

รหัสโครงการ SUT1-105-54-12-05



## รายงานการวิจัย

การปลูกผลึกของสาร โซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต โดยวิธีเอสอาร์ และ  
ผลการกำหนดลักษณะจำเพาะ

**Growth of Sodium hydrogen L-tartrate single crystal by SR method  
and its Characterization**

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก  
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

รหัสโครงการ SUT1-105-54-12-05



## รายงานการวิจัย

การปลูกผลึกของสาร โซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต โดยวิธีเอสอาร์ และ  
ผลการกำหนดลักษณะจำเพาะ

**Growth of Sodium hydrogen L-tartrate single crystal by SR method  
and its Characterization**

ผู้วิจัย

รองศาสตราจารย์ ประพันธ์ แม่นยำ

สาขาวิชาฟิสิกส์

สำนักวิชาวิทยาศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ 2554

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

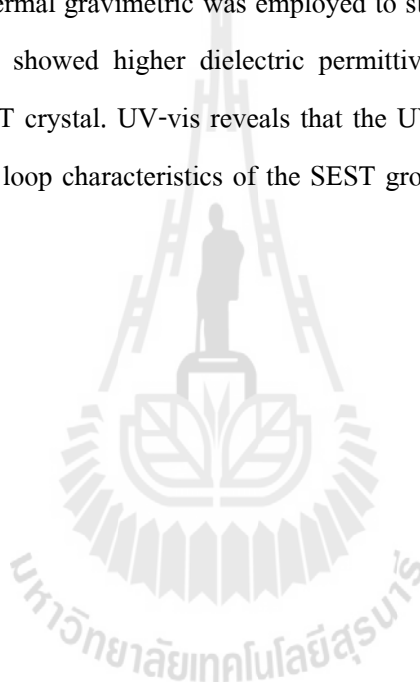
ตุลาคม 2556

## บทคัดย่อ

ผลึกเดี่ยว โซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต ถูกปลูกโดยวิธีการปลูกผลึกจากสารละลายแบบดั้งเดิม และการปลูกผลึกแบบเอสอาร์หรือแบบทิศทางเดียว ซึ่งใช้น้ำเป็นตัวทำละลายระหว่างสารโซเดียมไฮดรอกไซด์ และ กรดทาร์ทาริก ในการปลูกผลึกแบบดั้งเดิม ที่อุณหภูมิ 313 333 และ 353 เคลวิน พบว่าผลึกเดี่ยวที่ได้มีลักษณะใส ไม่มีสี มีขนาดที่แตกต่างกัน ส่วนผลึกที่ปลูกโดยวิธีการปลูกแบบทิศทางเดียวผลึกมีลักษณะขุ่น และเกิดผลึกซ้อนทับกัน เมื่อทดลองอุณหภูมิเริ่มต้นสูงขึ้นพบว่าผลึกที่นำมาเป็นเมล็ดผลึกเริ่มต้นจะละลายก่อน ดังนั้น ผลึกที่ใช้ในการกำหนดลักษณะเฉพาะ จึงเป็นผลึกที่ปลูกด้วยวิธีแบบดั้งเดิมเท่านั้น เน้นผลึกที่ปลูกที่อุณหภูมิ 353 เคลวิน เนื่องจากผลึกมีลักษณะที่สมบูรณ์ที่สุด โดยการศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แบบผลึกเดี่ยว และแบบผง เพื่อยืนยันลักษณะโครงสร้างของผลึก การศึกษาการแปลงฟูเรียร์ของรังสีอินฟราเรด เพื่อยืนยันหมู่ฟังก์ชันของผลึก รวมทั้งการศึกษาสมบัติทางความร้อนของผลึก และจากการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกพบว่า ผลึกมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่ค่อนข้างต่ำ ในการศึกษาสมบัติทางแสงโดยการวัดการส่องผ่านของแสงอัลตราไวโอเล็ต พบว่ามีค่าความยาวคลื่นเริ่มตั้งแต่ 250 นาโนเมตร รวมทั้งการศึกษาสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของผลึก โดยใช้วิธีการวัดวงฮีสเทอรีซิส ของค่าสนามไฟฟ้า กับค่าโพลาริเซชัน ซึ่งรายละเอียดจะได้อธิบายต่อไป

## Abstract

The Single crystals of sodium hydrogen L-tartrate (SHT) were grown by slow evaporation solution technique (SEST) from an aqueous solution of sodium hydroxide and L-tartaric acid at 313 333 and 353 K. It was not possible to obtain a good quality of SHT crystal by SR method in this study. Good optical qualities single crystals were grown by SEST method at 353K. Single crystal and Powder XRD have confirmed the formation of the SHT single crystal. FT-IR has confirmed the functional groups of the grown crystal. Thermal gravimetric was employed to study the thermal properties of the grown crystal. Dielectric study showed higher dielectric permittivity and lower dielectric loss in conventional method grown SHT crystal. UV-vis reveals that the UV cut off wavelength is 250 nm. The ferroelectric P-E hysteresis loop characteristics of the SEST grown SHT crystal was studied and discussed in detail.



## กิตติกรรมประกาศ

การวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ 2554

ผู้วิจัยขอขอบคุณ ผศ.ดร.อุฤทธิ์ เจริญอินทร์ และ ดร.ศุภชัย ฤทธิ์เจริญวัตถุ อาจารย์ประจำภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม ที่ทำหน้าที่ผู้ช่วยวิจัยจนกระทั่งโครงการวิจัยนี้เสร็จสิ้นสมบูรณ์ ขอขอบคุณ รศ.ดร. รัตติกร ยี่มนิรันธ ห้วนน้ำสถานวิจัย สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ช่วยในการวัดสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก และ ดร. ยุทธพงษ์ อินทร์ก้อง อาจารย์ประจำภาควิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยราชภัฏวชิรเวศาน นครราชสีมา ที่ช่วยในการวัดสมบัติไดอิเล็กทริก

รศ.ดร. ประพันธ์ แม่นยำ



## สารบัญ

เรื่อง	หน้า
บทคัดย่อ .....	ก
Abstract .....	ข
กิตติกรรมประกาศ .....	ค
สารบัญ .....	ง
สารบัญภาพ .....	ฉ
สารบัญตาราง .....	ช
บทที่ 1 บทนำ .....	1
1.1 วัตถุประสงค์ .....	4
1.2 ขอบเขตของงานวิจัย .....	4
1.3 สถานที่ทำงานวิจัย .....	5
1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ .....	5
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง .....	6
2.1 ทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น (Nonlinear optic) .....	6
2.2 คุณสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric properties) .....	8
2.3 ผลึก .....	12
2.3.1 ระบบโครงสร้างผลึก .....	13
2.3.2 การระบุทิศทางและระนาบ .....	14
2.4 เทคนิคการปลูกผลึกจากสารละลาย .....	16
2.4.1 การปลูกผลึกแบบดั้งเดิมจากสารละลาย .....	16
2.4.2 การปลูกผลึกแบบทิศทางเดียว หรือวิธีเอสอาร์ .....	18
2.5 เทคนิคการวิเคราะห์สมบัติของผลึก .....	20
2.5.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ .....	20
2.5.2 การศึกษาหมู่ฟังก์ชัน โดยใช้เทคนิค FT-IR .....	21
2.5.3 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเชิงความร้อน (Thermal analysis) .....	22
2.5.4 การศึกษาการดูดกลืนของแสง UV-vis .....	24
2.5.5 สมบัติไดอิเล็กทริก .....	25

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง .....	27
บทที่ 3 วิธีการทดลอง .....	30
3.1 อุปกรณ์และสารเคมี .....	30
3.2 แผนผังการดำเนินงานและขั้นตอนการปลูกผลึก.....	31
3.2.1 การปลูกผลึกแบบวิธีดั้งเดิม .....	31
3.2.2 การปลูกผลึกแบบทิศทางเดียว หรือวิธีเอสอาร์.....	32
บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล.....	34
4.1 การกำหนดลักษณะเฉพาะ.....	36
4.2 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล .....	37
4.2.1 การศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์.....	37
4.2.2 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FT-IR.....	41
4.2.3 การศึกษาสมบัติทางความร้อน.....	42
4.2.4 การศึกษาสมบัติทางแสง .....	44
4.2.5 การศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกและการสูญเสียไดอิเล็กทริก .....	44
4.2.6 การศึกษาสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก.....	46
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง .....	48
5.1 ปัญหา.....	48
5.2 ข้อเสนอแนะ .....	49
ภาคผนวก .....	50
ประวัตินักวิจัย.....	63

## สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
ภาพที่ 1 การนำผลึกไปใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ .....	1
ภาพที่ 2 ปริมาณการผลิตผลึกชนิดต่างๆ ทั่วโลก .....	2
ภาพที่ 3 การเกิดฮาร์โมนิกที่สองของวัสดุเชิงทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น .....	6
ภาพที่ 4 ผลึกโพแทสเซียม ไดไฮโดรเจน ฟอสเฟต (KDP).....	7
ภาพที่ 5 ผลึกกรดทาร์ทาริก.....	8
ภาพที่ 6 ความสัมพันธ์ระหว่าง E-P ของเฟอร์โรอิเล็กทริก.....	9
ภาพที่ 7 ผลึกไตรไกลซีน ซัลเฟต.....	10
ภาพที่ 8 ความสัมพันธ์ระหว่าง E-P ของเครื่องมือวัด .....	12
ภาพที่ 9 แผนภาพสเปซแลตทิซ .....	13
ภาพที่ 10 ระบบผลึก .....	14
ภาพที่ 11 ตัวอย่างทิศทางในผลึก .....	16
ภาพที่ 12 ความสามารถในการละลายของสารโดยทั่วไป .....	17
ภาพที่ 13 การปลูกผลึกแบบทิศทางเดียว .....	18
ภาพที่ 14 ตัวอย่างการเลือกขนาดของผลึกในการปลูกผลึกแบบทิศทางเดียว .....	19
ภาพที่ 15 เครื่อง Bruker's X-ray diffraction D8-discover.....	21
ภาพที่ 16 เครื่อง PERKIN ELMER spectrum GX FT-IR system.....	22
ภาพที่ 17 เครื่อง TG-DTA ที่ใช้ในทำการทดลอง .....	23
ภาพที่ 18 เครื่อง T80+ UV/VIS Spectrometer PG Instrument Ltd.....	24
ภาพที่ 19 เครื่อง Agilent E4980A.....	25
ภาพที่ 20 โครงสร้างผลึก potassium sodium tartrate tetrahydrat .....	27
ภาพที่ 21 โครงสร้างผลึกโซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต ที่อุณหภูมิ 393 K .....	28
ภาพที่ 22 โครงสร้างผลึกโซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต ในหนึ่งยูนิตเซลล์ ที่อุณหภูมิ 393 K .....	28
ภาพที่ 23 แผนผังการดำเนินงานการปลูกผลึก .....	31
ภาพที่ 24 การปลูกผลึกแบบดั้งเดิม .....	32
ภาพที่ 25 แสดงการปลูกผลึกแบบทิศทางเดียว .....	33
ภาพที่ 26 ผลึกโซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต ที่อุณหภูมิ 313 K.....	34

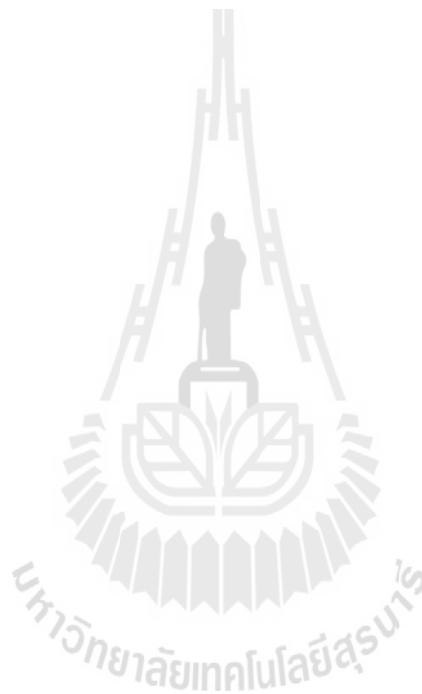


ภาพที่ 27 ผลึกโซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต ที่อุณหภูมิ 333 K.....	35
ภาพที่ 28 ผลึกโซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต ที่อุณหภูมิ 353 K.....	35
ภาพที่ 29 ผลึกโซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต ปลุกแบบทิศทางเดียว ที่อุณหภูมิ 313 K.....	36
ภาพที่ 30 โครงสร้างผลึกโซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต .....	39
ภาพที่ 31 โครงสร้างผลึกโซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต ในหนึ่งยูนิตเซลล์.....	39
ภาพที่ 32 สเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผลึกโซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต .....	41
ภาพที่ 33 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของผลึกโซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต .....	42
ภาพที่ 34 สเปกตรัมเชิงความร้อนของผลึก โซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต .....	43
ภาพที่ 35 การดูดกลืนแสงของสารละลายของผลึก โซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต.....	44
ภาพที่ 36 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของผลึก โซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต.....	45
ภาพที่ 37 การสูญเสียไดอิเล็กทริกของผลึก โซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต.....	46
ภาพที่ 38 วงอิสเตรรี่ซีซของผลึกโซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต .....	47



## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
ตารางที่ 1 สารชนิดต่างๆ ที่มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก.....	10
ตารางที่ 2 ข้อมูลโครงสร้างผลึกโซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต จากเอกสารอ้างอิง.....	29
ตารางที่ 3 ข้อมูลโครงสร้างผลึกโซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต จากการทดลองปลูกผลึกที่ 353 K.....	37
ตารางที่ 4 แสดงการเปรียบเทียบค่าแกลทิตพารามิเตอร์ของสารแต่ละอุณหภูมิ .....	40

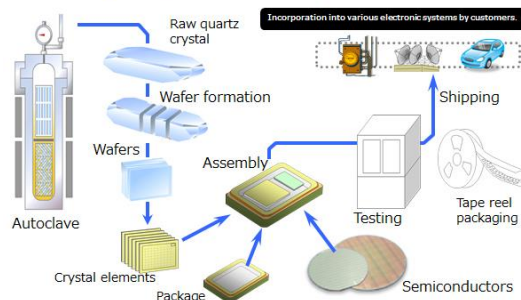


# บทที่ 1

## บทนำ

มนุษย์มีความต้องการใช้ผลึกมาช้านาน ยกตัวอย่างผลึกในธรรมชาติ เช่น อัญมณีชนิดต่างๆ เนื่องจากความสวยงามในการนำมาประดับตกแต่งสิ่งของต่างๆ ผลึกที่มนุษย์ทำขึ้นตั้งแต่อดีตกาล เช่น แก้วสีนเทาที่ได้จากการระเหยของน้ำทะเล เป็นต้น และเมื่อมีความต้องการใช้ผลึกมากขึ้น จึงมีการพัฒนาการสังเคราะห์ หรือการปลูกผลึกชนิดต่างๆ เพื่อนำมาใช้ประโยชน์ และได้มีการพัฒนาเทคโนโลยีในการตัด การขัด และการนำผลึกที่มีคุณสมบัติตามที่ต้องการไปประยุกต์ใช้งาน ทำให้มนุษย์เกิดการเรียนรู้และพัฒนาเกี่ยวกับผลึกมาจนถึงปัจจุบัน ซึ่งถือได้ว่าผลึกเป็นหัวใจหลักในการพัฒนาเทคโนโลยีต่างๆ ที่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วและมีผลกระทบต่อวิถีการดำรงชีวิตของมนุษย์ การพัฒนาเทคโนโลยีในหลายๆ ด้านขณะนี้ต้องอาศัยผลึกที่มีสมบัติเฉพาะ ถ้าไม่มีผลึกอาจกล่าวได้ว่าอุตสาหกรรมหลายๆ ด้านคงไม่เกิดขึ้น เช่น อุตสาหกรรมทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ โฟโตนิกส์ และไฟเบอร์ออฟติก ความก้าวหน้าในการปลูกผลึกและเทคโนโลยี epitaxy มีส่วนสำคัญในการพัฒนาเทคโนโลยีในหลายๆ ด้าน อาทิ การผลิต photovoltaic cells ประสิทธิภาพสูง เครื่องมือที่ใช้ในการตรวจวัดพลังงานรูปต่างๆ และการพัฒนา light emitting diodes ที่มีอายุการใช้งานนานเพื่อการประหยัดพลังงานในการให้แสงสว่างและใช้เป็นไฟจราจร<sup>1</sup> ภาพที่ 1 แสดงตัวอย่างการผลิตอุปกรณ์ต่างๆ จากผลึกที่ได้จากการสังเคราะห์

Producing a crystal device



ภาพที่ 1 การนำผลึกไปใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ<sup>2</sup>

<sup>1</sup> P. Ramasamy, P. Santhanaraghavan, Crystal growth processes and methods, KUR publication (2001)

<sup>2</sup> [http://global.epson.com/innovation/technology\\_articles/201401\\_01.html](http://global.epson.com/innovation/technology_articles/201401_01.html)

การปลูกผลึกต้องอาศัยผู้เชี่ยวชาญจากสาขาต่างๆ เป็นที่ทราบกันดีว่า เทคโนโลยีที่ใช้ปลูกผลึกเป็นเทคโนโลยีขั้นสูงเกินขีดความสามารถของประเทศกำลังพัฒนาหรือด้อยพัฒนาที่จะพัฒนาเทคโนโลยีทางด้านนี้ขึ้นมาเองได้ อย่างไรก็ตาม ในช่วง 20 ปีที่ผ่านมา ประเทศที่พัฒนาแล้วได้ทุ่มทุนอย่างมหาศาลในอุตสาหกรรมการปลูกผลึกในประเทศกำลังพัฒนา โดยเฉพาะอย่างยิ่งในแถบเอเชีย ทำให้เกิดการตื่นตัวในวิทยาการทางด้านนี้ในหมู่นักวิจัยชาวเอเชีย โดยผลึกที่ใช้ในอุตสาหกรรมในโลกขณะนี้ส่วนใหญ่ผลิตขึ้นในเอเชีย ภาพที่ 2 แสดงปริมาณการผลิตผลึกชนิดต่างๆ ของโลกในปี ค.ศ. 2001 จากกราฟจะเห็นได้ว่า มากกว่าครึ่งหนึ่งของการผลิตจะเป็นสารกึ่งตัวนำ เพราะโลกกำลังมีการพัฒนาอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์อย่างรวดเร็ว



ภาพที่ 2 ปริมาณการผลิตผลึกชนิดต่างๆ ทั่วโลก<sup>3</sup>

เทคโนโลยีการปลูกผลึกมี 3 ลักษณะ แบ่งตามสภาพการเกิด คือ ผลึกที่เกิดการหลอมละลาย (growth from melt) ผลึกที่เกิดจากสารระเหย (growth from vapor) และผลึกที่เกิดจากการตกผลึกของสารละลาย (solution growth) ซึ่งการปลูกผลึกจากสารละลายสามารถทำได้ง่ายและใช้งบประมาณที่ไม่สูง ใช้วัสดุและอุปกรณ์ต่างๆ ที่สามารถหาได้ภายในประเทศ กระบวนการปลูกผลึกจากสารละลายสามารถนำมาใช้ในการปลูกผลึกที่ใช้กับเลเซอร์ และผลึกเชิงทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น (nonlinear optic) ซึ่งมีความต้องการประมาณ 5 เปอร์เซ็นต์ของผลึกทั้งหมด นอกจากนั้นยังสามารถปลูกผลึกที่มีสมบัติ

<sup>3</sup> H. J. Scheel. Journal of Crystal Growth 211 (2000) 1–12.

เฟอร์โรอิเล็กทริก ซึ่งมีความสำคัญเป็นอย่างมากในการนำมาใช้พัฒนาเทคโนโลยีวิทยาศาสตร์สมัยใหม่ การประยุกต์ใช้งานเกี่ยวกับโฟตอนสำหรับเก็บข้อมูลและการประมวลผลภาพ

ผลึกเชิงทัศนศาสตร์แบบไม่เป็นเชิงเส้น มีสมบัติในการเปลี่ยนแปลงค่าความถี่ของแสงที่มีความเข้มสูงเมื่อแสงผ่านผลึกดังกล่าว ทำให้ความยาวคลื่นของแสงที่ผ่านเพิ่มขึ้นหรือลดลงเป็นสองเท่าได้ มีประโยชน์ในการเพิ่มขีดความสามารถในการทำงานของเลเซอร์ ยกตัวอย่างเช่น ผลึก Potassium dihydrogen phosphate (KDP)<sup>4</sup> ซึ่งมีความเหมาะสมกับระบบเลเซอร์ที่ขนาดใหญ่ เพราะผลึก KDP สามารถปลูกให้มีขนาดใหญ่ได้ง่าย ผลึก Potassium titanyl phosphate (KTiOPO<sub>4</sub>) KTP<sup>5</sup> เป็นผลึกเชิงทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้นที่มีประสิทธิภาพสูง ซึ่งมีความสามารถสร้างเลเซอร์สีเขียว จากการเปลี่ยนแปลงค่าความถี่ที่สอง ของเอนดี แยก เลเซอร์ (Nd:YAG laser) ส่วนผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริก จะมีสมบัติในการคงเหลือของไดโพลไฟฟ้า เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงของสนามไฟฟ้าจึงมีประโยชน์ในการใช้เป็นวัสดุที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการเก็บข้อมูลต่างๆ ยกตัวอย่างเช่น ไตรไกลซีน ซัลเฟต (Triglycine sulfate, TGS)<sup>6</sup>

หลังจากที่มีการค้นพบผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกครั้งแรก เมื่อประมาณต้นศตวรรษที่ 20 (potassium sodium tartrate tetrahydrate)<sup>7</sup> ก็ทำให้เกิดการศึกษาวิจัยกันอย่างกว้างขวางถึงคุณสมบัติดังกล่าว รวมทั้งการสังเคราะห์ผลึกชนิดใหม่ๆ ที่มีสมบัติที่ดีขึ้น โดยเฉพาะผลึกที่เกิดจากการสังเคราะห์กับกรดทาร์ทาริก เพื่อนำไปประยุกต์ใช้งานในการทำเป็นวัสดุความจำแบบไม่ลบเลือน<sup>8</sup> ผลึกกรดทาร์ทาริก (Tartaric acid) เป็นผลึกเชิงทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น สามารถปลูกผลึกด้วยการปลูกผลึกจากสารละลาย โดยให้ตัวทำละลายระเหยไปอย่างช้าๆ<sup>9</sup> อย่างไรก็ตาม การนำผลึกกรดทาร์ทาริก มาใช้งานยังมีข้อจำกัดหลายอย่างทั้งสมบัติเชิงกายภาพและสมบัติเชิงไฟฟ้า จึงต้องมีการพัฒนาสมบัติของผลึกกรดทาร์ทาริกให้ดีขึ้น การพัฒนาสมบัติของผลึกทำได้หลายวิธี เช่น การสังเคราะห์สารผสมชนิดใหม่ การเจือสารที่มีสมบัติที่

<sup>4</sup> Congting Sun, Dongfeng Xue, Optical Materials, In Press, Corrected Proof, Available online 9 January 2014

<sup>5</sup> Jing Hu, Zhanggui Hu, Journal of Crystal Growth, 311 (2009) 4235-4240.

<sup>6</sup> H.V. Alexandru, C. Berbecaru, Materials Science in Semiconductor Processing, 5 (2002) 159-165.

<sup>7</sup> J. Valasek, Phys. Rev. 17 (1921) 475.

<sup>8</sup> M. Dawber, K.M. Rabe, and J. Scott, Rev. Mod. Phys. 77 (2005) 1083.

<sup>9</sup> C. Justin Raj, et al. Crystal Research Technology, 43 (2008) 245-247.

ต้องการลงไป การปลูกผลึกแบบทิศทางเดียว<sup>10</sup> งานวิจัยนี้สนใจวิธีการสังเคราะห์สารผสมชนิดใหม่ โดยนำกรดทาร์ทาริกไปสังเคราะห์กับสารชนิดอื่น และนำผลึกที่ได้ไปปลูกโดยวิธีการปลูกแบบทิศทางเดียว ซึ่งสมบัติต่างๆ ที่แสดงออกมาจะขึ้นอยู่กับสารที่ผสมเข้าไป จากงานวิจัยของ Shingo Matsumoto and Setsuo Kashkno<sup>11</sup> ที่ศึกษาผลของการเกิดผลึกกรดทาร์ทาริก โดยสังเคราะห์กับสาร โซเดียม ไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide) ในอัตราส่วน 1 : 1 โมล ที่อุณหภูมิ 353 K พบว่าสารสังเคราะห์ดังกล่าว อาจปลูกให้มีขนาดใหญ่ได้เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้น

งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นที่ศึกษาสมบัติของผลึกกรดทาร์ทาริก โดยเลือกสารผสมคือ โซเดียมไฮดรอกไซด์ และทำการปลูกผลึกของสารผสมดังกล่าวโดยการปลูกจากสารละลายโดยวิธีการแบบดั้งเดิม และวิธีการปลูกแบบทิศทางเดียว และนำผลึกที่ได้จากการทดลองมาศึกษาสมบัติต่างๆ

## 1.1 วัตถุประสงค์

- 1.1.1 เพื่อศึกษาการปลูกผลึกเดี่ยวโซเดียมไฮดรอกไซด์ แอลทาเทรต
- 1.1.2 เพื่อศึกษาสมบัติต่างๆ ของผลึกที่ปลูกได้

## 1.2 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1.2.1 ใช้สารโซเดียม ไฮดรอกไซด์ และกรดทาร์ทาริก เป็นสารหลักในการปลูกผลึกจากสารละลายด้วยวิธีแบบดั้งเดิม และการปลูกผลึกแบบเอสอาร์ หรือแบบทิศทางเดียว
- 1.2.2 ลักษณะโครงสร้างและสัณฐานวิทยาของผลึกจะศึกษาโดยวิธีการศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction; XRD)
- 1.2.3 หมู่ฟังก์ชันที่เป็นองค์ประกอบของผลึกจะกำหนดโดยใช้เทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)
- 1.2.4 การวิเคราะห์เชิงความร้อนของผลึก กระทำโดยเทคนิค DTG/DTA
- 1.2.5 สมบัติทางแสงของผลึกจะกำหนดโดยใช้เทคนิค UV-vis

<sup>10</sup> Urit Charoen-in, P. Ramasamy P. Manyum, Journal of Crystal Growth, 362 (2013) 220-226.

<sup>11</sup> Shingo Matsumoto and Setsuo Kashkno, Acta cryst. C52 (1996) 1948.

1.2.6 สมบัติไดอิเล็กทริกของผลึกจะศึกษาโดยการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss)

1.2.7 การวัดสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric) ของผลึกกระทำโดยใช้ Sawyer-Tower circuit

### 1.3 สถานที่ทำงานวิจัย

1.3.1 สาขาวิชาฟิสิกส์ สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

1.3.2 ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

### 1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ

1.4.1 ได้องค์ความรู้ในการปลูกผลึก โซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทอร์ต และทราบสมบัติและลักษณะเฉพาะของผลึกดังกล่าว



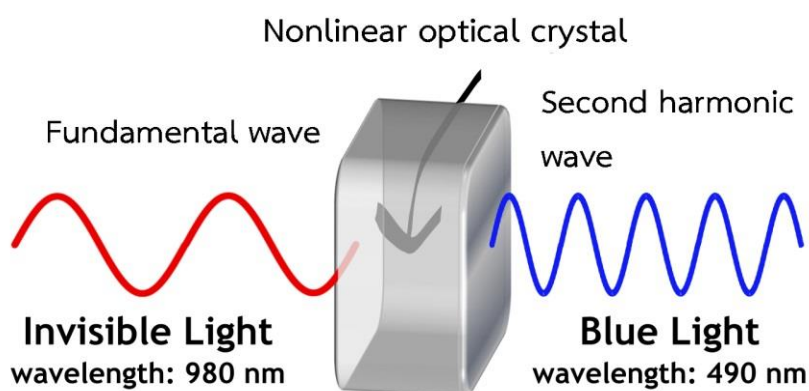
## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในบทนี้จะกล่าวถึงรายละเอียดทั่วไปเกี่ยวกับลักษณะสมบัติเชิงทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก การจำแนกลักษณะผลึกชนิดต่างๆ วิธีการปลูกผลึก โดยเน้นการปลูกผลึกจากสารละลาย การปลูกแบบดั้งเดิม และการปลูกผลึกแบบเอสอาร์หรือแบบทิศทางเดียว รวมไปถึงรายละเอียดเกี่ยวกับเทคนิคการตรวจสอบสมบัติของผลึก และงานวิจัยที่เกี่ยวข้องซึ่งมีรายละเอียดและหัวข้อต่างๆ ดังต่อไปนี้

#### 2.1 ทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น (Nonlinear optic)

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



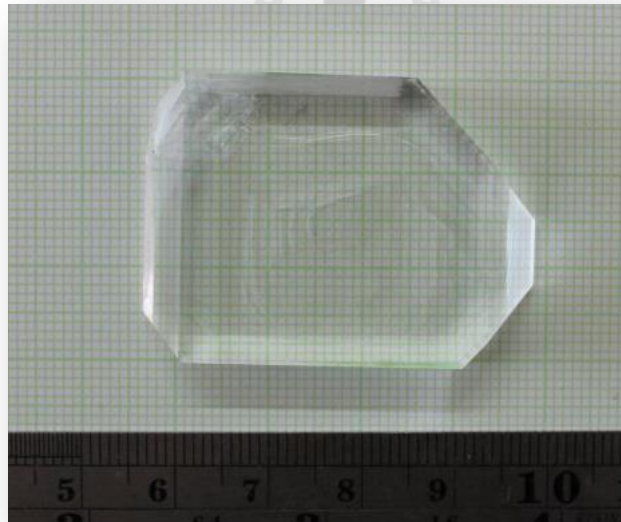
ภาพที่ 3 การเกิดฮาร์โมนิคที่สองของวัสดุเชิงทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น<sup>12</sup>

<sup>12</sup> <http://sustainable-nano.com/2013/05/14/laser-science-light-can-do-way-more-than-just-bend/>



ภาพที่ 3 แสดงลักษณะการเกิดฮาร์โมนิกที่สองของวัสดุเชิงทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น เมื่อแสงที่มีความเข้มสูงอย่างแสงเลเซอร์เดินทางผ่านตัวกลางที่เป็นวัสดุเชิงทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้นจะทำให้เกิดปรากฏการณ์ที่เรียกว่า Second harmonic generation (SHG) หรือเกิดฮาร์โมนิกที่สอง ทำให้ความยาวคลื่นของแสงมีค่าลดลงเหลือครึ่งหนึ่งของค่าความยาวคลื่นเดิม จากภาพจะเห็นว่าเมื่อคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่น 980 นาโนเมตรเดินทางผ่านวัสดุเชิงทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้นความยาวคลื่น จะลดลงเหลือ 490 นาโนเมตร ซึ่งมีประโยชน์ต่อการพัฒนาศักยภาพของแสงเลเซอร์ทำให้สามารถทำงานได้หลายความถี่

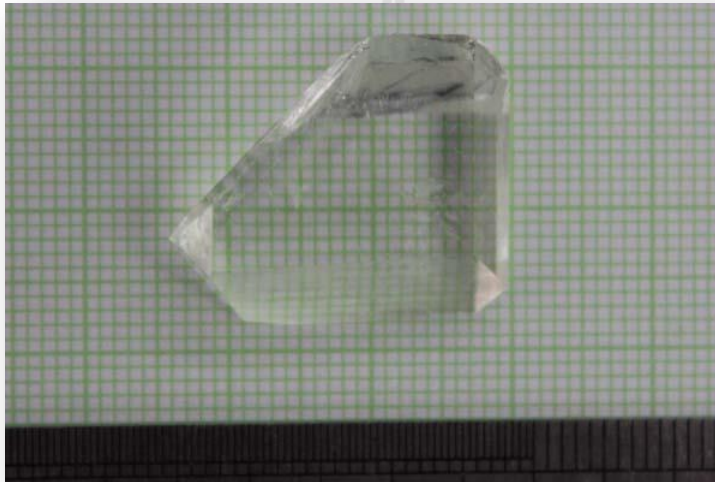
ผลึกโพแทสเซียม ไดไฮโดรเจน ฟอสเฟต (KDP)<sup>13</sup> เป็นผลึกที่มีการวิจัยกันอย่างกว้างขวางเกี่ยวกับสมบัติเชิงทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น และถูกนำมาใช้เป็นสารมาตรฐานในการทดสอบผลึกชนิดต่างๆ ว่ามีประสิทธิภาพของสมบัติดังกล่าวเป็นอย่างไรเมื่อเทียบกับผลึก KDP ภาพที่ 4 แสดงตัวอย่างลักษณะผลึก KDP จากภาพจะเห็นว่าผลึกมีลักษณะใส ไม่มีสี มีขนาดใหญ่ และสามารถปลูกได้ง่าย



ภาพที่ 4 ผลึกโพแทสเซียม ไดไฮโดรเจน ฟอสเฟต (KDP)

<sup>13</sup>U. Charoen-In, S. Ritjareonwattu, S. Harnsoongnoen, P. Manyum:, *Ferroelectrics*, 453 (2013) 68-74.

จากงานวิจัยของ S.A. Martin Britto Dhas และคณะ<sup>14</sup> ที่ทำการทดลองปลูกผลึกกรดทาร์ทริก โดยวิธีการระเหยตัวทำละลายอย่างช้าๆ ได้ผลการทดลองดังภาพที่ 5 และเมื่อนำผลึกดังกล่าวไปกำหนดลักษณะเฉพาะ พบว่าผลึกดังกล่าวสามารถแสดงสมบัติเชิงทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น จากงานวิจัยของ Zhihua Sun และคณะ<sup>15</sup> ที่ศึกษาสารผสมระหว่างกรดทาร์ทริก กับสาร อิมิดาโซเลียม (imidazolium) โดยทำการปลูกผลึกของสารละลายดังกล่าวด้วยวิธีระเหยตัวทำละลายอย่างช้าๆ ผลจากการศึกษาสมบัติของผลึกดังกล่าวพบว่าผลึกของสารผสมนี้สามารถแสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิต่ำกว่า 253 เคลวิน



ภาพที่ 5 ผลึกกรดทาร์ทริก

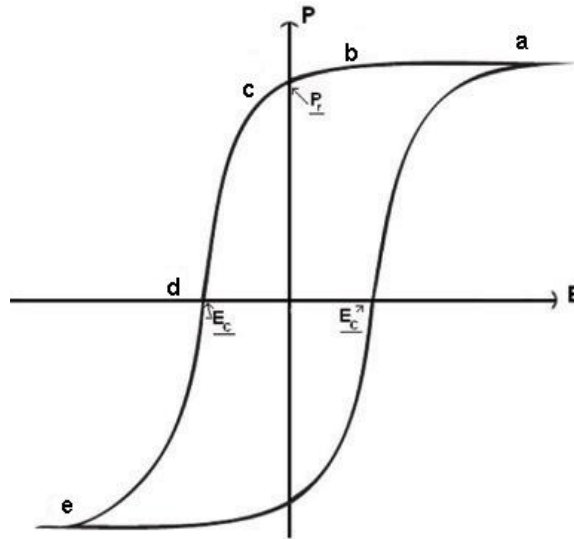
## 2.2 สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric properties)

เฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นสมบัติของสารที่มีโมเมนต์ทางไฟฟ้าแม้ว่าไม่มีสนามไฟฟ้าจากภายนอก สารที่มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะประกอบขึ้นจากโดเมนของไดโพลโมเมนต์ถาวร ทิศทางของไดโพลจะเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบในแต่ละโดเมน อย่างไรก็ตาม โดเมนเหล่านี้มีทิศทางแบบสุ่ม ทำให้ไม่มีค่าโพลาริเซชันสุทธิ แต่เมื่อให้สนามไฟฟ้าจากภายนอกเข้ากระตุ้นการจัดเรียงตัวของโดเมนเหล่านั้น

<sup>14</sup>S.A. Martin Britto Dhas et al, Journal of Crystal Growth 309 (2007) 48-52.

<sup>15</sup> Zhihua Sun et al, Angew. Chem. Int. Ed. 51 (2012) 3871-3876.

จะเกิดการเรียงตัวไปตามทิศทางของสนามไฟฟ้าอย่างเป็นระเบียบ จึงเกิดโพลาไรเซชันสุทธิขึ้น แม้ว่าจะหยุดจ่ายสนามไฟฟ้าจากภายนอก โดเมนเหล่านั้นจะยังคงเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบภายในเนื้อสาร ทำให้เกิดโพลาไรเซชันคงเหลือ



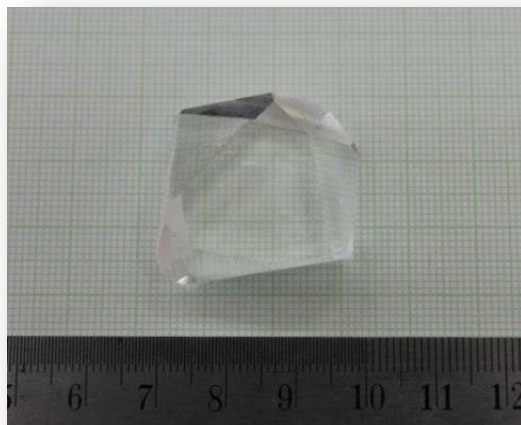
ภาพที่ 6 ความสัมพันธ์ระหว่าง E-P ของเฟอร์โรอิเล็กทริก<sup>16</sup>

จากภาพที่ 6 แสดงให้เห็นว่า เมื่อ  $E = -E_c$  สารจะมีโมเมนต์ขั้วคู่ถาวร อาจกล่าวได้ว่าสารนั้นแสดงสถานะเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก แต่อย่างไรก็ตาม พลังงานความร้อนสามารถทำลายการจัดเรียงตัวของโดเมนได้ ดังนั้น สารเฟอร์โรอิเล็กทริกที่จะแสดงสมบัติได้ดังภาพที่ 6 จะต้องอยู่ในสภาวะที่พลังงานความร้อนไม่มากพอที่จะทำลายการจัดเรียงตัวของโดเมนภายในเนื้อสาร ซึ่งเรียกอุณหภูมิสูงสุดที่สารยังคงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกได้ว่า อุณหภูมิวิกฤติ ( $T_c$ ) ซึ่งในสภาวะที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิวิกฤติ ผลึกจะอยู่ในสถานะ พาราอิเล็กทริก

ภาพที่ 7 แสดงผลึก ไตรไกลซิล ซัลเฟต (TGS)<sup>17</sup> เป็นผลึกที่มีสมบัติเชิงทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้นและผลึกดังกล่าวยังสามารถแสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกอีกด้วย

<sup>16</sup> M. Stewart and M. G. Cain. Ferroelectric hysteresis measurement and analysis, National Physical Laboratory. D. A. Hall. University of Manchester. 1999

<sup>17</sup> H.V. Alexandru, C. Berbecaru, Materials Science in Semiconductor Processing, 5 (2002) 159-165.



ภาพที่ 7 ผลึกไตรโกลซีน ซัลเฟต

Materials	References	Transition temperature (K)		Dielectric constant		C ( $\times 10^3$ K)	$P_s$ ( $\mu\text{C cm}^{-2}$ ); temperature	$E_c$ (kV $\text{cm}^{-1}$ )
		$T_c$	$T_c^0$	$\kappa_{RT}$	$\kappa_{max}$			
<b>Single-component (polar) organic molecules</b>								
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 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 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	-	-	-	-
<b>H-bonded supramolecules</b>								
Phz-H <sub>2</sub> ca	55, 61	253	304 <sup>†</sup>	110	$3 \times 10^3$	5.0	1.8; 160 K*	0.8
Phz-H <sub>2</sub> ba	55, 61	138	204 <sup>†</sup>	30	$1.7 \times 10^3$	4.0	0.8; 105 K*	0.5
[H-55dmbp][Hia]	57	269	338 <sup>†</sup>	250	900	14	4.2*; 110 K*	2
Clathrate								
$\beta$ -Quinol-methanol	79	63.7	-	-	220	-	$6 \times 10^{-3}$ ; 25 K*	-
Polymers								
VDF <sub>0.65</sub> -TrFE <sub>0.35</sub>	5	363	-	20	50	-	8; RT	500
Nylon-11	8	-	-	-	4	-	5; RT	600
<b>Inorganic compounds</b>								
NaNO <sub>2</sub>	8	437	-	-	$4 \times 10^3$	4.7	10; 140 K	5
BaTiO <sub>3</sub>	8	381	-	$5 \times 10^3$	$10^4$	150	26; RT	10
PbTiO <sub>3</sub>	8	763	-	210	$9 \times 10^3$	410	75; RT	7
SbSI	8	293	-	-	$6 \times 10^4$	233	20; 270 K	-
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (KDP)	8	123	213	30	$2 \times 10^4$	2.9	5.0	0.1
<b>Organic-inorganic compounds</b>								
HdabcoReO <sub>4</sub>	36	374	-	6	22	-	16; RT*	>30
TGS	4, 8	323	333	45	$2 \times 10^3$	3.2	3.8; 220 K	0.9
TSCC	8	127	-	5	80	-	0.27; 80 K	3
Rochelle salt	8	297	308	-	$4 \times 10^3$	2.24	0.25; 276 K	0.2

ตารางที่ 1 สารชนิดต่างๆ ที่มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก<sup>18</sup>

<sup>18</sup> Sachio Horiuchi and Yoshinori Tokura, Nature materials, 7 (2008) 357-366.

ตารางที่ 1 แสดงสารชนิดต่างๆ ที่มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก จะเห็นได้ว่าสารอนินทรีย์ KDP มีอุณหภูมิวิกฤตของสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก ที่อุณหภูมิ 123 เคลวิน สารกึ่งอินทรีย์ TGS มีอุณหภูมิวิกฤตของสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก ที่อุณหภูมิ 323 เคลวิน ซึ่งมีค่าที่ค่อนข้างสูงจึงทำให้สารดังกล่าวมีความนิยมในการนำไปประยุกต์ใช้งานด้านต่างๆ

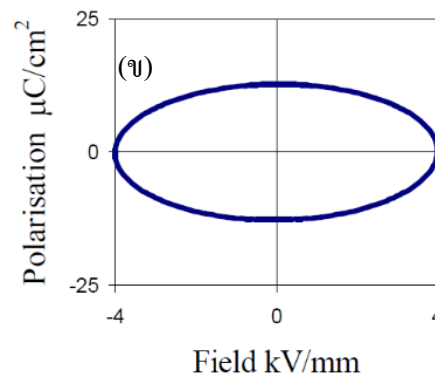
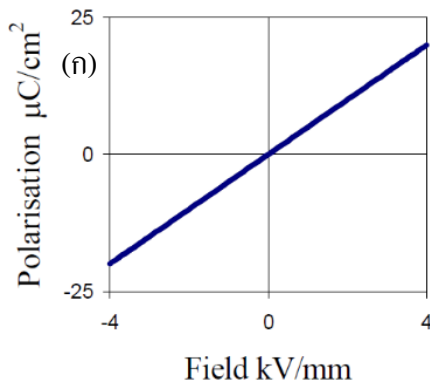
ในการศึกษาการเกิดโพลาริเซชัน จะแสดงผลในรูปของกราฟระหว่าง ค่าสนามไฟฟ้าจากภายนอก (E) กับโพลาริเซชัน (P) หรือค่าความจุของตัวเก็บประจุ โดยตัวอย่างของกราฟแสดงได้ดังภาพที่ 8 ดังนี้

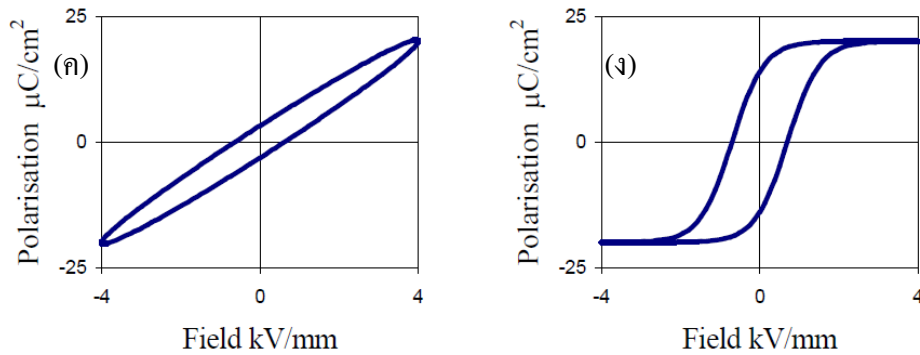
(ก) เป็นลักษณะกราฟของตัวเก็บประจุในอุดมคติแบบเชิงเส้น ซึ่งค่าความจุของตัวเก็บประจุเป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้า

(ข) เป็นลักษณะกราฟของตัวต้านทานในอุดมคติแบบเชิงเส้น ซึ่งเป็นอุปกรณ์ที่ไม่มีการสะสมพลังงานในรูปของสนามไฟฟ้าหรือสนามแม่เหล็ก และกระแสกับศักย์ไฟฟ้ามีเฟสเดียวกัน ดังนั้นจะทำให้ได้กราฟ P-E เป็นรูปวงกลมหรือวงรีมีจุดศูนย์กลางอยู่ที่จุดกำเนิด

(ค) เป็นลักษณะกราฟของการสูญเสียตัวเก็บประจุเชิงเส้น ซึ่งเป็นผลจากการสูญเสียประจุในพื้นที่ภายในรูปที่มีสัดส่วนสัมพันธ์ของอุปกรณ์ทำให้เกิดการสูญเสียประจุ โดยความชันของกราฟจะขึ้นกับค่าความจุไฟฟ้า

(ง) การตอบสนองแบบไม่เป็นเชิงเส้นของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก ซึ่งมีโมเลกุลเรียงตัวกันได้เอง โดยไม่ต้องใช้สนามไฟฟ้าจากภายนอก





ภาพที่ 8 ความสัมพันธ์ระหว่าง E-P ของเครื่องมือวัด<sup>19</sup>

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

### 2.3 ผลึก

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

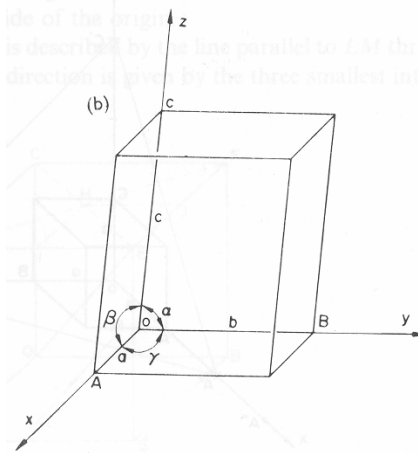
ผลึกประกอบด้วยของค์ประกอบสองส่วนคือ แลตทิซ (lattice) และ เบซิส (basis) โดยที่แลตทิซคือ กลุ่มของจุดที่แต่ละจุดมีลักษณะแวดล้อมเหมือนกันในทุกทิศทาง และเบซิส คือ อะตอมหรือไอออนที่อยู่ตามจุดแลตทิซ เช่น โลหะบริสุทธิ์จะมีเบซิสที่ประกอบไปด้วยอะตอม 1 อะตอมหรือเพียงไม่กี่อะตอม แต่ถ้าเป็นโลหะผสมอาจมีเบซิสที่ประกอบด้วยหลายอะตอมและอาจมีโครงสร้างของผลึกที่ซับซ้อนขึ้น

เราอาจจินตนาการผลึกประกอบด้วยหน่วยเล็กๆ ที่มีลักษณะเหมือนกันทุกประการทั้งขนาดรูปร่าง และทิศทาง และสามารถใช้นิยามหน่วยเล็กๆ นี้เป็นตัวแทนสำหรับการศึกษาต่างๆ ที่เกี่ยวกับผลึก เรียก

<sup>19</sup> M. Stewart and M. G. Cain. Ferroelectric hysteresis measurement and analysis, National Physical Laboratory. D. A. Hall. University of Manchester. 1999

หน่วยเล็กๆ นี้ว่า หน่วยเซลล์ (unit cell) หน่วยเซลล์อาจมีได้หลายขนาด แต่โดยทั่วไปจะเลือกหน่วยเซลล์ที่เล็กที่สุดเรียกว่า หน่วยเซลล์แรกเริ่ม (primitive cell)

ขนาดและรูปร่างของหน่วยเซลล์อธิบายได้ด้วยเวกเตอร์ 3 เวกเตอร์ ได้แก่  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  และ  $\mathbf{c}$  ที่ลากจากจุดกำเนิด  $\mathbf{O}$  มุมใดมุมหนึ่งของหน่วยเซลล์ และมุมระหว่างเวกเตอร์ทั้ง 3 ได้แก่  $\gamma$ ,  $\alpha$  และ  $\beta$  เรียกขนาดของเวกเตอร์และมุมเหล่านี้ว่า แลตทิซพารามิเตอร์ (lattice parameters) หรือบางครั้งเรียกว่า ค่าคงตัวแลตทิซ (lattice constants) ดังแสดงในภาพที่ 9

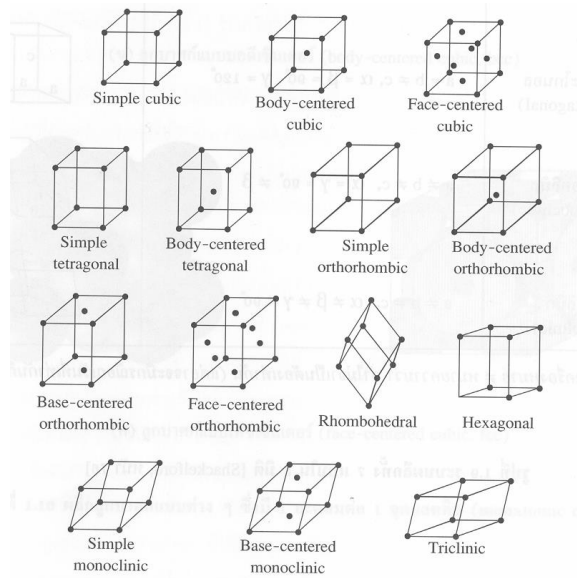


ภาพที่ 9 แผนภาพสเปซแลตทิซ<sup>20</sup>

### 2.3.1 ระบบโครงสร้างผลึก

ในกรณี 3 มิติ แลตทิซจะทำให้เกิดระบบผลึก 7 ระบบที่แตกต่างกัน และในแต่ละระบบอาจมีการจัดเรียงแลตทิซที่แตกต่างกันได้อีกทำให้ได้แลตทิซที่แตกต่างกันทั้งหมด 14 แบบ เรียกว่า บราวส์แลตทิซ (Bravais lattice) ดังแสดงในภาพที่ 10 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 ส่วนแลตทิซที่ยุ่ยากซับซ้อนขึ้นก็จะมีจำนวนอะตอมต่อหน่วยเซลล์เพิ่มขึ้น

<sup>20</sup> Charles Kittel, Introduction to solid state physics, eighth edition



ภาพที่ 10 ระบบผลึก<sup>21</sup>

### 2.3.2 การระบุทิศทางและระนาบ

#### ตำแหน่งของแลตทิส

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

#### ทิศทางของแลตทิส

การรู้ทิศของแลตทิสนั้นมีความสำคัญอย่างยิ่งในการศึกษาเกี่ยวกับผลึก เนื่องจากทิศทางเหล่านี้ อาจมีความสัมพันธ์กับแกน (axis) ของผลึกที่ใช้ในการทดลองจริง เช่น แกนของการกด (axis of compression) ในวัตถุจริง เป็นต้น

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

<sup>21</sup> Charles Kittel, Introduction to solid state physics, eighth edition



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

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

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

### ระนาบของผลึก

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

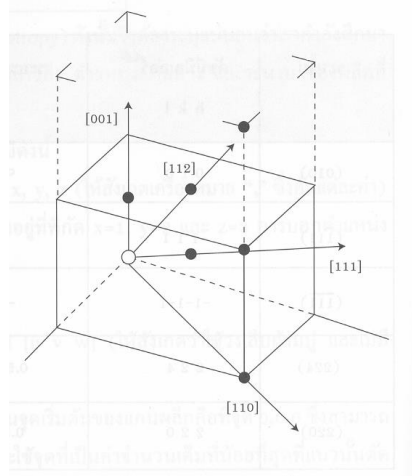
สัญลักษณ์ที่ใช้แทนระนาบใดๆ คือ  $(hkl)$  ระนาบของผลึกจะเขียนไว้ในวงเล็บเสมอ โดยที่ระนาบ  $(hkl)$  จะตัดกับแกนของผลึกที่ตำแหน่ง  $1/h$ ,  $1/k$  และ  $1/l$  ตามลำดับ เช่น ถ้าจุดตัดของระนาบเป็น  $1/2$ ,  $3/4$  และ  $1$  ตามลำดับ จะได้ส่วนกลับของจุดตัดเป็น  $2$ ,  $4/3$  และ  $1$  เมื่อทำให้เป็นดัชนีมิลเลอร์จะได้จำนวนเต็มที่มีน้อยที่สุดคือ  $(643)$  ถ้าขนาดความยาวของผลึกสามมิติในแต่ละแกนเป็น  $a$ ,  $b$  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  $\infty$  นั่นเอง

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

นี้มีทั้งหมด 6 ระนาบ และเขียนระนาบที่เป็นตัวแทนตระกูลของระนาบทั้งหมดด้วย  $\{111\}$  และในกรณีทั่วไปก็จะใช้สัญลักษณ์เป็น  $\{hkl\}$

สำหรับผลึกที่มีโครงสร้างในระบบลูกบาศก์ ระนาบ  $(hkl)$  ใดๆ จะตั้งฉากกับทิศที่มีเลขดัชนีมิลเลอร์เดียวกันเสมอคือ  $[hkl]$  เช่น เราสามารถพิสูจน์ได้ว่าระนาบ  $(111)$  ตั้งฉากกับทิศ  $[111]$  แต่เงื่อนไขนี้อาจไม่จริงสำหรับระบบผลึกอื่นๆ ภาพที่ 11 แสดงตัวอย่างระนาบที่สำคัญในระบบลูกบาศก์



ภาพที่ 11 ตัวอย่างทิศทางในผลึก<sup>22</sup>

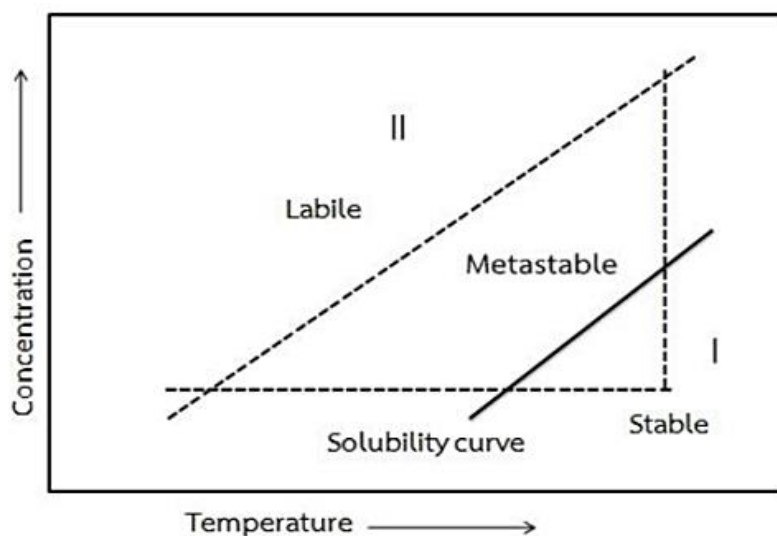
## 2.4 เทคนิคการปลูกผลึกจากสารละลาย

การปลูกผลึกจากสารละลายมีหลายวิธี ซึ่งงานวิจัยนี้ใช้วิธีการปลูกผลึกจากสารละลายแบบดั้งเดิม และการปลูกผลึกแบบเอสฮาร์หรือแบบทิศทางเดียว

### 2.4.1 การปลูกผลึกแบบดั้งเดิมจากสารละลาย

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

<sup>22</sup> Charles Kittel, Introduction to solid state physics, eighth edition.



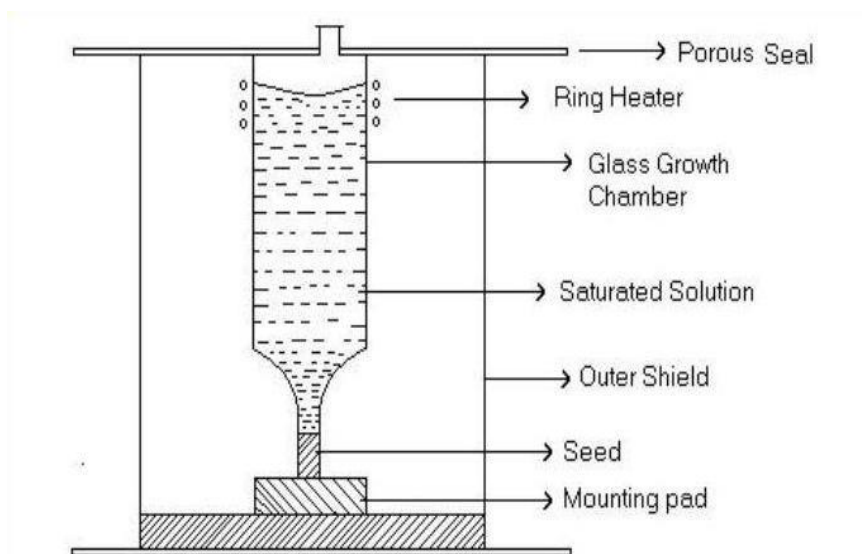
ภาพที่ 12 ความสามารถในการละลายของสารโดยทั่วไป<sup>23</sup>

การปลูกผลึกจากสารละลายสามารถทำได้โดยการควบคุมอุณหภูมิ และความเข้มข้นของสารละลายให้อยู่ในบริเวณที่เรียกว่า บริเวณ metastable zone จากภาพที่ 12 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

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

## 2.4.2 การปลูกผลึกแบบทิศทางเดียว หรือวิธีเอสอาร์

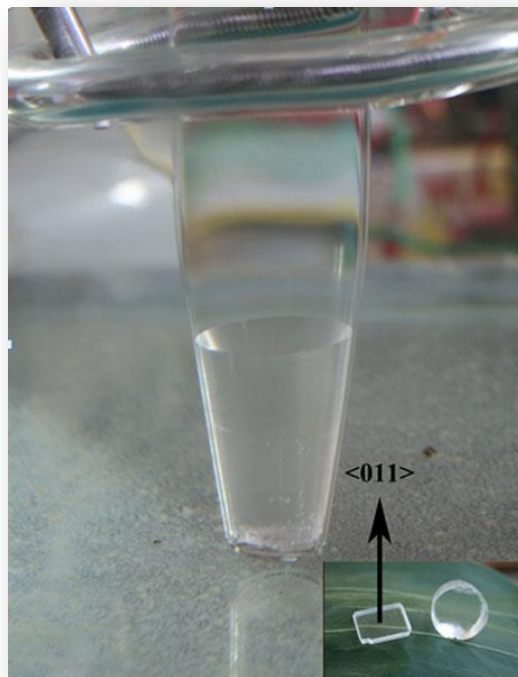
จากการศึกษาของ Sankaranarayanan และ Ramasamy พบว่าสามารถเลือกกระนาบและทิศทางการเกิดของผลึกได้ โดยการบังคับทิศทางการเจริญเติบโตของผลึก วิธีการนี้เรียกว่า การปลูกผลึกแบบทิศทางเดียว หรือ Sankaranarayanan- Ramasamy method (SR method) ภาพที่ 13 แสดงการปลูกผลึกด้วยวิธีดังกล่าว



ภาพที่ 13 การปลูกผลึกแบบทิศทางเดียว<sup>24</sup>

จากภาพที่ 13 จะเห็นว่าในการปลูกผลึกด้วยวิธีนี้เราสามารถเลือกกระนาบของ seed มาเป็นตัวเหนี่ยวนำการโตหรือขยายขนาดของผลึก ทำให้ผลึกขยายขนาดในระนาบหรือทิศทางที่ต้องการได้ โดยนำ seed ไปวางไว้ด้านล่างของหลอดทดลอง จากนั้นใช้วิธีการควบคุมอุณหภูมิเพื่อให้เกิดภาวะอิ่มตัวที่ยืดในบริเวณผิวสัมผัสกับ seed โดยใช้หลอดความร้อนควบคุมอุณหภูมิให้บริเวณด้านบนมีอุณหภูมิสูง ในขณะที่บริเวณด้านล่าง (เหนือ seed) มีอุณหภูมิต่ำ ผลึกจะค่อยๆ เกิดตามระนาบหรือทิศทางของ seed ดังภาพที่ 14

<sup>24</sup> K. Sankaranarayanan, P. Ramasamy, Journal of Crystal growth, 208 (2005) 467–473.



ภาพที่ 14 ตัวอย่างการเลือกระนาบของผลึกในการปลูกผลึกแบบทิศทางเดียว

การปลูกผลึกจากสารละลายด้วยเทคนิคการปลูกผลึกแบบทิศทางเดียวได้รับความนิยมแพร่หลาย เพราะสามารถนำไปใช้ปลูกผลึกเชิงทัศนศาสตร์ที่ไม่เป็นเชิงเส้น หรือผลึกของสารอื่นๆ ทำให้ได้ผลึกที่มีคุณภาพสูงแต่ใช้ต้นทุนต่ำ ในปัจจุบันเทคนิคการปลูกผลึกแบบทิศทางเดียว ถูกพัฒนาขึ้นอย่างต่อเนื่อง เพื่อปลูกผลึกเดี่ยวของสารชนิดต่างๆ ผลึกที่ปลูกด้วยวิธีนี้มีคุณภาพที่ดีขึ้น ทั้งสมบัติทางแสงและสมบัติทางกายภาพ<sup>25 26</sup>

<sup>25</sup> Urit Charoen-in, P. Ramasamy, P. Manyum, Journal of Crystal Growth, 318 (2011) 745–750.

<sup>26</sup> Urit Charoen-in, P. Ramasamy P. Manyum, Journal of Crystal Growth, 312 (2011) 3269–3275.

## 2.5 เทคนิคการวิเคราะห์สมบัติของผลึก

### 2.5.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เป็นเทคนิคที่ใช้เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึกเพื่อการจัดเรียงตัวของอะตอมหรือโมเลกุลของสารประกอบต่างๆ โดยสามารถใช้วิเคราะห์หาองค์ประกอบของสารประกอบภายในโครงสร้างผลึก ได้ทั้งเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพ โดยปรากฏการณ์เลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ที่เกิดขึ้น เป็นไปตามกฎของแบรกก์

ปรากฏการณ์เลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ในโครงสร้างผลึกเกิดขึ้นลักษณะเดียวกับการสะท้อนของแสงบนกระจกเงาราบ เพราะอะตอมในผลึกจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ มีขนาดของอะตอมที่เหมือนกัน ห่างกันด้วยระยะทางที่เท่ากัน ทำให้เกิดระนาบการสะท้อนขึ้นในโครงสร้างผลึก โดยปกติรังสีเอกซ์ได้จากการให้กระแสไฟฟ้าที่ขั้วแคโทด แล้วทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกมาและถูกเร่งจากความต่างศักย์ระหว่างขั้วแคโทดและแอโนด เพื่อให้อิเล็กตรอนจากขั้วแคโทดวิ่งเข้าชนเป้าที่ขั้วแอโนด ส่งผลให้เกิดการปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมา

เมื่อนำรังสีเอกซ์มาฉายลงบนผลึกที่ต้องการศึกษา ลำรังสีเอกซ์ส่วนใหญ่ผ่านผลึกไปได้โดยไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง แต่บางส่วนสะท้อนและกระจายออกไปในหลายทิศทาง มุมของรังสีเอกซ์ที่สะท้อนออกมาจะให้ข้อมูลเกี่ยวกับขนาดรูปร่างและสมมาตรของหน่วยเซลล์ โดยศึกษาจากการเกิดผลึกเลี้ยวเบน รังสีเอกซ์ที่สะท้อนออกจากระนาบชุดหนึ่งๆ จะแทรกสอดแบบเสริมกัน เมื่อระยะทางแต่ละลำรังสีที่ตกกระทบบนระนาบ มีความแตกต่างกันเป็นจำนวนเต็มเท่าของความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ ดังความสัมพันธ์ในสมการที่ 2.1

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

เมื่อ  $d$  คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ

$\theta$  คือ มุมสะท้อนจากระนาบของอะตอมซึ่งเท่ากับมุมตกกระทบ

$\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

เมื่อใช้รังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่นใกล้เคียงกับระยะห่างของอะตอมภายในผลึกและหมุนผลึกทำมุมต่างๆ กับแสงที่ตกกระทบ จะทำให้ได้รูปแบบการเลี้ยวเบนมีลักษณะเฉพาะ โดยการหมุนผลึกจะทำให้ได้ข้อมูลจากการเลี้ยวเบนที่มุมต่างๆ ซึ่งการวัดสเปกตรัมของสารตัวอย่างจะหมุนผลึกเป็นมุม  $\theta$  ขณะที่อุปกรณ์การตรวจวัดสัญญาณรังสีเอกซ์จะหมุนเป็นมุม  $2\theta$  ตามหลักการเลี้ยวเบนของแบรกก์

ในทางปฏิบัติ นิยมเตรียมสารตัวอย่างจากผงของผลึกเดี่ยว ทำให้ขึ้นสารตัวอย่างประกอบขึ้นจากผลึกเล็กๆ จำนวนมาก และจัดเรียงตัวอย่างสุ่ม ทำให้แต่ละระนาบ hkl มีตำแหน่งแตกต่างกัน ข้อมูลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ถูกแสดงเป็นเส้นสเปกตรัมความเข้มของรังสีที่สะท้อนออกมาที่มุมที่ทำการวัด เมื่อได้ค่า  $\theta$  จะทำให้สามารถคำนวณหาค่าระยะห่างระหว่างระนาบ (d) ได้ตามสมการของแบรกก์ และสามารถบอกโครงสร้างผลึกจากระนาบที่เกิดขึ้น โดยนำไปเปรียบเทียบกับค่ามาตรฐาน JCPDS (joint committee on powder diffraction standard) หรือเทียบกับสเปกตรัมจากงานวิจัยต่างๆ ตัวอย่างเครื่องมือที่ใช้ในการศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์โดยผลึกเช่น Bruker's X-ray diffraction D8-discover แสดงดังภาพที่ 15



ภาพที่ 15 เครื่อง Bruker's X-ray diffraction D8-discover

### 2.5.2 การศึกษาหมู่ฟังก์ชันโดยใช้เทคนิค FT-IR

เทคนิค FT-IR เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์พันธะของโมเลกุลต่างๆ โดยพันธะเหล่านี้ สามารถแสดงถึงหมู่ฟังก์ชันของโมเลกุลที่เป็นองค์ประกอบของผลึก เทคนิคนี้สามารถใช้วิเคราะห์ทั้งสารอินทรีย์และอนินทรีย์ เป็นวิธีการวิเคราะห์ด้วยแสงเทคนิคหนึ่ง โดยอาศัยปฏิสัมพันธ์ระหว่างแสงกับพันธะใน

โมเลกุลของผลึก 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 มีลักษณะการแสดงสเปกตรัมการดูดกลืนเฉพาะของสารแต่ละชนิด โดยปกติสเปกตรัมในช่วงนี้จะซับซ้อน ดังนั้น การวิเคราะห์สเปกตรัมจึงอ้างอิงจากเอกสารวิจัยหรือไฟล์อ้างอิงมาตรฐาน จากนั้น เปรียบเทียบยอดการดูดกลืนของสเปกตรัมที่จากการวัด เพื่อวิเคราะห์พันธะของหมู่ฟังก์ชัน<sup>27</sup> งานวิจัยนี้ใช้เครื่อง PERKIN ELMER spectrum GX FT-IR system ดังภาพที่ 16



ภาพที่ 16 เครื่อง PERKIN ELMER spectrum GX FT-IR system

### 2.5.3 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเชิงความร้อน (Thermal analysis)

การศึกษาเชิงความร้อนเป็นวิธีการอีกอย่างหนึ่งที่สำคัญและน่าสนใจอย่างยิ่ง เมื่อนำผลึกไปให้ความร้อนแล้ว ดูว่าผลึกนั้นเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างไรเมื่อความร้อนเพิ่มมากขึ้น โดยการวัดสมบัติ

<sup>27</sup> แม้น อมรสิทธิ์ และคณะ หลักการและเทคนิควิเคราะห์เครื่องมือ กรุงเทพฯ 2554



ของที่สารเปลี่ยนแปลงไป จากลักษณะเฉพาะที่เกิดจากการให้ความร้อนสามารถใช้วิเคราะห์เชิงคุณภาพ (qualitative analysis) เชิงโครงสร้างและองค์ประกอบที่เฟสต่างๆ กัน การวิเคราะห์เชิงปริมาณอาจได้จากข้อมูลที่ได้จากน้ำหนักและ enthalpy ที่เปลี่ยนแปลงเมื่อสารตัวอย่างที่นำไปเผาอุณหภูมิที่ทำให้เฟสเปลี่ยนแปลงและความร้อนจากปฏิกิริยาเคมี สามารถใช้หาความบริสุทธิ์ของสารหรือวัสดุได้

Thermogravimetry (TG) หรือ Thermogravimetric Analysis (TGA) เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ด้วยการวัดมวล (mass) ของสารซึ่งขึ้นอยู่กับอุณหภูมิหรือเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิในขณะที่สารได้รับความร้อนตามอุณหภูมิที่โปรแกรมไว้

Derivative thermogravimetry (DTG) เป็นเทคนิคการวัดของอัตราการสูญเสียมวล ( $dm/dt$ ) โดยพลอตกราฟกับอุณหภูมิ (T)

Differential thermal analysis (DTA) เป็นเทคนิคที่วัดอุณหภูมิที่แตกต่างกันระหว่างสารตัวอย่างกับสารอ้างอิงซึ่งเป็นสารเฉื่อยเชิงความร้อน เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิหรือเวลาโดยสารตัวอย่างและสารอ้างอิงอยู่ในโปรแกรมของการควบคุมอุณหภูมิ

Differential scanning calorimetry (DSC) เป็นเทคนิคการวัดพลังงานที่แตกต่างกันจากการใส่พลังงานเข้าไปในสารตัวอย่างกับสารอ้างอิง เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิโดยที่พลังงานที่ใส่เข้าไปจะต้องควบคุมด้วย เครื่อง TG-DTA ที่ใช้ในการทดลองนี้แสดงดังภาพที่ 17



ภาพที่ 17 เครื่อง TG-DTA ที่ใช้ในการทดลอง

#### 2.5.4 การศึกษาการดูดกลืนของ UV และแสง

เครื่องมือวัดการดูดกลืนแสงเป็นเครื่องมือที่ใช้ในวิเคราะห์สารโดยอาศัยหลักการดูดกลืนรังสีของสารที่อยู่ในช่วง UV และแสงที่อยู่ในช่วงที่ตามองเห็น ความยาวคลื่นประมาณ 190-1000 นาโนเมตร สารส่วนใหญ่เป็นสารอินทรีย์ สารประกอบเชิงซ้อนหรือสารอนินทรีย์ทั้งที่มีสีและไม่มีสี สารแต่ละชนิดจะดูดกลืนรังสีในช่วงความยาวคลื่นที่แตกต่างกันและปริมาณการดูดกลืนรังสีขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารนั้น การดูดกลืนแสงของสารต่างๆเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสาร จึงสามารถวิเคราะห์ได้ในเชิงคุณภาพและปริมาณ เป็นเทคนิคที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย ผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้จะแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance) และค่าความยาวคลื่น (Wavelength) ซึ่งในโครงการนี้วัดโดยใช้เครื่อง T80+ UV/VIS Spectrometer PG Instrument Ltd ดังภาพที่ 18



ภาพที่ 18 เครื่อง T80+ UV/VIS Spectrometer PG Instrument Ltd

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

### 2.5.5 สมบัติไดอิเล็กทริก

ไมเคิล เฟอร์ราเดย์ เป็นผู้ทดลองสร้างตัวเก็บประจุแบบแผ่นขนานที่มีลักษณะเหมือนกันทุกประการขึ้นมาสองตัว โดยให้ช่องว่างระหว่างแผ่นขนานของตัวเก็บประจุตัวแรกเป็นอากาศ และตัวเก็บประจุตัวที่สองคือ ไดอิเล็กทริกชนิดหนึ่ง เมื่อตัวเก็บประจุทั้งสองได้รับค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าเท่ากัน พบว่าประจุบนตัวเก็บประจุที่มีสารไดอิเล็กทริกคั่นระหว่างแผ่นขนานจะมีค่าสูงกว่าประจุบนตัวเก็บประจุที่มีอากาศระหว่างแผ่นขนาน

ไดอิเล็กทริก เป็นสมบัติหนึ่งของฉนวนไฟฟ้า เมื่อนำมาคั่นระหว่างแผ่นตัวนำในตัวเก็บประจุ จะทำให้ตัวเก็บประจุสามารถเก็บสะสมพลังงานในรูปแบบไฟฟ้าระหว่างแผ่นตัวนำได้ โดยจะทำให้เกิดการเรียงตัวของโพลาริเซชันขึ้นภายในเนื้อสารไดอิเล็กทริก ทำให้เกิดโครงสร้างของตัวเก็บประจุขึ้น ค่าความเก็บประจุจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของสารที่คั่นระหว่างแผ่นตัวนำตามการทดลองของเฟอร์ราเดย์ ดังนั้น การศึกษาค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของสารต่างๆ รวมถึงค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก สามารถทำได้โดยการวัดค่าตัวเก็บประจุของสารนั้นๆ ที่ค่าสนามไฟฟ้าต่างๆ โดยใช้วงจร RLC ซึ่งงานวิจัยนี้ใช้ชั้นสารตัวอย่างคือผลึกที่ปลูกได้ซึ่งมีสมบัติไม่นำไฟฟ้า ภาพที่ 19 แสดงชุดการทดลองที่ใช้ศึกษาค่าคงที่ไดอิเล็กทริก



ภาพที่ 19 เครื่อง Agilent E4980A

กรณีที่ย้ายความต่างศักย์ไฟฟ้าให้กับตัวเก็บประจุเท่ากัน 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

$\epsilon$  คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก

A คือ พื้นที่ของแผ่นตัวนำ

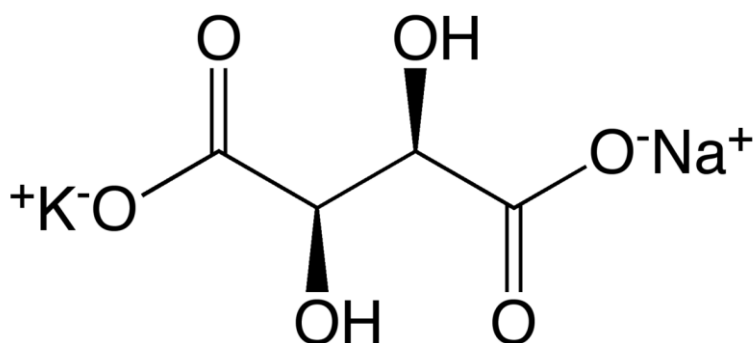
d คือ ความหนาของสารไดอิเล็กทริก

สมการที่ 2.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความจุไฟฟ้ากับค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ซึ่งสอดคล้องกับการทดลองของฟาราเดย์ จะเห็นได้ว่าความจุของตัวเก็บประจุใดๆ จะมีค่าเพิ่มขึ้นถ้าตัวเก็บประจุนั้นมีไดอิเล็กทริกคั่นระหว่างแผ่นขนานทั้งสองของตัวเก็บประจุ อัตราส่วนระหว่างความจุของตัวเก็บประจุใดๆ เมื่อมีไดอิเล็กทริกคั่น ( $\epsilon$ ) กับไม่มีไดอิเล็กทริกคั่น ( $\epsilon_0$ ) เรียกว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสัมพัทธ์ ( $\epsilon_r$ ) ดังแสดงในสมการที่ 2.4

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

## 2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

หลังจากการค้นพบผลึก potassium sodium tartrate tetrahydrate<sup>28</sup> ซึ่งมีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก เป็นครั้งแรก ซึ่งผลึกมีโครงสร้างดังภาพที่ 20 ทำให้มีการศึกษาวิจัย และพัฒนา วัสดุที่มีความสมบัติ ดังกล่าวอย่างกว้างขวาง เพื่อนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ ยกตัวอย่างเช่น ตัวเก็บประจุ ตัวเก็บประจุ แบบปรับค่าได้ หน่วยความจำสำรอง (FeRAM) ทรานซิสเตอร์ รวมทั้งตัวตรวจสอบแสงได้แดง เป็นต้น<sup>29</sup>



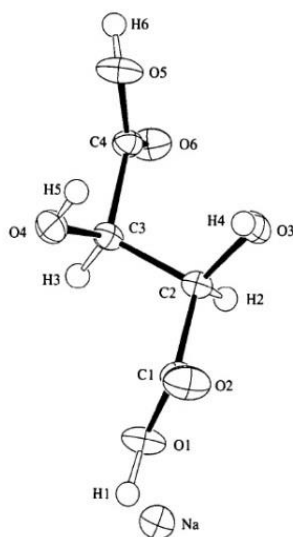
ภาพที่ 20 โครงสร้างผลึก potassium sodium tartrate tetrahydrat

จากที่กล่าวมาจะเห็นว่า งานวิจัยของ Shingo Matsumoto and Setsuo Kashino<sup>30</sup> มีลักษณะที่ คล้ายกัน คือทำการทดลองสังเคราะห์ผลึก โซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต เพื่อศึกษาลักษณะของ โครงสร้างผลึก ที่อุณหภูมิ 393 K โดยวิธีการระเหยตัวทำละลายอย่างช้าๆ โดยพบว่ามีโครงสร้างที่ต่างกัน ที่ธาตุโพแทสเซียมเท่านั้น ซึ่งได้ผลการทดลองโครงสร้างผลึกดังภาพที่ 21 และภาพที่ 22 และข้อมูลของ ผลึกดังตารางที่ 2 อย่างไรก็ตาม ยังไม่มีการนำผลึกดังกล่าวไปกำหนดลักษณะเฉพาะต่างๆ ว่าผลึกที่ได้ สามารถแสดงสมบัติเชิงทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น หรือสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกหรือไม่ รวมทั้งผลึกที่ ได้จากการทดลองดังกล่าวยังมีขนาดเล็กมาก

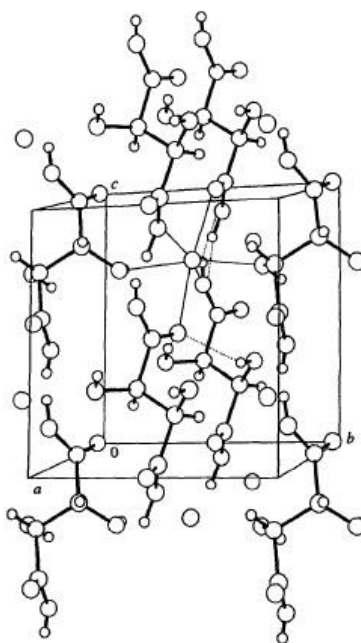
<sup>28</sup> J. Valasek, Phys. Rev. 17 (1921) 475.

<sup>29</sup> M.E. Lines, A.M. Glass, Principles and Applications of Ferroelectric and Related Materials, Oxford University Press, New York, 1977.

<sup>30</sup> Shingo Matsumoto and Setsuo Kashino, Acta Cryst. C52 (1996) 1948-1950.



ภาพที่ 21 โครงสร้างผลึกโซเดียมไอโดรเจน แอลทาเทรต ที่อุณหภูมิ 393 K<sup>31</sup>



ภาพที่ 22 โครงสร้างผลึกโซเดียมไอโดรเจน แอลทาเทรต ในหนึ่งยูนิตเซลล์ ที่อุณหภูมิ 393 K<sup>32</sup>

<sup>31</sup> Shingo Matsumoto and Setsuo Kashino, Acta Cryst. C52 (1996) 1948-1950.

<sup>32</sup> Shingo Matsumoto and Setsuo Kashino, Acta Cryst. C52 (1996) 1948-1950.

ตารางที่ 2 ข้อมูลโครงสร้างผลึกโซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต จากเอกสารอ้างอิง

Identification code	SHT
Empirical formula	$\text{Na}^+ \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6^-$
Formula weight	172.07
Temperature/K	296.15
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2_1$
a/Å	5.251(4),
b/Å	7.782(4),
c/Å	7.592(5)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	101.46(6)
$\gamma/^\circ$	90
Volume/Å <sup>3</sup>	304.1(4)
Z	2
$\rho_{\text{calc}}/\text{mg}/\text{mm}^3$	1.880
Crystal size/mm <sup>3</sup>	0.58 × 0.28 × 0.13
Radiation	Mo K $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )

ดังนั้นจากที่กล่าวข้างต้นจึงทำให้ผู้ทำวิจัยมีความสนใจที่จะปลูกผลึก โซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต โดยการวิธีการปลูกผลึกแบบดั้งเดิม และการปลูกผลึกแบบทิศทางเดียว เพื่อศึกษาลักษณะเฉพาะต่างๆ ของผลึกโดยเฉพาะอย่างยิ่งสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก

## บทที่ 3

### วิธีการทดลอง

บทนี้จะกล่าวถึงสารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในการปลูกผลึก รวมไปถึงกระบวนการปลูกผลึก โขเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต โดยวิธีการปลูกแบบดั้งเดิม และการปลูกผลึกแบบทิศทางเดียว เพื่อนำผลึกที่ได้ไปศึกษาสมบัติต่างๆ ซึ่งรายละเอียดกระบวนการเตรียมและเงื่อนไขที่ใช้ในการศึกษามีดังต่อไปนี้

#### 3.1 อุปกรณ์และสารเคมี

##### สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

1. โขเดียมไฮดรอกไซด์ คุณภาพระดับ reagents ความบริสุทธิ์ 99.0% ยี่ห้อ CARLO ERBA REAGENT สามารถการละลายน้ำได้ 28 g/100 ml ที่อุณหภูมิ 25 °C
2. กรดทาร์ทริก คุณภาพระดับ analytical ความบริสุทธิ์ 99.0% ยี่ห้อ CARLO ERBA REAGENT สามารถการละลายน้ำได้ 24.99 g/100 ml ที่อุณหภูมิ 25 °C
3. น้ำปราศจากไอออน (deionized water) หรือน้ำดีไอ (DI)

##### อุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

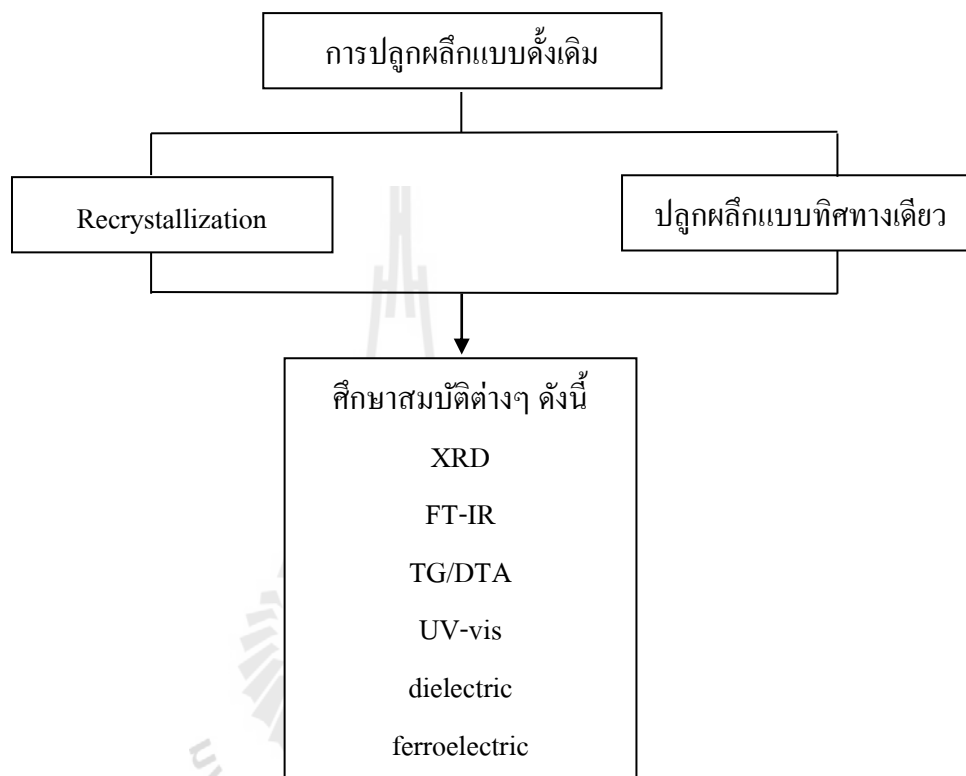
1. บีกเกอร์
2. อ่างควบคุมอุณหภูมิ
3. หลอดทดลอง
4. ถูงพลาสติก
5. เทอร์โมมิเตอร์ แบบปรอท
6. เครื่องกวนสาร
7. กระดาษกรอง
8. แมกเนติกสเตอร์เรอร์
9. เครื่องควบคุมอุณหภูมิ
10. ซ้อนตักสาร
11. โกร่งบดสาร
12. เครื่องชั่งดิจิทัลความละเอียด 2 ตำแหน่ง
14. เครื่อง XRD รุ่น Bruker's X-ray diffraction D8-discover



14. เครื่อง FT-IR รุ่น PERKIN ELMER spectrum GX FT-IR system

15. เครื่อง Agilent E4980A

### 3.2 แผนผังการดำเนินงานและขั้นตอนการปลูกผลึก



ภาพที่ 23 แผนผังการดำเนินงานการปลูกผลึก

จากภาพที่ 23 แสดงการดำเนินงานการปลูกผลึก โซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต และผลึกที่ได้จะถูกนำไปศึกษาสมบัติต่างๆ ด้วยเทคนิค XRD, FT-IR, TG/DTA, UV-vis รวมถึงสมบัติไดอิเล็กทริกและเฟอร์โรอิเล็กทริกด้วย

#### 3.2.1 การปลูกผลึกแบบวิธีดั้งเดิม

การปลูกผลึก โซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต ด้วยวิธีการแบบดั้งเดิมซึ่งมีขั้นตอนดังนี้

1. ล้างบีกเกอร์ด้วยน้ำ DI ทั้งหมด 2 รอบ
2. เตรียมสารโซเดียมไฮดรอกไซด์และกรดทาร์ทริกในอัตราส่วน 1:1 โมล โดยทำการตวงสารโซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาตร 74.12 ml ใช้กรดทาร์ทริก 150.09 g

3. ทำการละลายสารกรดทาร์ทริกในน้ำปราศจากไอออนที่ละน้อยจนกว่าสารจะละลายหมด
5. เติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาตร 74.21 ml ลงไปทีละน้อยจนกว่าสารจะละลายหมด และทำการคนทิ้งไว้ประมาณ 2 ชั่วโมง
6. ติดตั้งอุปกรณ์สำหรับการกรอง โดยนำสารละลายที่ได้ไปกรองด้วยกระดาษกรอง
7. นำถุงพลาสติกมาเจาะรู นำไปปิดบีกเกอร์ที่ใช้ใส่สารละลาย แล้วนำไปเก็บที่อ่างควบคุมอุณหภูมิที่ 313 333 และ 353 เคลวิน ตามลำดับ ปล่อยให้เกิดการตกผลึกพร้อมบันทึกผลการทดลองดังภาพที่ 24
8. ทำการเก็บผลึกและนำไปวิเคราะห์ผล



ภาพที่ 24 การปลูกผลึกแบบดั้งเดิม

### 3.2.2 การปลูกผลึกแบบทิศทางเดียว หรือวิธีเอสอาร์

การปลูกผลึกโซเดียมไฮดรเจน แอลทาเทรต ด้วยวิธีแบบทิศทางเดียว หรือวิธีเอสอาร์ มีขั้นตอนการทำงานทดลองดังนี้

1. ทำความสะอาดบีกเกอร์และหลอดทดลองด้วยน้ำ DI ทิ้งไว้ให้แห้งก่อนนำมาทำการทดลอง
2. นำผลึก โซเดียมไฮดรเจน แอลทาเทรต ที่ปลูกได้ในขั้นตอนที่ 3.2.1 มาบดให้ละเอียด โดยผ่านกระบวนการ recrystallization จำนวนทั้งหมด 2 ครั้ง
3. ชั่งสาร โซเดียมไฮดรเจน แอลทาเทรต ที่ได้จากการบดละเอียดปริมาณ 50 g

4. ทำการละลายสาร โซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต ในน้ำ DI ในอัตราส่วน สาร โซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต 50 g ต่อน้ำ DI ปริมาณ 180 ml โดยเติมสารละลายที่ละน้อยจนกว่าสารจะหมด

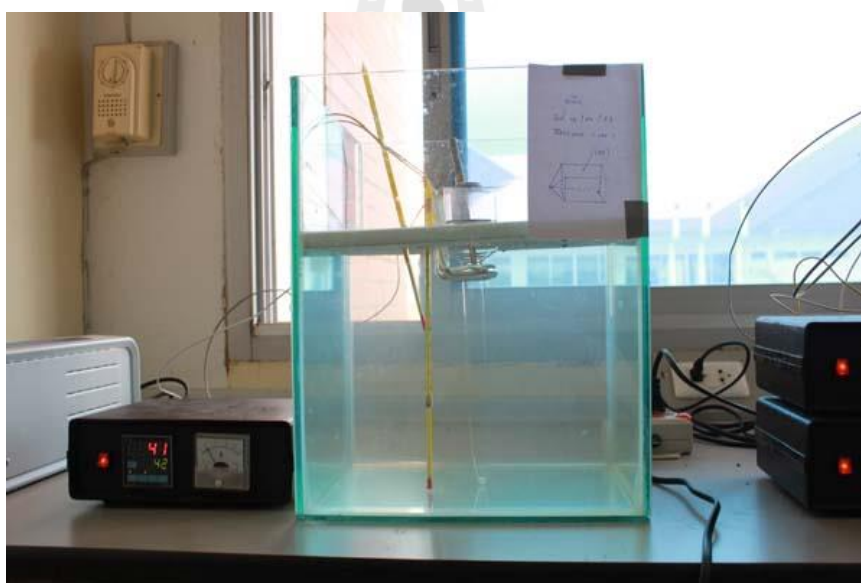
5. ทำการเลือกทิศทางในการปลูกผักแบบทิศทางเดียว โดยทิศทางในการปลูกคือ เลือกด้านที่เห็นหน้าผักเด่นชัดที่สุด ด้วยการนำผัก โซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต บริสุทธิ์ ที่มีคุณภาพดีมาตัดหรือขจัดให้ได้ขนาดพอดีตามความเหมาะสมกับหลอดทดลอง

4. ติดตั้งอุปกรณ์สำหรับการกรองโดยนำสารละลายที่ได้ไปกรองด้วยกระดาษกรอง

5. เทสารใส่ในหลอดทดลองที่มีผักตั้งต้นหรือ seed ได้เลือกทิศทางในการปลูกไว้แล้ว

6. ติดตั้งระบบการปลูกผักแบบวิธีทิศทางเดียว โดยควบคุมอุณหภูมิด้านบนของระบบที่อุณหภูมิ 31.3 33.3 และ 35.3 เคลวิน ตามลำดับ โดยด้านล่างจะใช้น้ำเป็นตัวควบคุมอุณหภูมิที่อุณหภูมิห้อง และปล่อยให้เกิดการตกผลึกพร้อมบันทึกผลการทดลอง ดังภาพที่ 25

7. ทำการเก็บผลึกและนำไปวิเคราะห์ผล



ภาพที่ 25 แสดงการปลูกผักแบบทิศทางเดียว

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและการวิเคราะห์

จากการทดลองพบว่า อุณหภูมิมีผลต่อลักษณะของการเกิดผลึก ผลึกที่ปลูกที่อุณหภูมิ 313 เคลวิน มีลักษณะเป็นเส้นยาว และติดกัน ผลึกที่ปลูกที่อุณหภูมิ 333 เคลวิน และ 353 เคลวิน มีลักษณะเป็นก้อน ใส และไม่มีสี เมื่อนำผลึกที่ได้ไปปลูกผลึกโดยวิธีแบบเอสอาร์หรือแบบทิศทางเดียว ที่อุณหภูมิ 313 เคลวิน ผลึกมีลักษณะขาวขุ่น ไม่ใส และมีผลึกเกิดซ้อนกันหลายผลึก จึงไม่สามารถที่จะทำให้ผลึกโตในทิศทางเดียวได้ และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิเริ่มต้นในการปลูกผลึกแบบทิศทางเดียวสูงขึ้น จะทำให้ผลึกที่นำมาเหนี่ยวนำละลายก่อนไม่สามารถที่จะทำให้ผลึกเพิ่มขนาดและโตในทิศที่กำหนดได้



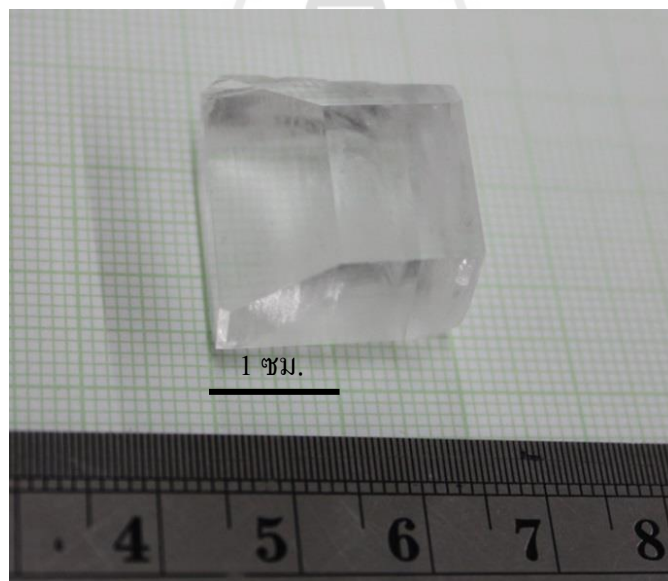
ภาพที่ 26 ผลึกโซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต ที่อุณหภูมิ 313 K

ภาพที่ 26 แสดงผลึกโซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต ที่อุณหภูมิ 313 K ใช้เวลาในการปลูก 30 วัน พบว่าผลึกมีลักษณะเป็นเส้น ใสไม่มีสี มีขนาดประมาณ 2 x 2 x 8 ซม. และผลึกจะเกิดซ้อนทับกัน เมื่อปล่อยให้แห้ง จะมีลักษณะเป็นเส้นยาวเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ



ภาพที่ 27 ผลึกโซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต ที่อุณหภูมิ 333 K

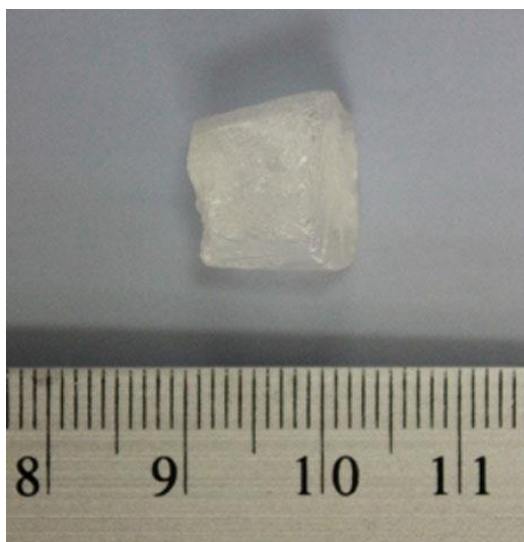
ภาพที่ 27 แสดงผลึกโซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต ปลูกโดยวิธีการปลูกผลึกแบบดั้งเดิม ที่อุณหภูมิ 333 ใช้เวลาในการปลูก 40 วัน พบว่า ผลึกมีลักษณะใส ไม่มีสี มีขนาดประมาณ 5 x 5 x 20 ลบ.มม. ผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับผลึกที่ปลูกที่อุณหภูมิ 313 เคลวิน จากการทดลองทำให้ทราบว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการปลูกผลึกมีผลต่อโครงสร้างของผลึกซึ่งจะได้แสดงผลการวิเคราะห์ต่อไปในหัวข้อ 4.2.1



ภาพที่ 28 ผลึกโซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต ที่อุณหภูมิ 353 K

ภาพที่ 28 แสดงผลึกโซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต ปลูกโดยวิธีการปลูกผลึกแบบดั้งเดิม ที่อุณหภูมิ 353 เคลวิน พบว่าผลึกมีลักษณะใส ไม่มีสี มีรูปร่างสี่เหลี่ยมคางหมู มีขนาดประมาณ 20 x 20 x 10 ลบ.มม. ซึ่งมีรูปร่างคล้ายกับผลึกที่ปลูกโดยใช้อุณหภูมิ 333 เคลวิน ผลึกที่ได้มีขนาดใหญ่เหมาะสำหรับการนำไปประยุกต์ในงานด้านต่างๆ อย่างไรก็ตามเนื่องจากอุณหภูมิของสารละลายตั้ง

ต้นที่ใช้ในการปลูกผลึกก่อนข้างสูง จึงเป็นอุปสรรคสำคัญในการปลูกผลึกดังกล่าว อย่างไรก็ตาม เนื่องจากความแปรปรวนของอุณหภูมิเพียงเล็กน้อยจะมีผลอย่างมากต่อลักษณะความสมบูรณ์ของผลึก



ภาพที่ 29 ผลึกโซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต ปลูกแบบทิศทางเดียว ที่อุณหภูมิ 313 K

ภาพที่ 29 แสดงผลึกโซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต ที่ปลูกด้วยวิธีปลูกผลึกแบบทิศทางเดียว ที่อุณหภูมิ 313 เคลวิน พบว่า ผลึกที่ได้มีลักษณะ ขาวขุ่น มีการเกิดขผลึกซ้อนกัน ไม่สามารถทำให้ผลึกเกิดเพียงระนาบใด ระนาบหนึ่งได้ และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการปลูกสูงขึ้น ก็ไม่สามารถทำให้เกิดเป็นผลึกเดี่ยวได้ จนในที่สุดถ้าอุณหภูมิสูงเกินไปก็จะทำให้ผลึกตั้งต้นละลาย และไม่สามารถทำให้ผลึกขยายขนาดได้

ดังนั้นในการวิจัยครั้งนี้จะเลือกผลึกโซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรตที่ปลูกด้วยวิธีการปลูกแบบดั้งเดิม ที่อุณหภูมิ 353 เคลวิน มาทำการกำหนดลักษณะเฉพาะต่างๆ ส่วนผลึกที่ปลูกด้วยวิธีการปลูกแบบทิศทางเดียวนั้นมีลักษณะไม่สมบูรณ์และไม่เหมาะต่อการนำไปประยุกต์ใช้งาน จึงไม่ได้นำมาศึกษาเพื่อกำหนดลักษณะเฉพาะของผลึกดังกล่าว

#### 4.1 การกำหนดลักษณะเฉพาะ

ผลึกเดี่ยว โซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต (SHT) ที่ได้จากการปลูกผลึกโดยวิธีการระเหยตัวทำละลายอย่างช้าๆ ที่อุณหภูมิ 353 เคลวิน ถูกนำมาตัดและขัดเพื่อนำไปกำหนดลักษณะเฉพาะ โดยใช้แผ่นขัดที่มีความละเอียดสูงซึ่งมีผงอลูมินาและเอทิลไกลคอลลเป็นตัวช่วยในการขัดละเอียด เพื่อให้ได้ความหนาตามที่ต้องการและหลีกเลี่ยงไม่ให้เกิดมลทินบนผิวหน้าของผลึกซึ่งจะมีผลต่อลักษณะและสมบัติทางกายภาพ โดยเฉพาะอย่างยิ่งการวัดสมบัติทางแสงซึ่งโดยทั่วไปแล้วควรหลีกเลี่ยงการทำลาย

ผิวหน้าของผลึก เพื่อให้ได้ผลการทดลองที่แม่นยำ และการทดลองถูกทำซ้ำหลายครั้งเพื่อยืนยันผลการทดลองที่ได้

โครงสร้างและค่าคงที่ยูนิตเซลล์ของผลึกหาได้ด้วยการศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และเครื่องสแกนแบบส่องกราด การวิเคราะห์การสั่นของหมู่ฟังก์ชันของผลึกถูกศึกษาโดยใช้เทคนิค FT-IR การวิเคราะห์เชิงความร้อนด้วยเทคนิค TG/DTA การวัดสมบัติทางแสงด้วยเทคนิค UV-vis ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและการสูญเสียไดอิเล็กตริกถูกวัดโดยเครื่อง LCR สมบัติเฟอร์โรอิเล็กตริกของผลึกถูกวัดโดยใช้วงจรของ ซอเยอร์และโทเวอร์ (A Sawyer-Tower circuit) ที่อุณหภูมิ 273 เคลวิน

## 4.2 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล

### 4.2.1 การศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

ค่าคงที่ยูนิตเซลล์และโครงสร้างของผลึกสามารถหาได้จาก การศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แบบผลึกเดี่ยว โดยข้อมูลของผลึกได้มาจาก Bruker diffractometer (Copper monochromated,  $\text{CuK}\alpha = 1.54178$  อังสตรอม) ค่าคงที่ยูนิตเซลล์ถูกวัดที่อุณหภูมิ 296.15 เคลวิน โดยใช้โปรแกรม Olex2<sup>33</sup> โครงสร้างของผลึกถูกหาจากโปรแกรม ShelXS<sup>34</sup> โปรแกรมกระบวนการหาโครงสร้างใช้วิธี กระบวนการตรง (Direct Methods) และหาอย่างละเอียดโดยใช้ olex2.refine<sup>35</sup> (refinement package using Gauss-Newton minimisation) โดยมีค่า R-value อยู่ที่ 0.0570 ภาพโครงสร้างผลึกถูกวาดโดยโปรแกรม ORTEP3<sup>36</sup> ข้อมูลของผลึก โซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต เงื่อนไขในการทดลองและตัวแปรในการหาโครงสร้างของผลึก โซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต แสดงดังตารางที่ 3 โครงสร้างของผลึกและลักษณะของโครงสร้างผลึกในหนึ่งยูนิตเซลล์แสดงดังภาพที่ 30 และ 31 ตามลำดับ

ตารางที่ 3 ข้อมูลโครงสร้างผลึกโซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต จากการทดลองปลูกผลึกที่ 353 K

Identification code	SHT 80
Empirical formula	$\text{Na}^+ \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6^-$

<sup>33</sup> O. V. Dolomanov et al. *J. Appl. Cryst.* (2009). 42, 339-341.

<sup>34</sup> SHELX, G.M. Sheldrick, *Acta Cryst.* (2008). A64, 112-122

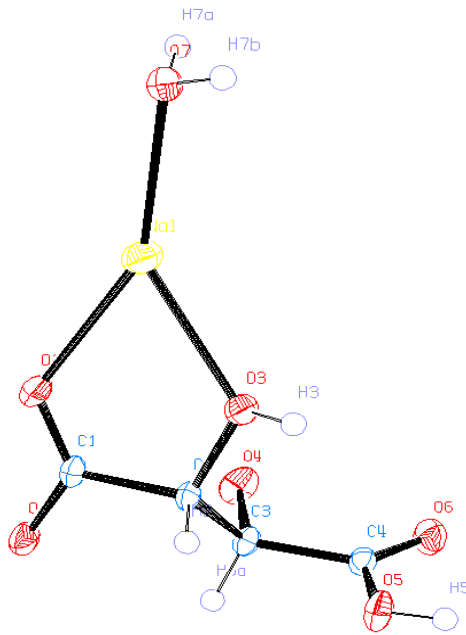
<sup>35</sup> L.J. Bourhis, O.V. Dolomanov, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann, in preparation (2013)

<sup>36</sup> L.J. Farrugia, ORTEP-3 for windows, University of Glasgow, Scotland, UK, 1999.

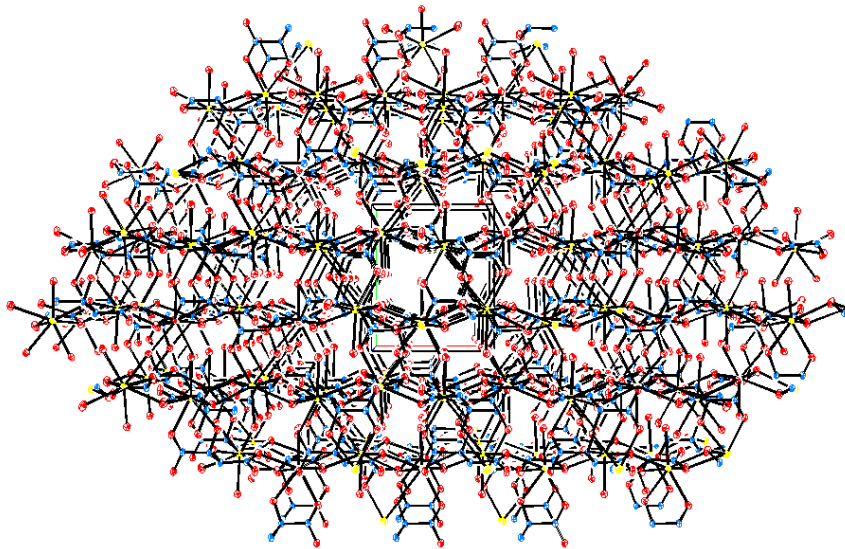
Formula weight	172.07
Temperature/K	296.15
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 <sub>1</sub>
a/Å	5.255(9)
b/Å	7.764(14)
c/Å	7.588(14)
$\alpha$ /°	90
$\beta$ /°	101.34(4)
$\gamma$ /°	90
Volume/Å <sup>3</sup>	303.5(16)
Z	2
$\rho_{\text{calc}}$ mg/mm <sup>3</sup>	1.3252
m/mm <sup>-1</sup>	0.881
F(000)	803.0
Crystal size/mm <sup>3</sup>	0.4 × 0.2 × 0.2
Radiation	Cu K $\alpha$ ( $\lambda$ = 1.54178)
2 $\Theta$ range for data collection	7.72 to 130.3°
Index ranges	-8 ≤ h ≤ 6, -17 ≤ k ≤ 15, -21 ≤ l ≤ 21
Reflections collected	9429
Independent reflections	3101[R(int) = 0.0566]
Data/restraints/parameters	3101/0/254
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.189
Final R indexes [I ≥ 2 $\sigma$ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0570, wR <sub>2</sub> = N/A
Final R indexes [all data]	R <sub>1</sub> = 0.0603, wR <sub>2</sub> = 0.1462
Largest diff. peak/hole / e Å <sup>-3</sup>	0.39/-0.61
Flack parameter	0(17000)

---





ภาพที่ 30 โครงสร้างผลึกโซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต



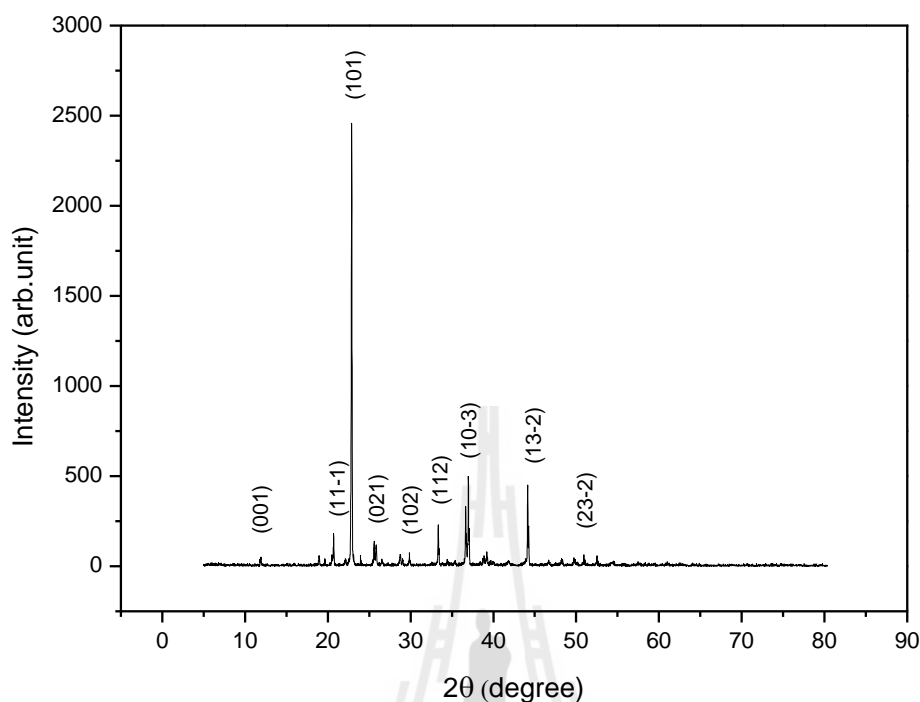
ภาพที่ 31 โครงสร้างผลึกโซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต ในหนึ่งยูนิตเซลล์

ตารางที่ 4 แสดงการเปรียบเทียบค่าแลกทิตพารามิเตอร์ของสารแต่ละอุณหภูมิ

Identification code	SHT 313 K	SHT 333 K	SHT 353 K
Empirical formula	$\text{Na}^+ \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6^-$	$\text{Na}^+ \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6^-$	$\text{Na}^+ \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6^-$
Formula weight	172.07	172.07	172.07
Temperature/K	296.15	296.15	296.15
Crystal system	orthorhombic	monoclinic	monoclinic
Space group	$P2_12_12_1$	$P2_1$	$P2_1$
a/Å	7.2418(2)	5.2378(5)	5.255(9)
b/Å	8.6795(2)	7.7687(8)	7.764(14)
c/Å	10.6005(3)	7.5734(8)	7.588(14)
$\alpha/^\circ$	90	90	90
$\beta/^\circ$	90	101.416(3)	101.34(4)
$\gamma/^\circ$	90	90	90
Volume/Å <sup>3</sup>	666.30(3)	302.07(5)	303.5(16)
Z	4	2	2
Radiation	$\text{Cu K}\alpha$ ( $\lambda = 1.54178$ )	$\text{Cu K}\alpha$ ( $\lambda = 1.54178$ )	$\text{Cu K}\alpha$ ( $\lambda = 1.54178$ )

ตารางที่ 4 แสดงค่าแลกทิตพารามิเตอร์ของผลึก โซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต ที่อุณหภูมิ 313 กับ 333 และ 353 เคลวินตามลำดับ พบว่าค่าแลกทิตพารามิเตอร์ของผลึกดังกล่าว จะมีการเปลี่ยนแปลง หรือมีการเปลี่ยนเฟสเกิดขึ้น ที่ระหว่าง 313 กับ 333 เคลวิน ระบบผลึกจะมีการเปลี่ยนแปลงจากระบบ orthorhombic ไปเป็น monoclinic

สเปกตรัมการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผลึกเดี่ยว โซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต ถูกวัดที่อุณหภูมิห้องโดยใช้เครื่อง Bruker powder X-ray diffractometer โดยแหล่งกำเนิดรังสีเป็น  $\text{Cu K}\alpha$  มุมที่ใช้ในการสแกนตั้งแต่  $10^\circ$  ถึง  $80^\circ$  ด้วยอัตราเร็ว  $2^\circ/\text{min}$  เพื่อที่จะศึกษาความเป็นผลึกของสารที่ปลูกได้ ผลึกสารจะถูกบดอย่างละเอียดก่อนนำไปศึกษาด้วยเครื่องมือดังกล่าว ภาพที่ 32 แสดงสเปกตรัมการเลี้ยวเบนที่ได้จากการทดลอง

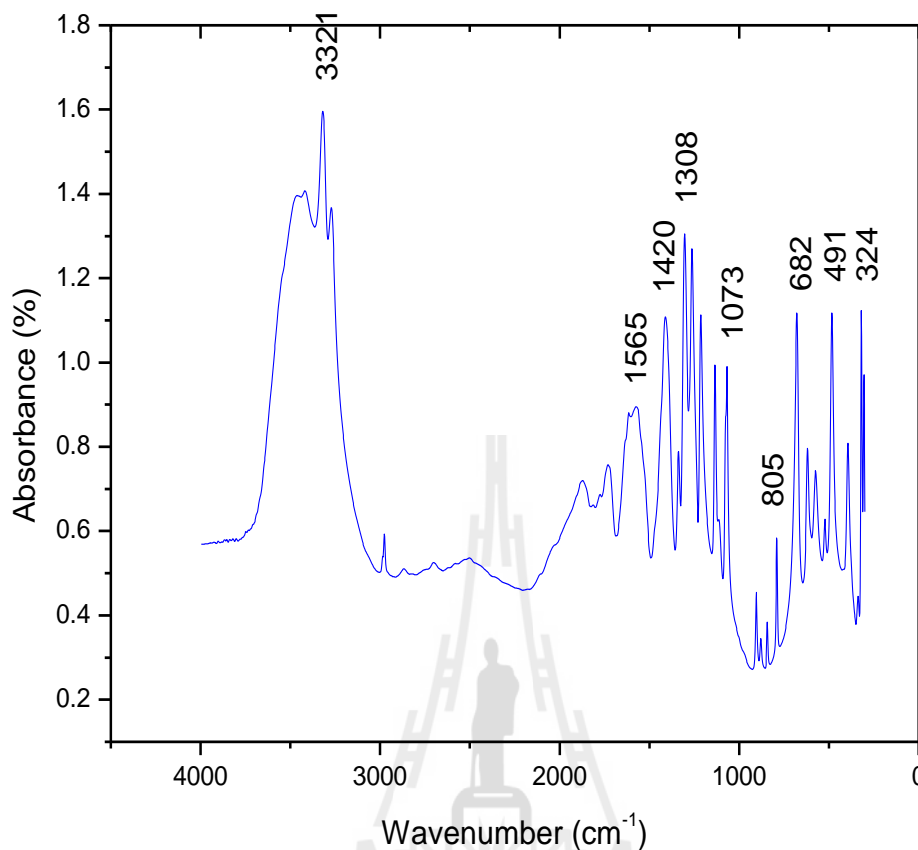


ภาพที่ 32 สเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผลึกโซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต

จากภาพสเปกตรัมการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ผ่านผลึก โซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสี กับมุมการเลี้ยวเบน ( $2\theta$ ) พบว่า ตัวอย่างผลึกเดี่ยวโซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต มีระนาบหลักของการเลี้ยวเบน คือ (101) เนื่องจากผลึกเดี่ยวโซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต เป็นสารอินทรีย์ การกระเจิงของรังสีเอกซ์จึงทำให้เกิดหลายระนาบ ซึ่งลักษณะสเปกตรัมการเลี้ยวเบนที่เกิดขึ้นสอดคล้องกับลักษณะของผลึกที่มีโครงสร้างซับซ้อนมีหลายระนาบ

#### 4.2.2 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FT-IR

การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของผลึกเดี่ยว โซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต โดยใช้เครื่อง BRUKER IFS 66V ในการทดลองผลึกตัวอย่างจะถูกบดและผสมกับสาร โพแทสเซียมโบมายด์ (KBr) แล้วนำไปอัดเพื่อขึ้นรูปให้เป็นแผ่นเพื่อศึกษาการดูดกลืนแสงของหมู่ฟังก์ชันโดยใช้แสงที่มีคลื่นตั้งแต่  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  ผลการทดลองแสดงได้ ดังภาพที่ 33 ซึ่งแสดงสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของผลึก



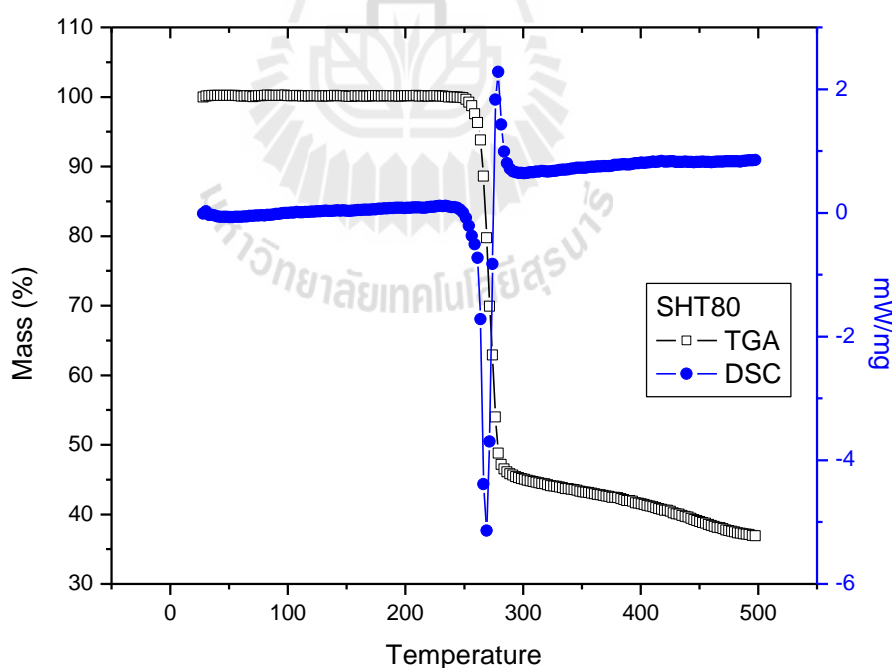
ภาพที่ 33 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของพอลิ โอลิเอทิลไฮโดรเจน แอลทาเทรต

จากภาพที่ 33 พบว่า สเปกตรัมของพอลิ โอลิเอทิลไฮโดรเจน แอลทาเทรต มีพีคที่กว้างและสูง มีการดูดกลืนแสงที่เลขคลื่น 3321 cm<sup>-1</sup> เป็นการสั่นของหมู่ฟังก์ชัน O-H stretching เป็นกลุ่มของแอลกอฮอล์ในกรดทาร์ทริก พีคสูงที่เลขคลื่น 1565 และ 1420 cm<sup>-1</sup> สอดคล้องกับการดูดกลืนแสงของหมู่ฟังก์ชัน C-H bending ในกลุ่มคาร์บอนของกรดทาร์ทริก ในขณะที่พีค 1308 แสดงถึงหมู่ฟังก์ชัน C-O stretching ที่มีการสั่นในกรดทาร์ทริก และจะพบว่า สเปกตรัมการดูดกลืนของแสงมีพีคอยู่ที่ เลขคลื่น 1073 cm<sup>-1</sup> เป็นการสั่นของหมู่ฟังก์ชัน C-O stretching ในหมู่ฟังก์ชันของกลุ่มแอลกอฮอล์ของกรดทาร์ทริก ที่พีค 805 และ 491 cm<sup>-1</sup> ในช่วงแสงที่ตามองเห็น ซึ่งอาจเป็นการดูดกลืนของพันธะระหว่าง โอลิเอทิลกับหมู่คาร์บอนิลในโมเลกุลของกรดทาร์ทริก

#### 4.2.3 การศึกษาสมบัติทางความร้อน

การวิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อนของพอลิ โอลิเอทิลไฮโดรเจน แอลทาเทรต โดยใช้เครื่อง Simultaneous TG/DTA analyzer โดยพอลิ ปริมาณ 1.95 mg ถูกนำมาใช้ในการวิเคราะห์ ใน

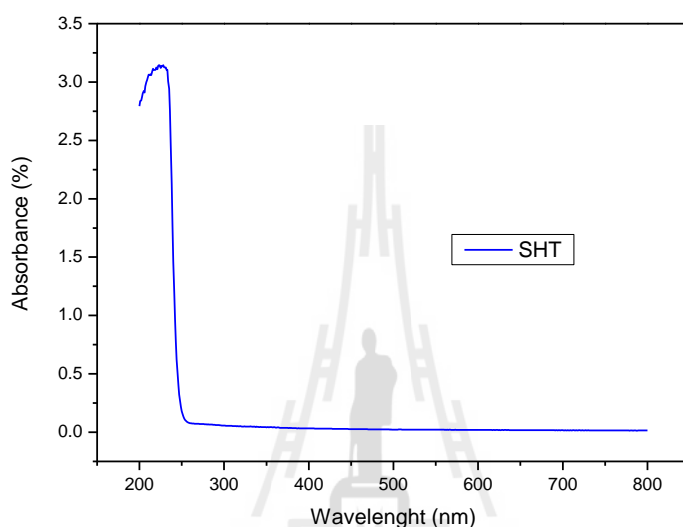
บรรยากาศที่มีการไหลเวียนของแก๊สไนโตรเจน ที่มีอัตราการไหล 20 ลบ.มม. ต่อนาที อัตราการเพิ่มความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ในช่วง 30-500 องศาเซลเซียส สเปกตรัมของ TG แสดงดังภาพที่ 34 จากสเปกตรัมดังกล่าวจะเห็นว่า ผลึกที่ได้สามารถทนความร้อนได้ถึงอุณหภูมิ 268 องศาเซลเซียส และที่สำคัญอีกอย่างหนึ่งคือ ผลึกไม่มีการเปลี่ยนแปลงจนถึงอุณหภูมิ 268 องศาเซลเซียส ซึ่งเหมาะกับการนำไปประยุกต์ใช้สำหรับ วัสดุเชิงทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น การหายไปของน้ำในโมเลกุล โครงสร้างของการเกิดผลึก แสดงให้เห็นดังสเปกตรัมที่ประมาณ 100 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ยังพบว่าไม่มีการแยกสลายจนอุณหภูมิใกล้ถึงจุดหลอมเหลว ซึ่งผลึกที่มีความเสถียรทางความร้อนจะเหมาะสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้ทางเลเซอร์ ที่ต้องการผลึกที่ความทนทานต่อความร้อนสูง จากสเปกตรัมของ DSC จะพบมีการดูดความร้อนที่ 268 องศาเซลเซียส ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเป็นจุดหลอมเหลวของผลึกดังกล่าว หลังจากอุณหภูมิ 268 องศาเซลเซียส เป็นการแยกสลายตัวของสารตัวอย่าง จะพบว่ามีกาสูญเสียมวลในช่วง 268-500 องศาเซลเซียส ซึ่งมีส่วนประกอบของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และแก๊สแอมโมเนีย อย่างไรก็ตามการศึกษาคุณสมบัติทางความร้อนในช่วงอุณหภูมิดังกล่าว อาจยังไม่เพียงพอ และจำเป็นต้องมีการศึกษาเพิ่มเติมหากต้องการนำผลึกไปใช้ในลักษณะเฉพาะงาน



ภาพที่ 34 สเปกตรัมเชิงความร้อนของผลึก โพลีอิมิดไฮโดรเจน แอลทาเทรต

#### 4.2.4 การศึกษาสมบัติทางแสง

การศึกษาศเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารละลายของผลึก โซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต ใช้เทคนิค UV-visible โดยใช้เครื่อง Shimadzu spectrophotometer model 1601 ในการศึกษาดังกล่าว ใช้แสงตั้งแต่ช่วงยูวี ไปจนถึงช่วงแสงที่มองเห็นได้ด้วยตาเปล่าความยาวคลื่นจาก 200-600 นาโนเมตร สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารละลาย แสดงได้ดังภาพที่ 35



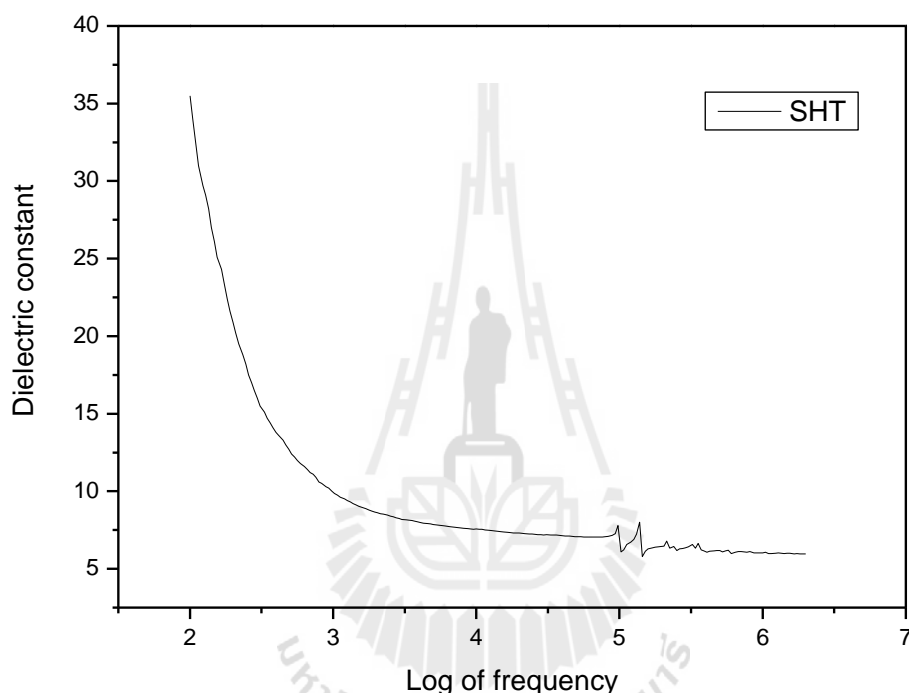
ภาพที่ 35 การดูดกลืนแสงของสารละลายของผลึก โซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต

จากภาพที่ 35 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการดูดกลืนแสงกับความยาวคลื่นของสารละลายผลึก โซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต พบว่ากราฟมีค่า UV cut-off อยู่ที่ 250 นาโนเมตร และหลังจากนั้นการดูดกลืนแสงลดลงอย่างรวดเร็ว จนไม่เกิดการดูดกลืนแสง ซึ่งพบว่าสารละลายผลึก SHT มีค่า UV cut off ที่ค่อนข้างต่ำ และมีช่วงการส่องผ่านที่กว้าง อาจเป็นผลของโซเดียมไอออนในผลึก ทำให้ช่วงการดูดกลืนแสงยูวีต่ำ จึงทำให้มีความเหมาะสมในการนำไปประยุกต์ใช้เชิงทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น เช่น นำไปใช้ในการทำให้ฮาร์โมนิกที่สองเพื่อขยายขีดความสามารถของแสงเลเซอร์ที่มีความเข้มสูงได้

#### 4.2.5 การศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกและการสูญเสียไดอิเล็กทริก

การศึกษาศสมบัติไดอิเล็กทริก สารตัวอย่างของผลึก โซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต ถูกเตรียมโดยการขัดด้วยแผ่นขัดอย่างละเอียดให้ได้เป็นแผ่นที่มีความหนาสม่ำเสมอประมาณ 1 มม. มีลักษณะใสไม่มีมลทินและรอยของการแตกเกิดขึ้น สารตัวอย่างนี้ถูกเคลือบด้วยเงินบนด้านหน้าทั้งสองข้าง ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon_r$ ) ถูกวัดที่อุณหภูมิห้อง ใช้ความถี่ตั้งแต่ 100 Hz ถึง 1.5 MHz โดยใช้

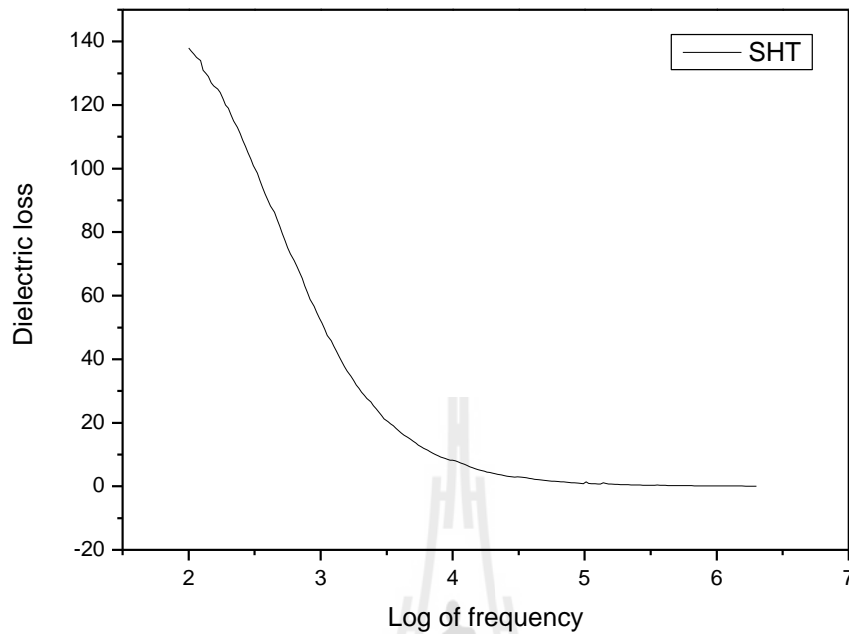
เครื่อง Hewlett Packard 4194 Impedance/Gain phase analyzer โดยสารตัวอย่างถูกวางไว้ระหว่างแผ่นแคโทด มีลักษณะเหมือนกับตัวเก็บประจุ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของสารตัวอย่าง ซึ่งหาได้จากความสัมพันธ์  $\epsilon_r = \frac{Cd}{\epsilon_0 A}$  เมื่อ C คือค่าความจุไฟฟ้า d คือความหนาของสารตัวอย่าง  $\epsilon_0$  คือค่าสภาพยอมของสุญญากาศ A คือพื้นที่ของผิวขั้วสัมผัสของตัวอย่าง ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกแปรตามความถี่ของสนามไฟฟ้า ดังแสดงในภาพที่ 35



ภาพที่ 36 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของผลึก โซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต

จากภาพที่ 36 พบว่าค่าไดอิเล็กทริกสูงสุดของผลึก โซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต มีค่าเท่ากับ 36 ที่ความถี่ 100 Hz แต่เมื่อเพิ่มความถี่จะทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกลดลงเรื่อยๆ และมีค่าเท่ากับ 6 ที่ความถี่ 1.5 MHz ซึ่งสามารถอธิบายตามกระบวนการเกิดโพลาไรเซชันของประจุภายในผลึก เมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าจากภายนอก จะทำให้ประจุเรียงตัวตามทิศทางของสนามและเกิดการโพลาไรเซชันภายในผลึก เมื่อความถี่ของสนามไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้น ประจุที่อยู่ภายในผลึกไม่สามารถเรียงตัวตอบสนองความถี่ที่เพิ่มมากขึ้นได้ทัน จึงทำให้ค่าไดอิเล็กทริกลดลงดังกราฟ<sup>37</sup>

<sup>37</sup> P.N. Rrasad et al. Indian Journal Pure Applied Physics, 4 (1996) 639.



ภาพที่ 37 การสูญเสียไดอิเล็กตริกของผลึก โซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต

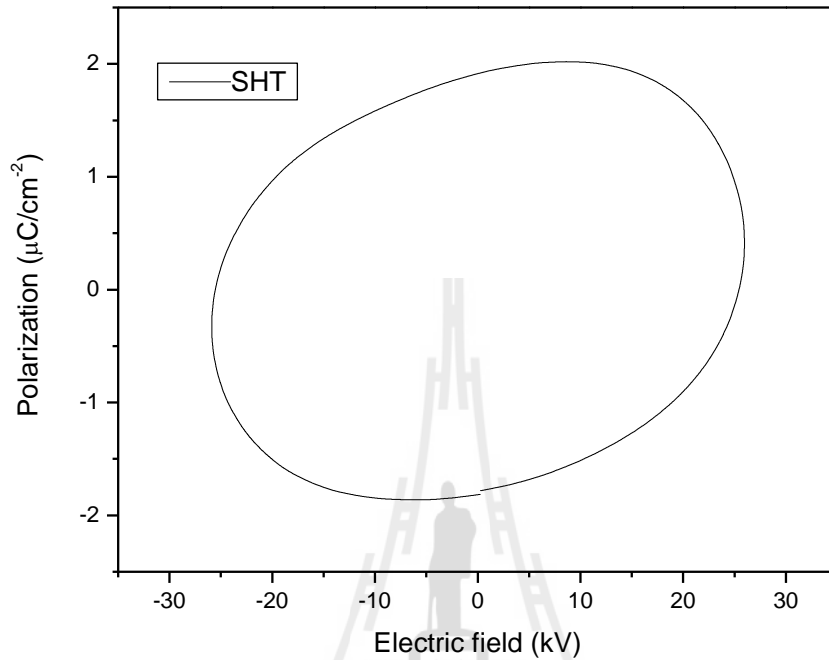
ภาพที่ 37 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าของความถี่กับการสูญเสียไดอิเล็กตริก ของผลึก โซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต ซึ่งพฤติกรรมของค่าการสูญเสียไดอิเล็กตริกในบริเวณที่มีค่าความถี่ต่ำขึ้นอยู่กับกระบวนการเกิดมลทินในผลึก อุณหภูมิ และขนาดของผลึกเป็นต้น ซึ่งพบว่าที่ความถี่ต่ำการสูญเสียไดอิเล็กตริกมีค่าสูงอยู่ที่ 137 ที่ความถี่ 100 Hz และเมื่อความถี่เพิ่มมากขึ้นจะมีค่าลดลงเหลือ 0.4 ที่ความถี่ 1.5 MHz จากการศึกษาสมบัติของผลึกตัวอย่างแสดงให้เห็นว่าผลึกมีค่าการสูญเสียไดอิเล็กตริกต่ำ บ่งบอกถึงผลึกที่ปลูกได้มีความคุณภาพดีและมีมลทินน้อยมาก ซึ่งเป็นปัจจัยที่สำคัญในการนำผลึกไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งสมบัติด้านเฟอร์โรอิเล็กตริก ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและการสูญเสียไดอิเล็กตริกของผลึกมีผลมาจาก ประจุที่อยู่ภายในผลึก การกลับตัวของไดโพลต่างๆ รวมทั้งมลทินในผลึก และความเค้นของผลึก

#### 4.2.6 การศึกษาสมบัติเฟอร์โรอิเล็กตริก

การศึกษาสมบัติเฟอร์โรอิเล็กตริกของผลึก โซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต ใช้หลักการวงจรของ ซอเยอร์และโทเวอร์ (Sawyer-Tower circuit) โดยใช้เครื่อง RT66A ferroelectric test system ทำการวัดที่อุณหภูมิ 273 K เพื่อวัดวงฮิสเตอร์รีซิสของผลึก ตัวอย่างผลึกจะถูกนำมาตัดและทำให้พื้นผิวมีความเรียบ มีขนาดพื้นที่  $3 \times 3 \text{ mm}^2$  ความหนา 1 mm และถูกเคลือบด้วยทอง เพื่อนำไปวัด



ความสัมพันธ์ระหว่างสนามไฟฟ้าและการเกิดโพลาริเซชัน โดยให้สนามไฟฟ้าประมาณ 1.5 kV/cm ก่อนที่จะเกิดการเบรกดาวน์ และป้องกันผลึกได้รับความเสียหาย



ภาพที่ 38 วงฮิสเทรีซิสของผลึก โซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต

ภาพที่ 38 แสดงผลการทดลองการวัดค่าความสัมพันธ์ระหว่างสนามไฟฟ้าและค่าโพลาริเซชันของผลึก โซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต ซึ่งพบว่ามีค่าคงเหลือของค่าโพลาริเซชันที่สนามไฟฟ้ามีค่าเป็นศูนย์ ดังนั้นผลึก โซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต อาจยังไม่แสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก แต่มีลักษณะเป็นตัวต้านทานในอุดมคติ จากวงฮิสเทรีซิสจะมีลักษณะลอยสูงขึ้น อาจเป็นผลมาจากประจุรวมสุทธิของโซเดียมไอออนที่เคลื่อนที่ในแต่ละรอบของการให้สนามไฟฟ้า ไม่เคลื่อนที่กลับมาตำแหน่งเดิมจึงทำให้วงฮิสเทรีซิสมีลักษณะดังกล่าว ซึ่งควรมีการทำการทดลองเพื่อยืนยันผลต่อไป และจากผลการทดลองผลึก โซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต อาจสามารถนำมาใช้เป็นวัสดุความจำแบบไม่ลบเลือนได้

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้สามารถปลูกผลึกโซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต ได้โดยวิธีการระเหยตัวทำละลายอย่างช้าๆ ผลึกที่ได้มีลักษณะใส โปร่งแสง มีขนาด  $20 \times 20 \times 10$  มม.<sup>3</sup> ที่อุณหภูมิ 353 เคลวินภายในระยะเวลา 40 วัน อัตราการขยายขนาดของผลึกจะอยู่ที่ประมาณ 0.5 มม. ต่อวัน และพบว่าเมื่อปลูกผลึกที่ 313 เคลวิน ผลึกจะมีลักษณะเป็นเส้นมีขนาดเล็ก และยังไม่สามารถนำมาปลูกผลึกแบบทิศทางเดียวหรือวิธีเอซอาร์ให้ได้ผลึกที่มีคุณภาพดีได้ โครงสร้างของผลึกถูกยืนยันโดยการศึกษากาเรเลียวเบนของรังสีเอกซ์แบบผงและแบบผลึกเดี่ยว พบว่าที่อุณหภูมิ 315 เคลวินกับ 333 เคลวินและ 353 เคลวิน ผลึกที่ปลูกได้จะมีลักษณะโครงสร้างที่แตกต่างกัน โดยผลึกจะเริ่มเปลี่ยนเฟสที่อุณหภูมิระหว่าง 313 เคลวินและ 333 เคลวิน การศึกษา FT-IR สามารถวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของผลึก โซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต การวิเคราะห์เชิงความร้อน พบว่าผลึกโซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต มีจุดหลอมเหลวอยู่ที่ 268 องศาเซลเซียส การศึกษาสมบัติทางแสงพบว่า ผลึกมีค่า UV cut-off ที่มีค่าต่ำซึ่งเหมาะสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้ในงานวัสดุเชิงทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของผลึกจะขึ้นอยู่กับความถี่และจะแปรผกผันกับความถี่ของสนามไฟฟ้าจากภายนอกที่ให้เข้าไป การศึกษาวงฮิสเตอร์รีซิสของค่าโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าของผลึก พบว่ามีลักษณะเป็นวงรีและผลึกมีแนวโน้มที่จะแสดงสมบัติตัวทานทานในอุดมคติ โดยมีโพลาไรเซชันคงเหลือ เมื่อไม่มีสนามไฟฟ้าภายนอก และจะมีค่าโพลาไรเซชันมากที่สุดเมื่อให้สนามไฟฟ้าที่ 1.5 kV/cm จากผลการกำหนดลักษณะเฉพาะทั้งหมดจึงสามารถที่จะสรุปได้ว่าผลึก โซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต มีความน่าสนใจและอาจปรับปรุงคุณภาพเพื่อนำมาประยุกต์ใช้งานในด้านวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกต่อไปได้

#### 5.1 ปัญหา

โครงการวิจัยนี้มีจุดเริ่มต้นจาก โครงการปลูกผลึกเดี่ยวเชิงทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น “การปลูกผลึกของสารกึ่งอินทรีย์ซิงค์ไทโอยูเรียคลอไรด์บริสุทธิ์และถูกเจือโดยวิธีเอซอาร์” แต่เนื่องจากผู้วิจัยพบว่าสารซิงค์ไทโอยูเรีย คลอไรด์ ไม่สามารถรวมตัวและเกิดเป็นผลึกได้ จึงได้ขออนุมัติเปลี่ยนโครงการวิจัยและได้รับอนุมัติตามหนังสือที่ ศช 5621/472 อย่างไรก็ตามจากการทดลองนี้ พบว่ายังไม่สามารถปลูกผลึกโซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต โดยเทคนิคเอซอาร์หรือการปลูกผลึกแบบทิศทางเดียวได้ ดังที่ได้แสดงผลและกล่าวไว้แล้วในรายงานฉบับนี้

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

อาจพัฒนาเทคนิคการปลูกผลึกของสาร โซเดียมไฮโดรเจน แอลทาเทรต เพื่อให้ได้ผลึกที่มีขนาดใหญ่ขึ้นและมีคุณภาพและสมบัติที่ดีขึ้นเหมาะที่จะนำไปประยุกต์ใช้ในด้านต่างๆ ต่อไป



**ภาคผนวก**

ผลงานวิจัยของ โครงการวิจัยนี้ได้รับการตอบรับให้ตีพิมพ์ในวารสาร

Integrated Ferroelectrics

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี



Central Article Tracking System

You are logged in as: PRAPUN MANYUM | Sign out | Change Password



Articles in Production	Article Requirements	Additional Actions
<p>Published Articles</p> <p>Frequently Asked Questions</p> <p>Author Services</p>	<p><i>This page lists key information and actions that are required for publication. Other options you may need for this article are listed in the "Additional Actions" area (top right tab).</i></p> <p><b>Crystal Growth, Structural, Thermal, Optical, Dielectric, and Ferroelectric Characterization of Sodium Hydrogen L-Tartrate Single Crystals</b> (ID: 1062337 DOI:10.1080/10584587.2015.1062337)</p> <p>Journal: Integrated Ferroelectrics (Download Current Citation: RIS BibTex) Estimated Publication date - 15 Sep 2015 (Online) , 30 Sep 2015 (Print) Authors: Urit CHAROEN-IN, SUPACHAI RITJAREONWATTU, Pisit Pairwatthanaphaisan &amp; PRAPUN MANYUM</p>	<div data-bbox="786 1417 1070 1608" data-label="Image"></div> <p data-bbox="810 792 858 1350"><b>A copyright agreement licensing us to publish this article has been received and approved.</b></p> <p data-bbox="922 792 946 1350"><b>Proof corrections for this article have been received.</b></p> <div data-bbox="810 416 866 703" data-label="Text"><p>Copyright Supplied</p></div> <div data-bbox="922 416 978 703" data-label="Text"><p>Corrections Submitted</p></div>

The Production Editor for this journal is Donna Tarman. ([Contact Production Editor.](#))

# Crystal growth, structural, thermal, optical, dielectric and ferroelectric characterization of sodium hydrogen L-tartrate single crystals

URIT CHAROEN-IN,<sup>1</sup> SUPACHAI RITJAREONWATTU,<sup>1</sup>  
PISIT PAIRWATTHANAPHAISAN,<sup>2</sup> AND PRAPUN MANYUM<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Physics, Faculty of Science, Mahasarakham University, Mahasarakham 44150, Thailand

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

*Single crystals of sodium hydrogen L-tartrate (SHT) were grown by the slow evaporation solution technique (SEST) from an aqueous solution of sodium hydroxide and L-tartaric acid at 353 K. It could successfully grow a large high-quality SHT single crystal. The 20 x 20 x 10 mm<sup>3</sup> crystal was grown under controlled ambience for 40 days. The single crystal and powder XRD spectra confirmed the formation of the SHT single crystal, while the FT-IR spectrum has shown the presence of the sodium hydrogen L-tartrate within the grown crystal. There is evident that SHT crystals have high thermal stability without any decomposition and phase transition. Additionally, the SHT may be composed of large electric dipoles, and hence, possess distinct physical properties, such as dielectricity, for optical applications.*

**Keywords** Single crystal; X-ray diffraction; Dielectric properties; Ferroelectric properties

\*Corresponding author: [pmanyum@sut.ac.th](mailto:pmanyum@sut.ac.th)

## Introduction

Ferroelectric, which enables the electric switching of electric polarization, has long been an interesting topic in materials science. With its anomaly in its electrical properties, the Rochelle (potassium sodium tartrate tetrahydrate) salt has become attractive to many researchers, and led to the discovery of ferroelectricity [1]. From the first observation of the ferroelectric phenomena in the early twentieth century, ferroelectric materials have been studied and developed for various applications, such as capacitors and tunable capacitors. Some materials with this exceptional property exhibit a great potential for state-of-the-art applications, including ferroelectric random-access memories (FeRAM), ferroelectric field-effect transistors and infrared detectors [2, 3]. The ferroelectric layer is of importance to improve the effectiveness and efficiency of such devices. However, the lack of variety in ferroelectric materials has confined these materials to specific applications. Nonetheless, some materials with ferroelectricity possess some distinct properties and show promising prospects for the development of new optoelectronics devices. In the 1950s, the glycine molecule was discovered to exhibit room-temperature ferroelectricity in its salts with inorganic counterions, such as tri-glycine sulphate [4]. Single-component organic compounds,

for example, thiourea, have a rather low dielectric constant and show spontaneous polarization [5]. In the KDP family, the simultaneous displacive deformation of phosphate ions contributes mainly to spontaneous polarization alongside protonic order-disorder phenomena [6]. The family of tartrate salts, such as ammonium lithium tartrate monohydrate [7], N,N'-Diphenylguanidinium hydrogen (+)-L-tartrate monohydrate [8] and in the present work sodium hydrogen L-tartrate (SHT) [9], have a non-centrosymmetrical lattice structure. With this architecture, these salts can exhibit not only the ferroelectric property, but also non-linear optical behavior. However, the conditions to grow SHT single crystals, as well as its characteristics, have not been well studied. In essence, there is no report on the ferroelectricity of the SHT single crystal. The aims of this work are therefore to study the conditions to grow SHT single crystals, and to investigate their physical properties, especially the ferroelectricity.

### Experimental procedure

The mother solution was prepared by dissolving equimolar portions (1:1) of sodium hydroxide and L-tartaric acid in DI water. After being completely dissolved, the solution was then kept in a water bath to control the ambient temperature to suppress any fluctuations during the growth process. With an accuracy of approximately  $\pm 0.1$  K, a uniformly constant temperature was maintained. The solution was left to evaporate some water to increase its concentration. The temperature was then decreased gradually to make the solution super-saturated, and hence, stabilized at about 353 K, within the ferroelectric phase. The slow evaporation made the SHT solute precipitate from the mother solution in the single-crystalline form. With appropriate conditions as well as the precise temperature control, the grown single crystal is large, colorless and clear, as shown in Fig. 1.

### Characterizations

SHT samples were prepared with similar prominent facets and identical thicknesses. Since surface damage generally influences the physical properties of crystalline samples, the defects from the cutting process were removed and minimized by polishing the surface with very fine grits and a lubricant. All the results were confirmed by repeating the characterization. The microstructure of the crystals was identified using single crystal and powder X-ray diffraction spectroscopy. The functional groups of the crystals were investigated by Fourier-transform infrared spectroscope (FT-IR). The optical properties were investigated by UV-vis. The thermal properties were studied by thermal gravimetric analysis. Dielectric measurement was performed to investigate the dielectric constant and dielectric loss of the SHT crystal. The Sawyer-Tower circuit was operated at 273 K to measure the ferroelectric hysteresis of the crystals.

### Single crystal and powder X-ray diffraction analysis

Unit cell parameters of the SHT single crystal were obtained using a BRUKER X-ray diffractometer with  $CuK\alpha$  radiation of wavelength 1.54184 Å. A suitable crystal was selected and placed on the diffractometer. The crystal was kept at 296.15 K during data collection. Using Olex2 [10], the structure was solved with the ShelXS [11] structure solution program using Direct Methods and refined with the Olex2.refine [12] refinement package using Gauss-Newton minimization. It was observed that the SHT

crystal belongs to the monoclinic system with space group  $P2_12_12_1$ . The determined lattice parameters  $a = 5.255(9) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.764(14) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.588(14) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 101.34(4)^\circ$  and volume =  $303.5(16) \text{ \AA}^3$  are in close agreement with the reported value [9]. The structure of the SHT single crystal is shown in Fig. 2. The powder X-ray diffraction (PXRD) patterns of the grown SHT single crystal were recorded over the range  $10^\circ - 70^\circ$  by employing a BRUKER Diffractometer with  $CuK\alpha$  radiation at room temperature. As shown in Fig. 3, the PXRD result reveals that the dominant plane in this SHT crystal is a (1 0 1) plane, and some small peaks can also be observed in the spectrum. These very sharp peaks may show that the SHT sample is a perfect single crystal; however, some split peaks may reflect a few defects at the surface of the sample or inside the crystal.

### FT-IR spectrum analysis

The FT-IR spectrum recorded for SHT confirms the presence of functional groups in the grown crystal. A BRUKER IFS 66V FT-IR spectrometer was used to detect the FT-IR transmission spectrum of the SHT crystal. In this work, the KBr pellet technique was used from the visible light to the mid IR region (wavenumber  $400$  to  $4000 \text{ cm}^{-1}$ ) with a resolution of  $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ . As shown in Fig. 4, the strong peak at  $3321 \text{ cm}^{-1}$  reflects the O-H stretching mode of the alcohol groups in tartaric acid [13]. The strong peaks at  $1420$  and  $1308 \text{ cm}^{-1}$  correspond to the absorption peak of C-H bending in the alkyl backbone carbon of the tartaric acid, while the peak at  $1308 \text{ cm}^{-1}$  shows the C-O stretching vibration in the acid functional group. The C-O stretching mode in the alcohol functional group in tartaric acid is shown at  $1073 \text{ cm}^{-1}$ . The peaks at  $805$  and  $491 \text{ cm}^{-1}$ , in the range of visible light, may be the absorption peak of the bonding between  $\text{Na}^+$  ion and the carbonyl group in the tartaric acid molecule.

### Thermal analysis

Thermal studies were carried out using a TA4000 differential thermal analyzer. A powder sample weighting  $1.95 \text{ mg}$  was used for the analyses. The analyses were carried out simultaneously in nitrogen at a heating rate of  $10^\circ \text{C}/\text{min}$  for a temperature range of  $30$ - $500^\circ \text{C}$ . The TGA spectrum is represented in Fig. 5. It is important to mention the very good thermal stability of the materials up to  $268^\circ \text{C}$ . Another important observation is that there is no phase transition until the material melts and this enhances the temperature range for the utility of the crystal for any applications. The absence of water of crystallization in the molecular structure is indicated by the absence of a weight loss around  $100^\circ \text{C}$ . Further, there is no decomposition up to the melting point [14]. This ensures the suitability of the materials for possible application in lasers, where the crystals are required to withstand high temperatures. The endothermic peak in the DSC curve at  $268^\circ \text{C}$  represents the melting point of the sample. After  $268^\circ \text{C}$ , there is decomposition, illustrated by the loss of mass in the temperature range  $268$ - $350^\circ \text{C}$  where gaseous fragments like carbon dioxide and ammonia might be liberated. The study of the material beyond this range is not of great significance for practical applications.



### Dielectric constant and loss studies

To characterize the dielectricity of the SHT, the grown crystal was cut and polished with very fine grits and a lubricant. The specimen was prepared in a square shape with 1 mm thickness. A Hewlett Packard 4194 A Impedance/Gain phase analyzer was used to measure the dielectric constant in the ambient temperature over the frequency range of 100 Hz-1.5 MHz. The SHT specimen was then coated with silver paste on both sides. The dielectric constant was calculated by using the relation

$\epsilon_r = \frac{Cd}{\epsilon_0 A}$ . Where  $\epsilon_0$  is the permittivity of the free space, C is the capacitance, d is the

thickness of the sample and A is the area of the cross section. The dielectric constant of the SHT single crystals is a function of frequency as shown in Fig. 6. The maximum dielectric constant of the grown SHT crystal is about 51 at 100 Hz. When the frequency is increased, the dielectric permittivity decreases significantly. Fig. 7 shows that the behavior of dielectric loss in the low frequency region depends on many causes that can be controlled, such as defects, temperature rate and size of the crystal. At a lower frequency, the dielectric loss has a high value of 100 at 100 Hz and it decreases to 0.4 at 1.5 MHz in the case of a higher frequency. The characteristic low dielectric loss for a grown SHT crystal suggests that the crystal possesses enhanced optical quality with fewer defects [15] and these parameters are significant for the fabrication of IR detectors.

### UV-Vis absorbance

Optical absorption spectra were recorded using a Shimadzu (Model 1601) spectrophotometer. In this work, the optical absorbance was examined from the UV throughout the visible light region (200 - 800 nm). The UV-Vis spectrum of the SHT is depicted in Fig. 8. With the limitation of the spectrophotometer, the sample crystal was dissolved in DI water and then characterized as a solution. The result shows that the UV cut off of the grown SHT is approximately 250 nm. Therefore, the SHT crystal is transparent for visible and shallow UV wavelengths. This may be because the presence of sodium ions in the crystal leads to the strong absorption in the ultraviolet.

### Ferroelectric P-E hysteresis loop measurements

The ferroelectricity of the grown SHT crystal was investigated from the P-E plot using a standard computer controlled Sawyer-Tower P-E hysteresis analyzer. A sample of size  $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$  was prepared from the single crystal SHT. Conducting silver layers were coated onto both sides of the sample. The result in Fig. 9 shows the hysteresis loops of the polarization in the SHT crystal. Saturation polarization can be observed at about 2.5 kV/cm. The remnant polarization at  $E = 0 \text{ V/cm}$  was approximately  $1.9 (\mu\text{C cm}^{-2})$ , and it can confirm the ferroelectricity of the grown SHT. The hysteresis loops shifted to be higher when the electric field was varied periodically. This may reveal that the net charge was accumulated in each cycle of the electric field [8]. This is probably because the sodium ions in the lattice, in practice, can exhibit migration under a high electric field. After some sodium ions had moved along the electric field in the first half cycle, they could move back to the same place in the second half cycle. When the electric field varied for one cycle, the sodium ions had a net moving distance, and thus led to the shift of the hysteresis loop. Nevertheless, some further studies are required to confirm the accumulation of sodium ions in the SHT crystal. With the sodium accumulation, sodium hydrogen tartrate may be a potential material for non-volatile memory.

### Conclusions

Sodium hydrogen tartrate single crystals have been grown in aqueous solution successfully. With the slow evaporation growth technique, a large grown crystal with the dimensions  $20 \times 20 \times 10 \text{ mm}^3$  was obtained in 40 days at the controlled ambient temperature of about 253 K. The characterization results confirm that the sample was a single crystal with one dominant (1 0 1) plane. Additionally, the results also reveal that the grown SHT has ferroelectricity with a migration effect under the high electric field. However, further studies are needed to confirm this distinctive property. Organic ferroelectric substances and their dielectric properties are listed in Table 1 and compared with some inorganic ferroelectric compounds. In addition, these grown crystals are transparent in visible and shallow UV light with a UV cut off of about 250 nm.

## Acknowledgments

This work was supported by Suranaree University of Technology and by the Higher Education Research Promotion and National Research University Project of Thailand, Office of the Higher Education Commission. The authors are thankful to Dr. M. Unruan and Prof. Dr. R. Yimmirun, 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, Faculty of Science, Mahasarakham University for language improvement. This work was partially supported by the Nanotechnology Center (NANOTEC), NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand through its Center of Excellence Network program.

## References

- [1] J. Valasek, *Phys. Rev.* 17 (1921) 475.
- [2] M.E. Lines, A.M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectric and Related Materials*, Oxford University Press, New York, 1977.
- [3] M. Dawber, K.M. Rabe, and J. Scott, *Rev. Mod. Phys.* 77 (2005) 1083.
- [4] S. Hoshino, T. Mitsui, F. Jona and R. Pepinsky, *Phys. Rev.* 107 (1957) 1255.
- [5] G.J. Goldsmith and J.G. White, *J. Chem. Phys.* 31 (1959) 1175.
- [6] S. Koval, J. Kohanoff, J. Lasave, G. Colizzi and R.L. Migoni, *Crystal, Phys. Rev. B* 71 (2005) 184102.
- [7] B.T. Matthias, J.K. Hulm, *Phys. Rev.* 82 (1951) 108.
- [8] U. Charoen-In, S. Ritjareonwattu, P. Manyum, *Integrated Ferroelectrics*, 149 (2013) 107-113.
- [9] Shingo Matsumoto and Setsuo Kashino, *Acta Cryst.* C52 (1996) 1948.
- [10] O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard and H. J. Puschmann, *Appl. Cryst.* 42 (2009) 339.
- [11] G.M. Sheldrick, *Acta Cryst.* A64 (2008) 112.
- [12] L.J. Bourhis, O.V. Dolomanov, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H.J. Puschmann, (2013).
- [13] Ishaat M. Khan, Afa Ahmad, *Journal of Molecular structure*. 1050 (2013) 122.
- [14] H. Willard, L. Merritt, J. Dean, F. Settle, *Instrumental Methods of Analysis*, CBS, 1986, Delhi.
- [15] M. Senthil Pandian, P. Ramasamy, *J. Cryst. Growth* 312 (2010) 413.

**Table**

Table 1 Comparison of properties of some ferroelectric materials.

Material	Transition temperature (K)	Dielectric constant at room temperature	$P_s$ ( $\mu C cm^{-2}$ ); temperature	$E_c$ ( $kV cm^{-1}$ )	Reference
Rochelle salt	297	-	0.25; 276K	0.2	1
TGS	323	45	3.8; 220K	0.9	4
Thiourea	169	30	3.2; 120K	0.2	5
(KDP)	123	30	5.0	0.1	6
ALT	106	140	-	-	7
DPT	-	5.3	6.5; 273	0.5	8
SHT	-	52	1.9; 273	2.5	Present work
<p><math>P_s</math>, spontaneous polarization; <math>E_c</math>, coercive field; TGS, Triglycine sulphate; KDP, Potassium dihydrogen phosphate; ALT, Ammonium lithium tartrate monohydrate; DPT, Diphenylguanidinium hydrogen (+)-L-tartrate monohydrate; SHT, Sodium hydrogen L-tartrate</p>					

**Figure captions**

Fig. 1 Sodium hydrogen L-tartrate crystal.

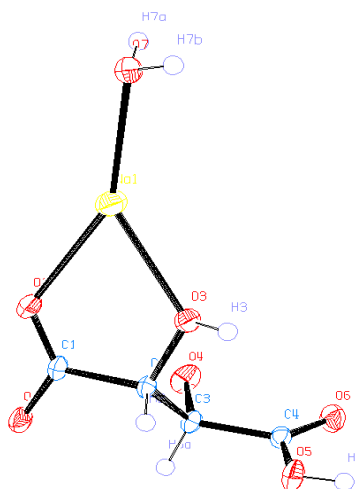


Fig. 2 Molecular structure of SHT crystals.

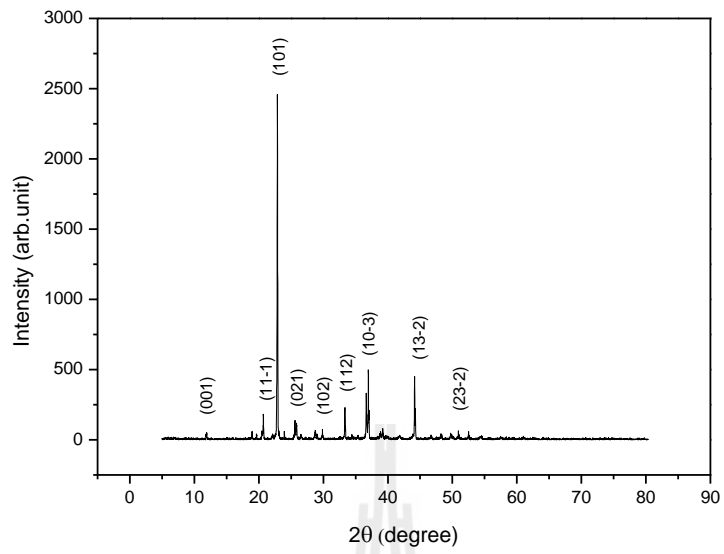


Fig. 3 Powder XRD of sodium hydrogen L-tartrate.

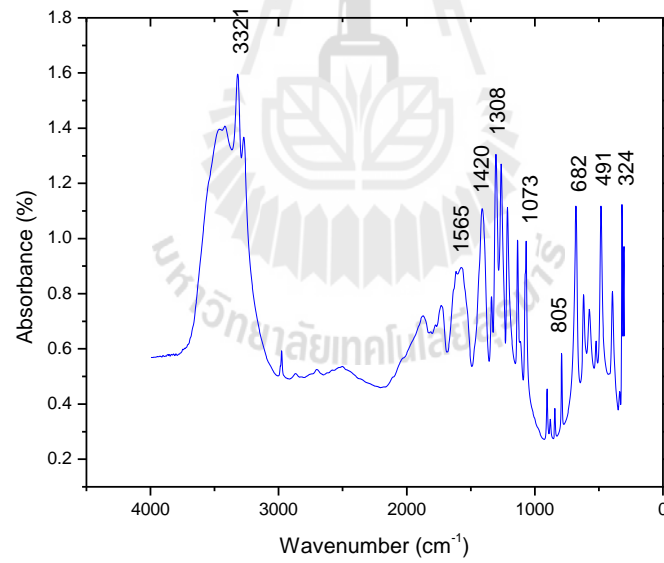


Fig.4 FT-IR spectrum analysis.

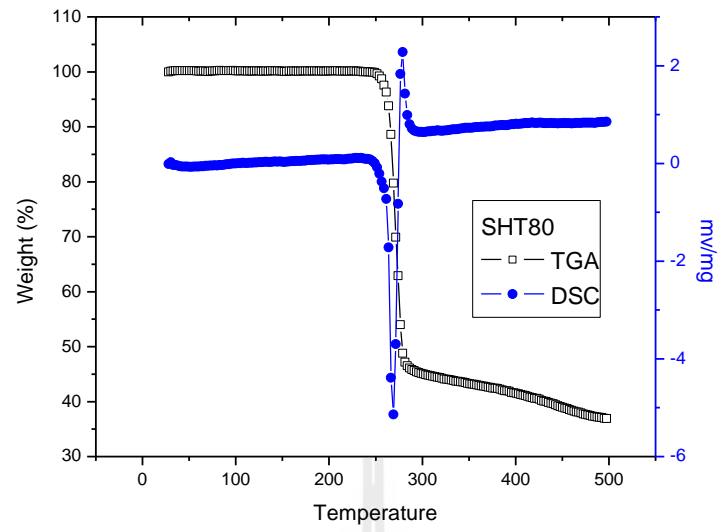


Fig.5 TGA/DSC spectrum of SHT crystal.

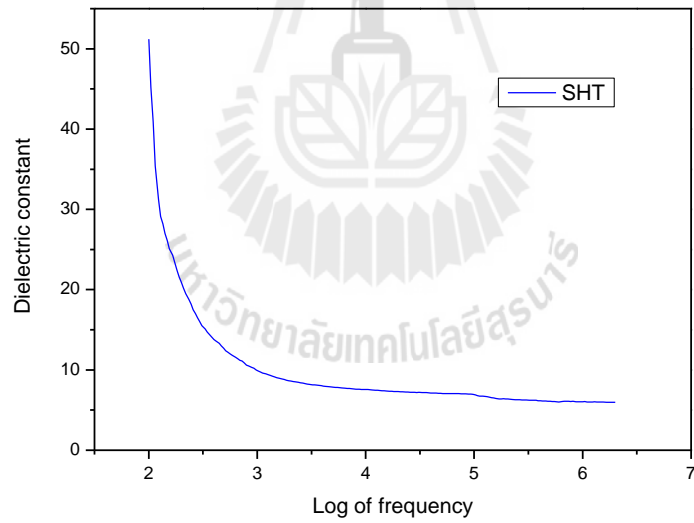


Fig.6 Dielectric constant analysis.

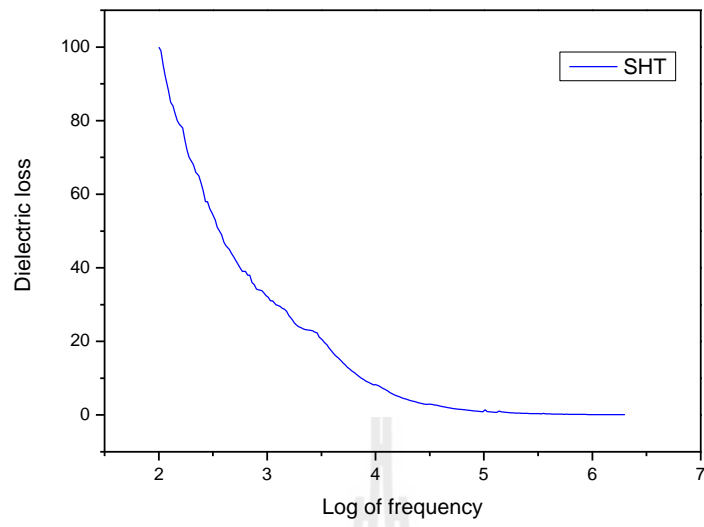


Fig.7 Dielectric loss measurement.

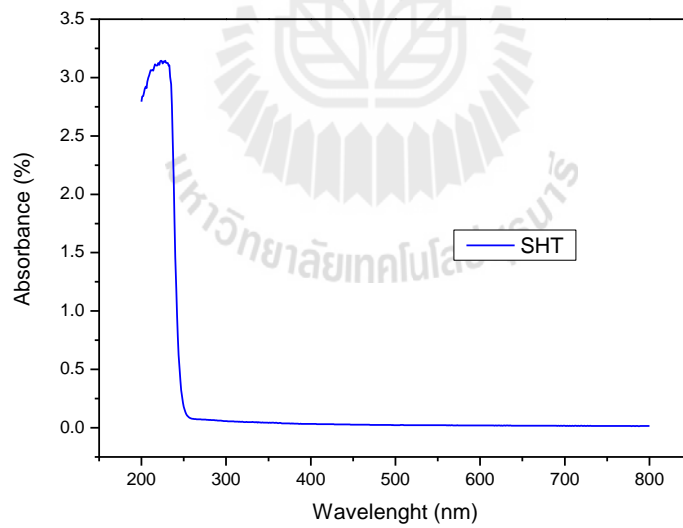


Fig. 8 UV-vis of sodium hydrogen L-tartrate crystals.



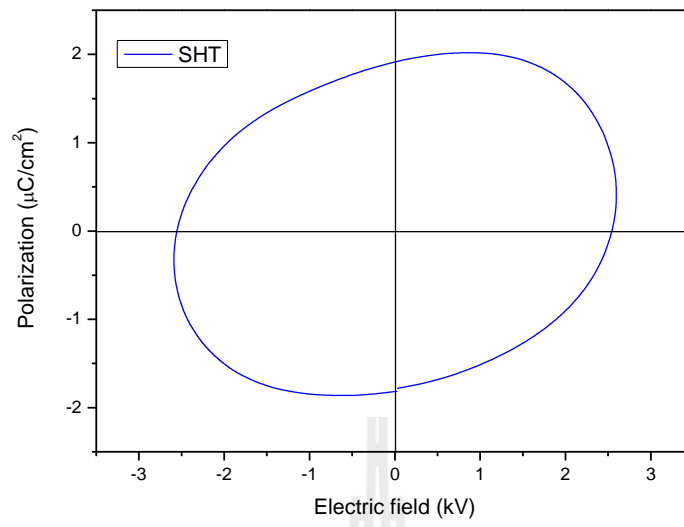


Fig. 9 Ferroelectric P-E hysteresis loop analysis

## ประวัตินักวิจัย

**Name :** Associate Professor Dr.Prapun Manyum  
**Position :** Dean, Institute of Science  
Suaranaree University of Technology  
**Address :** School of Physics, Institute of Science  
Suaranaree University of Technology,  
111 University Avenue  
Nakhon Ratchasima 30000  
Thailand  
**Telephone :** +66 44 224188,  
**Fax :** +66 44 224185  
**Email :** [pmanyum@sut.ac.th](mailto:pmanyum@sut.ac.th)  
**Education :** D.Phil. (Materials), University of Oxford (1995)  
M.Sc. (Nuclear Physics), University of Oxford (1991)  
B.Sc. (Physics), Chiangmai University (1989)

### Internaional Publications:

1. K. -I. Kubo, **P. Manyum** and P.E. Hodgson: The Spin Distribution in Heavy-Ion Fusion, Nuclear Physics A534, 1991, 393-402.
2. **P. Manyum** and G. Taylor: The Structure and Orientation of Zirconium Nitride in Niobium-Zirconium Alloys, Materials Transactions, JIM, 38 (1997), 957-964.
3. **P. Manyum** and G. Taylor: The Preparation and Deformation of Nb-Zr-N Single Crystals Containing Zirconium Nitride Particles I. Preparation and Mechanical Testing, Phil. Mag. A, 2001, Vol. 81, No. 1, 161-180.
4. K Maree, R Muralidharan, R Dhanasekaran, **P Manyum** and P Ramasamy: Growth of nonlinear optical material: L-arginine hydrochloride and its characterization, Journal of Crystal Growth, 2004, 263, 510-516.
5. Lowther J E, **Manyum P** and Suebka P: Electronic and structural properties of orthorhombic  $\text{KTiOPO}_4$  and related isomorphous materials, PHYSICA STATUS SOLIDI B 242 (7) (2005) 1392-1398.

6. S.Balamurugan, P.Ramasamy, Yutthapong Inkong and **Prapun Manyum**: Effect of KCl on the bulk growth KDP crystals by Sankaranarayanan-Ramasamy method, *Materials Chemistry and Physics* 113 (2009) 622-625.
7. S.Balamurugan, P.Ramasamy, S.K. Sharma, Yutthapong Inkong and **Prapun Manyum**: Investigation of SR method grow <001> directed KDP single crystal and its characterization by high-resolution X-ray diffractometry (HRXRD), laser damage threshold, dielectric, thermal analysis, optical and hardness studies, *Materials Chemistry and Physics* 117 (2009) 465-470.
8. M. Senthil Pandian, Urit Charoen In, P. Ramasamy, **Prapun Manyum**, M. Lenin, N. Balamurugan: 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*, 2010, 312, 397-401.
9. Urit Charoen In, P. Ramasamy, **Prapun Manyum**: 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) 2369–2375.
10. N. Pattanaboonmee, P. Ramasamy, R. Yimnirun, **P. Manyum**: A comparative study on pure, L-arginine and glycine doped ammonium dihydrogen orthophosphate single crystals grown by slowsolvent evaporation and temperature-gradient method, *Journal of Crystal Growth* 314 (2011) 196–201.
11. Thanin Putjuso, **Prapun Manyum**, Rattikorn Yimnirun, Theerapon Yamwong, Prasit Thongbai and Santi Maensiri: Giant dielectric behavior of solution-growth CuO ceramics subjected to dc bias voltage and uniaxial compressive stress, *Solid State Sciences*, 13 (2011) 158-162.
12. M. Senthil Pandian, N. Pattanaboonmee, P. Ramasamy, **P. Manyum**: Studies on conventional and Sankaranarayanan–Ramasamy (SR) method grown ferroelectric glycine phosphite (GPI) single crystals, *Journal of Crystal Growth*, 314 (2011), 207-212.
13. Urit Charoen In, P. Ramasamy, **Prapun Manyum**: 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.
14. N. Pattanaboonmee, P. Ramasamy, **P. Manyum**: Growth and characterization of L-arginine doped potassium dihydrogen phosphate single crystals grown by Sankaranarayanan-Ramasamy method, *Ferroelectrics*, 413 (2011) 96–107.

15. Thanin Putjuso, **Prapun Manyum**, Theerapon Yamwong, Prasit Thongbai and Santi Maensiri: Effect of annealing on electrical responses of electrode and surface-layer in giant-permittivity CuO ceramic, *Solid State Sciences*, 13 (2011) 2007-2010.
16. N. Pattanaboonmee, P. Ramasamy, **P. Manyum**: Optical, thermal, dielectric and mechanical studies on glycine doped potassium dihydrogen orthophosphate single crystals grown by SR method, *Procedia Engineering*, 32, 2012, 1019–1025.
17. Urit Charoen-In, P. Ramasamy, **P. Manyum**: Unidirectional growth, improved structural perfection and physical properties of a semi-organic nonlinear optical dichlorobis(L-proline)zinc(II) single crystal, *Journal of Crystal Growth*, 362 (2013) 220-226.
18. K. Boopathi, P. Rajesh, P. Ramasamy, **Prapun Manyum**: Comparative studies of glycine added potassium dihydrogen phosphate single crystals grown by conventional and Sankaranaryanan–Ramasamy methods, *Optical Materials* 35 (2013) 954-961.
19. Urit Charoen-In, S. Ritjareonwattu, **P. Manyum**: Crystal growth of ferroelectric N,N'-Diphenylguanidinium hydrogen -(+)L-tartrate monohydrate single crystals and their characterizations, *Integrated Ferroelectrics*, 149 (2013) 107-113.
20. Urit Charoen-In, S. Ritjareonwattu, S. Harnsoongnoen, **P. Manyum**: Effects of triglycine sulphate on ferroelectric behavior of ammonium dihydrogen phosphate crystals, *Integrated Ferroelectrics*, 149 (2013) 121-127.
21. Urit 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.