



รายงานการวิจัย

การปลูกและการกำหนดลักษณะเฉพาะของผลึกโพแทสเซียมได
ไฮโดรเจนฟอสเฟตที่ปลูกโดยวิธี SR ในทิศตั้งฉากกับระนาบปริซึมและ
ระนาบปิรามิด
(Growth and Characterization of KDP crystals by SR method
along the Prismatic and Pyramidal Directions)

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว



รายงานการวิจัย

การปลูกและการกำหนดลักษณะเฉพาะของผลึกโพแทสเซียมได
ไฮโดรเจนฟอสเฟตที่ปลูกโดยวิธี SR ในทิศตั้งฉากกับระนาบปริซึมและ
ระนาบปิรามิด
(Growth and Characterization of KDP crystals by SR method
along the Prismatic and Pyramidal Directions)

ผู้วิจัย

รองศาสตราจารย์ ประพันธ์ แม่นยำ

สาขาวิชาฟิสิกส์

สำนักวิชาวิทยาศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ 2553

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

ธันวาคม 2560

ก

กิตติกรรมประกาศ

การวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ 2553

ผู้วิจัยขอขอบคุณ ดร.ยุทธพงษ์ อินทร์กง อาจารย์ประจำภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลอีสาน ที่ทำหน้าที่ผู้ช่วยวิจัยจนกระทั่งโครงการวิจัยนี้เสร็จสิ้นสมบูรณ์ ขอขอบคุณ นายพิศิษฐ์ แพรวัฒนาไพศาล ที่ช่วยเรียบเรียงรายงานการวิจัยฉบับนี้

รศ.ดร. ประพันธ์ แม่นยำ

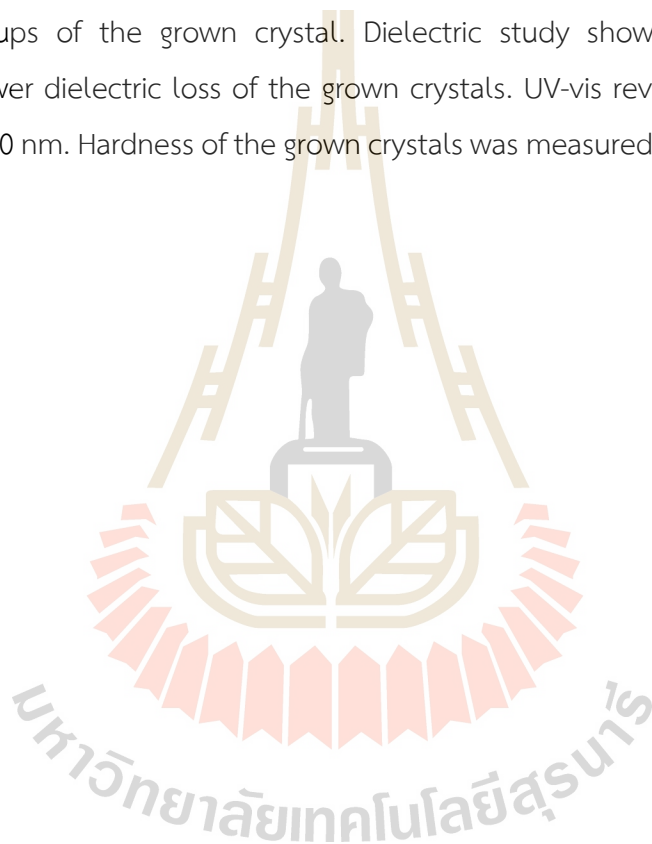


บทคัดย่อ

ผลึกเดี่ยวโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟตบริสุทธิ์และที่ถูkJเจือด้วยสารไทโอยูเรีย 5% โดยโมล ถูกปลูกโดยวิธีการปลูกผลึกจากสารละลายและการปลูกผลึกแบบทิศทางเดียว โดยใช้ น้ำเป็น ตัวทำละลาย การปลูกผลึกจากสารละลายใช้วิธีการให้สารละลายระเหยที่อุณหภูมิห้องพบว่าผลึกที่ได้มีลักษณะใส ไม่มีสี มีขนาดที่แตกต่างกัน ส่วนผลึกที่ปลูกโดยวิธีการปลูกแบบทิศทางเดียวในทิศ $\langle 001 \rangle$, $\langle 010 \rangle$ และ $\langle 011 \rangle$ ที่ อุณหภูมิ 308 เคลวิน ได้ผลึกเดี่ยวเป็นแท่งยาวตามรูปร่างของภาชนะแก้วที่ใช้ในการทดลอง มีลักษณะใส โปร่งแสงเป็นเนื้อเดียว ยกเว้นผลึกที่ปลูกในทิศทาง $\langle 010 \rangle$ มีลักษณะใสแต่ไม่เป็นเนื้อเดียว มีรอยแตกร้าวใน ผลึก ผลึกเหล่านี้ถูกใช้ในการกำหนดลักษณะเฉพาะ โดยการศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แบบผง เพื่อยืนยันลักษณะโครงสร้างของผลึก การศึกษาการแปลงฟูเรียร์ของรังสีอินฟราเรด เพื่อยืนยันหมู่ฟังก์ชันของ ผลึก รวมทั้งการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกพบว่า ผลึกมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง และค่าการสูญเสีย ไดอิเล็กทริกที่ค่อนข้างต่ำ ในการศึกษาสมบัติทางแสงโดยการวัดการส่องผ่านของแสงอัลตราไวโอเล็ต พบว่ามีค่าความ ยาวคลื่นเริ่มตั้งแต่ 350 นาโนเมตร ความเข้มของผลึกถูกทดสอบโดยเครื่องวัดความเข้มระดับไมโคร

Abstract

Pure and 5 mol% thiourea doped Potassium Dihydrogen Phosphate (KDP) crystals were grown by slow evaporation solution technique at room temperature. Good quality crystals were obtained with different sizes. Good quality of KDP crystals growth by unidirectional method along $\langle 001 \rangle$, $\langle 010 \rangle$ and $\langle 011 \rangle$ directions at 308 K were obtained. Powder XRD have confirmed the formation of the KDP single crystals. FT-IR study confirmed the functional groups of the grown crystal. Dielectric study showed higher dielectric permittivity and lower dielectric loss of the grown crystals. UV-vis reveals that the UV cut off wavelength is 350 nm. Hardness of the grown crystals was measured using microhardness testing technique.



สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ.....	ก
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	ฉ
สารบัญภาพ.....	ช
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 วัตถุประสงค์.....	3
1.2 ขอบเขตของงานวิจัย.....	3
1.3 สถานที่ทำงานวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 ทศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น (Nonlinear optic).....	4
2.2 ผลึก.....	5
2.3 เทคนิคการปลูกผลึกจากสารละลาย.....	6
2.3.1 การปลูกผลึกแบบดั้งเดิมจากสารละลาย.....	6
2.3.2 การปลูกผลึกแบบทิศทางเดียว หรือวิธีเอสอาร์.....	7
2.4 ผลึกโพแทสเซียม ไดไฮโดรเจน ฟอสเฟส.....	9
บทที่ 3 วิธีการทดลอง.....	11
3.1 อุปกรณ์และสารเคมี.....	11
3.2 การปลูกผลึกซึด.....	12
3.3 การปลูกผลึกซึดของการปลูกผลึกด้วยวิธี SR.....	14
3.4 การจัดอุปกรณ์การปลูกผลึกด้วยวิธี SR.....	15
3.5 การปลูกผลึกด้วยวิธี SR.....	17
บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง.....	21
4.1 อัตราการเติบโตของผลึก.....	22

4.2 การศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์.....	23
4.2.1 การเตรียมตัวอย่าง	23
4.2.2 ผลการศึกษา	23
4.3 การศึกษาหมู่ฟังก์ชันด้วย Fourier transform infrared spectroscopy	26
4.3.1 การเตรียมตัวอย่าง	26
4.3.2 ผลการทดลอง	26
4.4 การศึกษาสมบัติทางแสง UV-Vis Spectrophotometer.....	28
4.4.1 การเตรียมตัวอย่าง	28
4.4.2 ผลการทดลอง	29
4.5 การศึกษาสมบัติทางกายภาพ.....	32
4.5.1 การเตรียมตัวอย่าง	32
4.5.2 ผลการทดลอง	33
4.6 การศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกและการสูญเสียไดอิเล็กทริก.....	34
4.6.1 การเตรียมตัวอย่าง	34
4.6.2 ผลการทดลอง	34
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง	38
ประวัตินักวิจัย	40

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 4.1 อัตราการเติบโตของผลึกที่ปลูกโดยวิธี SR	22
ตารางที่ 4.2 ค่าพารามิเตอร์ของแลททิซและปริมาตรของหน่วยเซลล์ของผลึกเดี่ยวที่ปลูกได้.....	25
ตารางที่ 4.3 สเปกตรัม FT-IR ของผลึกเดี่ยวที่ปลูกได้.....	28
ตารางที่ 4.4 ค่าดัชนีหักเหและค่าคงตัวไดอิเล็กทริกของผลึกที่ปลูกได้	32



สารบัญภาพ

	หน้า
ภาพที่ 2.1 การเกิดฮาร์โมนิกที่สองของวัสดุเชิงทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น	4
ภาพที่ 2.2 แผนภาพสเปซแลตทิซ	5
ภาพที่ 2.3 ความสามารถในการละลายของสารโดยทั่วไป	6
ภาพที่ 2.4 การปลูกผลึกแบบทิศทางเดียว	7
ภาพที่ 2.5 ตัวอย่างการเลือกระนาบของผลึกในการปลูกผลึกแบบทิศทางเดียว	8
ภาพที่ 2.6 ผลึกโพแทสเซียม ไดไฮโดรเจน ฟอสเฟต (KDP)	9
ภาพที่ 2.7 แสดงแผนภาพการทำงานของโครงการนิวเคลียร์ฟิวชันโดยใช้ผลึก KDP ในระบบ	10
ภาพที่ 3.1 ผลึกของ KDP และสารละลายในสภาพพลาสติก	13
ภาพที่ 3.2 ผลึกของ KDP บริสุทธิ์ที่ปลูกได้	13
ภาพที่ 3.3 การระบุระนาบผลึกเดี่ยว KDP ของภาพที่ 3.2	14
ภาพที่ 3.4 (a) ผลึกซึดสำหรับวิธี SR และ (b) ผลึกซึดถูกติดตั้งไว้ที่ปลายของภาชนะแก้ว	15
ภาพที่ 3.5 ภาชนะแก้วที่ใช้ปลูกผลึกโดยวิธี SR	16
ภาพที่ 3.6 (a) อุปกรณ์การปลูกผลึกด้วยวิธี SR (b) ขดลวดความร้อนถูกสวมไว้ที่คอของภาชนะแก้ว	17
ภาพที่ 3.7 ผลึกเดี่ยวที่ปลูกได้ในทิศทาง (a) $\langle 001 \rangle$, (b) $\langle 011 \rangle$ และ (c) $\langle 010 \rangle$	19
ภาพที่ 3.8 ผลึกที่ปลูกได้ในภาชนะแก้วของ KDP ที่ถูกเจือด้วยไทโอยูเรีย 5 โมล% ในทิศ $\langle 001 \rangle$ หลังสิ้นสุดการทดลอง	20
ภาพที่ 4.1 ผลึกเดี่ยวที่ปลูกด้วยวิธี SR ในทิศทาง (a) $\langle 001 \rangle$, (b) $\langle 011 \rangle$ และ (c) $\langle 010 \rangle$	21
ภาพที่ 4.2 ผลึกที่ถูกตัด ขัด และขัดมันแล้ว ที่ปลูกในทิศ (a) $\langle 010 \rangle$, (b) $\langle 001 \rangle$ และ (c) $\langle 011 \rangle$	22
ภาพที่ 4.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนของสาร KDP บริสุทธิ์	23
ภาพที่ 4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนของสาร KDP ที่ถูกเจือด้วยไทโอยูเรีย 5% โดยโมล	24
ภาพที่ 4.5 สเปกตรัม FT-IR ของ (a) ผลึกเดี่ยว KDP บริสุทธิ์ และ (b) ผลึกเดี่ยว KDP ที่ถูกเจือด้วยไทโอยูเรีย 5% โดยโมล	27
ภาพที่ 4.6 ค่าร้อยละการส่องผ่านของผลึกที่ปลูกได้	29
ภาพที่ 4.7 ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของผลึกที่ปลูกได้	30
ภาพที่ 4.8 ค่าดัชนีหักเหของผลึกที่ปลูกในทิศทางต่างๆ	31
ภาพที่ 4.9 ค่าความแข็งของผลึก KDP ที่ปลูกในทิศทาง $\langle 010 \rangle$, $\langle 001 \rangle$ and $\langle 011 \rangle$	33

ภาพที่ 4.10 ค่าไดอิล็กทริกของสาร KDP บริสุทธิ์.....	35
ภาพที่ 4.11 ค่าไดอิล็กทริกของสาร KDP ที่ถูกเจือด้วยไทโอยูเรีย 5% โดยโมล	35
ภาพที่ 4.12 ค่าการสูญเสียไดอิล็กทริกของสาร KDP บริสุทธิ์	36
ภาพที่ 4.13 ค่าการสูญเสียไดอิล็กทริกของสาร KDP ที่ถูกเจือด้วยไทโอยูเรีย 5% โดยโมล.....	37



บทที่ 1

บทนำ

เทคโนโลยีในโลกปัจจุบันนี้ มาจากการศึกษาและพัฒนาวิธีการปลูกผลึกเดี่ยวของวัสดุ ผลึกเดี่ยว (Single Crystals) มีสถานะเป็นของแข็งที่มีการจัดเรียงตัวของอะตอม, โมเลกุลหรือไอออนที่เป็นระเบียบและเหมือนกัน วางตัวขยายออกไปทุกทิศทุกทางตลอดทั่วทั้งก้อนผลึก ผลึกเดี่ยวถูกใช้อย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์, วัสดุทางทัศนศาสตร์แบบไม่เป็นเชิงเส้นและอุตสาหกรรมคอมพิวเตอร์ เป็นต้น กระบวนการและกลไกการเกิดผลึกเดี่ยวเรียกว่า “การตกผลึก” (Crystallization) การปลูกผลึกเดี่ยวเกี่ยวข้องกับศาสตร์หลายแขนง เช่น ฟิสิกส์ของแข็ง, ฟิสิกส์ทฤษฎี, เคมี, วัสดุศาสตร์, วิศวกรรมเคมี, ผลึกศาสตร์และวิทยาแร่ เป็นต้น เป็นที่ทราบกันดีว่าการปลูกผลึกเดียวนั้นมีความยุ่งยากกว่าสร้างวัสดุพหุผลึก (Polycrystalline Materials) เหตุผลสำคัญที่ต้องปลูกผลึกของสารต่างๆ เนื่องจากสมบัติทางกายภาพหลายๆ ประการของของแข็งไม่สามารถแสดงออกมาได้เนื่องจากผลของขอบเกรน (Grain Boundaries)¹

การปลูกผลึกเพื่อการวิจัยทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีและเพื่อใช้ในภาคอุตสาหกรรมมีอย่างแพร่หลายในประเทศที่มีความก้าวหน้าทางด้านวิทยาศาสตร์ เช่น สหรัฐอเมริกา ประเทศในทวีปยุโรป ญี่ปุ่น จีน อินเดีย สำหรับการศึกษาวิจัยด้านการปลูกผลึกในประเทศไทยนั้นยังมีไม่มากนัก ในปัจจุบันนี้ การศึกษาการปลูกผลึกเดี่ยว จะมุ่งเน้นไปที่การปลูกผลึกชนิดใหม่และการประยุกต์ใช้งานด้านต่างๆตามที่กล่าวมาแล้วข้างต้น การที่จะให้อุปกรณ์หรือเครื่องมือมีประสิทธิภาพสูง จะต้องใช้ผลึกเดี่ยวที่มีคุณภาพที่ดี

การปลูกผลึกเดี่ยวจึงเป็นสิ่งที่หลีกเลี่ยงไม่ได้ในการพัฒนาการวิจัยทางวัสดุศาสตร์ในอนาคต ผลึกเดี่ยวขนาดใหญ่เป็นสิ่งจำเป็นในการประกอบเป็นอุปกรณ์เครื่องมือต่างๆ^{2,3,4} และได้มีความพยายามในการปลูกผลึกเดี่ยวขนาดใหญ่ในระยะเวลาอันสั้นโดยใช้เทคนิคการปลูกแบบรวดเร็ว^{5,6,7}

¹ Santhanaraghavan, P. and Ramasamy, P. (2000). **Crystal Growth Processes and Methods.** Kumbakonam, India: KRU publications.

² Pritula, Kolybayeva, Salo and Puzikov, 2007

³ Maunier *et al.*, 2007

⁴ Arivanandhan, Sankaranarayanan and Ramasamy, 2005

⁵ Zaitseva *et al.*, 1999

⁶ Zhuang *et al.*, 2011

⁷ Nakatsuka, Fujioka, Kanabe and Fujita, 1997

หลังจากได้มีการประดิษฐ์เครื่องกำเนิดแสงเลเซอร์สำเร็จเครื่องแรกในปี ค.ศ. 1960 นักวิทยาศาสตร์ได้นำแสงเลเซอร์ซึ่งมีความยาวคลื่นค่าเดียวและความเข้มแสงสูงไปศึกษาสมบัติทางแสงของผลึกของสารต่างๆ และได้ค้นพบปรากฏการณ์พิเศษอย่างหนึ่งของผลึกบางชนิดเรียกว่า ทัศนศาสตร์ไม่เป็นเชิงเส้น (Nonlinear Optics, NLO) ซึ่งเป็นปรากฏการณ์ที่นอกเหนือจากปรากฏการณ์ทางทัศนศาสตร์ปกติ กล่าวคือ เมื่อฉายแสงเลเซอร์ผ่านผลึกทัศนศาสตร์ไม่เป็นเชิงเส้น จะทำให้เกิดแสงฮาร์โมนิกที่สอง (Second Harmonic) ซึ่งจะมีความถี่เป็นสองเท่าของแสงเดิม และในเวลาต่อมาได้มีการค้นพบผลึกที่เกิดปรากฏการณ์ทัศนศาสตร์ไม่เป็นเชิงเส้นอีกหลายชนิด

ในทศวรรษที่ผ่านมา ได้มีความสนใจในกระบวนการปลูกผลึกมากขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งการเพิ่มขึ้นของความต้องการวัสดุทัศนศาสตร์ไม่เป็นเชิงเส้น ได้มีการประยุกต์ใช้งานอย่างแพร่หลายของผลึกเดี่ยว NLO เช่น สารกึ่งตัวนำ, โพลารไรซ์เซอร์ (Polarizers), อุปกรณ์ตรวจจับอินฟราเรด (Infrared detectors), เลเซอร์สถานะของแข็ง (Solid State Lasers), ไพโซอิเล็กทริก (Piezoelectric), สวิตช์เชิงแสง (Optical Switching), การสื่อสารและการประมวลผลสัญญาณ และอุปกรณ์เก็บข้อมูลเชิงแสง (Optical Data Storage) เป็นต้น การปลูกผลึกเดี่ยว NLO และการกำหนดคุณลักษณะจนกระทั่งทำเป็นอุปกรณ์ ถูกแรงกระตุ้นเป็นอย่างมากทั้งจากการวิจัยทางวิชาการและการวิจัยในการประยุกต์ใช้^{8,9}

งานวิจัยช่วงแรกได้มุ่งเน้นวัสดุอนินทรีย์บริสุทธิ์ ซึ่งเป็นวัสดุพวกแรกถูกค้นพบว่ามีสมบัติทางทัศนศาสตร์ไม่เป็นเชิงเส้นอันดับสอง (Second-order Nonlinear Optical) ต่อมาได้มุ่งเน้นไปศึกษาวัสดุจำพวกสารอินทรีย์¹⁰ สารอินทรีย์ได้ถูกใช้อย่างแพร่หลายในการพัฒนาอุปกรณ์เชิงทัศนศาสตร์เนื่องจาก มีการตอบสนองค่าไม่เป็นเชิงเส้นสูงและไว, ราคาถูก, ครอบคลุมช่วงความถี่กว้าง, สังเคราะห์ได้ง่ายและทนต่อการทำลายเชิงทัศนศาสตร์¹¹ (Optical Damage Threshold) อย่างไรก็ตามวัสดุสารอินทรีย์ มีการทนความร้อนต่ำ, มีความเสถียรต่อสารเคมีน้อยและค่าความแข็งต่ำ เนื่องจากการปลูกผลึกเดี่ยวของสารอินทรีย์ให้มีขนาดใหญ่และคุณภาพที่ดีทำได้ยาก ดังนั้นสารเจือที่เป็นสารอินทรีย์ เช่น ไทโอยูเรีย (Thiourea) ได้รับการยอมรับให้เป็นวัสดุไม่เป็นเชิงเส้นชนิดใหม่เนื่องจากมีคุณภาพเหนือกว่าพวกสารอนินทรีย์ เรียกว่า วัสดุกึ่งอินทรีย์¹² (Semi-organic Materials)

จุดประสงค์ของการวิจัยนี้เพื่อศึกษาการปลูกผลึก KDP บริสุทธิ์ และถูกเจือด้วยไทโอยูเรีย 5% โดยโมล ด้วยวิธีการปลูกผลึกจากสารละลาย การปลูกผลึกทั้งหมดจะเป็นการปลูกผลึกในทิศทางเดียวด้วยวิธี SR (Sankaranarayanan – Ramammsay method) ในทิศตั้งฉากกับระนาบปริซึม (Prismatic

⁸ Varjula, Ramanand and Das, 2008

⁹ Anandha Babu and Ramasamy, 2009

¹⁰ Anandha babu and Ramasamy, 2010

¹¹ Hussaini, Dhumane, Rabbani, Karmuse, Dongre and Shirsat, 2007

¹² Vijayan, Ramesh Babu, Gunasekaran, Gopalakrishana and Ramasamy, 2003

Face)และระนาบปิรามิด (Pyramidal Face) เนื่องจากการใช้งานของผลึก KDP จะใช้ผลึกเพียงแค่ ทิศทางใดทิศทางหนึ่งขึ้นกับการใช้งาน และใช้สารเจือปนไทโอยูเรียเนื่องจากเป็นวัสดุที่มีความไม่เชิงเส้นทางทัศนศาสตร์¹³ (Optical Nonlinearity) การศึกษาจะรวมถึงการกำหนดลักษณะด้านต่างๆ ของผลึกที่ปลูกได้ เพื่อนำมาเปรียบเทียบระหว่างผลึกบริสุทธิ์และผลึกที่ถูกรเจือ

1.1 วัตถุประสงค์

- 1.1.1 เพื่อปลูกผลึกเดี่ยวของโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟตโดยวิธี SR ในทิศตั้งฉากกับระนาบปริซึมและระนาบปิรามิด ให้มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางอย่างน้อย 2 เซนติเมตร และยาวอย่างน้อย 10 เซนติเมตร
- 1.1.2 เพื่อศึกษาสมบัติของผลึกที่ปลูกได้
- 1.1.3 เพื่อหาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการปลูกผลึก

1.2 ขอบเขตของโครงการวิจัย

- 1.2.1 ปลูกผลึกเดี่ยวของโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟตโดยวิธี SR ในทิศตั้งฉากกับระนาบปริซึมและระนาบปิรามิด และสมบัติของผลึกที่ปลูกได้
- 1.2.2 ศึกษาโครงสร้างและค่าแลตทิซของผลึกโดยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD)
- 1.2.3 ศึกษาหมู่ฟังก์ชันของผลึกโดยวิธี Fourier transform – infrared spectroscopy (FT-IR)
- 1.2.4 ศึกษาสมบัติเชิงแสงของผลึกที่ปลูกได้โดยเทคนิค UV-Vis spectrum
- 1.2.5 ทดสอบสมบัติเชิงกลของผลึกโดยเครื่องวัดความแข็งระดับไมโคร (Micro hardness test)
- 1.2.6 วัดค่าคงตัวไดอิเล็กตริกและค่าสูญเสียไดอิเล็กตริกของผลึกโดยเครื่อง LCR

1.3 สถานที่ทำการวิจัย

- 1.3.1 ห้องวิจัยปลูกผลึก สาขาวิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
- 1.3.2 ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.4.1 การเรียนรู้เทคนิคและวิธีการปลูกผลึกด้วยวิธี SR
- 1.4.2 การพัฒนาอุปกรณ์เครื่องมือในการปลูกผลึก
- 1.4.3 การพัฒนาองค์ความรู้ในการปลูกผลึก
- 1.4.4 การเผยแพร่องค์ความรู้ในวารสารระดับชาติและนานาชาติ

¹³ Crasta, Ravindrachary, Bhajantri and Gonsalves, 2004

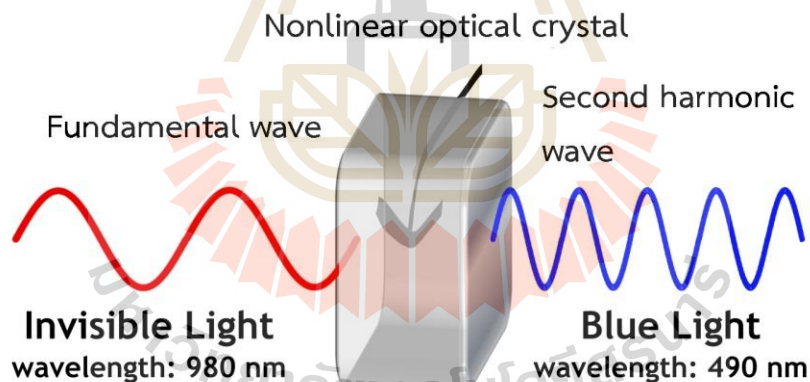
บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

บทนี้จะกล่าวถึงรายละเอียดทั่วไปเกี่ยวกับลักษณะสมบัติเชิงทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น วิธีการปลูกผลึก โดยเน้นการปลูกผลึกจากสารละลายและการปลูกผลึกแบบเอสอาร์หรือแบบทิศทางเดียว และงานวิจัยที่เกี่ยวข้องซึ่งมีรายละเอียดและหัวข้อต่างๆ ดังต่อไปนี้

2.1 ทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น (Nonlinear optic)

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



ภาพที่ 2.1 การเกิดฮาร์โมนิกที่สองของวัสดุเชิงทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น¹⁴

ภาพที่ 2.1 แสดงลักษณะการเกิดฮาร์โมนิกที่สองของวัสดุเชิงทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น เมื่อแสงที่มีความเข้มสูงอย่างแสงเลเซอร์เดินทางผ่านตัวกลางที่เป็นวัสดุเชิงทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น จะทำให้เกิดปรากฏการณ์ที่เรียกว่า Second harmonic generation (SHG) หรือเกิดฮาร์โมนิกที่สอง ทำให้ความยาวคลื่นของแสงมีค่าลดลงเหลือครึ่งหนึ่งของค่าความยาวคลื่นเดิม จากภาพจะเห็นว่าเมื่อคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่น 980 นาโนเมตรเดินทางผ่านวัสดุเชิงทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น

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

ความยาวคลื่น จะลดลงเหลือ 490 นาโนเมตร ซึ่งมีประโยชน์ต่อการพัฒนาศักยภาพของแสงเลเซอร์ ทำให้สามารถทำงานได้หลายความถี่

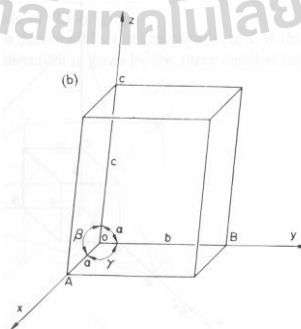
2.2 ผลึก

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

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

เราอาจจินตนาการผลึกประกอบด้วยหน่วยเล็กๆ ที่มีลักษณะเหมือนกันทุกประการทั้งขนาดรูปร่าง และทิศทาง และสามารถใช้นหน่วยเล็กๆ นี้เป็นตัวแทนสำหรับการศึกษาต่างๆ ที่เกี่ยวกับผลึกเรียกหน่วยเล็กๆ นี้ว่า หน่วยเซลล์ (unit cell) หน่วยเซลล์อาจมีได้หลายขนาด แต่โดยทั่วไปจะเลือกหน่วยเซลล์ที่เล็กที่สุดเรียกว่า หน่วยเซลล์แรกเริ่ม (primitive cell)

ขนาดและรูปร่างของหน่วยเซลล์อธิบายได้ด้วยเวกเตอร์ 3 เวกเตอร์ ได้แก่ \mathbf{a} , \mathbf{b} และ \mathbf{c} ที่ลากจากจุดกำเนิด $\mathbf{0}$ มุมใดมุมหนึ่งของหน่วยเซลล์ และมุมระหว่างเวกเตอร์ทั้ง 3 ได้แก่ γ , α และ β เรียกขนาดของเวกเตอร์และมุมเหล่านี้ว่า แลตทิซพารามิเตอร์ (lattice parameters) หรือบางครั้งเรียกว่า ค่าคงตัวแลตทิซ (lattice constants) ดังแสดงในภาพที่ 9



ภาพที่ 2.2 แผนภาพสเปซแลตทิซ¹⁵

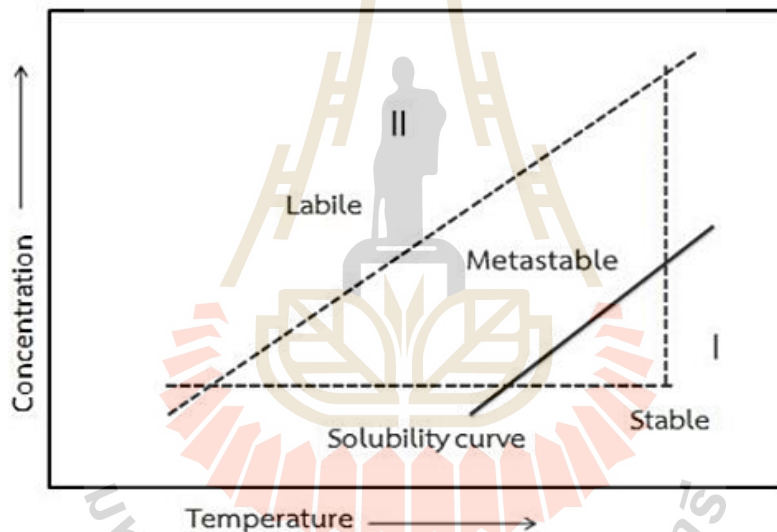
¹⁵ Charles Kittel, *Introduction to solid state physics*, eighth edition

2.3 เทคนิคการปลูกผลึกจากสารละลาย

การปลูกผลึกจากสารละลายมีหลายวิธี มีการพัฒนาวิธีการปลูกผลึกจากสารละลายให้มีความเหมาะสมกับการปลูกผลึกของสารแต่ละชนิดเพื่อให้ได้ผลึกที่มีคุณภาพหรือความสมบูรณ์มากที่สุด รวมไปถึงการปลูกผลึกจากสารละลายโดยให้ผลึกโตในทิศทางเดียวหรือที่เรียกว่าการปลูกผลึกแบบเอซาร์

2.3.1 การปลูกผลึกแบบจากสารละลาย

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



ภาพที่ 2.3 ความสามารถในการละลายของสารโดยทั่วไป¹⁶

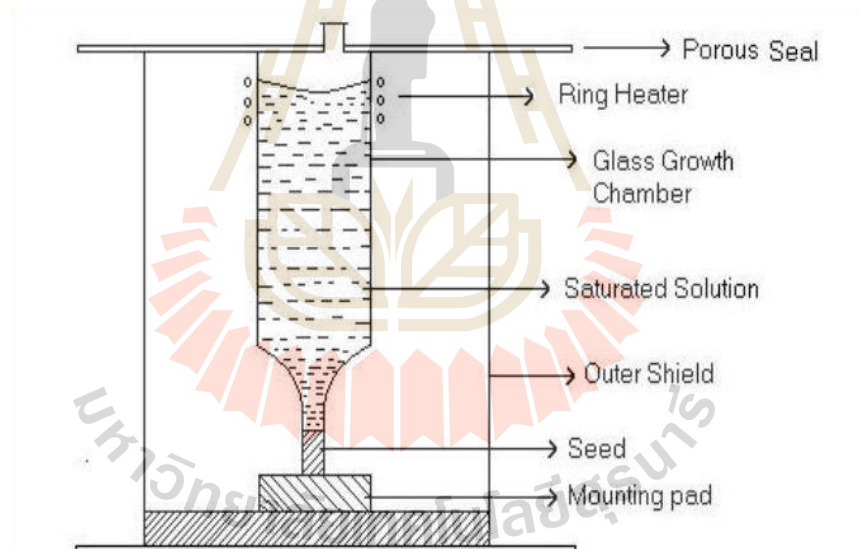
การปลูกผลึกจากสารละลายสามารถทำได้โดยการควบคุมอุณหภูมิ และความเข้มข้นของสารละลายให้อยู่ในบริเวณที่เรียกว่า บริเวณ metastable zone จากภาพที่ 2.3 จะเห็นว่า กราฟความเข้มข้นของสารละลายถูกแบ่งออกเป็นสองบริเวณด้วยเส้น solubility curve ผลึกจะไม่สามารถเกิดขึ้นได้ในพื้นที่บริเวณที่ต่ำกว่าเส้น solubility curve เพราะสารละลายในบริเวณนี้ยังไม่เกิดการอิ่มตัว สำหรับจุดที่อยู่บนเส้น solubility curve เป็นเส้นที่สารละลายอิ่มตัว การเกิดผลึกและการละลายของ

¹⁶ K. Sankaranarayanan, P. Ramasamy, *Journal of Crystal growth*, 208 (2005) 467–473.

สารที่สมดุลกัน ผลึกจึงไม่โตขึ้นหรือขยายขนาดได้ ส่วนบริเวณที่อยู่เหนือเส้น solubility curve จะเป็นบริเวณที่สารละลายเกิดความอิ่มตัวยิ่งยวด ผลึกจึงสามารถโตหรือขยายขนาดได้ ซึ่งสามารถแบ่งออกเป็นสองบริเวณคือ labile zone เป็นบริเวณที่ผลึกเกิดขึ้นโดยที่เราไม่สามารถควบคุมลักษณะของการเกิดได้ และบริเวณ metastable zone ซึ่งเป็นบริเวณที่ผลึกจะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อถูกกระตุ้นจากภายนอก ซึ่งปกตินิยมใช้ seed หรือเม็ดผลึกขนาดเล็กมาเหนี่ยวนำให้เกิดผลึกต่อเนื่องจากผลึกดังกล่าว ดังนั้น จึงสามารถควบคุมการเกิดผลึกในบริเวณนี้ได้โดยการควบคุมอุณหภูมิกับความเข้มข้นที่เหมาะสม

2.3.2 การปลูกผลึกแบบทิศทางเดียว หรือวิธีเอสอาร์

จากการศึกษาของ Sankaranarayanan และ Ramasamy พบว่าสามารถเลือกกระนาบและทิศทางการเกิดของผลึกได้ โดยการบังคับทิศทางทางเจริญเติบโตของผลึก วิธีการนี้เรียกว่า การปลูกผลึกแบบทิศทางเดียว หรือ Sankaranarayanan- Ramasamy method (SR method) ภาพที่ 2.4 แสดงการปลูกผลึกด้วยวิธีดังกล่าว

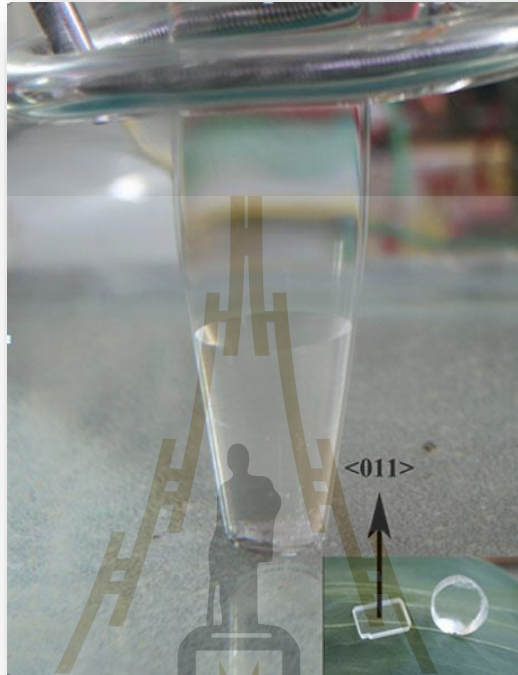


ภาพที่ 2.4 การปลูกผลึกแบบทิศทางเดียว¹⁷

จากภาพที่ 2.4 จะเห็นว่าในการปลูกผลึกด้วยวิธีนี้เราสามารถเลือกกระนาบของ seed มาเป็นตัวเหนี่ยวนำการโตหรือขยายขนาดของผลึก ทำให้ผลึกขยายขนาดในระนาบหรือทิศทางที่ต้องการได้

¹⁷ K. Sankaranarayanan, P. Ramasamy, *Journal of Crystal growth*, 208 (2005) 467–473.

โดยนำ seed ไปวางไว้ด้านล่างของหลอดทดลอง จากนั้นใช้วิธีการควบคุมอุณหภูมิเพื่อให้เกิดสภาวะอิ่มตัวยิ่งยวดในบริเวณผิวสัมผัสกับ seed โดยใช้ชุดควบคุมความร้อนควบคุมอุณหภูมิให้บริเวณด้านบนมีอุณหภูมิสูง ในขณะที่บริเวณด้านล่าง (เหนือ seed) มีอุณหภูมิต่ำ ผลึกจะค่อยๆ เกิดตามระนาบหรือทิศทางของ seed ดังภาพที่ 2.5



ภาพที่ 2.5 ตัวอย่างการเลือกระนาบของผลึกในการปลูกผลึกแบบทิศทางเดียว

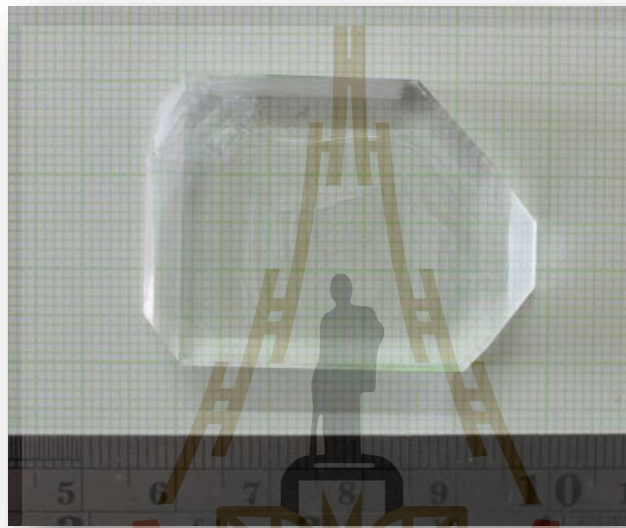
การปลูกผลึกจากสารละลายด้วยเทคนิคการปลูกผลึกแบบทิศทางเดียวได้รับความนิยมแพร่หลาย เพราะสามารถนำไปใช้ปลูกผลึกเชิงทัศนศาสตร์ที่ไม่เป็นเชิงเส้น หรือผลึกของสารอื่นๆ ทำให้ได้ผลึกที่มีคุณภาพสูงแต่ใช้ต้นทุนต่ำ ในปัจจุบันเทคนิคการปลูกผลึกแบบทิศทางเดียว ถูกพัฒนาขึ้นอย่างต่อเนื่องเพื่อปลูกผลึกเดี่ยวของสารชนิดต่างๆ ผลึกที่ปลูกด้วยวิธีนี้มีคุณภาพที่ดีขึ้น ทั้งสมบัติทางแสงและสมบัติทางกายภาพ^{18 19}

¹⁸ Urit Charoen-in, P. Ramasamy, P. Manyum, *Journal of Crystal Growth*, 318 (2011) 745–750.

¹⁹ Urit Charoen-in, P. Ramasamy P. Manyum, *Journal of Crystal Growth*, 312 (2011) 3269–3275.

2.4 ผลึกโพแทสเซียม ไดไฮโดรเจน ฟอสเฟต (KDP)

โพแทสเซียม ไดไฮโดรเจน ฟอสเฟต (KDP)²⁰ มีโครงสร้างแบบ body-centered tetragonal system เป็นผลึกที่มีการวิจัยกันอย่างกว้างขวาง เกี่ยวกับสมบัติเชิงทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น และถูกนำมาใช้เป็นสารมาตรฐานในการทดสอบผลึกชนิดต่างๆ ว่ามีประสิทธิภาพของสมบัติดังกล่าวเป็นอย่างไรเมื่อเทียบกับผลึก KDP ภาพที่ 2.6 แสดงตัวอย่างลักษณะผลึก KDP จากภาพจะเห็นว่าผลึกมีลักษณะใส ไม่มีสี มีขนาดใหญ่ และสามารถปลูกได้ง่าย

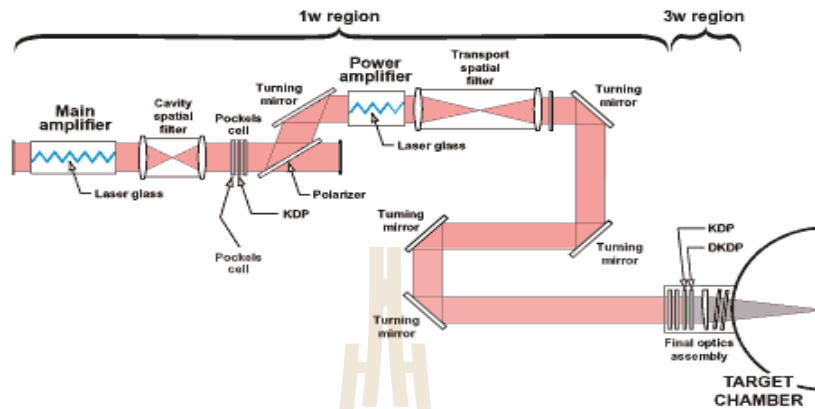


ภาพที่ 2.6 ผลึกโพแทสเซียม ไดไฮโดรเจน ฟอสเฟต (KDP)

โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต (Potassium Dihydrogen Phosphate, KDP) รวมทั้งผลึกโพแทสเซียมดีวเทอเรียมฟอสเฟต (Potassium Deuterium Phosphate, DKDP) ได้ถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวางในวัสดุทัศนศาสตร์ไม่เป็นเชิงเส้น เช่น โมดูเลเตอร์ไฟฟ้า-แสง (Electro-optic Modulators) และอุปกรณ์แปลงความถี่เลเซอร์กำลังสูง (High-power Laser Frequency Conversion Devices) เป็นต้น เนื่องจาก มีสมบัติไม่เป็นเชิงเส้นที่ดี, มีความโปร่งแสง, สามารถปลูกผลึกให้มีขนาดใหญ่ได้ ทนต่อการทำลายเนื่องจากแสงเลเซอร์ (Laser damage threshold) และง่ายในการปลูกด้วยวิธีสารละลายที่อุณหภูมิต่ำ

²⁰U. Charoen-In, S. Ritjareonwattu, S. Harnsoongnoen, P. Manyum., *Ferroelectrics*, 453 (2013) 68-74.

The National Ignition Facility (NIF) ที่ Lawrence Livermore National Laboratory ประเทศสหรัฐอเมริกา ได้ใช้ผลึกเดี่ยว KDP เป็นช่องเปิดขนาดใหญ่ (Aperture) ของระบบเลเซอร์ (ขนาด $40 \times 40 \text{ cm}^2$) ในโครงการทดลองนิวเคลียร์ฟิวชัน ซึ่ง KDP ได้ถูกใช้งานในสองลักษณะคือ เป็นตัวแปลงความถี่และเป็นสวิตช์เชิงแสง²¹ (รูปที่ 2.7)



รูปที่ 2.7 แสดงแผนภาพการทำงานของโครงการนิวเคลียร์ฟิวชัน โดยใช้ผลึก KDP ในระบบ¹³

ผลึก KDP สามารถปลูกได้ง่ายโดยวิธีปลูกผลึกจากสารละลาย เพราะมีโซนเมตาเสเบิลกว้าง (Metastable Zone) และไม่เป็นพิษ แต่เนื่องจากความไม่เป็นเชิงเส้นของผลึก KDP นั้นยังมีค่าน้อย จึงมีนักวิจัยพยายามศึกษาเพื่อเพิ่มสมบัติความไม่เป็นเชิงเส้นของผลึก KDP ให้มากขึ้น

²¹ Goldhar and Henesian, 1986

บทที่ 3

วิธีการทดลอง

บทนี้จะกล่าวถึงการเตรียมผลึกเดี่ยวขนาดเล็ก (Seed crystal) และวิธีการปลูกผลึกของโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต (KDP) จากสารละลายในทิศทางเดียวด้วยวิธี SR ทั้งสารบริสุทธิ์และถูกเจือด้วยไทโอยูเรีย รวมทั้งอุปกรณ์, การจัดอุปกรณ์และสารเคมีต่างๆที่ใช้ในการปลูกผลึก หลังจากได้ผลึกเดี่ยวแล้วจะได้นำไปทำการศึกษาและวิเคราะห์ผลต่อไป

3.1 สารเคมีและอุปกรณ์

สารเคมี

1. โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ชนิดผง GR grade
2. ไทโอยูเรีย ชนิดผง GR grade
3. น้ำ DI (Deionized water)
4. สารละลายอะซิโตน

อุปกรณ์

1. ปีกเกอร์
2. ซ้อนตักสาร
3. กระจกทรงเบอร์ 1
4. ถาดพลาสติก
5. กรวยแก้ว
6. เลื่อยฉลุ
7. กระจกทรายเบอร์ 0
8. เทอร์โมมิเตอร์ชนิดแอลกอฮอล์
9. เครื่องชั่งแบบดิจิตอล
10. เครื่องกวนสารแบบแม่เหล็ก
11. ตู้กระจก
12. ชุดควบคุมอุณหภูมิ
13. เทอร์โมคัปเปิ้ล ไทป์ J

14. ขดลวดต้านทาน
15. ภาชนะแก้วปลูกผลึก

3.2 การปลูกผลึกซึด

ผสมผง KDP ชนิด GR grade จำนวน 2 โมล (272.172 กรัม) กับน้ำ DI 2,000 มิลลิลิตร ลงใน ปีกเกอร์ แล้วคนโดยใช้เครื่องกวนสารแบบแม่เหล็ก ที่อุณหภูมิห้อง ใช้เวลาประมาณ 3 ชั่วโมง จน ส่วนผสมละลายหมด นำสารละลายที่ได้ กรองด้วยกระดาษกรองเบอร์ 1 ยี่ห้อ Whatman เพื่อกำจัด สารแขวนลอย นำสารละลายที่กรองแล้วเทใส่ถาดพลาสติกขนาด $34 \times 26 \times 5 \text{ cm}^3$ นำผ้าตาข่ายปิดถาด พลาสติก เพื่อป้องกันฝุ่นและแมลงตกลงไปในสารละลาย และยังให้น้ำในสารละลายระเหยได้ที่ อุณหภูมิห้อง

หลังจากปล่อยให้ทิ้งไว้ 7-10 วัน จะสังเกตเห็นผลึกเดี่ยวของ KDP ขนาดเล็กๆ เกิดขึ้น ภาพที่ 3.1 แสดง ผลึกเดี่ยวจำนวนมากหลายขนาดหลังจากปล่อยให้ประมาณ 30 วัน ผลึกเดี่ยวที่มีขนาดและ คุณภาพที่ดีจะเก็บหลังจากตกผลึก 45 – 60 วัน ซึ่งทั้งหน้าปริซึมและหน้าปิรามิดของผลึกจะเห็นได้ดีใน ผลึกที่ปลูก เช่น ผลึกขนาด $2.3 \times 1.5 \times 0.9 \text{ cm}^3$ ที่มีหน้าผลึกที่สมบูรณ์แสดงในภาพที่ 3.2

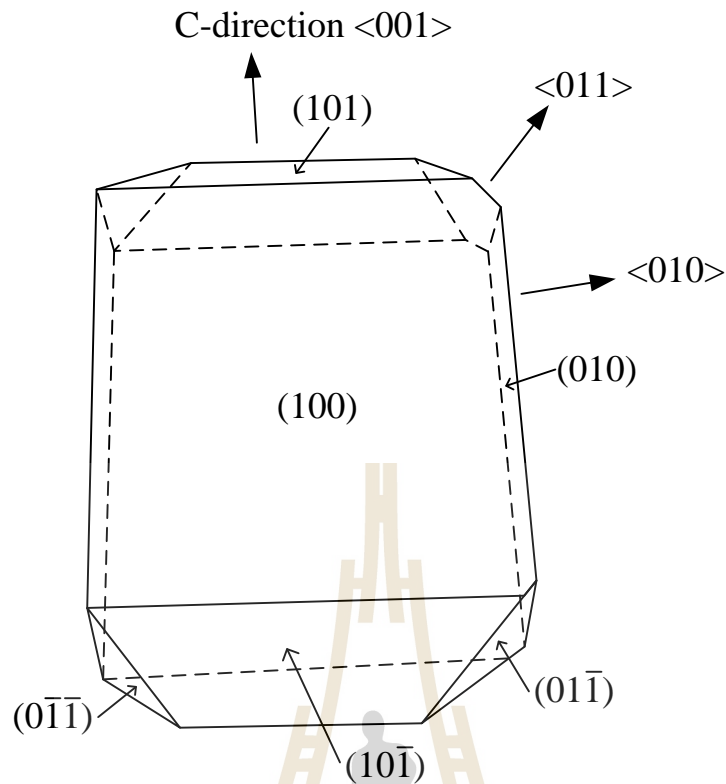
ผลึก KDP ในภาพที่ 3.3 แสดงให้เห็นระนาบ (100) และ (010) ของหน้าปริซึมและระนาบ (101), $(10\bar{1})$, $(0\bar{1}\bar{1})$ และ $(01\bar{1})$ ของหน้าปิรามิด ผลึกที่ปลูกได้จะนำไปใช้เป็นผลึกซึด (seed crystal) ของการปลูกโดยวิธี SR ต่อไป



ภาพที่ 3.1 ผลึกของ KDP และสารละลายในถาดพลาสติก



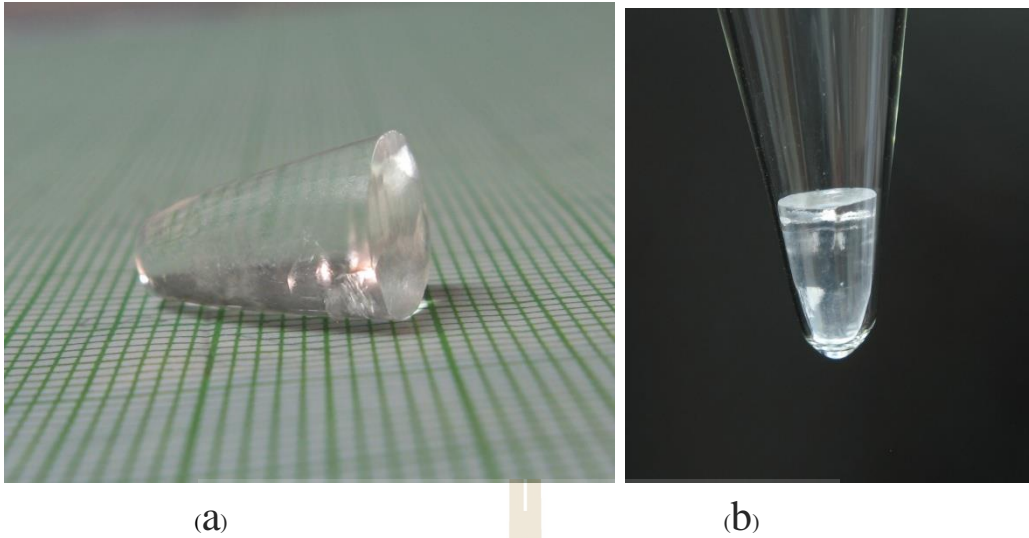
ภาพที่ 3.2 ผลึกของ KDP บริสุทธิ์ที่ปลูกได้



ภาพที่ 3.3 การระบุระนาบผลึกเดี่ยว KDP ของภาพที่ 3.2

3.3 การเตรียมผลึกซีตของการปลูกด้วยวิธี SR

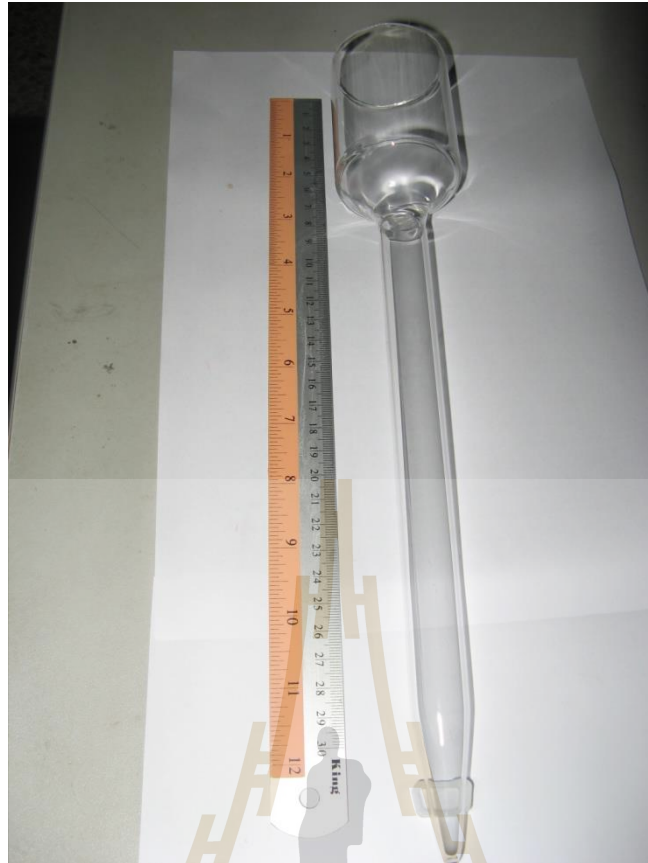
ผลึกซีตที่ใช้ในการปลูกผลึกด้วยวิธี SR นั้น เลือกมาจากผลึกที่มีลักษณะที่ดีจากที่กล่าวข้างต้น ทิศทางของของผลึกที่จะทำการปลูกคือ ทิศ $\langle 010 \rangle$ a- หรือ b- , ทิศ $\langle 001 \rangle$ c- หน้าปริซึมและ $\langle 011 \rangle$ หน้าปิระมิด ผลึกแต่ละทิศทางที่กล่าวข้างต้นจะถูกตัดเป็นชิ้นเล็กๆ ด้วยเลื่อยฉลุ ให้มีความหนาประมาณ 1 เซนติเมตร แล้วถูกขัดด้วยกระดาษทรายเบอร์ 0 ให้มีรูปร่างเป็นทรงกรวย ทำความสะอาดผลึกซีตด้วยสารละลายอะซิโตน (acetone solution) แล้วใส่ไว้ที่ปลายภาชนะแก้ว ผลึกซีตทรงกรวยสำหรับการปลูกผลึกด้วยวิธี SR แสดงในภาพที่ 3.4



ภาพที่ 3.4 (a) ผลึกซีตสำหรับวิธี SR และ (b) ผลึกซีตถูกติดตั้งไว้ที่ปลายของภาชนะแก้ว

3.4 การจัดอุปกรณ์การปลูกผลึกด้วยวิธี SR

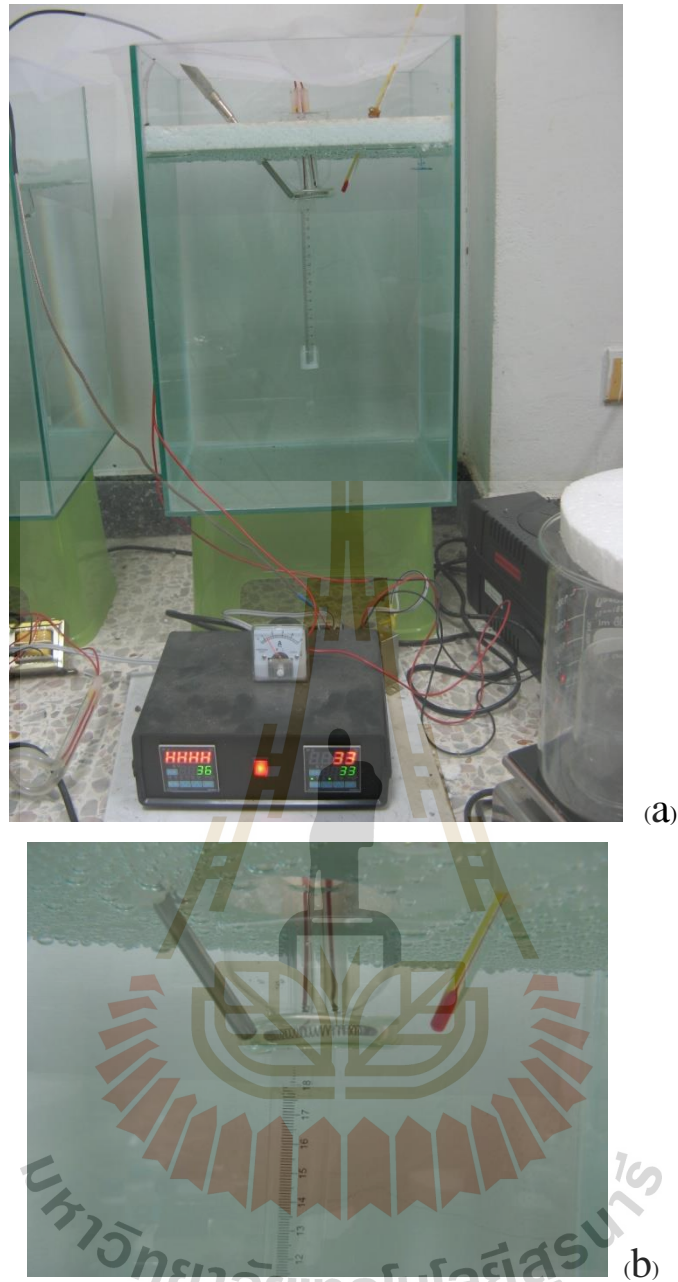
ภาชนะแก้วที่ใช้ในการปลูกผลึกโดยวิธี SR มีลักษณะเป็นแท่งแก้วทรงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 20 มิลลิเมตร ยาว 200 มิลลิเมตร ที่ปลายด้านบนจะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 55 มิลลิเมตร ยาว 80 มิลลิเมตร ปลายด้านบนมีขนาดใหญ่กว่าตรงกลางเพื่อเพิ่มปริมาตรบรรจุสารละลายและเพิ่มอัตราการระเหย ส่วนที่ปลายด้านล่างจะเป็นรูปทรงกรวยไว้สำหรับบรรจุผลึกซีตที่จะทำการปลูก รูปร่างของภาชนะแก้วแสดงไว้ในภาพที่ 3.5



ภาพที่ 3.5 ภาพขณะแก้วที่ใช้ปลูกผลึกโดยวิธี SR

ภาชนะแก้วที่ใส่ผลึกซึดจะถูกแช่ไว้ในตู้กระจก ในน้ำที่มีอุณหภูมิคงตัว สามารถสังเกตการเติบโตของผลึกได้ เพื่อป้องกันการระเหยของน้ำในตู้กระจก ด้านบนจะปิดด้วยแผ่นโฟม แผ่นโฟมจะถูกเจาะรูให้ขนาดพอดีกับขนาดของปากภาชนะแก้ว ซึ่งจะช่วยพยุงและยึดภาชนะแก้วไว้ ขดลวดความร้อนที่ต่อกับชุดควบคุมอุณหภูมิ จะถูกสวมไว้ที่บริเวณคอของภาชนะแก้ว ขดลวดความร้อนจะทำอุณหภูมิคงตัว ไฟฟ้าที่ให้แก่ขดลวดเป็นไฟฟ้ากระแสสลับ ประมาณ 1 แอมแปร์ ที่ 24 โวลต์ กระแสไฟฟ้าสังเกตได้จากแอมป์มิเตอร์แบบเข็ม ขดลวดความร้อนทำจากขดลวดต้านทาน ซึ่งกำลังไฟฟ้าที่ให้แก่ขดลวดคำนวณได้จากกฎของแอมแปร์ $P = IV = 24 \text{ W}$.

เทอร์โมคัปเปิล (thermocouple) ไทป์ J เป็นตัววัดอุณหภูมิที่ต่อเข้ากับชุดควบคุมเทอร์มิเตอร์ชนิดแอลกอฮอล์วางไว้ใกล้ๆ กับขดลวดความร้อนเพื่อสังเกตอุณหภูมิจากขดลวด ไม่บรรทัดถูกติดไว้กับภาชนะแก้วเพื่อเป็นตัววัดการเติบโตของผลึกในแต่ละวัน อุณหภูมิรอบๆ ขดลวดจะถูกตั้งไว้ที่ประมาณ 35°C อุปกรณ์การปลูกผลึกด้วยวิธี SR ถูกแสดงไว้ในภาพที่ 3.6



ภาพที่ 3.6 (a) อุปกรณ์การปลูกผลึกด้วยวิธี SR

(b) ขดลวดความร้อนถูกสวมไว้ที่คอของภาชนะแก้ว

3.5 การปลูกผลึกด้วยวิธี SR

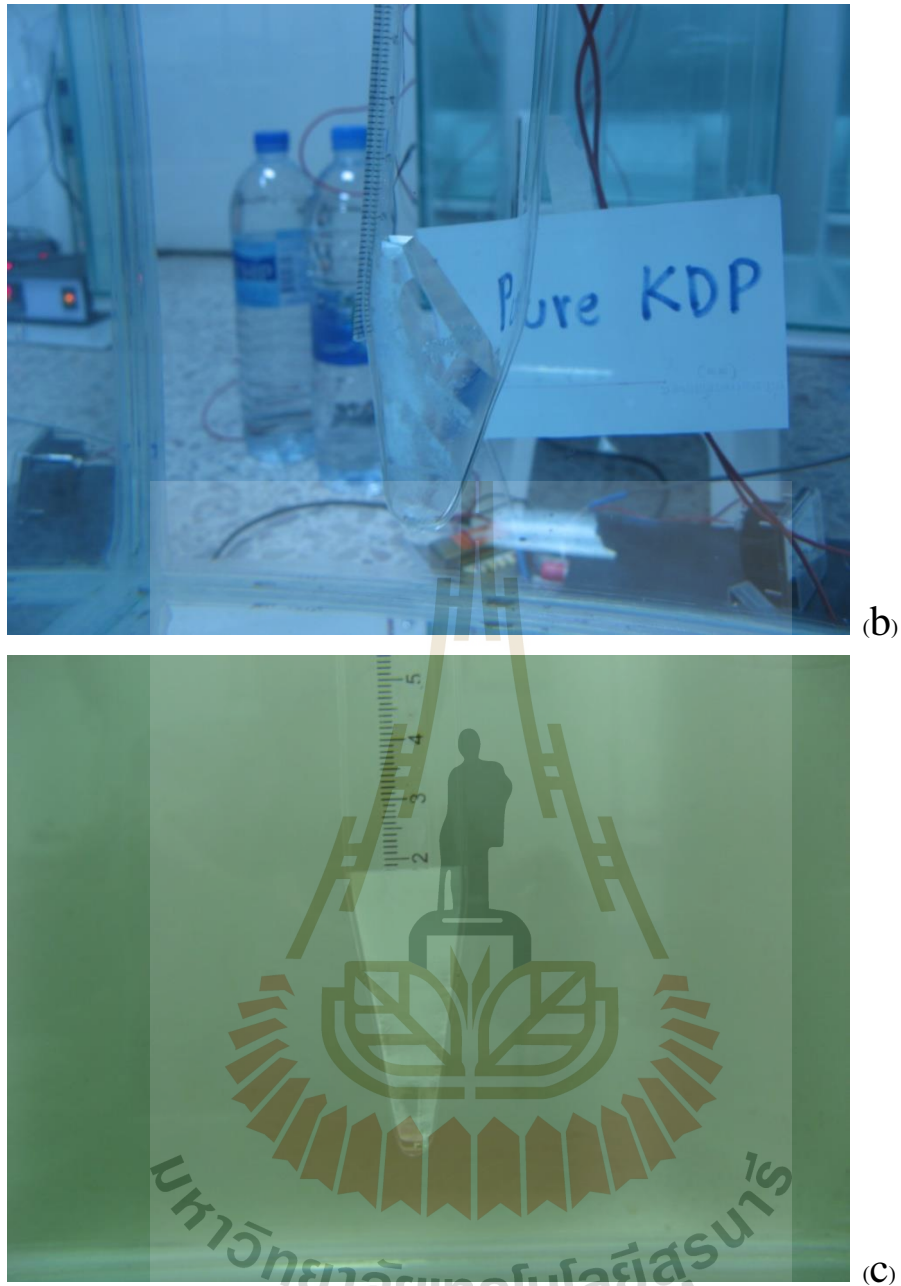
ก่อนที่จะทำการปลูกผลึกด้วยวิธี SR ภาชนะแก้วจะถูกล้างทำความสะอาดด้วยน้ำกลั่น เพื่อป้องกันการถูกปนเปื้อน ผลึกซัดของ KDP บริสุทธิ์ ที่มีทิศทาง $\langle 010 \rangle$, $\langle 001 \rangle$ และ $\langle 011 \rangle$ ที่เตรียมไว้ จะเป็นผลึกซัดในการปลูกทั้ง KDP บริสุทธิ์และที่ถูกล้างด้วยไทโอยูเรีย 5 % โดยโมล

ผลึกซีตถูกบรรจุลงในด้านล่างของภาชนะแก้วด้วยความระมัดระวังในแต่ละชั้น แล้วเติมสารละลายอีเอ็มตัวของ KDP บริสุทธิ์และที่ถูกเจือด้วยไทโอยูเรีย 5 % โดยโมล ในแต่ละชุดการทดลอง แล้วนำไปไว้ในตู้กระจกที่อธิบายในตอนต้น ตั้งอุณหภูมิของขวดลวดที่ 35°C เพื่อให้สารละลายระเหยได้พอเหมาะ ความเข้มข้นของสารละลายที่ด้านล่างภาชนะจะมีความเข้มข้นมากกว่าด้านบน ทำให้ผลึกซีตที่ด้านล่างค่อยๆ เติบโตสู่ด้านบน หลังจากเริ่มทำการทดลอง 2-3 วัน ผลึกซีตจะค่อยโตขึ้นและขยายใหญ่จนเต็มด้านข้างของภาชนะในเวลาประมาณ 2 สัปดาห์ และเติบโตขึ้นไปเรื่อยๆ อัตราการเติบโตของผลึกอยู่ที่ประมาณ 1-2 มิลลิเมตรต่อวัน ภาพที่ 3.7 แสดงการเติบโตของผลึกในแต่ละทิศทาง $\langle 010 \rangle$ $\langle 001 \rangle$ และ $\langle 011 \rangle$

อัตราการเติบโตของผลึกด้วยวิธี SR ขึ้นอยู่กับ ความเข้มข้นของสารละลาย, อัตราการระเหย, ขนาดของภาชนะบรรจุและความหนาแน่นของสาร



(a)

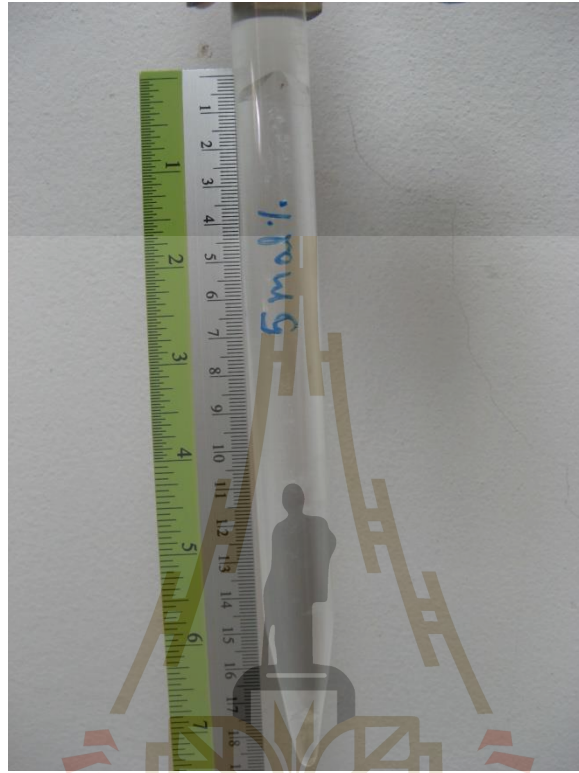


ภาพที่ 3.7 ผลึกเดี่ยวที่ปลูกได้ในทิศทาง (a) $\langle 001 \rangle$, (b) $\langle 011 \rangle$ และ (c) $\langle 010 \rangle$

เนื่องจากการระเหยของสารละลาย จึงต้องเติมสารละลายเพิ่มเข้าไปประมาณ 5-10 หยดทุกวัน การเติมสารละลายเพียงเล็กน้อยไม่ได้มีผลกระทบอย่างมีนัยสำคัญต่อความเข้มข้นและอัตราการระเหยของสารละลาย

การปลูกผลึกใช้เวลาประมาณ 4 เดือน จึงแล้วเสร็จ ภาพที่ 3.8 แสดงให้เห็นผลึกที่ปลูกได้ของ KDP ที่ถูกเจือด้วยไทโอยูเรีย 5 โมล % ในทิศ $\langle 001 \rangle$

ในการนำผลึกออกจากภาชนะ ทำโดยการตัดภาชนะแก้วด้วยใบเลื่อยเพชร ด้วยการตัดอย่างช้าๆ และระมัดระวัง ผลึกในทิศต่างๆ ที่ปลูกได้จะถูกนำไปศึกษาและกำหนดลักษณะด้วยเครื่องมือต่างๆ ต่อไป

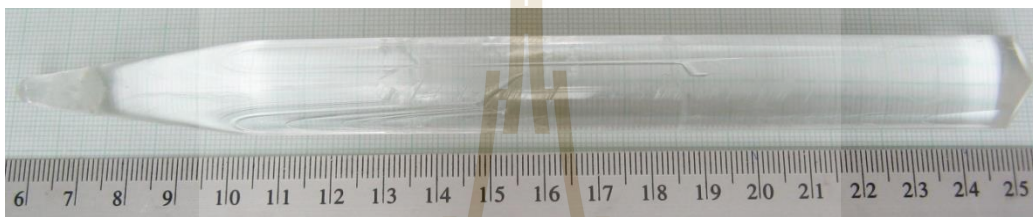


ภาพที่ 3.8 ผลึกที่ปลูกได้ในภาชนะแก้วของ KDP ที่ถูกเจือด้วยไทโอยูเรีย 5 โมล% ในทิศ (001) หลังสิ้นสุดการทดลอง

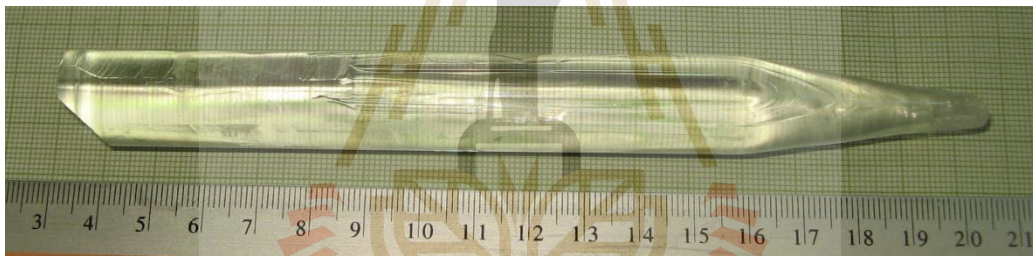
บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง

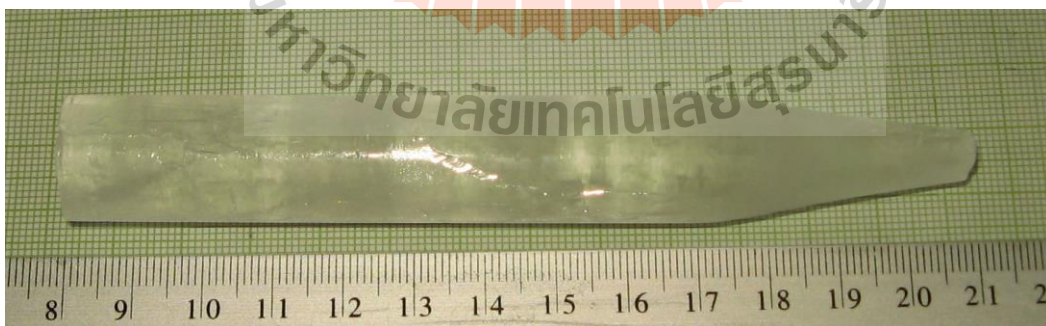
หลังจากที่ปลูกผลึกเดี่ยวของสาร KDP บริสุทธิ์และที่ถูกรบกวนด้วยสารไทโอยูเรีย 5% โดยโมล โดยวิธี SR ในทิศทางทิศทาง $\langle 001 \rangle$, $\langle 010 \rangle$ และ $\langle 011 \rangle$ แล้ว ได้ผลึกเดี่ยวเป็นแท่งยาวตามลักษณะของภาชนะที่ทำการปลูกตามภาพที่ 4.1 และสารตัวอย่างที่เตรียมจากผลึกเหล่านี้ถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือต่างๆ ดังจะกล่าวต่อไป



(a)



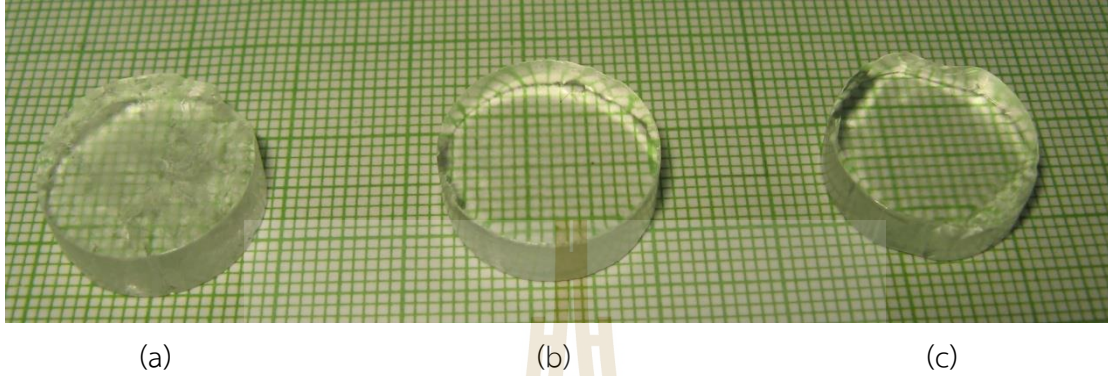
(b)



(c)

ภาพที่ 4.1 ผลึกเดี่ยวที่ปลูกด้วยวิธี SR ในทิศทาง (a) $\langle 001 \rangle$, (b) $\langle 011 \rangle$ และ (c) $\langle 010 \rangle$

ผลึกเดี่ยวที่ปลูกได้ถูกนำมาตัดด้วยเลื่อยฉลุหนาประมาณ 5 มิลลิเมตร แล้วขัดและขัดมัน ตามภาพที่ 4.2 พบว่าผลึกที่ปลูกในทิศ $\langle 001 \rangle$ และ $\langle 011 \rangle$ มีความโปร่งใสเป็นอย่างดี และผลึกที่ปลูกในทิศ $\langle 010 \rangle$ มีความโปร่งใสไม่ค่อยดีและแตกหักได้ง่าย



ภาพที่ 4.2 ผลึกที่ถูกตัด ขัด และขัดมันแล้ว ที่ปลูกในทิศ (a) $\langle 010 \rangle$, (b) $\langle 001 \rangle$ และ (c) $\langle 011 \rangle$

4.1 อัตราการเติบโตของผลึก

จากการคำนวณหาอัตราการเติบโตของผลึกที่ปลูกได้ (Growth rate) โดยคำนวณจากความยาวของผลึก (length) หารด้วยระยะเวลาที่ทำการปลูก (period) มีหน่วยเป็น มิลลิเมตร/วัน ได้ผลตามตารางที่ 4.1 ซึ่งอัตราการเติบโตเฉลี่ยของผลึก อยู่ที่ 0.9 – 1.7 มิลลิเมตร/วัน จากค่าที่ได้พบว่าผลึกที่ปลูกในทิศ $\langle 001 \rangle$ มีอัตราการเติบโตสูงสุดทั้งสาร KDP บริสุทธิ์และที่ถูกเจือด้วยไทโอยูเรีย 5% โดยโมล แต่ผลึกที่ปลูกในทิศ $\langle 011 \rangle$ มีอัตราการเติบโตต่ำสุดของสาร KDP บริสุทธิ์ และผลึกที่ปลูกในทิศ $\langle 010 \rangle$ และ $\langle 011 \rangle$ มีอัตราการเติบโตต่ำสุดของสาร KDP ที่ถูกเจือด้วยไทโอยูเรีย 5% โดยโมล

ตาราง 4.1 อัตราการเติบโตของผลึกที่ปลูกโดยวิธี SR

Sample	Period (day)	Length (mm)	Growth rate (mm/day)
Pure KDP $\langle 001 \rangle$	118	205	1.7
Pure KDP $\langle 010 \rangle$	129	150	1.2
Pure KDP $\langle 011 \rangle$	119	105	0.9
KDP + 5 mol% Thiourea $\langle 001 \rangle$	128	175	1.4
KDP + 5 mol% Thiourea $\langle 010 \rangle$	122	130	1.1
KDP + 5 mol% Thiourea $\langle 011 \rangle$	143	160	1.1

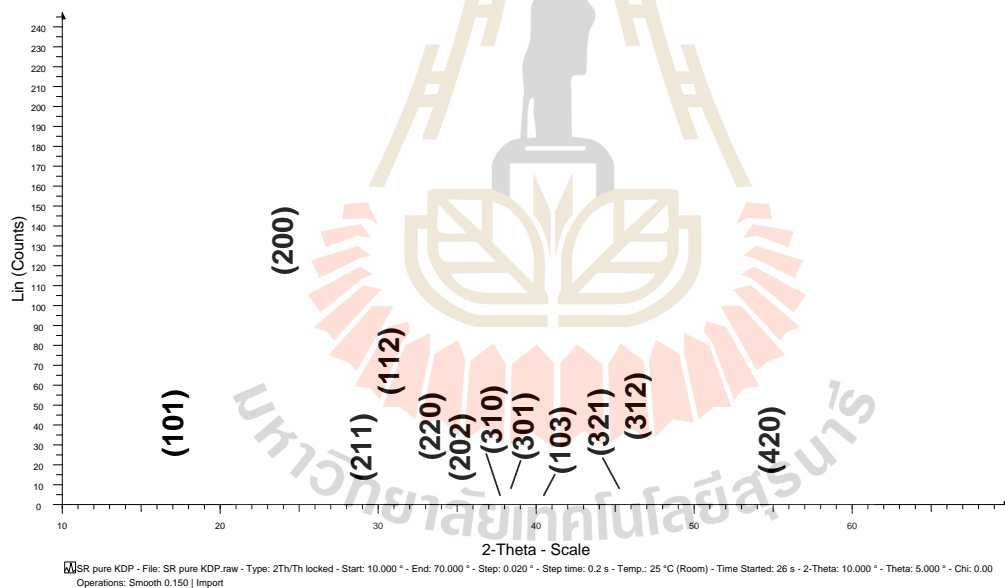
4.2 การศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

4.2.1 การเตรียมตัวอย่าง

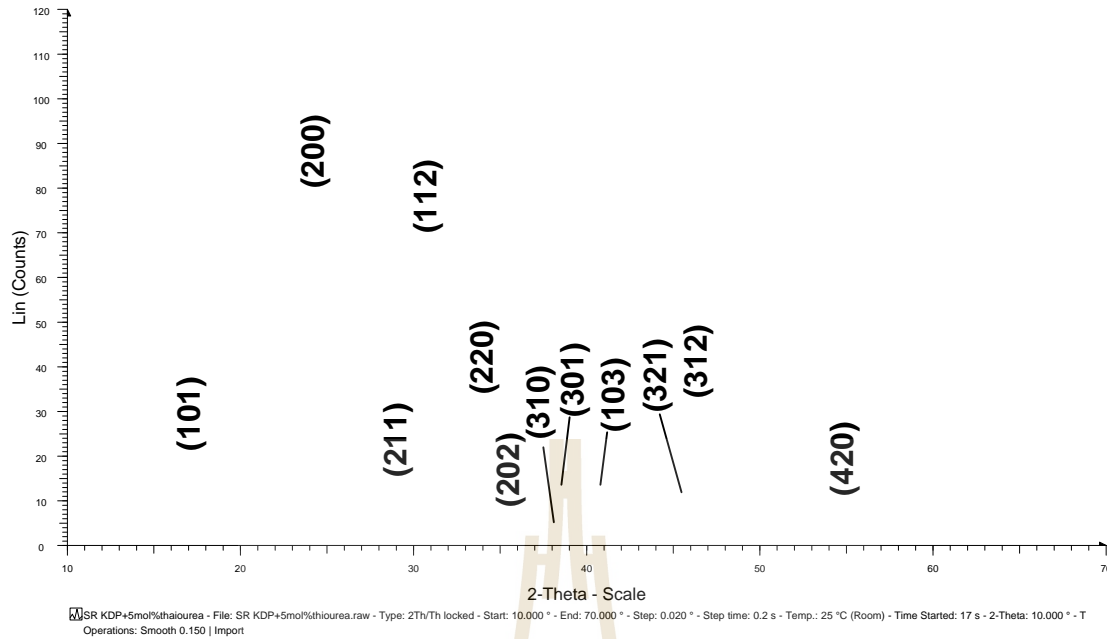
การศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แบบผงโดยใช้เครื่อง BRUKER AXS D5005 system ที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี รังสีเอกซ์ได้จาก CuK_α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) ใช้ความต่างศักย์ 40 kV และกระแส 40 mA ตัวอย่างที่นำมาทดสอบตัดมาจากผลึกเดี่ยวที่ปลูกด้วยวิธี SR ในทิศ $\langle 001 \rangle$ ทั้งสาร KDP บริสุทธิ์และที่ถูกเจือด้วยไทโอยูเรีย 5% โดยโมล แล้วนำมาบดให้ละเอียดด้วยโกรบดสาร ตัวอย่างถูกทดสอบที่มุม $10^\circ - 70^\circ$ ที่อัตรา 0.02° ต่อสแต็ป ด้วยเวลาต่อสแต็ป 0.2 วินาที ที่อุณหภูมิห้อง 25°C และโกนิโอมิเตอร์ (goniometer) ที่ใช้เป็นชนิด $2\theta : \varphi$

4.2.2 ผลการศึกษา

รูปแบบการเลี้ยวเบนของสาร KDP บริสุทธิ์ และที่ถูกเจือด้วยไทโอยูเรีย 5% โดยโมล แสดงไว้ในภาพที่ 4.3 และ 4.4 ตามลำดับ



ภาพที่ 4.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนของสาร KDP บริสุทธิ์



ภาพที่ 4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนของสาร KDP ที่ถูกเจือด้วยไทโอยูเรีย 5% โดยโมล

รูปแบบการเลี้ยวเบนของสาร KDP บริสุทธิ์ และที่ถูกเจือด้วยไทโอยูเรีย 5% โดยโมลนั้น สอดคล้องกับค่ามาตรฐานของสาร KDP จาก ICSD (inorganic crystal structures database) ค่า unit cell มาตรฐาน ICSD collection code no. 201119 คือ $a = b = 7.45240 \text{ \AA}$ และ $c = 6.97500 \text{ \AA}$ และไม่ปรากฏรูปแบบการเลี้ยวเบนของสารไทโอยูเรียเนื่องจากมีจำนวนน้อยเมื่อเทียบกับจำนวนของสาร KDP

ค่าพารามิเตอร์หน่วยเซลล์ของสาร KDP บริสุทธิ์ และที่ถูกเจือด้วยไทโอยูเรีย คำนวณได้จากค่ายอดของแต่ละระนาบที่สะท้อน ค่าพารามิเตอร์หน่วยเซลล์แสดงไว้ในตาราง 4.2

เนื่องจากผลึกของ KDP มีโครงสร้างแบบ body-centered tetragonal system ค่าพารามิเตอร์หน่วยเซลล์หรือค่าพารามิเตอร์ของแลททิสคำนวณจากสมการ (4.1) $2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$ ให้ $n = 1$ จะได้

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (4.1)$$

ค่าพารามิเตอร์ของแลททิสของระบบเตตระโกนัล ตามสมการที่ 4.1 คือ

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.2)$$

ระนาบการเลี้ยวเบนทั้ง 12 ระนาบที่ปรากฏ ในภาพรูปแบบการเลี้ยวเบนจะถูกใช้คำนวณ เพื่อค่าพารามิเตอร์ของหน่วยเซลล์และปริมาตรของหน่วยเซลล์ ค่าพารามิเตอร์ a หาได้จากระนาบ ที่มีค่า $h k 0$ คือ 200, 220, 310 และ 420 ดังนั้นสมการ (4.2) กลายเป็น

$$\frac{1}{d_{hk0}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2}$$

แล้ว

$$a = d_{hk0} \sqrt{h^2 + k^2} \quad (4.3)$$

เมื่อได้ค่าพารามิเตอร์ a แล้วนำมาเฉลี่ย ก็จะนำมาหาค่าพารามิเตอร์ c ต่อไป ซึ่งจะใช้ สมการ (4.2) กับอีก 8 ระนาบคือ 101, 211, 112, 202, 301, 103, 321 และ 312 ปริมาตรของ หน่วยเซลล์หาได้จากสมการ $a^2 \times c$ ค่าพารามิเตอร์ของแลททิสและปริมาตรของหน่วยเซลล์ของผลึก เดียวที่ปลูกได้แสดงไว้ในตาราง 4.2 ซึ่งมีความสอดคล้องกับค่าที่รายงานโดย ICSD

ตาราง 4.2 ค่าพารามิเตอร์ของแลททิสและปริมาตรของหน่วยเซลล์ของผลึกเดี่ยวที่ปลูกได้

Crystal	Lattice parameters		unit cell
	a = b (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)
Pure KDP	7.4736	6.9819	389.9723
KDP + 5 mol% Thiourea	7.4523	6.9786	387.5678

4.3 การศึกษาหมู่ฟังก์ชันด้วย Fourier transform infrared spectroscopy

4.3.1 การเตรียมตัวอย่าง

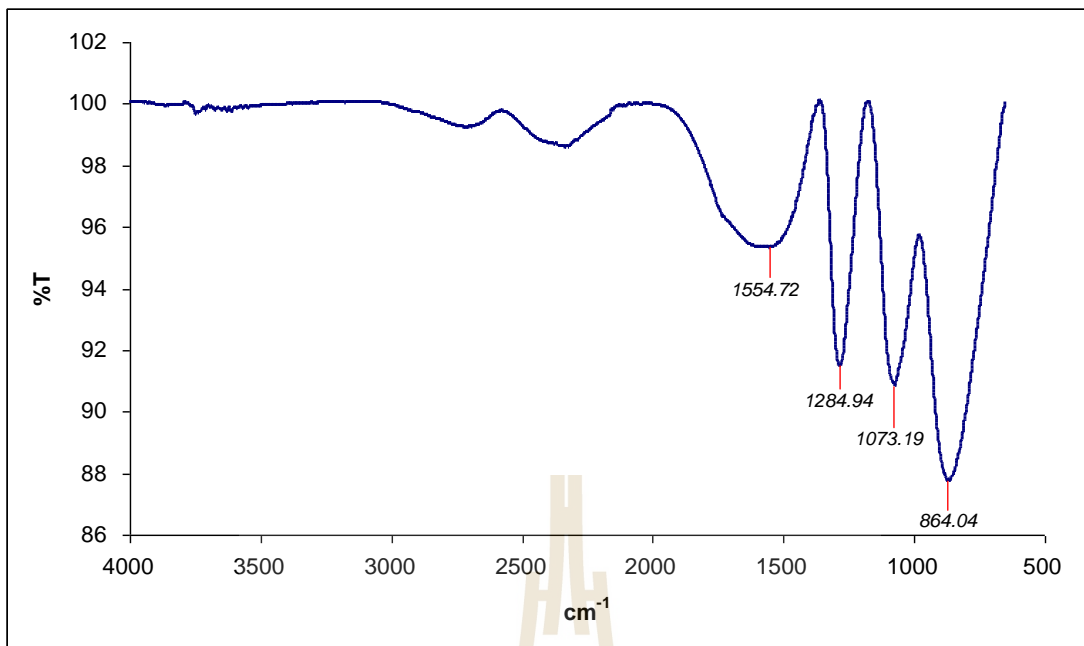
สเปกตรัม Fourier transform infrared (FT-IR) ของผลึก KDP บริสุทธิ์และที่ถูกล้างด้วยไทโอยูเรีย 5% โดยโมล อยู่ในช่วงกลางของรังสีอินฟราเรด มีค่าเลขคลื่น (wave number) ระหว่าง $650 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ที่ความละเอียด $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ โดยใช้เครื่อง Spectrum 100 ยี่ห้อ PerkinElmer ซึ่งเป็นเครื่องที่ใช้เทคนิค attenuated total reflectance (ATR) เพื่อยืนยันหมู่ฟังก์ชัน เทคนิคนี้ใช้ตัวอย่างที่เป็นผงจำนวนเล็กน้อยเท่านั้น โดยการบดผลึกที่ปลูกได้เพียงเล็กน้อยด้วยครกกับโกร่งบดยา

4.3.2 ผลการทดลอง

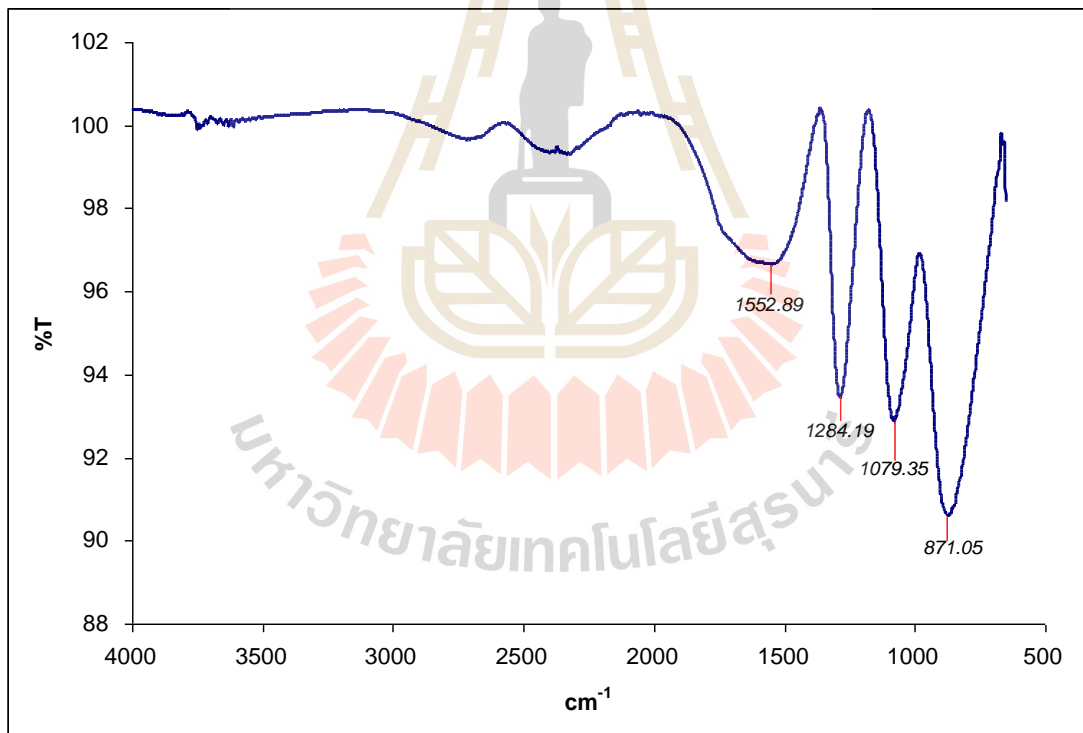
ภาพที่ 4.6 แสดงสเปกตรัม FT-IR ของ KDP บริสุทธิ์ และที่ถูกล้างด้วยไทโอยูเรีย 5% โดยโมล จะเห็นว่าแถบเข้มมากที่ประมาณ $1,280 \text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นการสั่นของหมู่ฟังก์ชัน P=O stretching ของผลึก KDP ส่วนแถบเข้มมากที่ประมาณ 865 cm^{-1} เป็นของหมู่ฟังก์ชัน P-O-H stretching และแถบเข้มมากที่ประมาณ $1,080 \text{ cm}^{-1}$ เป็นการสั่นของหมู่ฟังก์ชัน P-stretching แถบกว้างที่เกิดขึ้นระหว่าง $1400 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ เป็นการสั่นของหมู่ฟังก์ชัน OP-O-H stretching แถบที่มีความเข้มน้อยมากๆ สังเกตได้ที่ $3,614 \text{ cm}^{-1}$ ในสเปกตรัมนี้เป็นของ free O-H stretching hydrogen bond ของสาร KDP ส่วนแถบจางๆ ที่เกิดรอบๆ $2,800$ และ $2,400 \text{ cm}^{-1}$ เป็นการสั่นของหมู่ฟังก์ชัน P-O-H symmetric stretching และ bending, ตามลำดับ^{22,23} ความถี่ของสเปกตรัม FT-IR ของผลึกที่ปลูกได้ แสดงไว้ในตารางที่ 4.3

²² Balamurugan and Ramasamy, 2009

²³ Dhanaraj, Mahadevan, Bhagavannarayana, Ramasamy and Rajesh, 2008



(a) ผลึกเดี่ยว KDP บริสุทธิ์



(b) ผลึกเดี่ยว KDP ที่ถูกเจือด้วยไทโอยูเรีย 5% โดยโมล

ภาพที่ 4.5 สเปกตรัม FT-IR ของ (a) ผลึกเดี่ยว KDP บริสุทธิ์ และ (b) ผลึกเดี่ยว KDP ที่ถูกเจือด้วยไทโอยูเรีย 5% โดยโมล

ตาราง 4.3 สเปกตรัม FT-IR ของผลึกเดี่ยวที่ปลูกได้

Crystal	P-O-H Stretching (cm ⁻¹)	P- Stretching (cm ⁻¹)	P=O stretching (cm ⁻¹)	OP-O-H stretching (cm ⁻¹)
Pure KDP	864.04	1073.19	1284.94	1554.72
KDP+5 mol%	871.05	1079.35	1284.19	1552.89

4.4 การศึกษาสมบัติทางแสง UV-Vis Spectrophotometer

4.4.1 การเตรียมตัวอย่าง

ผลึกเดี่ยวที่นำไปประยุกต์ใช้งานด้านแสงนั้น ค่าสเปกตรัมส่งผ่านด้านแสง (optical transmission spectra) และค่า transparency cut off นั้นมีความสำคัญเป็นอย่างยิ่ง สเปกตรัมช่วง UV-Vis จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างของโมเลกุลเนื่องจากการดูดกลืนแสง UV และแสงที่ตามองเห็น นั้น เกี่ยวข้องกับการที่อิเล็กตรอนจากสถานะพื้น (ground state) ข้ามไปยังสถานะพลังงานที่สูงกว่า²⁴ การศึกษาการวัดสเปกตรัมแสงช่วง UV-Vis จะทำให้ทราบค่าส่งผ่านเชิงแสงของผลึก โดยใช้เครื่อง Shimadzu UV-1700 spectrophotometer ในช่วงความยาวคลื่น 200 – 1100 nm ด้วยการเพิ่มขึ้นครั้งละ 1 nm/step

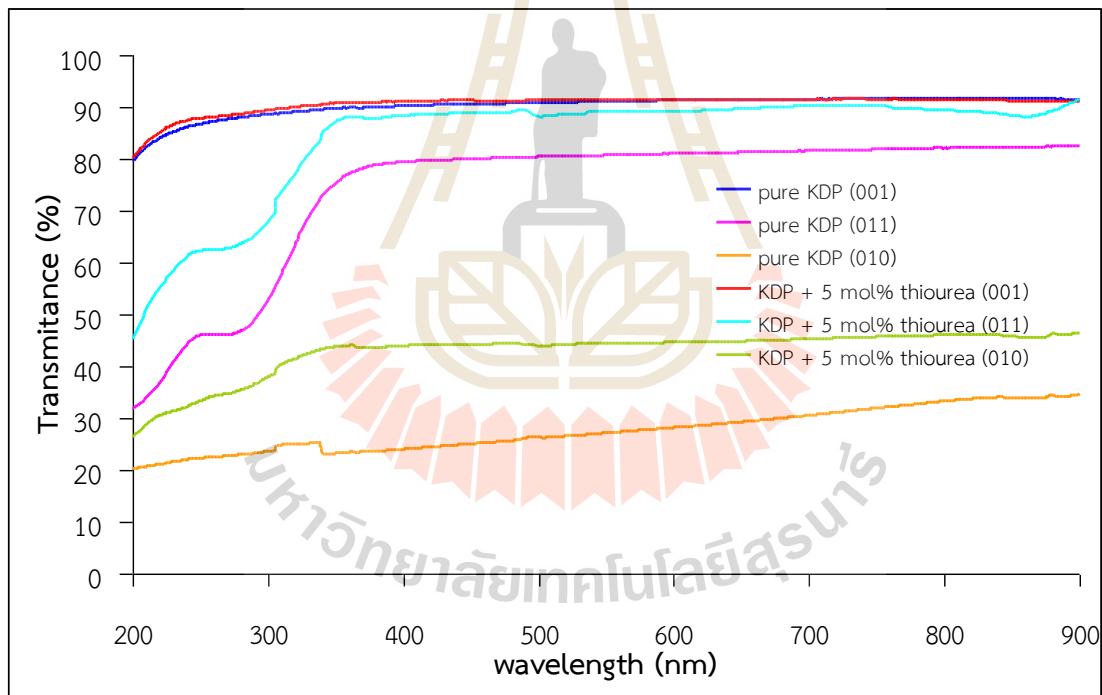
ตัวอย่างที่นำไปทดสอบถูกตัดจากผลึกเดี่ยวที่ปลูกในทิศทาง <010>, <001> และ <011> ทั้งจากสาร KDP บริสุทธิ์ และที่ถูกเจือด้วยไทโอยูเรีย 5% โดยโมล โดยตัดตามทิศทางที่ปลูก แล้วนำไปขัดหยาบด้วยกระดาษทรายซิลิกอนคาร์ไบด์ เบอร์ 1200 แล้วขัดมันด้วยผงขัดเพชรขนาด 2 - 4 nm บนผ้าสักหลาด จนกระทั่งพื้นผิวของตัวอย่างเรียบและมันเงา สุดท้ายล้างด้วยสารละลายอะซิโตน (acetone) ความหนาของตัวอย่างหลังขัดมีค่าประมาณ 2 มิลลิเมตร

²⁴ Willard et al., 1986

4.4.2 ผลการทดลอง

หลังจากการขัดแล้ว สังเกตด้วยตาเปล่าพบว่า ตัวอย่างที่ปลูกในทิศทาง <001> และ <011> มีความโปร่งใสดี แต่ผลึกที่ปลูกในทิศทาง <010> มีความโปร่งใสน้อยกว่า ค่าการส่องผ่านของผลึกถูกแสดงไว้ในภาพที่ 4.6

จากค่าการส่องผ่าน ผลึกที่ปลูกในทิศทาง <001> แสดงค่าการส่องผ่านที่ดีที่สุดมาก เกือบ 90% ของทั้ง KDP บริสุทธิ์ และที่ปลูกเจือด้วยไทโอยูเรีย 5% โดยโมล ค่าความยาวคลื่น cut off อยู่ที่ประมาณ 230 nm ผลึกที่ปลูกในทิศทาง <011> มีค่าการส่องผ่านที่ดี ผลึก KDP บริสุทธิ์อยู่ที่ประมาณ 75% และผลึก KDP ที่ปลูกเจือด้วยไทโอยูเรีย 5% โดยโมล อยู่ที่ประมาณ 85% ส่วนผลึกที่ปลูกในทิศทาง <010> มีค่าการส่องผ่านที่ไม่ดีนัก เนื่องจากการปลูกผลึกที่ดีในทิศทางนี้ทำได้ยาก และผลึกที่ปลูกเจือมีค่าการส่องผ่านดีกว่าผลึก KDP บริสุทธิ์ ในแต่ละทิศทาง



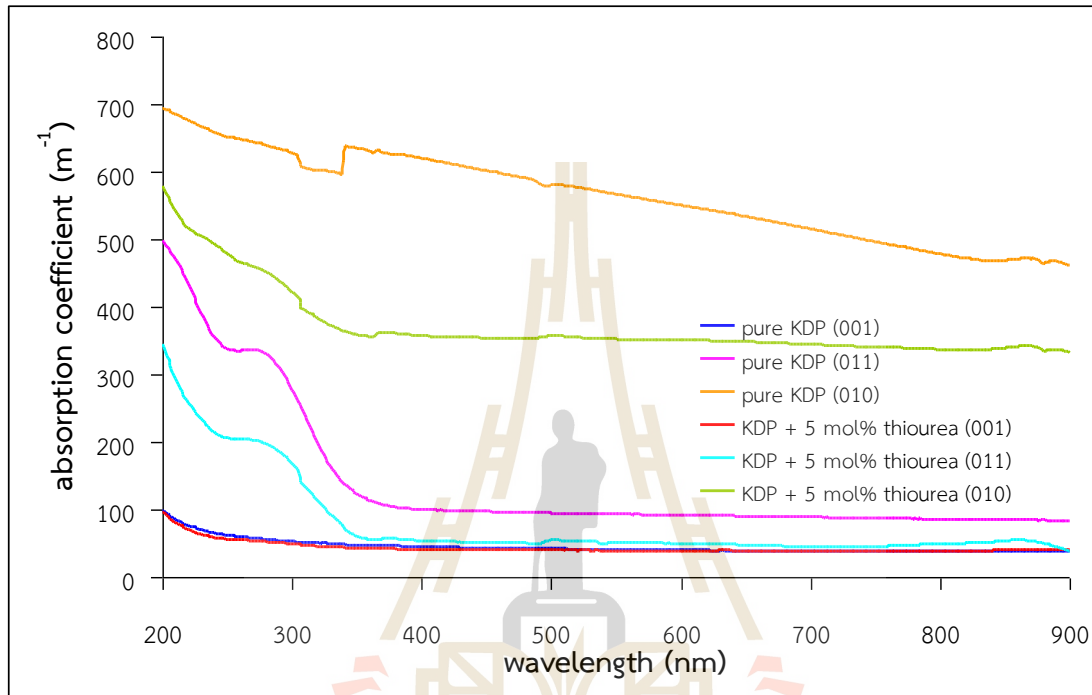
ภาพที่ 4.6 ค่าร้อยละการส่องผ่านของผลึกที่ปลูกได้

ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนเชิงแสง (optical absorption coefficient, a) ของผลึกคำนวณได้จากค่าการส่องผ่าน โดยอาศัยกฎของ Beer-Lambert จาก $A = -\log T = al$ จะได้

$$a = \frac{1}{l} \log \frac{1}{T} \quad (4.4)$$

เมื่อ T คือ ค่าการส่องผ่าน และ l คือ ความหนาของผลึกที่ทดสอบ

ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนเชิงแสงของผลึกที่ปลูกได้ แสดงไว้ในภาพที่ 4.7 ซึ่งเห็นได้ชัดว่าผลึกที่ปลูกในทิศทาง $\langle 010 \rangle$ มีค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนเชิงแสงที่สูงมาก ผลึกที่ปลูกในทิศทาง $\langle 001 \rangle$ และ $\langle 011 \rangle$ มีค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนเชิงแสงที่ต่ำ เป็นผลจากผลึกทั้งสองมีความสมบูรณ์กว่า



ภาพที่ 4.7 ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของผลึกที่ปลูกได้

จากสมการความสัมพันธ์ระหว่างค่าการส่องผ่านกับค่าความสะท้อน (reflectance, R) คือ

$$R = 1 - \frac{\sqrt{T} \exp(-at)}{\exp(-at)} \quad (4.5)$$

ซึ่งค่าความสะท้อนกับค่าดัชนีหักเห (Refractive index, n) มีสัมพันธ์กันตามสมการ

$$n = \frac{-(R + 1) \pm \sqrt{4R}}{(R - 1)} = \frac{1 + \sqrt{R}}{1 - \sqrt{R}} \quad (4.6)$$

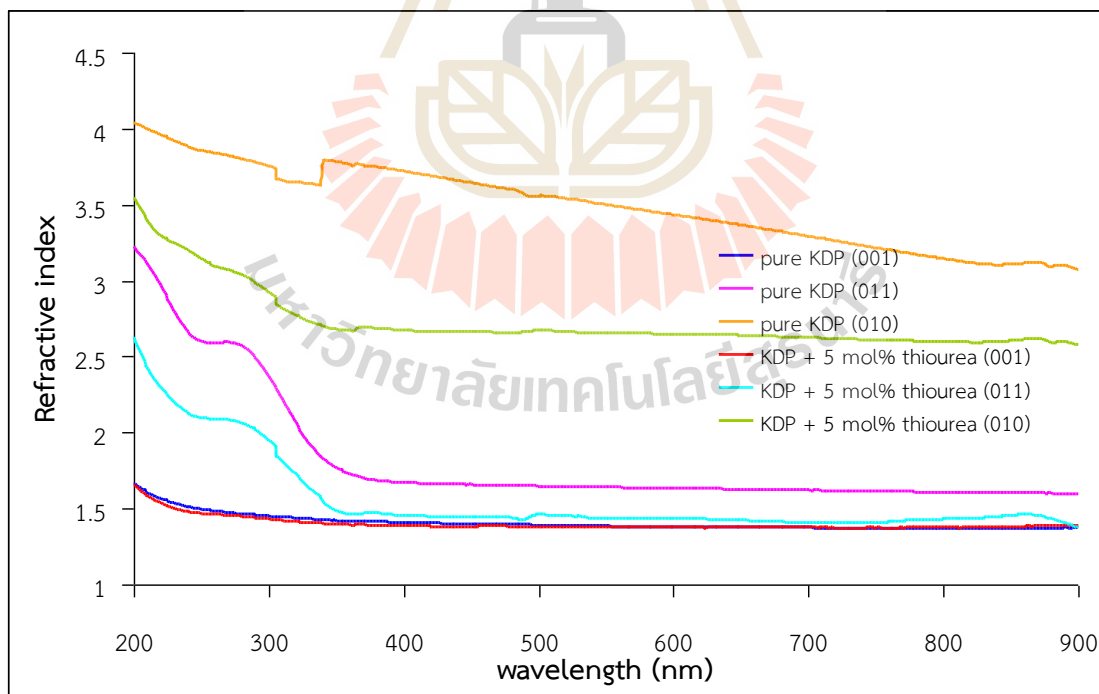
สำหรับวัสดุที่โปร่งแสงค่าดัชนีหักเหกับค่าคงตัวไดอิเล็กทริกจะมีความสัมพันธ์กัน ปกติการมองเห็นเป็นผลจากการโพลาไรซ์ทางอเล็กทริกที่ความถี่สูงเช่นความถี่แสงช่วงที่ตามองเห็น ดังนั้น

องค์ประกอบทางอิเล็กทรอนิกส์ของค่าคงตัวไดอิเล็กทริก (ϵ_r) สามารถคำนวณได้จากค่าดัชนีหักเห²⁵ ตามสมการ

$$n = \sqrt{\epsilon_r} \quad (4.7)$$

ค่าดัชนีหักเหของผลึกที่ปลูกได้แสดงไว้ในภาพที่ 4.8 ค่าเฉลี่ยของค่าดัชนีหักเหช่วงแสงที่ตามองเห็นได้ที่ความถี่ 400 – 700 nm แสดงไว้ในตาราง 4.4 เปรียบเทียบกับค่ามาตรฐานของ KDP ซึ่งได้จาก Refractive index database (ที่มา: <http://refractiveindex.info>)

เนื่องจาก KDP เป็นผลึกชนิด anisotropic crystal ซึ่งพฤติกรรมของแสงในผลึก เช่น ความเร็วแสงในผลึกจะมีค่าไม่เท่ากันในทิศทางที่ต่างกัน ทำให้ค่าดัชนีหักเหซึ่งขึ้นกับค่าความเร็วแสงในทิศทางต่างๆ มีค่าต่างกัน และค่าดัชนีหักเหดังกล่าวมีความสัมพันธ์กับค่าความสะท้อน(R) และค่าการส่งผ่านแสง(T) ตามสมการ 4.5 และ 4.6 ซึ่งค่า R และ T มีความแตกต่างกันในทิศทางที่ต่างกันตามผลการทดลองดังแสดงในภาพที่ 4.6 และ 4.7 ส่วนค่าดัชนีหักเหของผลึกที่ปลูกในทิศ $\langle 101 \rangle$ มีค่าสูงกว่าผลึกที่ปลูกในทิศ $\langle 001 \rangle$ และ $\langle 011 \rangle$ มากเพราะผลึกที่ปลูกได้ในทิศ $\langle 101 \rangle$ ไม่สมบูรณ์ ไม่โปร่งใสตามที่กล่าวมาแล้ว จึงวัดค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงได้สูงมากและส่งผลให้ค่าดัชนีหักเหในทิศทางดังกล่าวมีค่าสูงตามไปด้วย



ภาพที่ 4.8 ค่าดัชนีหักเหของผลึกที่ปลูกในทิศทางต่างๆ

²⁵ Callister and Rethwisch, 2010

ตาราง 4.4 ค่าดัชนีหักเหและค่าคงตัวไดอิเล็กทริกของผลึกที่ปลูกได้

Crystal	n (400 nm)	n (700 nm)	\bar{n} (400–700 nm)	ϵ_r
Pure KDP (001)	1.409	1.347	1.387	1.924
Pure KDP (011)	1.671	1.620	1.642	2.696
Pure KDP (010)	3.721	3.292	3.502	12.26
KDP+5 mol% thiourea (001)	1.386	1.374	1.378	1.899
KDP+5 mol% thiourea (011)	1.457	1.408	1.436	2.062
KDP+5 mol% thiourea (010)	2.674	2.645	2.653	7.038
standard value	1.524	1.505	1.515	

4.5 การศึกษาสมบัติทางกายภาพ

4.5.1 การเตรียมตัวอย่าง

ความแข็งเป็นสมบัติทางกายภาพอย่างหนึ่งของวัสดุ ซึ่งมีความสำคัญไม่น้อยกว่าสมบัติด้านอื่นๆของวัสดุ ถ้าวัสดุมีความเปราะแตกหักง่ายก็ไม่เหมาะที่จะนำไปใช้งาน การศึกษาความแข็งของผลึกที่ปลูกทำได้โดยใช้หัวกดรูปทรงปิรามิด ซึ่งใช้แรงกด ตั้งแต่ 10, 25, 50 และ 100 กรัมตามลำดับ เป็นเครื่องชนิด Microhardness tester ยี่ห้อ Anton-Paar รุ่น MHT-10 โดยวัดค่าความยาวของเส้นทแยงมุมของหัวกด บนผิวผลึกทั้งสองแนว หัวกดจะคงเวลากดไว้ 10 วินาทีเท่ากันตลอดการทดสอบ ที่แรงกดต่างๆ จะทำ การกด 5 ครั้งแล้วหาค่าเฉลี่ย ค่าความแข็งของวิกเกอร์ (Vicker's microhardness number, H_v) คำนวณได้จากสมการ

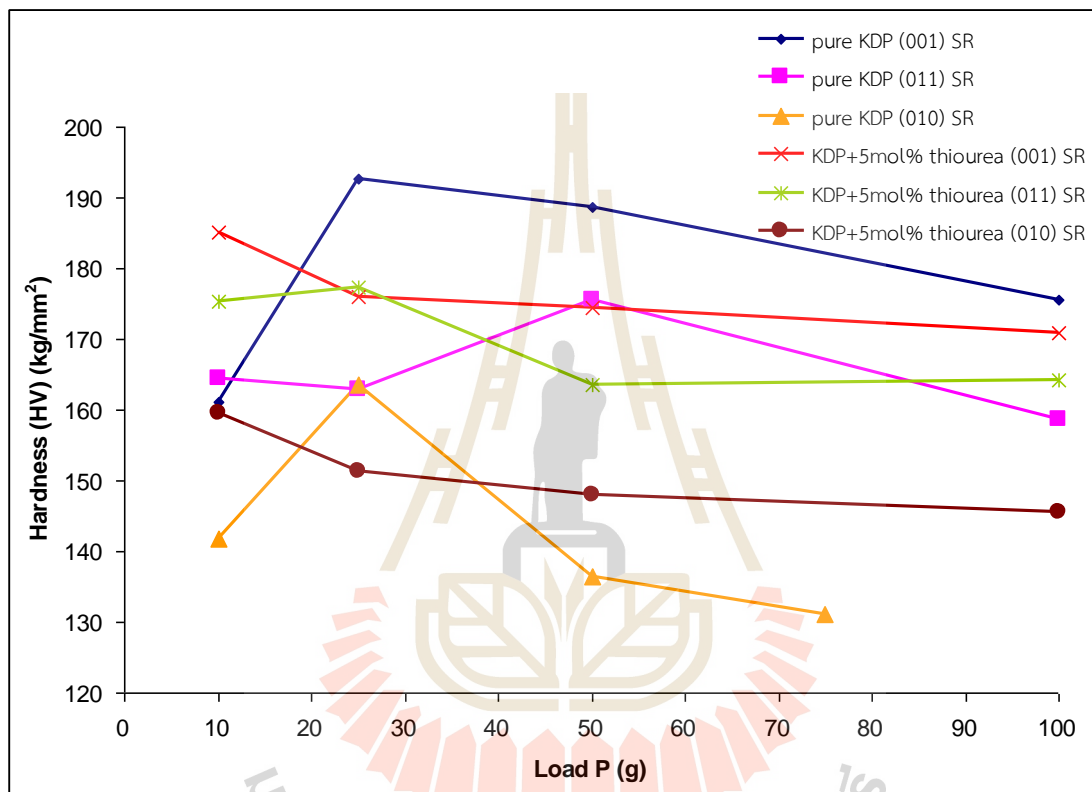
$$H_v = \frac{1.8544P}{d^2} \quad (4.8)$$

เมื่อ P คือ แรงกด และ d คือ ค่าเฉลี่ยความยาวของเส้นทแยงมุม

ตัวอย่างที่นำมาทดสอบ ถูกตัดจากผลึกที่ปลูกแต่ละทิศทาง ขนาดยาวประมาณ 5 มิลลิเมตร และนำไปขัดหยาบและขัดมัน จนกระทั่งผิวเรียบเสมอกัน สุดท้ายล้างด้วยสารละลายอะซิโตน แล้วนำไปทดสอบ

4.5.2 ผลการทดลอง

ค่าความแข็งของผลึกที่ปลูกในทิศทางต่าง แสดงผลเป็นกราฟระหว่างความแข็งกับแรงกด ในภาพที่ 4.9 ซึ่งความแข็งของวัสดุเกิดจากแรงต้านทานของวัสดุกับหัวกด ที่แรงกดน้อยๆ ผลึกยังมีแรงต้านหัวกดจึงวัดได้ค่าความแข็งสูง แต่ที่แรงกดมากๆ ผลึกมีแรงต้านน้อยกว่าแรงกด ค่าความแข็งที่วัดได้จึงน้อยกว่า เมื่อเปรียบเทียบความแข็งของผลึกในแต่ละทิศทางของทั้งผลึกของสารบริสุทธิ์และที่ถูกรเจือพบว่า $\langle 001 \rangle > \langle 011 \rangle > \langle 010 \rangle$



ภาพที่ 4.9 ค่าความแข็งของผลึก KDP ที่ปลูกในทิศทาง $\langle 010 \rangle$, $\langle 001 \rangle$ and $\langle 011 \rangle$

4.6 การศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกและการสูญเสียไดอิเล็กทริก

4.6.1 การเตรียมตัวอย่าง

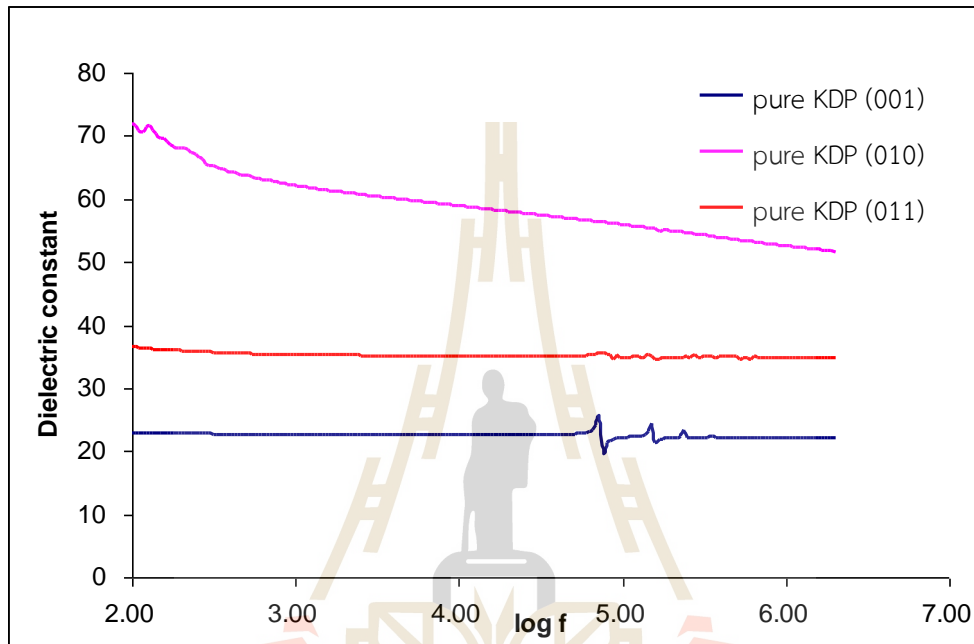
สมบัติไดอิเล็กทริกของวัสดุมีความสำคัญยิ่งในการศึกษาเรื่อง second harmonic generation (SHG) ของผลึก ผลึกเดี่ยวที่ปลูกได้ถูกทำการศึกษาค่าไดอิเล็กทริกโดยใช้เครื่อง LCR meter รุ่น E4980A กับ 16451B dielectric test fixture ยี่ห้อ Agilent ตัวอย่างที่นำมาทดสอบได้ตัดจากผลึกที่ปลูกในทิศทาง $\langle 001 \rangle$, $\langle 011 \rangle$ และ $\langle 010 \rangle$ ของทั้ง KDP บริสุทธิ์ และที่ถูกเจือด้วยไทโอยูเรีย 5% โดยโมล แล้วทำการขัดหยาบด้วยกระดาษขัดเบอร์ 800 และ 2000 ตามด้วยการขัดมันด้วยผงขัดเพชรขนาด 2 – 4 nm ความหนาของตัวอย่างที่นำมาทดสอบ 1 มิลลิเมตรมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 17 มิลลิเมตร ตัวอย่างผลึกที่ปลูกในทิศทาง $\langle 001 \rangle$ และ $\langle 011 \rangle$ มีความสมบูรณ์ไม่มีรอยแตกอยู่ภายใน และความใสสม่ำเสมอ แต่ผลึกที่ปลูกในทิศทาง $\langle 010 \rangle$ พบรอยแตกร้าวภายในผลึก และมีลักษณะขุ่นเล็กน้อย ผิวหน้าทั้งสองด้านของตัวอย่างถูกเคลือบด้วยกาวเงิน เพื่อทำเป็นขั้วนำไฟฟ้า โดยทำการทดสอบที่ความถี่ตั้งแต่ 100 Hz ถึง 2 MHz ณ อุณหภูมิห้อง

4.6.2 ผลการทดลอง

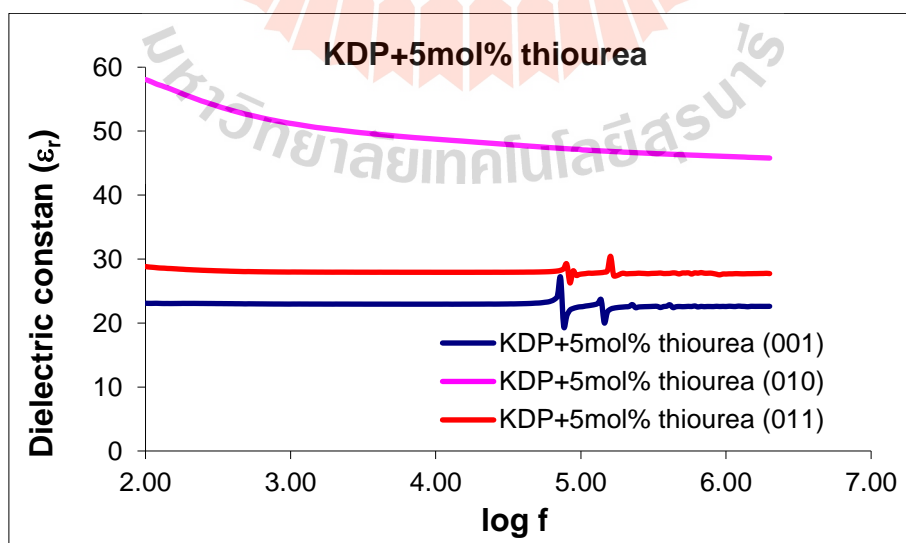
ค่าคงตัวไดอิเล็กทริก (ϵ_r) หาได้จากสมการ $\epsilon_r = \frac{Cd}{\epsilon_0 A}$ เมื่อ C คือ ความจุไฟฟ้าที่วัดได้, d คือ ความหนาของผลึกตัวอย่าง, ϵ_0 คือ ค่าสภาพยอมของสุญญากาศ และ A คือ พื้นที่หน้าตัดของแผ่นอิเล็กโทรด ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ϵ'') หาได้จากสมการ $\epsilon'' = \epsilon_r D$ เมื่อ ϵ_r คือ ค่าคงตัวไดอิเล็กทริก และ D คือค่า dissipation factor ที่วัดได้

ภาพที่ 4.10 และ 4.11 แสดงค่าไดอิเล็กทริกที่ความถี่ของสนามไฟฟ้าตั้งแต่ 100 Hz – 2 MHz ของผลึกเดี่ยวที่ปลูกได้ในระนาบต่างๆ ของสาร KDP บริสุทธิ์และที่ถูกเจือด้วยไทโอยูเรีย 5% โดยโมล ตามลำดับ ค่าไดอิเล็กทริกของผลึกในทิศทาง $\langle 010 \rangle$ มีค่ามากที่สุด ตามด้วยผลึกทิศทาง $\langle 011 \rangle$ และน้อยที่สุดคือทิศทาง $\langle 001 \rangle$ ค่าไดอิเล็กทริกที่ความถี่ต่ำๆ จะมีความมากกว่าค่าไดอิเล็กทริกที่ความถี่สูงๆ เนื่องจาก เมื่อให้สนามไฟฟ้าภายนอกเข้าไป ขั้วของโมเลกุลที่มีประจุ จะเรียงตัวกันตามทิศของสนามไฟฟ้าเรียกว่าการเกิดโพลาไรส์ (polarization) ที่ความถี่ต่ำประจุมีเวลามากพอที่จะเรียงตัวตามทิศของสนามไฟฟ้า จึงวัดค่าได้มาก แต่ที่ความถี่สูงประจุเรียงตัวไม่ทันตามสนามไฟฟ้าจึงวัดค่าได้น้อย ถึงแม้ว่าค่าไดอิเล็กทริกของผลึกที่ปลูกในทิศทาง $\langle 010 \rangle$ จะมีความมากที่สุด

แต่ลักษณะของผลึกที่ปลูกได้มีรอยร้าวเกิดขึ้นภายในผลึกและมีค่าการส่องผ่านต่ำจึงไม่เหมาะที่จะนำไปใช้งานประยุกต์ด้านแสง ในช่วงความถี่ $\log 4.8 - \log 5.8$ (60 – 600 kHz) ค่าไดอิเล็กทริกมีการแกว่งหรือเปลี่ยนแปลงไปมา ซึ่งเกิดกับทุกตัวอย่าง ปรากฏการณ์นี้อาจเกิดจากการสั่นพ้อง (resonance) ของผลึก

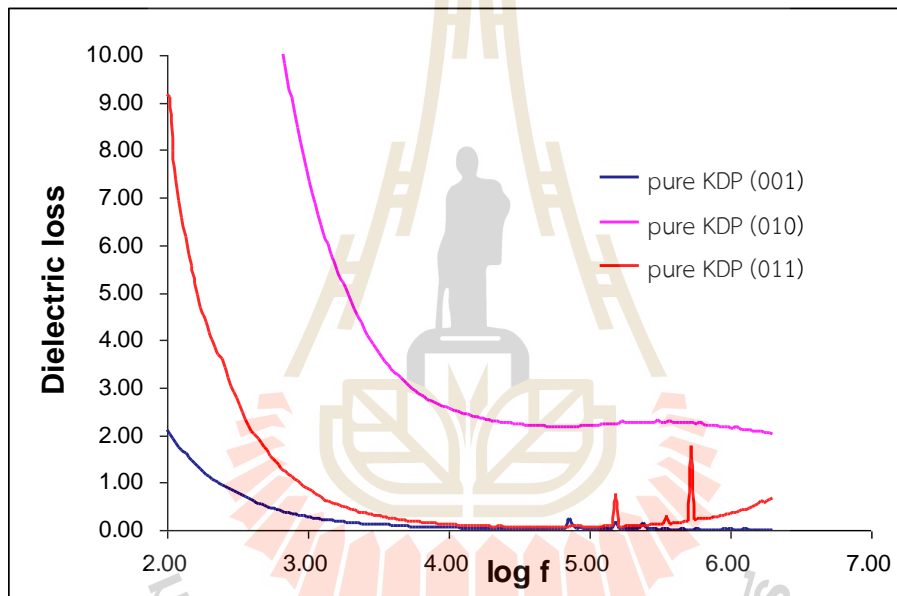


ภาพที่ 4.10 ค่าไดอิเล็กทริกของสาร KDP บริสุทธิ์



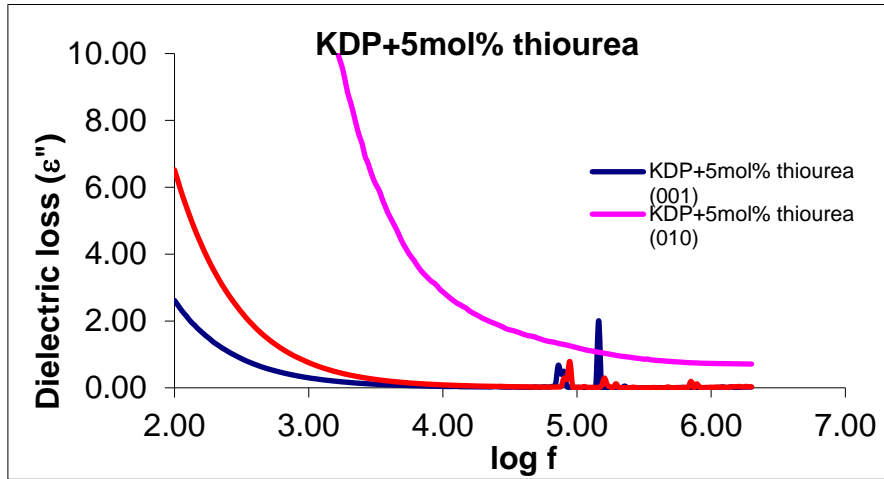
ภาพที่ 4.11 ค่าไดอิเล็กทริกของสาร KDP ที่ถูกเจือด้วยไทโอยูเรีย 5% โดยโมล

ความสัมพันธ์ของค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกกับความถี่ที่อุณหภูมิห้องของสาร KDP บริสุทธิ์ และที่ถูกเจือด้วยไทโอยูเรีย 5% โดยโมล แสดงไว้ในภาพที่ 4.12 และ 4.13 ตามลำดับ เส้นโค้งของกราฟแสดงให้เห็นว่าค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกขึ้นกับค่าความถี่ของสนามไฟฟ้าสูงมาก โดยมีค่าลดลงแบบเอ็กโพเนนเชียล ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของผลึกที่ปลูกในทิศทาง $\langle 010 \rangle$ จะมีค่าสูงที่สุดของทั้งสาร KDP บริสุทธิ์และที่ถูกเจือด้วยไทโอยูเรีย 5% โดยโมล ซึ่งอาจจะเกิดจากความพร่องของผลึก ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของผลึกที่ปลูกในทิศทาง $\langle 001 \rangle$ และ $\langle 011 \rangle$ เข้าใกล้ศูนย์ที่ความถี่ประมาณ 40 kHz การสูญเสียไดอิเล็กทริกมีค่าน้อยน้อยที่ความถี่สูงนี้แสดงว่าผลึกมีคุณสมบัติทางแสงที่ดีเพราะมีความพร่องในผลึกน้อยและเป็นปัจจัยที่สำคัญยิ่งของวัสดุที่จะนำไปประยุกต์ใช้ในงานด้านแสงไม่เชิงเส้น²⁶



ภาพที่ 4.12 ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของสาร KDP บริสุทธิ์

²⁶ Balarew and Duhlew, 1984



ภาพที่ 4.13 ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของสาร KDP ที่ถูกเจือด้วยไทโอยูเรีย 5% โดยโมล



บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้ทำการปลูกผลึกเดี่ยวของสาร KDP บริสุทธิ์และที่ถูกรีดด้วยสารไทโอยูเรีย 5% โดยโมล โดยวิธี SR ในทิศ $\langle 001 \rangle$, $\langle 010 \rangle$ และ $\langle 011 \rangle$ และได้ผลึกเดี่ยวเป็นแท่งยาวตามรูปร่างของภาชนะแก้วที่ใช้ในการทดลอง มีขนาดตั้งแต่ 105 – 205 มิลลิเมตร ใช้ระยะเวลาในการปลูกผลึก 118 – 143 วัน ที่อุณหภูมิใกล้เคียงห้อง อัตราการขยายขนาดของผลึกเฉลี่ยอยู่ที่ประมาณ 1 มิลลิเมตรต่อวัน ผลึกที่ได้มีลักษณะใส โปร่งแสงเป็นเนื้อเดียว ยกเว้นผลึกที่ปลูกในทิศทาง $\langle 010 \rangle$ มีลักษณะใสแต่ไม่เป็นเนื้อเดียว มีรอยแตกร้าวในผลึก โครงสร้างของผลึก ค่าพารามิเตอร์ของแลตทิซและปริมาตรของหน่วยเซลล์ถูกศึกษาโดยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แบบผง

จากการศึกษาและวิเคราะห์โดย FT-IR พบหมู่ฟังก์ชันของ P=O stretching, P–O–H stretching, OP–O–H stretching

การศึกษาสมบัติเชิงแสงพบว่า ผลึกที่ปลูกในทิศทาง $\langle 001 \rangle$ และ $\langle 011 \rangle$ มีค่าการส่องผ่านที่ดีในช่วงแสงที่ตามองเห็นถึงอินฟราเรด แต่มีค่าน้อยสำหรับผลึกที่ปลูกในทิศ $\langle 010 \rangle$ ค่าความถี่ cut-off ของผลึกวัดได้ที่ประมาณ 350 นาโนเมตร ซึ่งเหมาะสมที่จะนำไปประยุกต์ใช้งานด้านทัศนศาสตร์ไม่เป็นเชิงเส้น ในช่วงคลื่นที่ตามองเห็นได้ถึงช่วงอินฟราเรด

สมบัติทางกายภาพของผลึกถูกทดสอบโดยเครื่องวัดความแข็งระดับไมโคร ผลึกทั้งหมดมีความแข็งลดลงเมื่อเพิ่มโหลดในการวัด ซึ่งผลึกเหล่านี้มีความแข็งเพียงพอที่นำไปใช้งานที่ไม่ต้องรับแรงกดมากนัก

ค่าคงตัวไดอิเล็กทริกของผลึกถูกทดสอบที่ความถี่ 100 Hz – 2 MHz ซึ่งผลึกที่ปลูกในทิศทาง $\langle 001 \rangle$ และ $\langle 011 \rangle$ มีค่าคงตัวไดอิเล็กทริกเกือบคงที่ โดยที่ความถี่สูงๆ ($>10,000$ Hz) จะมีค่าลดลงเล็กน้อย ผลึกที่ปลูกในทิศทาง $\langle 010 \rangle$ มีค่าคงตัวไดอิเล็กทริกสูงที่สุดและลดลงที่ความถี่สูง ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของผลึกที่ปลูกในทิศทาง $\langle 001 \rangle$ และ $\langle 011 \rangle$ ลดลงแบบเอ็กซ์โพเนนเชียลเมื่อความถี่สูงขึ้นและเข้าใกล้ศูนย์ที่ความถี่มากกว่า 10,000 Hz ส่วนผลึกที่ปลูกในทิศทาง $\langle 010 \rangle$ มีค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกมากที่สุด ซึ่งการสูญเสียไดอิเล็กทริกต่ำแสดงว่าผลึกมีความบกพร่องน้อยหรือกล่าวอีกนัยหนึ่งคือผลึกมีความสมบูรณ์มากนั่นเอง

จากผลการกำหนดลักษณะเฉพาะทั้งหมดจึงสรุปได้ว่าผลึก KDP สามารถปลูกได้ดีด้วยวิธี SR เฉพาะทิศทาง $\langle 001 \rangle$ และ $\langle 011 \rangle$ และได้ผลึกที่มีคุณภาพเหมาะสมที่จะนำไปใช้ประยุกต์ในงานทางด้าน ทัศนศาสตร์ไม่เป็นเชิงเส้นต่อไป





ประวัตินักวิจัย

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ประวัตินักวิจัย

Name : Associate Professor Dr.Prapun Manyum

Position : Dean, Institute of Science
Suanaree University of Technology

Address : School of Physics, Institute of Science
Suanaree University of Technology,
111 University Avenue
Nakhon Ratchasima 30000
Thailand

Telephone : +66 44 224288,

Fax : +66 44 224185

Email : 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 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 slow solvent 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 singles 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.