

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

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

2.1 ผลึก

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

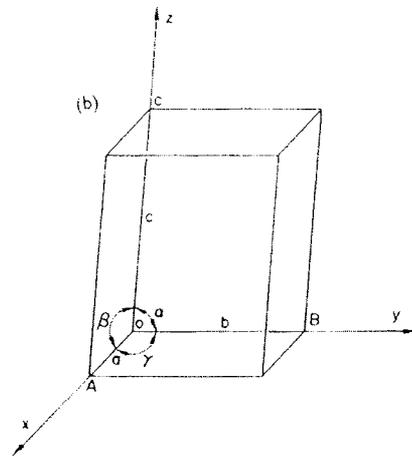
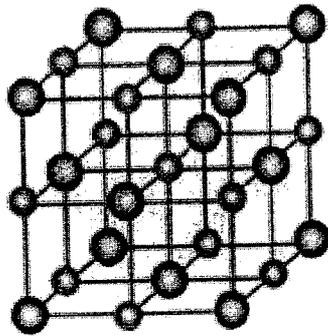
ในการปลูกผลึกเดี่ยว ขนาดของผลึกสามารถเปลี่ยนแปลงได้ขึ้นกับสภาวะขณะที่เกิดเป็นผลึก โดยผลึกขนาดใหญ่จะเกิดจากการตกผลึกทีละน้อย ในสารละลายที่อิ่มตัวยิ่งยวดเล็กน้อย เช่น ผลึกที่เกิดในธรรมชาติจะมีขนาดใหญ่ แต่ถ้ามีการตกผลึกอย่างรวดเร็วจากสารละลายที่อิ่มตัวยิ่งยวด จะได้ผลึกที่มีขนาดเล็กจำนวนมาก โดยอาจเกิดจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างรวดเร็ว ดังนั้นการควบคุมองค์ประกอบและสิ่งแวดล้อมต่างๆ จึงมีความสำคัญต่อกระบวนการปลูกผลึก

โดยธรรมชาติสารอนินทรีย์ที่เป็นของแข็งทุกชนิดอาจจำแนกออกเป็นวัตถุที่เป็นผลึก (crystalline material) หรือเป็นวัตถุอสัณฐาน (amorphous material) โดยที่ผลึกจะมีการจัดเรียงตัวของอะตอมหรือไอออนต่อเนื่องกันอย่างเป็นระเบียบ ส่วนวัตถุอสัณฐานจะมีการจัดเรียงตัวของอะตอมไม่เป็นระเบียบ เช่น แก้ว พลาสติก

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

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

ขนาดและรูปร่างของหน่วยเซลล์อธิบายได้ด้วยเวกเตอร์ 3 เวกเตอร์ ได้แก่ a , b และ c ที่ลากจากจุดกำเนิด θ มุมใดมุมหนึ่งของหน่วยเซลล์ และมุมระหว่างเวกเตอร์ทั้ง 3 ได้แก่ γ , α และ β เรียกขนาดของเวกเตอร์และมุมเหล่านี้ว่า แลตทิซพารามิเตอร์ (lattice parameters) หรือบางครั้งเรียกว่า ค่าคงตัวแลตทิซ (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.

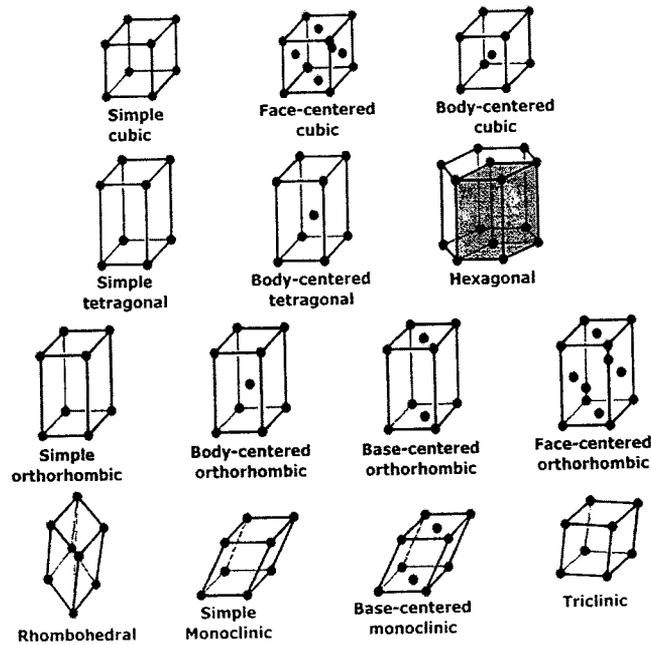
¹⁸ Charles Kittel, Introduction to solid state physics, eighth edition

2.1.1 ระบบโครงสร้างผลึก

ในกรณี 3 มิติ แลตทิซจะทำให้เกิดระบบผลึก 7 ระบบที่แตกต่างกัน และในแต่ละระบบอาจมีการจัดเรียงแลตทิซที่แตกต่างกันได้อีกทำให้ได้แลตทิซที่แตกต่างกันทั้งหมด 14 แบบ เรียกว่า บราวเวส์แลตทิซ (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 ส่วนแลตทิซที่ยู้งยากซับซ้อนขึ้นก็จะมีจำนวนอะตอมต่อหน่วยเซลล์เพิ่มขึ้น

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	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
โรมโบฮีดรัล	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

ตารางที่ 1 ระบบผลึก



ภาพที่ 6 หน่วยเซลล์มาตรฐาน 14 แบบ แบ่งตามหลักการของบราวน์¹⁹

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 จะถูกเปลี่ยนให้เป็นค่าจำนวนเต็มทีมน้อยที่สุด 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 $[1\bar{1}3]$ 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

ระนาบของแลตทิซ

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

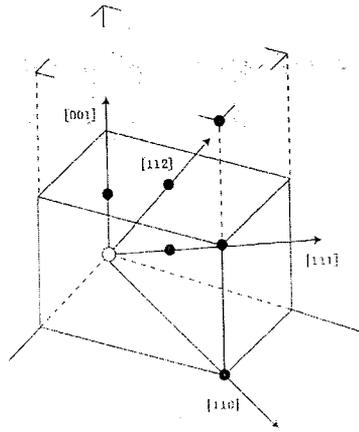
สัญลักษณ์ที่ใช้แทนระนาบใดๆ คือ (hkl) ระนาบของผลึกจะเขียนไว้ในวงเล็บเสมอ โดยที่ระนาบ (hkl) จะตัดกับแกนของผลึกที่ตำแหน่ง $1/h$, $1/k$ และ $1/l$ ตามลำดับ เช่น ถ้าจุดตัดของระนาบเป็น $1/2$, $3/4$ และ 1 ตามลำดับ จะได้ส่วนกลับของจุดตัดเป็น 2 , $4/3$ และ 1 เมื่อทำให้เป็นดัชนีมิลเลอร์จะได้จำนวนเต็มทีมน้อยที่สุดคือ (643) ถ้าขนาดความยาวของแลตทิซพารามิเตอร์ในแต่ละแกนเป็น 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 และเขียนระนาบที่เป็นตัวแทนตระกูลของระนาบทั้งหมดด้วย $\{111\}$ และในกรณีทั่วไปก็จะใช้สัญลักษณ์เป็น $\{hkl\}$

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



ภาพที่ 7 ตัวอย่างทิศทางในผลึก²⁰

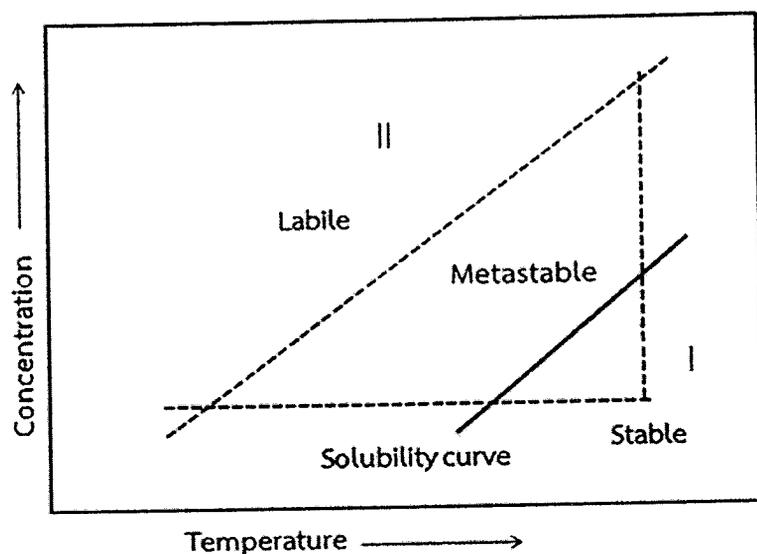
2.2 เทคนิคการปลูกผลึกจากสารละลาย

การปลูกผลึกจากสารละลายมีหลายวิธี ซึ่งงานวิจัยนี้ใช้วิธีการปลูกผลึกจากสารละลายแบบดั้งเดิมและการปลูกผลึกแบบเอสอาร์หรือแบบทิศทางเดียว

2.2.1 การปลูกผลึกแบบดั้งเดิมจากสารละลาย

การปลูกผลึกจากสารละลายเป็นการนำสารที่ต้องการทำให้เกิดผลึก ไปละลายในตัวทำละลายจนกระทั่งได้สารละลายอิ่มตัว แล้วปล่อยให้ตัวทำละลายเกิดการระเหยอย่างช้าๆ จากนั้นสารละลายจะเกิดการอิมตัวยิ่งยวด 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

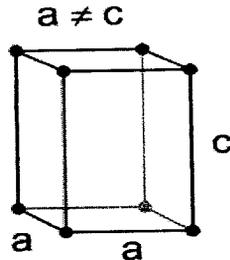
ตัวอย่างงานวิจัยที่ใช้ศึกษาการปลูกผลึกจากสารละลายด้วยการวิธีการปลูกแบบดั้งเดิม เช่น ผลึกไโดเพนนิวกลูนิติเดียน ไฮโดรเจน เอล ทาร์เทรต โมโนไฮเดรต²² ซึ่งเป็นการศึกษาการปลูกผลึกที่มีส่วนผสม

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.

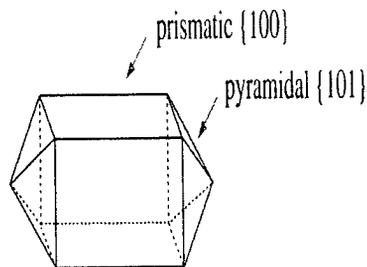
โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต

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



ภาพที่ 13 โครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล²⁷

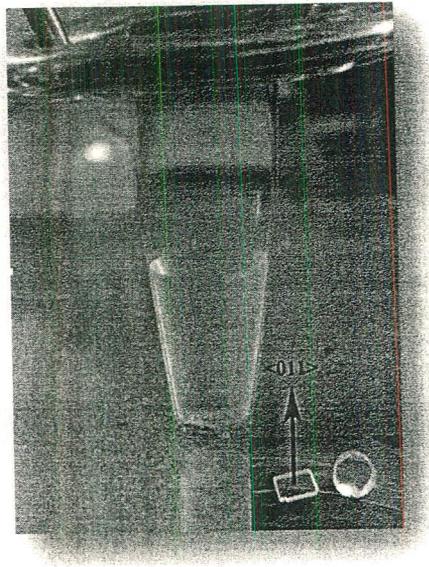
ผลึก KDP ประกอบด้วยไอออนบวก ไอออนลบ และพันธะไฮโดรเจน มีลักษณะโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล ดังภาพที่ 13 โดยหน่วยเซลล์มีความยาวของแกน a และแกน b เท่ากับ 7.44656 Å แต่แกน c มีความยาวเท่ากับ 7.04645 Å มุมระหว่างแกน (α β γ) ทำมุมต่อกัน 90° ²⁷ ในปัจจุบันผลึกโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ได้รับความสนใจเนื่องจากสมบัติต่างๆ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

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



ภาพที่ 11 ตัวอย่างการเลือกขนาดของผลึกในการปลูกผลึกแบบทิศทางเดียว

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

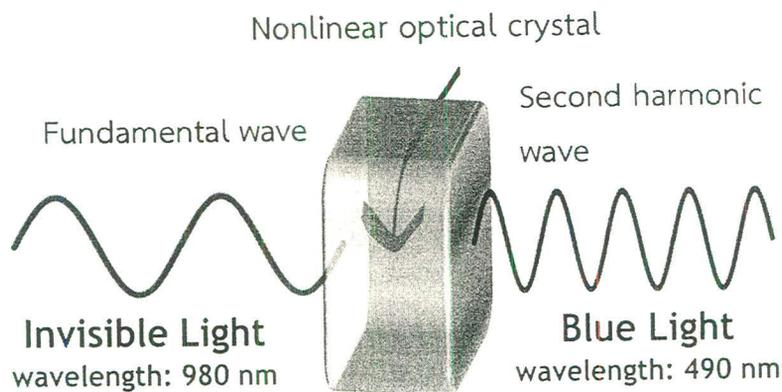
²⁴ Urit Charoen-in, P. Ramasamy, P. Manyum, Journal of Crystal Growth, 318 (2011) 745–750.

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



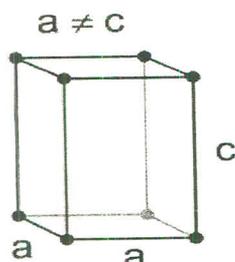
ภาพที่ 12 การเกิดฮาร์โมนิกที่สองของวัสดุเชิงทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น²⁶

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/>

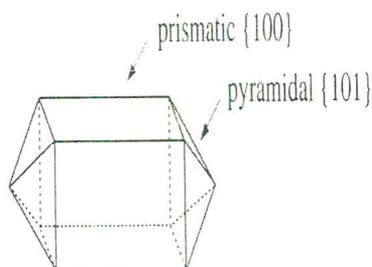
โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต

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



ภาพที่ 13 โครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล²⁷

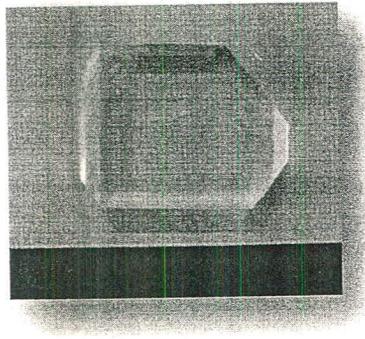
ผลึก KDP ประกอบด้วยไอออนบวก ไอออนลบ และพันธะไฮโดรเจน มีลักษณะโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล ดังภาพที่ 13 โดยหน่วยเซลล์มีความยาวของแกน a และแกน b เท่ากับ 7.44656 Å แต่แกน c มีค่าความยาวเท่ากับ 7.04645 Å มุมระหว่างแกน (α β γ) ทำมุมต่อกัน 90° ²⁷ ในปัจจุบันผลึกโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ได้รับความสนใจเนื่องจากสมบัติต่างๆ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



ภาพที่ 14 ลักษณะพื้นฐานของผลึก 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 เป็นผลึกที่มีการวิจัยกันอย่างกว้างขวาง เกี่ยวกับสมบัติเชิงทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น และถูกนำมาใช้เป็นสารมาตรฐานในการทดสอบผลึกชนิดต่างๆ ว่ามีประสิทธิภาพของสมบัติดังกล่าวเป็นอย่างไรเมื่อเทียบกับผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ภาพที่ 15 แสดงตัวอย่างลักษณะผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต จากภาพจะเห็นว่าผลึกมีลักษณะใส ไม่มีสี มีขนาดใหญ่ การปลูกผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต โดยทั่วไปนิยมปลูกในทิศทาง <100> และ <101> เพราะทิศทางดังกล่าวสามารถปลูกได้ง่าย และมีอัตราการเจริญเติบโตของผลึกสูง จากการศึกษาของ Sankaranarayanan และ Ramasamy พบว่า วิธีการปลูกผลึกแบบทิศทางเดียว เหมาะสมสำหรับการปลูกผลึกเดี่ยวที่ไม่เป็นเชิงเส้นทางแสง³⁰



ภาพที่ 15 ผลึกโพแทสเซียม ไดไฮโดรเจน ฟอสเฟต (KDP)

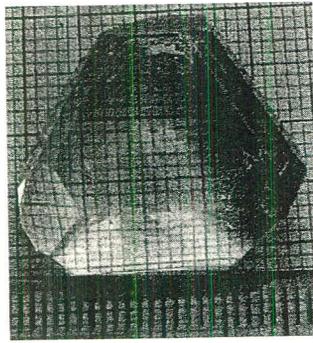
จากงานวิจัยของ M. Senthil Pandian และคณะ³¹ ที่ทำการทดลองปลูกผลึกไตรไกลซีน ซัลเฟต โดยวิธีการระเหยตัวทำละลายอย่างช้าๆ ได้ผลการทดลองดังภาพที่ 16 และเมื่อนำผลึกดังกล่าวไปกำหนดลักษณะเฉพาะ พบว่าผลึกดังกล่าวสามารถแสดงสมบัติเชิงทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น และจากงานวิจัยของนักวิทยาศาสตร์พบว่า ที่ผลึกไตรไกลซีน ซัลเฟตแสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิ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

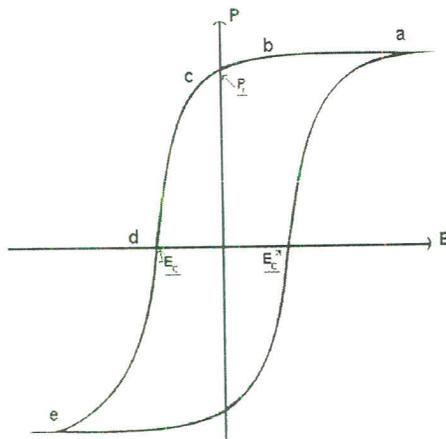
³¹ M. Senthil Pandian et al, Materials Research Bulletin, Volume 47, Issue 6, June 2012, Pages 1587-1597



ภาพที่ 16 ไตรโกไลซีน ซัลเฟต

2.3.2 คุณสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric properties)

เฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นสมบัติของสารที่มีโมเมนต์ทางไฟฟ้าแม้ว่าไม่มีสนามไฟฟ้าจากภายนอก สารที่มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะประกอบขึ้นจากโดเมนของไดโพลโมเมนต์ถาวร ทิศทางของไดโพลจะเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบในแต่ละโดเมน อย่างไรก็ตาม โดเมนเหล่านี้มีทิศทางแบบสุ่ม ทำให้ไม่มีค่าโพลาริเซชันสุทธิ เมื่อให้สนามไฟฟ้าจากภายนอกเข้ากระตุ้นการจัดเรียงตัวของโดเมนเหล่านั้น จะทำให้โดเมนเกิดเรียงตัวไปตามทิศทางของสนามไฟฟ้าอย่างเป็นระเบียบ จึงเกิดโพลาริเซชันสุทธิขึ้น แม้ว่าจะหยุดจ่ายสนามไฟฟ้าจากภายนอก โดเมนเหล่านั้นจะยังคงเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบภายในเนื้อสาร ทำให้เกิดโพลาริเซชันคงเหลือ



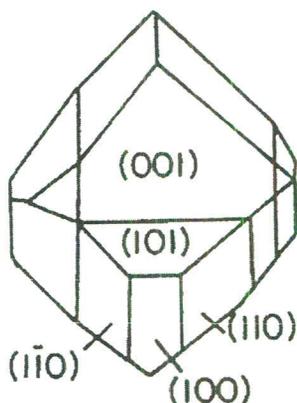
ภาพที่ 17 ความสัมพันธ์ระหว่างโพลาริเซชันกับของสนามไฟฟ้าของเฟอร์โรอิเล็กทริก³²

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 $E = -E_c$ สารจะมีโมเมนต์ขั้วคู่ถาวร อาจกล่าวได้ว่าสารนั้นแสดงสถานะเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก แต่อย่างไรก็ตาม พลังงานความร้อนสามารถทำลายการจัดเรียงตัวของโดเมนได้ ดังนั้น สารเฟอร์โรอิเล็กทริกที่จะแสดงสมบัติได้ดังภาพที่ 17 จะต้องอยู่ในสถานะที่พลังงานความร้อนไม่มากพอที่จะทำลายการจัดเรียงตัวของโดเมนภายในเนื้อสาร ซึ่งเรียกอุณหภูมิสูงสุดที่สารยังคงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกได้ว่า อุณหภูมิวิกฤติ (T_c) ซึ่งในสถานะที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิวิกฤติ 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 ตามหลักการของบราวเวส์ ดังภาพที่ 18 หน่วยเซลล์มีความยาวของแกนไม่เท่ากัน โดยแกน a มีค่าเท่ากับ 0.9417 \AA แกน b มีค่าเท่ากับ 1.2643 \AA และแกน c มีค่าเท่ากับ 0.5735 \AA มุม α และ γ มีค่าเท่ากับ 90° แต่มุม β ทำมุมไม่เท่ากับ 90° ผลึก ไตรไกลซีน ซัลเฟต มีสมบัติเด่นในด้านเฟอร์โรอิเล็กทริก³³ จึงถูกนำไปประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เช่น ฮาร์ดดิส หน่วยความจำ เป็นต้น

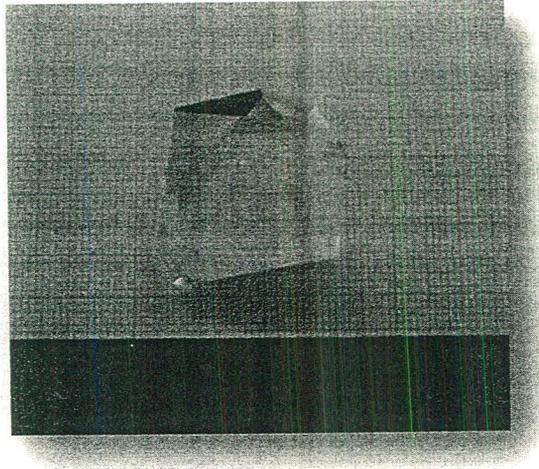


ภาพที่ 18 ลักษณะผลึกไตรไกลซีนซัลเฟต³⁴

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 ไตรไกลซีน ซัลเฟต (TGS)³⁵ เป็นผลึกที่มีสมบัติเชิงทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้นและผลึกดังกล่าวยังสามารถแสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกอีกด้วย



ภาพที่ 19 ผลึกไตรไกลซีน ซัลเฟต

Materials	References	Transition temperature (K)		Dielectric constant		$C (> 10^3 \text{ K})$	$\rho_s (\mu\text{C cm}^{-2})$ / temperature	$E_s (\text{kV cm}^{-1})$
		T_c	T_c^*	κ_{air}	κ_{max}			
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	-	$3.6 \times 10^{-3}; 70 \text{ K}^*$	-
DNP	18, 19	46	-	4.0	22	0.026	0.24; 10 K^*	-
TCHM	24	104	-	9.6	100	2.7	$6 \times 10^{-3}; 96 \text{ K}^*$	-
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	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][H ₂ a]	57	269	338 [†]	250	900	14	4.2 [*] ; 110 K [*]	2
Clathrate	-	-	-	-	-	-	-	-
β -Quinol-methanol	79	63.7	-	-	220	-	$6 \times 10^{-3}; 25 \text{ K}^*$	-
Polymers								
VDF _{0.68} -TrFE _{0.32}	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 ₄	36	374	-	6	22	-	16; RT [*]	>30
TGS	4, 8	323	333	45	2×10^3	3.2	3.8; 220 K	0.9
TSCC	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 ที่มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก³⁶

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 จะเห็นได้ว่าสารอนินทรีย์โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต มีอุณหภูมิวิกฤตของสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก ที่อุณหภูมิ 123 เคลวิน สารกึ่งอินทรีย์ ไตรไกลซีน ซัลเฟต มีอุณหภูมิวิกฤตของสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก ที่อุณหภูมิ 323 เคลวิน ซึ่งมีค่าที่ค่อนข้างสูงจึงทำให้สารดังกล่าวมีความนิยมในการนำไปประยุกต์ใช้งานด้านต่างๆ

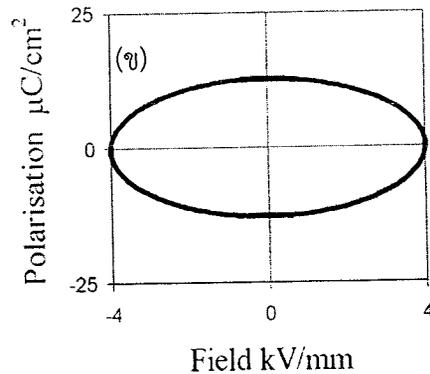
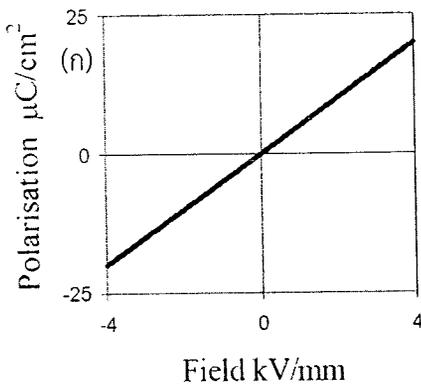
ในการศึกษาการเกิดโพลาริเซชัน จะแสดงผลในรูปของกราฟระหว่าง ค่าสนามไฟฟ้าจากภายนอก (E) กับโพลาริเซชัน (P) หรือค่าความจุของตัวเก็บประจุ โดยตัวอย่างของกราฟแสดงได้ดังภาพที่ 20 ดังนี้

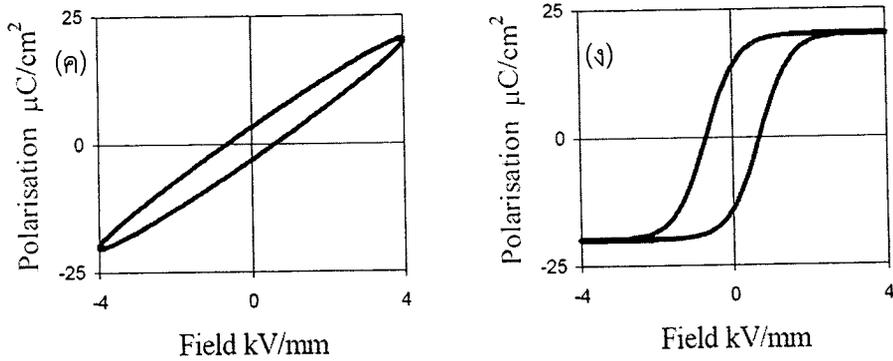
(ก) เป็นลักษณะกราฟของตัวเก็บประจุในอุดมคติแบบเชิงเส้น ซึ่งค่าความจุของตัวเก็บประจุเป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้า

(ข) เป็นลักษณะกราฟของตัวต้านทานในอุดมคติแบบเชิงเส้น ซึ่งเป็นอุปกรณ์ที่ไม่มีการสะสมพลังงานในรูปของสนามไฟฟ้าหรือสนามแม่เหล็ก และกระแสกับศักย์ไฟฟ้ามีเฟสเดียวกัน ดังนั้นจะทำให้ได้กราฟ P-E เป็นรูปร่างกลมหรือวงรีมีจุดศูนย์กลางอยู่ที่จุดกำเนิด

(ค) เป็นลักษณะกราฟของการสูญเสียตัวเก็บประจุเชิงเส้น ซึ่งเป็นผลจากการสูญเสียประจุในพื้นที่ภายในลูปที่มีสัดส่วนสัมพันธ์ของอุปกรณ์ทำให้เกิดการสูญเสียประจุ โดยความชันของกราฟจะขึ้นกับค่าความจุไฟฟ้า

(ง) การตอบสนองแบบไม่เป็นเชิงเส้นของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก ซึ่งมีโมเลกุลเรียงตัวกันได้เองโดยไม่ต้องใช้สนามไฟฟ้าจากภายนอก





ภาพที่ 20 ความสัมพันธ์ระหว่างโพลาริเซชันกับสนามไฟฟ้าของเครื่องมือวัด³⁷

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

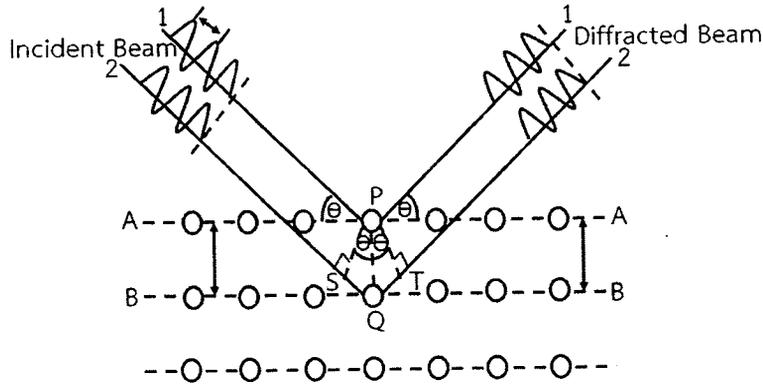
2.4 เทคนิคการวิเคราะห์สมบัติของผลึก

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 จำนวนเต็มที่เรียกว่าอันดับของการสะท้อน

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่ใช้

d คือ ระยะห่างระนาบผลึก

θ คือ มุมระหว่างรังสีตกกระทบกับระนาบผลึก

เมื่อใช้รังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่นใกล้เคียงกับระยะห่างของอะตอมภายในผลึก และหมุนผลึกทำมุมต่างๆ กับรังสีที่ตกกระทบ รังสีที่เลี้ยวเบนออกมาจะมีรูปแบบเฉพาะของสารแต่ละชนิดเทคนิคนี้ใช้รังสีเอกซ์ความยาวคลื่นเดียวตกกระทบขึ้นสารตัวอย่างเป็นมุม θ ทำให้ต้องเคลื่อนอุปกรณ์การตรวจวัดสัญญาณรังสีเอกซ์ให้หมุนไปเป็นมุม 2θ เพื่อให้สามารถบันทึกรูปแบบการเลี้ยวเบนของผลึก ซึ่งจะสอดคล้องกับกฎของแบรกก์

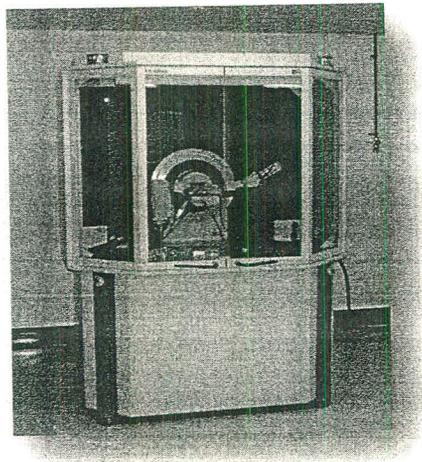
เทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ แบ่งออกเป็นสองชนิด คือ เทคนิคที่ใช้ขึ้นสารตัวอย่างเป็นผง (powder X-ray diffraction) และขึ้นสารตัวอย่างเป็นผลึกเดี่ยว (single-crystal X-ray diffraction)

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

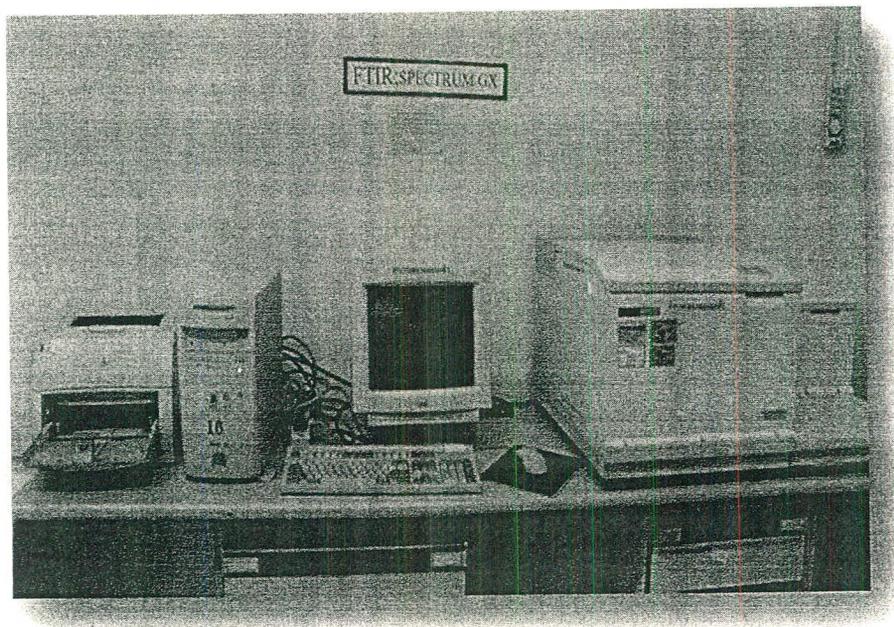


ภาพที่ 22 เครื่อง Bruker's X-ray diffraction D8-discover

2.4.2 การศึกษาหมู่ฟังก์ชันโดยใช้เทคนิค FTIR

เทคนิค FTIR เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์พันธะของโมเลกุลต่างๆ โดยพันธะเหล่านี้ สามารถแสดงถึง หมู่ฟังก์ชันของโมเลกุลที่เป็นองค์ประกอบของผลึก เทคนิคนี้สามารถใช้วิเคราะห์ทั้งสารอินทรีย์และ อนินทรีย์ เป็นวิธีการวิเคราะห์ด้วยแสงเทคนิคหนึ่ง โดยอาศัยปฏิสัมพันธ์ระหว่างแสงกับพันธะในโมเลกุลของผลึก 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

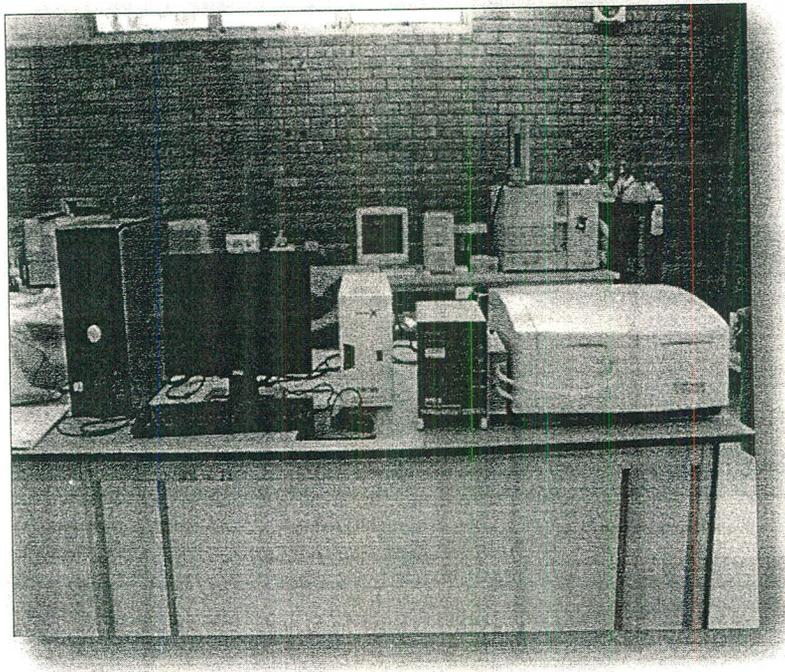


ภาพที่ 23 เครื่อง PERKIN ELMER spectrum GX FTIR system

³⁸ แม้น อมรสิทธิ์ และคณะ หลักการและเทคนิควิเคราะห์เครื่องมือ กรุงเทพฯ 2554

2.4.3 การศึกษาการดูดกลืนของแสง UV

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



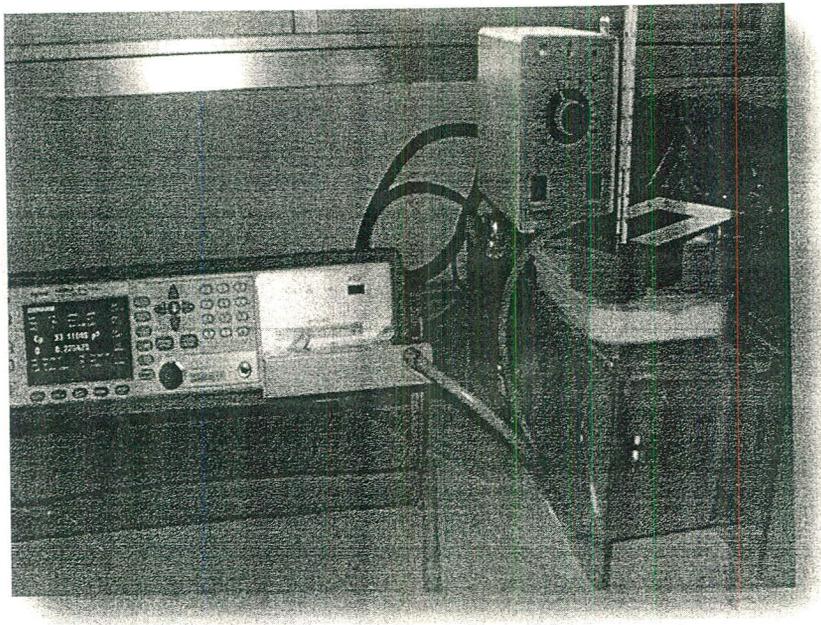
ภาพที่ 24 เครื่อง T80+ UV/VIS Spectrometer PG Instrument Ltd

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

2.4.4 สมบัติไดอิเล็กทริก

ไมเคิล ฟาราเดย์ เป็นผู้ที่ทดลองสร้างตัวเก็บประจุแบบแผ่นขนานที่มีลักษณะเหมือนกันทุกประการขึ้นมาสองตัว 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

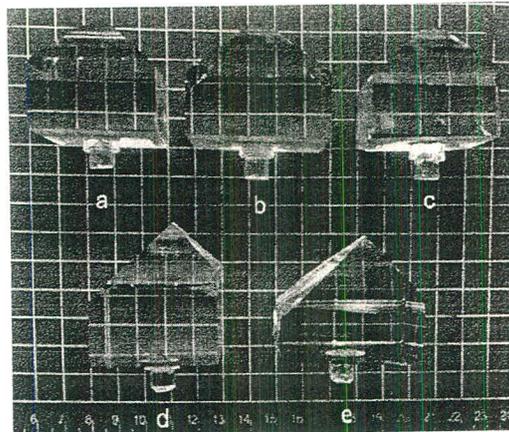
2.5.1 ผลึกโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต

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

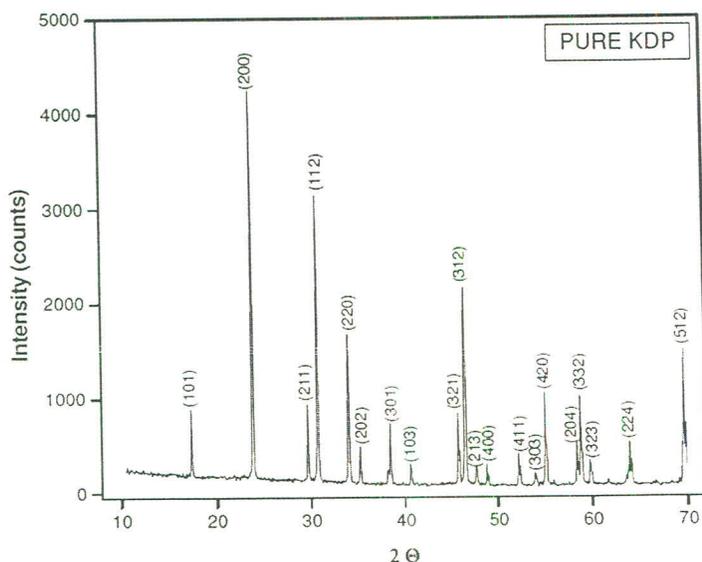
⁴⁰ Ono, Yasuhiro; Hikita, Tomoyuki; Ikeda, Takuro *Journal of the Physics Society Japan* 56 (1987).577

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

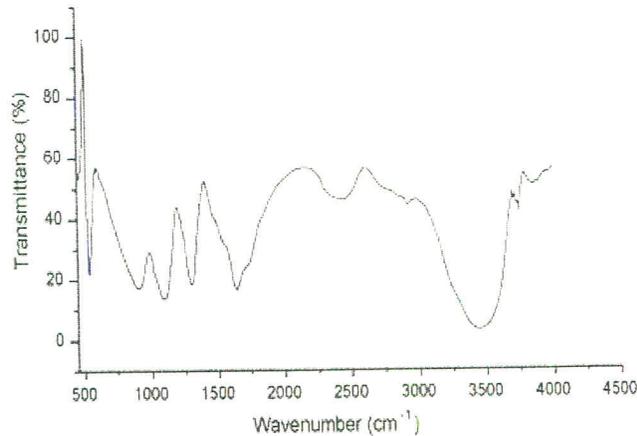


ภาพที่ 27 สเปกตรัมระนาบต่างๆ ของผลึก โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต⁴⁴

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

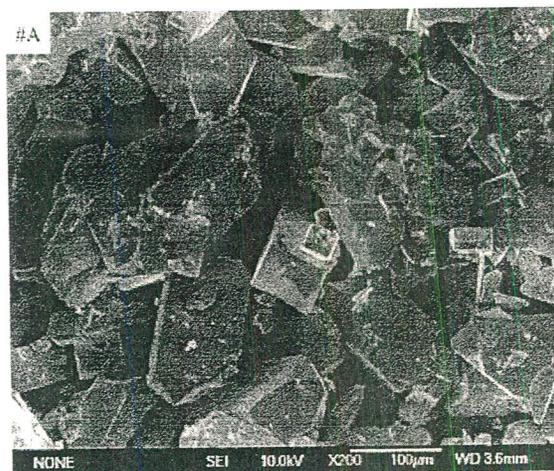
⁴⁵ S. Balamurugan, P. Ramasamy, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 71 (2009) 1979–1983.



ภาพที่ 28 สเปกตรัมการส่งผ่านจากเครื่อง FTIR ของผลึก โพลีเอทิลีนไดไฮโดรเจนฟอสเฟต⁴⁵

จากภาพที่ 28 สเปกตรัมจากเครื่อง FTIR ของผลึก โพลีเอทิลีนไดไฮโดรเจนฟอสเฟต พบว่ามีการดูดกลืนแสงอินฟราเรดที่แตกต่างกันในช่วงเลขคลื่น $500-4000 \text{ cm}^{-1}$ โดยเส้นสเปกตรัมในช่วง $500-1500 \text{ cm}^{-1}$ 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

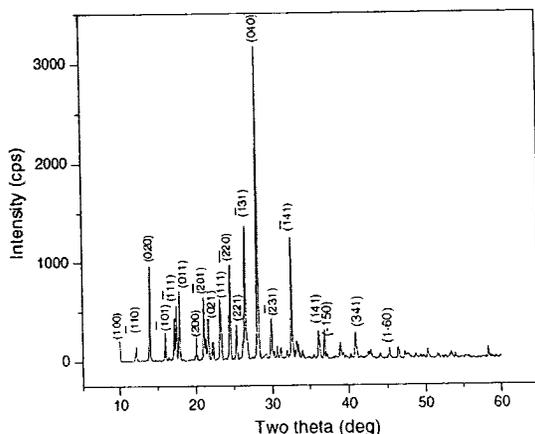


ภาพที่ 29 ลักษณะพื้นผิวของผลึก โพลีเอทิลีนไดไฮโดรเจนฟอสเฟต⁴⁶

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

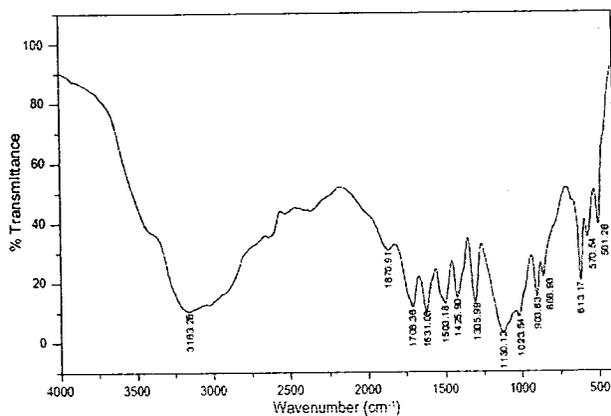
2.5.2 ผลึกไตรไกลซีน ซัลเฟต

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

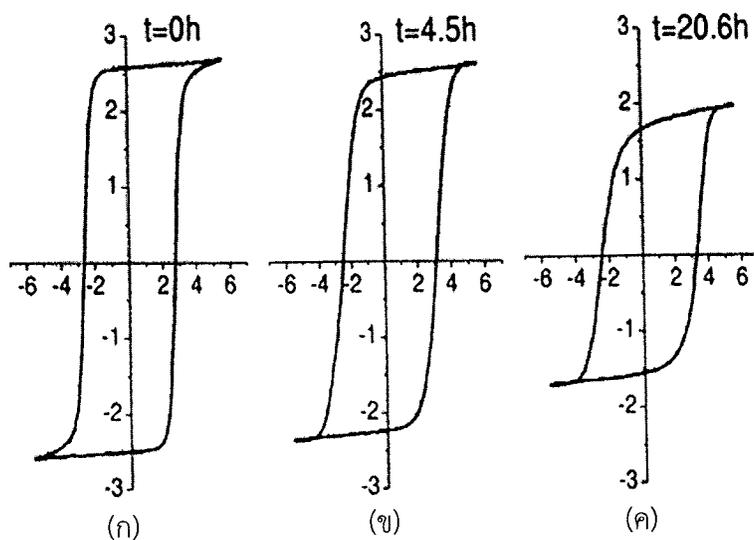
สำหรับการศึกษาหมู่ฟังก์ชันของผลึก ไตรไกลซีน ซัลเฟต แสดงดังภาพที่ 2.20 ได้แก่ ยอดสเปกตรัม 613 cm^{-1} แสดงหมู่ฟังก์ชันของ N-H และยอดสเปกตรัมในช่วง 1425 - 1503 cm^{-1} แสดงหมู่ฟังก์ชันของ $-\text{COOH}$ ดังภาพที่ 31



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 โพลีเอทิลีนไดโอดีเจน ฟอสเฟตบริสุทธิ์ และที่ถูกเจือด้วยไตรไกลซีนซัลเฟต โดยการวิธีการปลูกผลึกแบบดั้งเดิม และการปลูกผลึกแบบทิศทางเดียว เพื่อศึกษาลักษณะเฉพาะต่างๆ ของผลึกโดยเฉพาะอย่างยิ่งสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก

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