรวจสอบโดยใช้เทคนิค UV-Vis ใช้เครื่อง T80+ UV/VIS Spectrometer PG Instrument ใช้ความยาวคลื่นตั้งแต่ 200-800 nm ในการตรวจสอบชิ้นงานจะถูกละลายด้วยน้ำ DI เพื่อทำให้เป็นสารละลาย กราฟเปรียบเทียบการดูดกลืนแสงของผลึกทั้งสองแสดงในภาพที่ 41



ภาพที่ 41 แสดงการดูดกลืนของแสงของสารละลายผลึกโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต และสารละลายผลึกโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟตที่ถูกเจือด้วย ไตรไกลซีน ซัลเฟต 5% โมล

จากภาพที่ 41 เมื่อพิจารณาการดูดกลืนของแสงเมื่อผ่านสารละลายผลึกโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต และสารละลายผลึกโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ที่ถูกเจือด้วย ไตรไกลซีน ซัลเฟต 5% โมล พบว่ามีการดูดกลืนของแสงในช่วงความยาวคลื่น 200-800 nm สารละลายผลึกโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต จะมีค่าการดูดกลืนที่น้อยกว่าค่าของสารละลายผลึกโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ที่ถูกเจือด้วย ไตรไกลซีน ซัลเฟต 5% โมล แสดงว่าการเจือสาร ไตรไกลซีน ซัลเฟต เข้าไปทำให้ผลึกมีการดูดกลืนแสงมากขึ้น อาจเนื่องมาจากความไม่สมบูรณ์ภายในผลึก⁵³ ที่

⁵³ N.B. Singh, T.A. Gould, R.H. Hopkins, Journal of Crystal Growth, 78 (1986) 43–50.

เกิดจากการแทรกตัวของอะตอมของสาร ไตรโกลซีน ซัลเฟต ส่งผลให้ความโปร่งแสงของสารละลายผลึกนั้นต่ำลงและการดูดกลืนแสงที่มากขึ้นแสดงว่าตัวของสารละลายผลึกยอมให้แสงนั้นผ่านออกไปได้น้อย จากกราฟสามารถสังเกตได้ว่าในช่วงความยาวคลื่นที่ 320 nm จะมีการเปลี่ยนของกราฟที่เลื่อนขึ้นและค่าของ UV-cutoff ของสารละลายผลึกโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต และสารละลายผลึกโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ที่ถูกเจือด้วย ไตรโกลซีน ซัลเฟต 5% โมล อยู่ที่ 200 nm⁵⁴ และ 220 nm ตามลำดับ สมบัติที่แสดงออกมาจากข้อมูลที่ได้ดังกราฟของสารละลายผลึกจะถูกนำไปประยุกต์ใช้งานที่แตกต่างกันออกไป

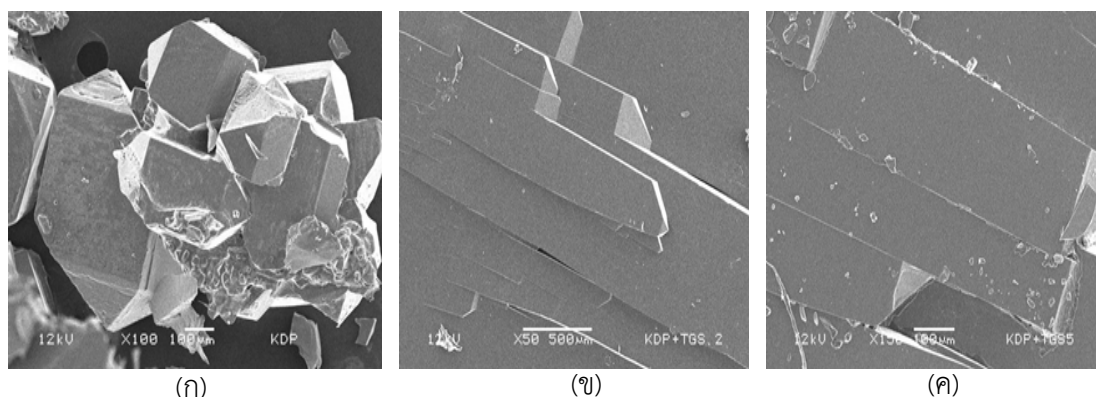
4.5 การศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของผลึก

การศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต บริสุทธิ์ ผลึกโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ที่ถูกเจือด้วย ไตรโกลซีน ซัลเฟต 2% mol และผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ที่ถูกเจือด้วย ไตรโกลซีน ซัลเฟต 5% mol โดยศึกษาจากภาพถ่ายของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-6460LV โดยเตรียมชิ้นงานสำหรับถ่ายภาพด้วยกล้อง SEM ให้มีขนาดความหนา 2-3 mm จากนั้นนำชิ้นงานไปผ่านกระบวนการเคลือบฟิล์มบางทอง

ภาพที่ 42 (ก) เป็นลักษณะพื้นผิวของผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต บริสุทธิ์ ที่ได้จากการใช้ศักย์ไฟฟ้า 12 kV ภาพที่ได้มีลักษณะเป็นทรงเรขาคณิต โดยมีขนาดแต่ละด้านแตกต่างกัน อย่างไรก็ตาม รูปทรงสัณฐานมีลักษณะตรงกับผลึกที่ถูกรายงานโดย Dongli Xu⁵⁵ ส่วนลักษณะพื้นผิวของผลึกที่ถูกเจือ ในภาพที่ 42 (ข) และภาพที่ 42 (ค) เป็นลักษณะพื้นผิวของผลึก ในกรณีที่ถูกเจือด้วย ไตรโกลซีน ซัลเฟต 2% mol และ 5% mol ซึ่งพื้นผิวผลึกมีลักษณะเป็นแท่งยาว แต่อย่างไรก็ตาม สเปกตรัมจากการวัด XRD แสดงให้เห็นว่า ขนาดของยูนิตเซลล์ของผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต บริสุทธิ์ และที่ถูกเจือด้วย ไตรโกลซีน ซัลเฟต มีค่าเท่ากัน ภาพที่ได้จากกล้อง SEM จึงควรมีลักษณะคล้ายคลึงกัน ดังนั้น ลักษณะที่แตกต่างกันในภาพที่ 42 อาจไม่ใช่ลักษณะสัณฐานของโดเมนผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต แต่อาจเป็นลักษณะพื้นผิวที่เกิดจากการบดของสารละลายที่เหลือค้างในระหว่างการเก็บผลึก

⁵⁴ S. Balamurugan, P. Ramasamy, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 71 (2009) 1979–1983.

⁵⁵ Dongli Xu, Dongfeng Xue, Physica B: Condensed Matter, 370: 84-89.



ภาพที่ 42 ลักษณะพื้นผิวของผลึกที่ปลูกได้

- (ก) ลักษณะพื้นผิวของผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต บริสุทธิ์
- (ข) ลักษณะพื้นผิวของผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ที่ถูกเจือด้วย ไตรไกลซีนซัลเฟต 2% mol
- (ค) ลักษณะพื้นผิวของผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ที่ถูกเจือด้วย ไตรไกลซีนซัลเฟต 5% mol

4.6 การศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริก

การศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกของผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต สามารถทำได้โดย ตัดชิ้นผลึกตัวอย่างให้เป็นแผ่นบาง ความหนา 2 mm และเคลือบกาวเงินไว้ที่ด้านหน้าและหลัง เพื่อทำให้เกิดโครงสร้างของตัวเก็บประจุ และใช้เครื่อง Agilent E4980A วัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสัมพัทธ์ที่ ความถี่ 100 Hz ถึง 1 MHz ที่อุณหภูมิห้อง

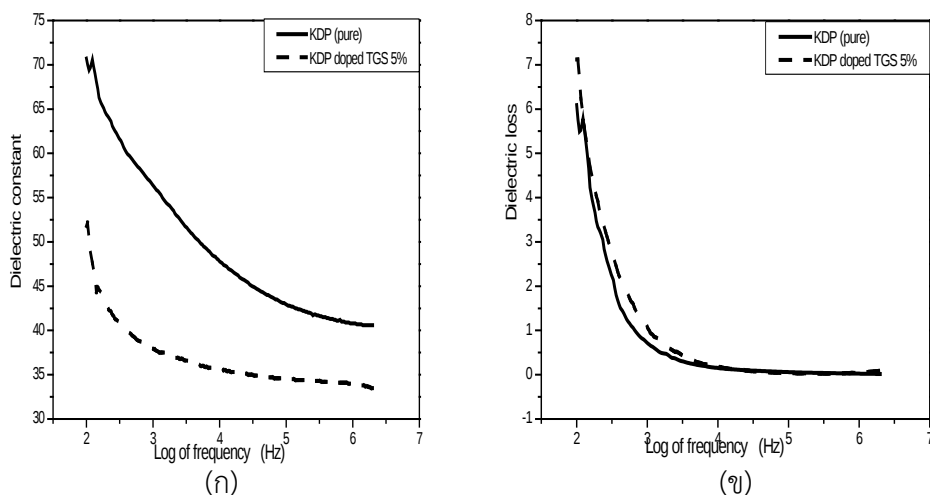
ภาพที่ 43(ก) แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสัมพัทธ์ของผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต บริสุทธิ์ และที่ถูกเจือด้วย ไตรไกลซีน ซัลเฟต 5% mol ค่าคงที่ของไดอิเล็กทริกสัมพัทธ์ของผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต บริสุทธิ์ มีค่ามากกว่าของผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ที่ถูกเจือด้วยไตรไกลซีน ซัลเฟต 5% mol โดยมีค่าคงที่ของไดอิเล็กทริกสัมพัทธ์สูงสุดของผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต บริสุทธิ์ คือ 73 ส่วนผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ที่ถูกเจือด้วย ไตรไกลซีน ซัลเฟต 5% mol มีค่าคงที่ของไดอิเล็กทริกสัมพัทธ์สูงสุด คือ 53 ที่ความถี่ 100 Hz

เมื่อความถี่เพิ่มขึ้น พบว่าค่าคงที่ของไดอิเล็กทริกสัมพัทธ์จะลดลง และเริ่มคงที่ เมื่อความถี่ มากกว่า 10 kHz นั้นแสดงว่า ที่ความถี่มากกว่า 10 kHz ไดโพลโมเมนต์ไม่สามารถกลับตัวตาม ทิศทางสนามไฟฟ้า⁵⁶ เมื่อเจือ ไตรไกลซีน ซัลเฟต ลงในผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต พบว่า

⁵⁶ N.B. Singh, T.A. Gould, R.H. Hopkins, Journal of Crystal Growth, 78 (1986) 43–50.

ค่าคงที่ของไดอิเล็กทริกสัมพัทธ์มีค่าลดลง อาจเกิดจาก ไตรไกลซีน ซัลเฟต ไปแทรกตัวอยู่ภายใน โครงสร้างผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟส ส่งผลต่อการจัดเรียงตัวไดโพลของผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟส ทำให้การตอบสนองต่อสนามไฟฟ้าลดลง⁵⁷

ภาพที่ 43 (ข) แสดงค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกของผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟส บริสุทธิ์ และที่ถูกเจือด้วย ไตรไกลซีน ซัลเฟต 5% mol จากกราฟพบว่าผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟส ที่ถูกเจือด้วย ไตรไกลซีน ซัลเฟต 5% mol มีค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกมากกว่า กรณิผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟส บริสุทธิ์ แสดงให้เห็นว่า การเจือส่งผลให้มีพาหะเพิ่มขึ้น จึงทำให้เกิดกระแสรั่วเพิ่มขึ้น ดังนั้น ความสามารถในการเก็บพลังงานในรูปแบบไฟฟ้าลดลง^{42 43 58}

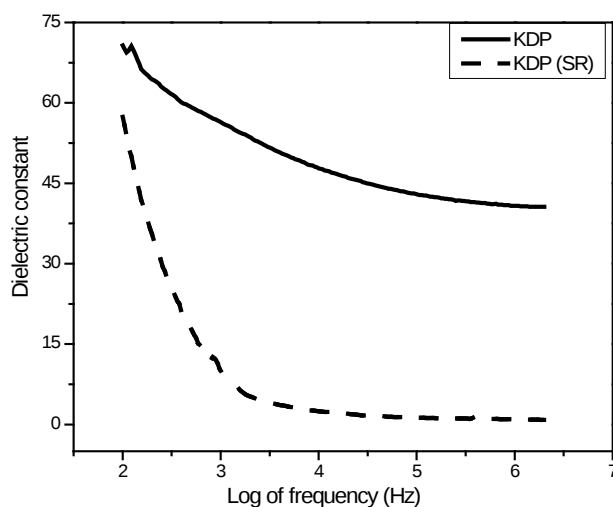


ภาพที่ 43 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก

- (ก) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสัมพัทธ์ของผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟส และผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟส ที่ถูกเจือด้วย ไตรไกลซีน ซัลเฟต 5% mol
- (ข) ค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกของผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟส และผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟส ที่ถูกเจือด้วย ไตรไกลซีน ซัลเฟต 5% mol

⁵⁷ M. Senthil Pandian, P. Ramasamy, Journal of Crystal Growth, 311 (2009) 944-947.

⁵⁸ K. Rajarajan, S. Selvakumar, Ginson P. Joseph, S. Samikkannu, I. Vetha Potheher, P. Sagayara, Optical Materials, 28 (2006) 1187-1191.



ภาพที่ 44 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสัมพัทธ์ของผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟส ที่ปลูกแบบดั้งเดิม และผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟส ที่ปลูกแบบทิศทางเดียว (SR)

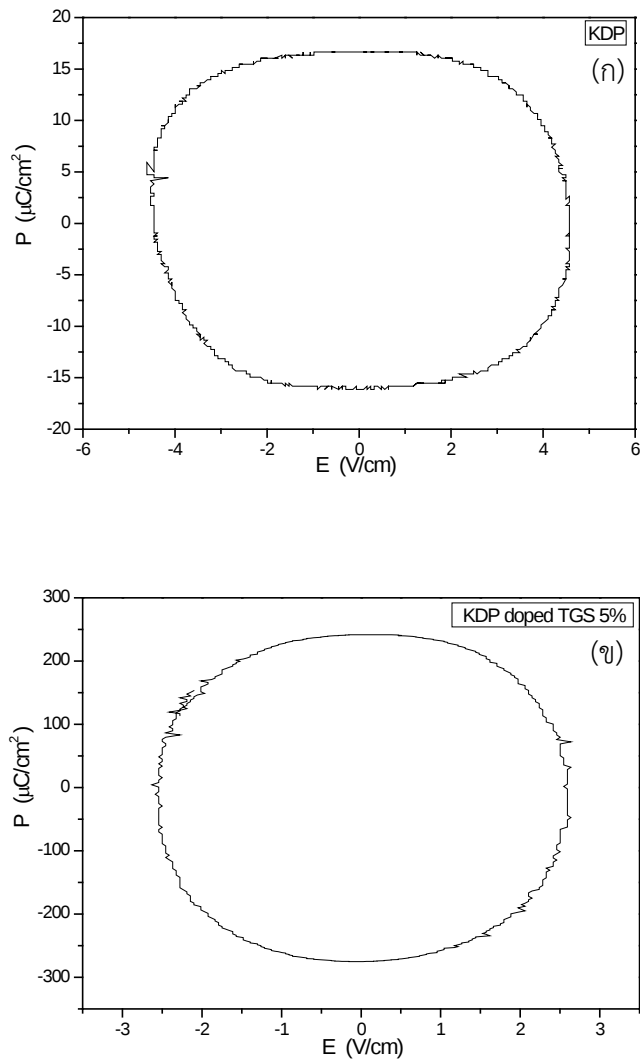
ภาพที่ 44 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสัมพัทธ์ของผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟส บริสุทธิ์ ที่ถูกปลูกแบบดั้งเดิมและที่ปลูกแบบทิศทางเดียว พบว่าผลึกที่ปลูกแบบดั้งเดิมมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสัมพัทธ์มากกว่าผลึกที่ปลูกแบบทิศทางเดียว แต่อย่างไรก็ตาม ผลการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสัมพัทธ์ของผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟส ที่ปลูกแบบทิศทางเดียว พบว่าบางช่วงความถี่ ค่าที่วัดได้น้อยกว่า 1 ซึ่งขัดแย้งกับค่าเชิงทฤษฎี แสดงให้เห็นว่า อาจเกิดความผิดพลาดขึ้นในขณะทำการวัด ดังนั้น จึงควรทำการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริกซ้ำ เพื่อดูเส้นแนวโน้มค่าที่วัดได้ที่ต้องการ เพราะจากทฤษฎีการปลูกแบบทิศทางเดียวควรได้ผลึกที่มีความสมบูรณ์มากกว่าผลึกที่ปลูกแบบดั้งเดิม ดังนั้น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสัมพัทธ์ของผลึกที่ปลูกแบบทิศทางเดียวจึงควรสูงกว่าผลึกที่ปลูกแบบวิธีดั้งเดิม อย่างไรก็ตาม หากแนวโน้มที่ได้ตามภาพที่ 44 เป็นจริงแสดงว่า ผลึกที่ปลูกแบบทิศทางเดียวในโครงงานนี้มีความบกพร่องของผลึกมาก ทำให้ค่าคงที่ ไดอิเล็กทริกสัมพัทธ์ต่ำ ซึ่งอาจเกิดความผิดพลาดในการควบคุมปัจจัยต่างๆ ในการปลูกผลึกแบบทิศทางเดียว⁵⁹

4.7 การศึกษาสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก

การศึกษาสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟส บริสุทธิ์ และที่ถูกเจือด้วย ไตรไกลซีน ซัลเฟต 5% mol เป็นการวัดค่าโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นภายในผลึก ผลที่ได้อยู่ในรูปของกราฟระหว่างค่าโพลาริเซชันกับค่าสนามไฟฟ้า โดยสามารถเตรียมขึ้นผลึกตัวอย่างได้โดย

⁵⁹ K. Sankaranarayanan, P. Ramasamy, Journal of Crystal growth, 208 (2005) 467–473

ตัดให้เป็นแผ่นบาง ความหนา 2 mm จากนั้นเคลือบกาวเงินไว้ที่ด้านข้างทั้ง 2 ของชิ้นงาน และใช้วงจร Sawyer-Tower circuit วัดค่าโพลาริเซชัน ที่อุณหภูมิ 0 °C⁶⁰ ได้ผลแสดงดังภาพที่ 45



ภาพที่ 45 ความสัมพันธ์ของโพลาริเซชันและสนามไฟฟ้า

(ก) ผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต บริสุทธิ์

(ข) ผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ที่ถูกเจือด้วย ไตรกลีซีน ซัลเฟต 5% mol

ภาพที่ 45 แสดงลักษณะสมบัติค่าโพลาริเซชันของผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต บริสุทธิ์ และที่ถูกเจือด้วย ไตรกลีซีน ซัลเฟต 5% mol กราฟที่ได้มีลักษณะโพลาริเซชันตรงกับกราฟในภาพที่ 20 ซึ่งเป็นลักษณะของตัวต้านทานแบบเชิงเส้นในอุดมคติ แสดงว่า ผลึกที่ปลูกได้ไม่สามารถ

⁶⁰ K. Cwikel, B. Fugiel, M. Mierzwa, Physica B: Condensed Matter, 296 (2001) 361–368.

เก็บสะสมพลังงานในรูปสนามไฟฟ้าได้ เนื่องจากผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต แสดงสมบัติ เพอร์โรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิต่ำกว่า 122 K แต่ในการวัดค่า โพลาริเซชันในโครงงานนี้ ถูกวัดที่ อุณหภูมิ 273 K ทำให้ไดโพลโมเมนต์ไม่สามารถรวมตัวกันเกิดโดเมนของเพอร์โรอิเล็กทริกได้⁶¹

การเจือ ไตรไกลซีน ซัลเฟต ลงในผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต พบว่า ไม่สามารถ ปรับเปลี่ยนสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริกของผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ได้ อาจเนื่องจาก ปริมาณความเข้มข้นของ ไตรไกลซีน ซัลเฟต ไม่เพียงพอที่จะช่วยให้เกิดโดเมนของเพอร์โรอิเล็กทริกที่ อุณหภูมิ 273 K

⁶¹ Dalibor Merunka, Boris Rakvin, Chemical Physics Letters, 393 (2004) 558-562.

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้สามารถปลูกผลึกโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟตบริสุทธิ์ และที่ถูกเจือด้วยไตรโกลซีนซัลเฟต ได้โดยวิธีการระเหยตัวทำละลายอย่างช้าๆ ผลึกที่ได้มีลักษณะแตกต่างกัน เมื่อถูกเจือด้วยไตรโกลซีนซัลเฟต ที่ความเข้มข้นต่างๆ อัตราการขยายขนาดเฉลี่ยของผลึกจะขึ้นกับลักษณะการปลูกและปริมาณสารเจือ และพบว่าถ้ามีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ ขณะทำการปลูกผลึกจะทำให้ ผลึกจะมีลักษณะเป็นเม็ดขนาดเล็ก และยังไม่สามารถนำมาปลูกผลึกแบบทิศทางเดียวหรือวิธีเอสอาร์ให้ได้ผลึกที่มีคุณภาพดีได้ เนื่องจากการควบคุมอุณหภูมิยังไม่มีที่แน่นอน โครงสร้างของผลึกถูกยืนยันโดยการศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แบบผงและแบบผลึกเดี่ยว พบว่าที่ ผลึกที่ปลูกได้จะมีลักษณะโครงสร้างที่ไม่แตกต่างกัน เมื่อมีการเจือด้วยไตรโกลซีนซัลเฟต การศึกษา FTIR สามารถวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของผลึกโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟตบริสุทธิ์ และที่ถูกเจือด้วยไตรโกลซีนซัลเฟต การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยา พบว่าผลึกมีลักษณะเหมือนกับผลึกที่นำมาใช้อ้างอิงการศึกษาสมบัติทางแสงพบว่า ผลึกมีค่า UV cut-off ที่มีค่าต่ำซึ่งเหมาะสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้ในงานวัสดุเชิงทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของผลึกจะขึ้นอยู่กับความถี่ และจะแปรผกผันกับความถี่ของสนามไฟฟ้าจากภายนอกที่ให้เข้าไป การศึกษาวงฮิสเตอร์รีซิสของค่าโพลาริเซชันกับสนามไฟฟ้าของผลึก พบว่ามีลักษณะเป็นวงรี และผลึกมีแนวโน้มที่จะแสดงสมบัติตัวทานทานในอุดมคติ โดยมีโพลาริเซชันคงเหลือ เมื่อไม่มีสนามไฟฟ้าภายนอก และจะมีค่าโพลาริเซชันมากที่สุดเมื่อให้สนามไฟฟ้าที่ 2.5 kV/cm ของผลึกที่ถูกเจือด้วยไตรโกลซีนซัลเฟต จากผลการกำหนดลักษณะเฉพาะทั้งหมดจึงสามารถที่จะสรุปได้ว่า ผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต และที่ถูกเจือด้วยไตรโกลซีนซัลเฟตมีความน่าสนใจและอาจปรับปรุงคุณภาพเพื่อนำมาประยุกต์ใช้งานในด้านวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิต่ำต่อไปได้

5.1 ปัญหา

โครงการวิจัยนี้มีจุดเริ่มต้นจาก โครงการปลูกผลึกเดี่ยวเชิงทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น “การปลูกผลึกและการกำหนดลักษณะเฉพาะของผลึกเชิงทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น บิส เอล กลูตามิก แอซิดซัลเฟต” แต่เนื่องจากผู้วิจัยพบว่าสารเอล กลูตามิก แอซิด ซัลเฟต ไม่สามารถรวมตัวและเกิดเป็นผลึกได้ จึงได้ขออนุมัติเปลี่ยนโครงการวิจัยและได้รับอนุมัติตามหนังสือที่ ศธ 0530.4(5)/208 อย่างไรก็ตามจากการทดลองนี้ พบว่าสามารถปลูกผลึกโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต โดยเทคนิคเอสอาร์หรือการปลูกผลึกแบบทิศทางเดียวได้ผลยังไม่ดีมากนัก ดังที่ได้แสดงผลและกล่าวไว้แล้วในรายงานฉบับนี้

5.2 ข้อเสนอแนะ

อาจพัฒนาเทคนิคการปลูกผลึกของสาร โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟส เปลี่ยนสารเจือ และ ทำเครื่องควบคุมอุณหภูมิที่มีความแน่นอน เพื่อให้ได้ผลึกที่มีขนาดใหญ่ขึ้นและมีคุณภาพและสมบัติที่ดีขึ้น เหมาะที่จะนำไปประยุกต์ใช้ในด้านต่างๆ ต่อไป

53. output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจากทบวงฯ และ สกว.

1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ

U. Charoen-In, S. Ritjareonwattu, S. Harnsoongnoen, P. Manyum, Growth of ferroelectric tri-glycine sulphate doped potassium dihydrogen phosphate single crystal and its characterization, **Ferroelectrics**, 453 (2013) 68-74.

2. การนำผลงานไปใช้ประโยชน์

- เชิงวิชาการ โดยมีการพัฒนาการเรียนการสอนและสามารถสร้างนักวิจัยรุ่นใหม่ได้

ภาคผนวก

ผลงานวิจัยของโครงการวิจัยนี้ได้รับการตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ

Growth of Ferroelectric Tri-Glycine Sulphate Doped Potassium Dihydrogen Phosphate Single Crystal and Its Characterization

URIT CHAROEN-IN,^{1,*} SUPACHAI RITJAREONWATTU,¹
SANCHAI HARNSOONGNOEN,¹ AND PRAPUN MANYUM²

¹Department of Physics, Faculty of Science, Mahasarakham University,
Mahasarakham 44150, Thailand

²School of Physics and NANOTEC-SUT Center of Excellence on Advanced
Functional Nanomaterials, Institute of Science, Suranaree University of
Technology, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand

Potassium dihydrogen phosphate (KH_2PO_4 , KDP) single crystals have been long studied due to their non-linear optical property. Also, these crystals can exhibit some ferroelectricity when applying an external electric field. In the absence of the external field, the remaining polarization is weak, and hence, the applications of KDP in the electronic industry are limited. In order to enhance the ferroelectricity of the KDP crystals, tri-glycine sulphate (TGS) was added to the KDP solution and then the doped crystals were grown using the slow evaporation method. The results show that the properties of TGS doped KDP crystals are similar to those of the pure KDP. However, the ferroelectricity of the TGS doped KDP has been improved by the small addition of the TGS. These reveal that the TGS molecules may disrupt the KDP lattice and hence, lead to the enhancement of the built-in polarization.

Keywords Single crystal; X-ray diffraction; dielectric properties; ferroelectric properties

Introduction

The nonlinear-optical properties of potassium dihydrogen phosphate (KDP) have been used in various applications such as electro-optic modulators, harmonic and parametric generators. Apart from such optical properties, this material also exhibit ferroelectricity with the ferroelectric phase transition at the temperature $T_c = 122$ K [1–2]. However, the ferroelectric property of the KDP crystal is weak and thus unsuitable for commercial products. Many studies have been done to improve the ferroelectricity of pure KDP crystal, as well as the preparation technique for large-grain crystals [3–4]. Although some dopants have been added to improve the KDP crystals, tri-glycine sulphate ($(HCHNH_2COOH)_3 \cdot H_2SO_4$; TGS) has been doped for the ferroelectric enhancement [5–8] since it shows a typical second-order ferroelectric phase transition at T_c 322 K [9–10]. Despite the improvement

Received December 11, 2012; in final form March 15, 2013.

*Corresponding author. E-mail: neourit@gmail.com

of the ferroelectricity, it is problematic to obtain large high-quality KDP crystals from the mixture between TGS and KDP solutions. In this work, the main research aim is to dope tri-glycine sulphate to the KDP crystals for the enhancement of the ferroelectric properties. The slow evaporation crystal-growth method, one of the solution-based methods, was thus used to grow large KDP crystals doped with tri-glycine sulphate. The grown crystals were then subjected to characterization.

Experimental Procedure

The solution in this work was prepared using deionized water with the resistivity of 18.2 M Ω cm. The initial concentration of the solution was set close to KDP solubility in water. TGS with 5%mol was added to some solutions to grow the KDP crystals doped with TGS. After adding all the solutes in the water, the mixture was stirred for approximately 2 hours to dissolve all the ingredients in the DI water completely. In addition, the temperature of the solution was controlled in a water bath with an accuracy of ± 0.1 K throughout the growing process. The temperature was decreased gradually to make the solution saturated, and hence, grow the KDP crystals. The temperature of the saturated solution was stabilized at about 313 K, within the ferroelectric phase. Crystals of pure KDP and KDP doped with TGS were purified by the recrystallization process in the deionized water three times. This recrystallization was done to remove other impurities and make the crystals clearer. In essence, the purification process was required to increase the quality of the crystals and avoid the alias result from the characterization process. The KDP and TGS crystals were successfully grown as shown in Fig. 1(a) and (b) respectively. In Fig. 1(c), the KDP crystal doped with TGS were harvested after 30–40 days of the growth process. No microbial contamination was observed in all the growth solutions throughout the long growing process.

Results and Discussion

X-ray Diffraction Analysis

The $CuK\alpha$ source was used to generate the X-ray radiation. The powder X-ray diffraction (PXRD) patterns of pure KDP, pure TGS and the KDP doped with TGS were examined at room temperature using a Bruker powder X-ray diffractometer. The PXRD spectra are shown in Fig. 3. Well defined Bragg peaks are obtained at specific 2θ values in the XRD pattern. This showed that the samples were a well-grown crystal using the slow evaporation technique. The pattern of the TGS doped KDP sample is different to that of the pure TGS but similar to that of the pure KDP. However, some different peaks can be observed from the spectra as depicted in Fig. 3. This confirms that the TGS doped KDP sample has a crystal

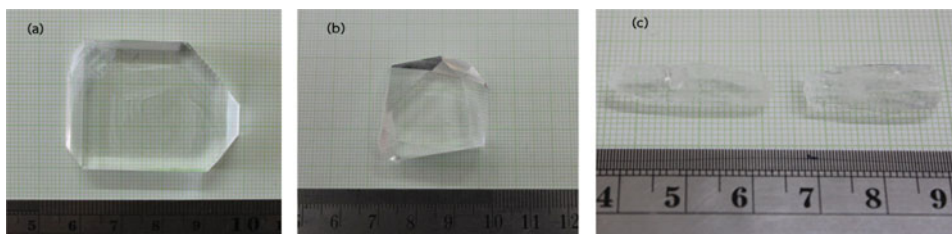


Figure 1. (a) KDP, (b) TGS and (c) TGS doped KDP crystals. (Color figure available online.)

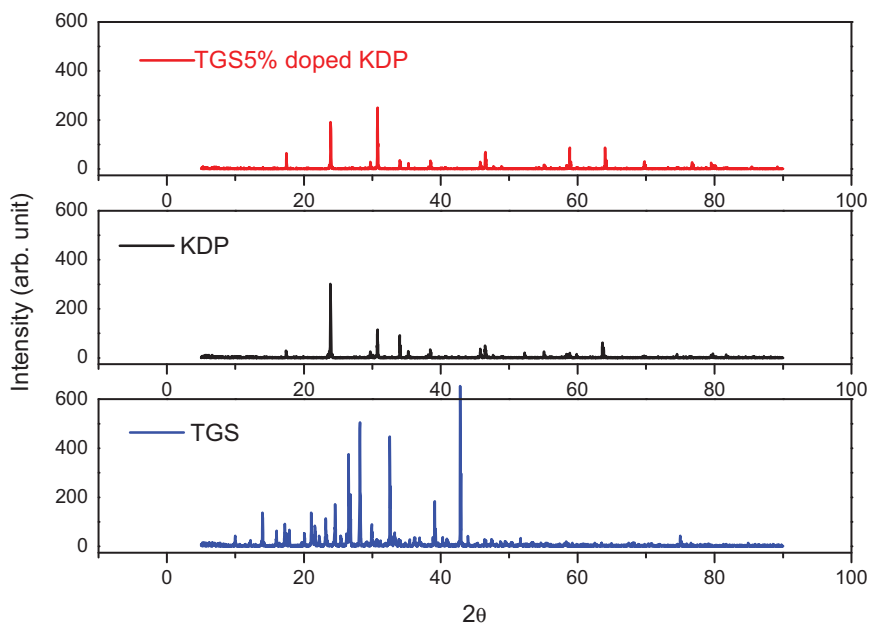


Figure 2. X-ray diffraction pattern of KDP and TGS doped KDP single crystals. (Color figure available online.)

structure similar to that of the pure KDP, the slight variation may reveal the interaction between TGS molecules and the KDP lattice. Also, this result shows that the small amount of TGS ($\sim 5\%$ mol) did not have a strong influence on the KDP lattice, and hence the TGS doped KDP is likely to have the orthorhombic structure.

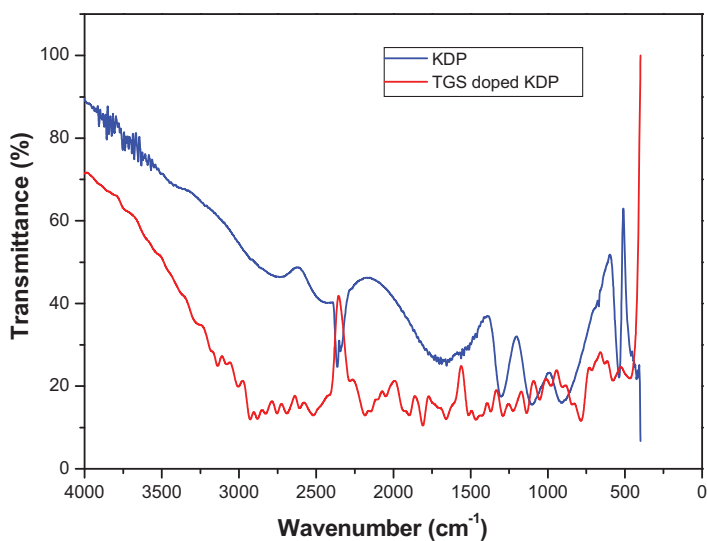


Figure 3. FT-IR of KDP and TGS 5% mol doped KDP single crystals.

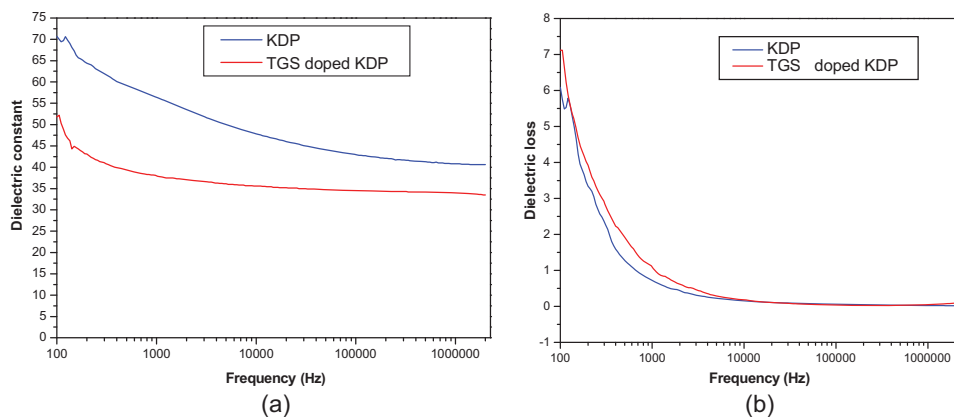


Figure 4. (a) Dielectric constant and (b) dielectric loss.

FT-IR Spectrum

A BRUKER IFS 66V FT-IR spectrometer was used to investigate the FT-IR spectrum of the grown crystals. The KBr pellet technique was employed in the frequency range $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. The FT-IR spectra of both pure KDP and TGS doped KDP are shown in Fig. 3. It is evident that the TGS molecules had some significant interactions with the KDP molecules since some of the IR absorption peaks change significantly. Although the samples were translucent under visible light, their transmittances under IR light decreased significantly. Especially, when adding TGS to the KDP sample, the IR transmission through the doped crystal is significantly lower than the pure KDP crystal. This may reveal that the TGS molecules have a strong influence on the vibration of the KDP lattice, and hence increase the absorbance of the doped crystal. This may show that TGS molecules were a substitutional dopant for the KDP lattice. However, IR light with a wavenumber of about $2300\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$ can be transmitted through the doped KDP sample, instead of being absorbed as it penetrated through the pure KDP sample. This may be because the large TGS molecules hinder the vibration mode corresponding to the phonons with a wavenumber within such range.

Dielectric Properties

The dielectric constant of the samples was measured using a Hewlett Packard 4194 A Impedance/Gain phase analyzer. Samples of known dimension were coated with silver on both parallel sides and then placed between the copper electrodes to form a parallel plate capacitor. An electric field was applied in the frequency range 100 Hz to 1.5 MHz to investigate the dielectric constant of the pure KDP and TGS doped KDP. As shown in Fig. 4(a) the dielectric constant decreased in the presence of 5%mol TGS in the KDP lattice. However, the dielectric constant becomes approximately unchanging between 1 kHz to 1 MHz. In contrast to the KDP crystal, the dielectric constant decreases significantly when the frequency increases from 1 kHz to 1 MHz. This may show that the electric dipole moments of the TGS doped KDP are weaker than those of the pure KDP. However, its dielectric relaxation time is likely to be smaller than that of the pure KDP, and hence the doped sample has a frequency response broader than the pure KDP. The graphs of the dielectric loss of the pure KDP and TGS doped KDP are shown in Fig. 4(b). The graph of the TGS doped KDP is similar to that

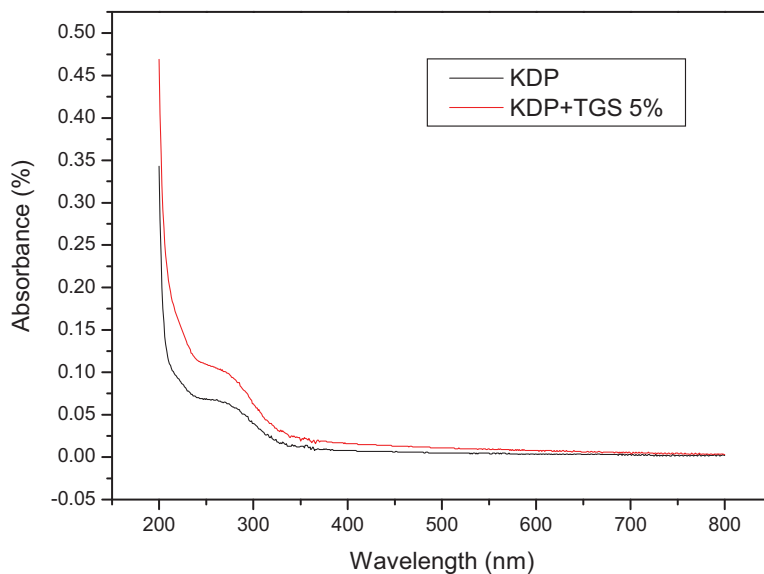


Figure 5. UV-vis spectra of KDP and TGS 5% mol doped KDP single crystals.

of the pure KDP. This reveals that the small amount of TGS did not have a strong influence on the dielectric loss of the KDP lattice since the TGS molecules did not increase the resistivity of the KDP lattice. However, the losses of the doped sample at frequencies lower than 10 kHz are slightly higher than those of the pure KDP. This is probably because the TGS molecules corrupted the KDP lattice, and hence led to the higher leakage current through the sample.

Optical Absorption Studies

Optical absorption spectra were recorded using a Shimadzu (Model 1601) spectrophotometer. The spectra were recorded in the wavelength 200–800 nm. Figure 5 shows the optical absorption spectra of pure KDP and TGS doped KDP solutions. It was found that pure KDP solution has an absorption lower than TGS doped KDP. The UV cut offs of pure KDP and TGS doped KDP is 203 nm. This shows that doping the solution with TGS did not shift the

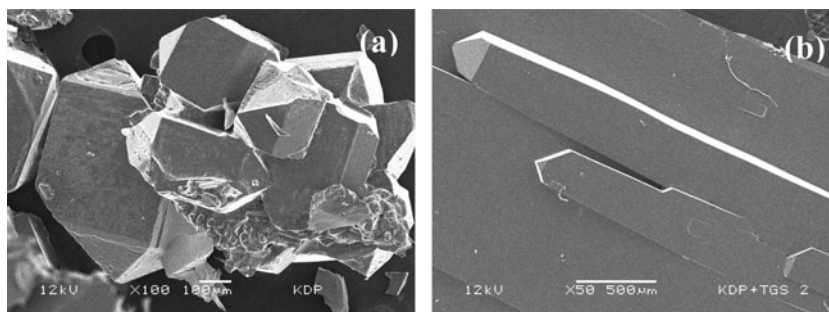


Figure 6. SEM of (a) KDP and (b) TGS 5% mol doped KDP single crystals.

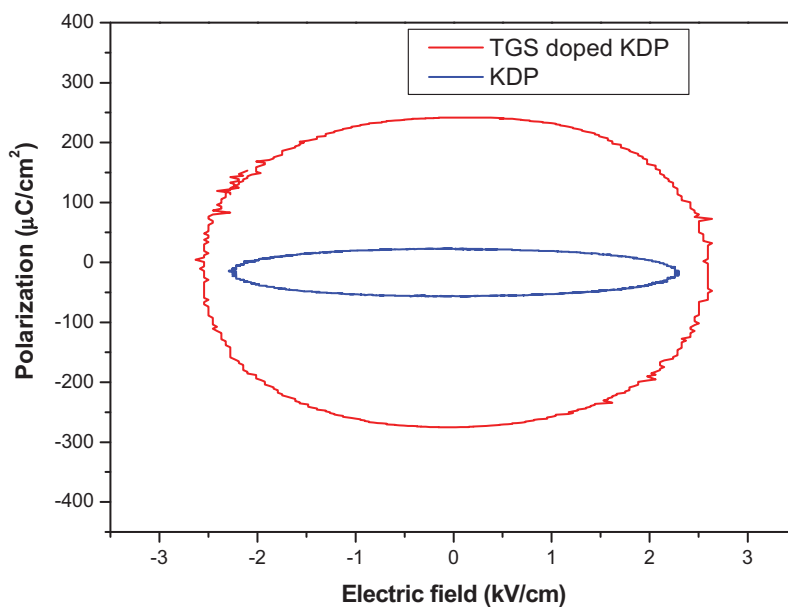


Figure 7. Hysteresis of KDP and TGS doped KDP single crystals.

UV cut off frequency. However, the percentage of absorption was increased due to TGS addition.

SEM Micrograph

A scanning electron microscope (SEM) was used to determine the surface morphology of the grown crystals. The surface pictures of the pure KDP and TGS doped KDP crystals are illustrated in Fig. 6(a) and (b), respectively. The results show that the doped KDP has a smooth surface while the pure KDP has a rougher surface. This shows that the TGS molecules have an effect on the surface morphology. With fewer defects and imperfections, the TGS doped KDP crystal may have a more suitable surface for further fabrication processes.

Ferroelectricity

A Sawyer-Tower circuit [11], using a RT66A ferroelectric test system, was operated at 273 K to measure the ferroelectric hysteresis of the crystals. The results of both pure KDP and TGS doped KDP are shown in Fig. 7. It is evident that the polarization of the doped crystal increases significantly. Without an external electric field, the polarization of the TGS doped KDP were approximately four times larger than that of the pure KDP. This reveals that the small addition TGS to the KDP lattice can promote the electric dipole moment in a KDP lattice. The TGS molecules may corrupt the lattice, and hence, the corrupted structure hinders the dipoles to move freely in the absence of the electric field. The aligned electric dipoles remain in the lattice architecture and produce a strong built-in polarization [12]. However, this stronger polarization may not be able to form the electric domain at 273 K.

As a result, the pure and doped KDP crystals did not show the ferroelectric property. Their polarization characteristics were similar to an ideal resistor.

Conclusions

A TGS doped KDP crystal was grown successfully using the slow evaporation technique. In essence, the TGS molecules have an influence on the KDP lattice, especially the ferroelectricity. With a small addition of TGS to KDP the remaining polarization became significantly larger than that of the pure KDP, and hence, the ferroelectricity of the KDP could be enhanced. On the other hand, TGS molecules also have an influence on the optical property of the KDP lattice.

Acknowledgments

The authors are thankful to Dr. M. Unruan and Asst. Prof. Dr. R. Yimnirun, School of Physics, Institute of Science, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima for PE hysteresis loop measurement, Dr. Y. Inkong, School of Applied Physics, Faculty of Science and Liberal Arts, Rajamangala University of Technology, Isan, Nakhon Ratchasima for dielectric constant and dielectric loss measurement, and Dr. Jolyon Dodgson and Mr. Keattisak Chanoup, Faculty of Science, Mahasarakham University for language improvement and preparing samples respectively. This work has partially been supported by the Thailand Research Fund (TRF-MRG5580007) and Mahasarakham University.

References

1. M. Tokunaga and T. Matsubara, *Ferroelectrics* **72**, 175 (1987).
2. S. Koval, J. Kohanooff, J. Lasave, G. Colizzi, and R. L. Migoni, *Phys. Rev.* **B 71**, 184102 (2005).
3. L. Glasser, *Chemistry Review* **75**, 21 (1975).
4. M. J. Gunning, R. E. Raab, and W. Kucharczyk, *Journal of optical society of America* **B 18**, 1092 (2001).
5. T. Michelitsch and W. S. Kreher, *Acta Mater.* **46**(14), 5085 (1998).
6. H. J. Sajosch and R. Warzalik, *Infrared Phys.* **28**(5), 325 (1988).
7. H. J. Sajosch, *Infrared Phys.* **28**(4), 263 (1988).
8. N. P. Rajesh, C. Mahadevan, P. Santhana Raghavan, Yen-Chieh Huang, and P. Ramasamy, *Mater. Lett.* **55**, 394 (2002).
9. Y. Nakatani, N. Shiozaki, E. Nakamura, and T. Mitsui, *TGS family, Landolt-Bornstein New Series, Group III, vol. 36C*, Berlin, Heidelberg: Spriger-Verlag, 209 (2006).
10. S. Hoshino, T. Mitsui, F. Jona, and R. Pepinsky, Dielectric and thermal study of tri-glycine sulfate and tri-glycine fluoberyllate. *Phys. Rev.* **107**, 1255 (1957).
11. C. B. Sawyer and C. H. Tower, *Phys. Rev.* **35**, 269 (1930).
12. C. Berbecaru, H. V. Alexandru, L. Pintilie, A. Dutu, B. Logofatu, and R. C. Radulescu, *Material Science and Engineering* **B 118**, 141 (2005).

ประวัตินักวิจัย

1. ชื่อ อรุณทิพย์ สกุล เจริญอินทร์ ตำแหน่งทางวิชาการ อาจารย์
2. สังกัด ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม
3. ประวัติการศึกษา

ที่	ปีที่สำเร็จการศึกษา	วุฒิ / สาขา	สถาบันการศึกษา
1	2553	วท.ด. (ฟิสิกส์) (โทควบเอก)	มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
2	2547	ประกาศนียบัตรบัณฑิตวิชาชีพครู	มหาวิทยาลัยมหาสารคาม
2	2546	วท.บ. (ฟิสิกส์)	มหาวิทยาลัยมหาสารคาม

4. ประสบการณ์การทำงาน

ที่	ปีการศึกษา	ตำแหน่ง	สถาบันการศึกษา
1	2553-ปัจจุบัน	อาจารย์	มหาวิทยาลัยมหาสารคาม

5. ผลงานทางวิชาการ

5.1 บทความวิจัย/บทความวิชาการ

Charoen-In U., Ritjareonwattu S., Harnsoongnoen S., Manyum P., Growth of ferroelectric tri-glycine sulphate doped potassium dihydrogen phosphate single crystal and its characterization, *Ferroelectrics*, 453 (2013) 68-74.

Charoen-In U., Ritjareonwattu S., Harnsoongnoen S., Manyum P., Effects of tryglycine sulphate on ferroelectric behavior of ammonium dihydrogen phosphate crystals, *Integrated Ferroelectrics*, 149 (2013) 121-127.

Charoen-In U., Ritjareonwattu S., Manyum P., Crystal growth of ferroelectric N,N'-Diphenylguanidinium hydrogen (+)-L-Tratrate Monohydrate single crystals and their characterization, *Ferroelectrics*, 149 (2013) 107-113.

Charoen-In U., Ramasamy P., and Manyum P., "Unidirectional growth, improved structural perfection and physical properties of semi-organic nonlinear optical dichlorobis(L-proline)zinc(II) single crystal" *Journal of Crystal Growth* 362 (2013): 220-226.

Charoen-In U., Ramasamy P., and Manyum P. “Unidirectional growth of organic nonlinear optical L-arginine maleate dihydrate single crystal by Sankaranarayanan–Ramasamy (SR) method and its characterization” **Journal of Crystal Growth** 318 (2011): 745–750.

Charoen-In U., Ramasamy P., and Manyum P., “Comparative study on L-alaninium maleate single crystal grown by Sankaranarayanan–Ramasamy (SR) method and conventional slow evaporation solution technique” **Journal of Crystal Growth** 312 (2010): 3269–3275.

Senthil Pandian M., **Charoen-In U.**, Ramasamy P., Manyum P., Lenin M., and Balamurugan N. “Unidirectional growth of sulphamic acid single crystal and its quality analysis using etching, microhardness, HRXRD, UV-visible and Thermogravimetric-Differential thermal characterizations” **Journal of Crystal Growth** 312 (2010): 397–401.

5.2 การนำเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ

Charoen-In U., Ritjareonwattu, S., and Manyum, P. “Crystal growth of ferroelectric N,N'-Diphenylguanidinium hydrogen -(+)-L-tartrate monohydrate single crystals and their characterizations” **AFM-8**, December 9-14, 2012, Thailand.

Charoen-In U., Ritjareonwattu, S., Hansungnoen, S., and Manyum, P. “Effects of triglycine sulphate on ferroelectric behavior of ammonium dihydrogen phosphate crystals” **AFM-8**, December 9-14, 2012, Thailand.

Charoen-In U., Ritjareonwattu, S., Hansungnoen, S., and Manyum, P. “Growth of ferroelectric tri-glycine sulphate doped potassium dihydrogen phosphate single crystal and its characterization” **AFM-8**, December 9-14, 2012, Thailand.

Charoen-In U., Ramasamy P., and Manyum P., “Unidirectional growth of nonlinear optical material”, **XVI National Seminar of Crystal Growth**, 19-21 January 2012, India.

Charoen-In U., Ramasamy, P., and Manyum, P. “Unidirectional growth, improved structural perfection and physical properties of semi-organic

nonlinear optical dichlorobis(L-proline)zinc(II) single crystal". **ICMAT 2011**, 26 June – 1 July 2011, Singapore.

Charoen-In U., Ramasamy P., and Manyum P. "Unidirectional growth of organic nonlinear optical L-arginine maleate dihydrate single crystal by Sankaranarayanan–Ramasamy (SR) method and its characterization". **ICCG-16**, 8-13 August 2010, China.

Charoen-In U., Ramasamy P., and Manyum P. "Comparative study on L-alaninium maleate single crystal grown by Sankaranarayanan–Ramasamy (SR) method and conventional slow evaporation solution technique". **National Seminar on Crystal Growth – XIV**, 10-12 March 2010, India.

Charoen-In U., Ramasamy P., and Manyum P. "Unidirectional growth of semi-organic nonlinear optical dichlorobis (L-proline) zinc (II) single crystal and its characterization". **MATS**, 9-10 October 2009, India. (First prize in oral presentation)