

เอกสารประกอบการสอนวิชา 506201 Introduction to Ceramics

เรื่อง คุณสมบัติของเซรามิก

Properties of Ceramics

ภาคการศึกษาที่ 1/2543

โดย

อาจารย์สุธรรม ศรีห่มสั๊ก



สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก
สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

คำนำ

หนังสือเล่มนี้จัดทำจากเอกสารประกอบการสอนวิชา 506201 Introduction to Ceramics เรื่องคุณสมบัติของเซรามิก ที่มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีเป็นเวลา 3 ปี ได้จัดทำเป็นรูปเล่มขึ้น เพื่อความสะดวกแก่นักศึกษาและผู้สนใจ

หนังสือเล่มนี้จึงอาจจะมีข้อผิดพลาดบ้าง ซึ่งผู้เขียนต้องขออภัยในที่นี้และขอน้อมรับข้อเสนอแนะต่างๆ ด้วยความยินดี เพื่อจะได้นำไปปรับปรุงแก้ไขในการพิมพ์ครั้งต่อไป

หนังสือเล่มนี้สำเร็จขึ้นมาได้เนื่องจากผู้เขียนได้รับกำลังใจและความเชื่อเหลือจากผู้มีพระคุณทุกท่านต่อไปนี้

- 1) พี่ๆ ของผู้เขียนได้แก่ พี่นันทรา, พี่วรุช และพี่สุธีร์ ศรีหล่มสัก ที่มีพระคุณช่วยเหลือผู้เขียนและกรุณาทำงานในกิจการบริษัทฯ ของครอบครัวซึ่งเป็นหน้าที่ของลูกผู้ชายแทนผู้เขียน
- 2) รองศาสตราจารย์ ดร. จรัสศรี และอาจารย์ ดร. วีระบุรุษ ลอประยูร ผู้ให้คำแนะนำ ตอบข้อซักถาม และเอื้อเฟื้อข้อมูล ท่านทั้งสองเป็นทั้งครูและผู้บังคับบัญชาที่ทำให้ความเป็นกันเองและเอ็นดูต่อผู้เขียนเป็นอย่างยิ่ง ทำให้ผู้เขียนมีความสุขในการทำงานสามารถอุทิศตนทุ่มเททำงานอย่างไม่รู้จักเหน็ดเหนื่อย
- 3) คณะเจ้าหน้าที่พิมพ์ดีดกลาง มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี และนักศึกษาอุดมศักดิ์ แก้วปึกษา ที่ช่วยจัดพิมพ์ฉบับร่างให้

ผู้เขียนหวังว่าหนังสือเล่มนี้จะเป็นประโยชน์แก่นักศึกษาและผู้สนใจทุกท่าน และขอบพระคุณความดีทั้งหลายที่มีในหนังสือเล่มนี้แด่พี่นันทรา, พี่วรุช, พี่สุธีร์ ศรีหล่มสัก, รองศาสตราจารย์ ดร. จรัสศรี และ อาจารย์ ดร. วีระบุรุษ ลอประยูร ผู้มีพระคุณต่อผู้เขียนเป็นอย่างสูง

กรกฎาคม 2543

สุธรรม ศรีหล่มสัก

สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก

สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สารบัญ

คำนำ.....	I
บทที่ 1 Physical Properties.....	1
บทที่ 2 Thermal Properties.....	6
บทที่ 3 Mechanical Properties	20
บทที่ 4 Electrical Properties	34
บทที่ 5 Dielectric Properties	64
บทที่ 6 Magnetic Properties	90
บทที่ 7 Optical Properties	109
หนังสืออ้างอิง.....	128



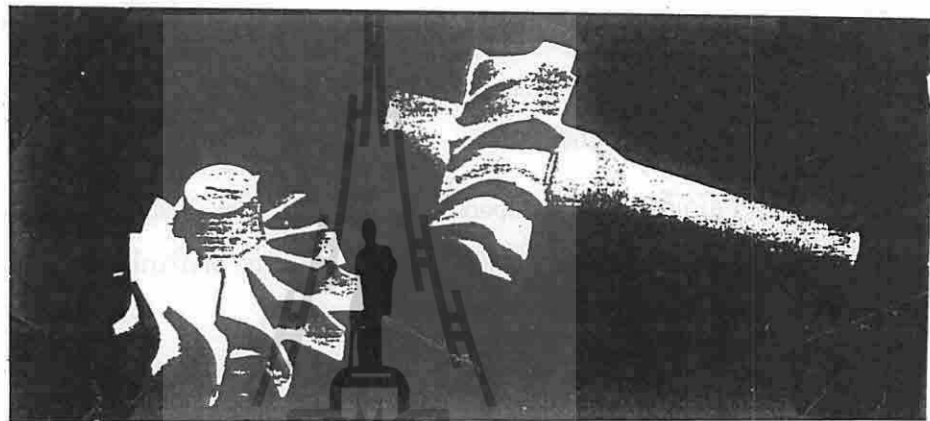
บทที่ 1 Physical Properties

Introduction

Physical properties คือ คุณสมบัติทางกายภาพเป็นคุณสมบัติพื้นฐานของวัสดุ เริ่มตั้งแต่ Length, Weight, Volume ถัดมาเป็น Density, Porosity Specific gravity และ Shrinkage เนื่องจาก length และ weight เป็นคุณสมบัติพื้นฐาน จึงไม่น่ามากล่าวจึงจะขอเริ่มเรื่องจาก Volume

A. Volume

เมื่อคุณเห็น ๆ volume เป็นคุณสมบัติกายภาพที่ง่ายไม่มีอะไร แค่วัดกว้าง ; ยาว และหนาแล้วนำมาเข้าสู่ตรรกศาสตร์ก็ได้แล้ว อย่างไรก็ตามชิ้นงานเซรามิกหลายๆ ชิ้นไม่ได้มีรูปทรงทางเรขาคณิตศาสตร์ที่สมมาตรง่ายๆ เสมอไปดังเช่น ใบ Turbocharger rotors ที่ทำจาก Ceramic (ภาพ 1.1) ดังนั้นจึงต้องหาวิธีวัด Volume ที่ซับซ้อนขึ้น



ภาพที่ 1.1 Prototype sintered silicon nitride turbocharger rotors fabricated by injection molding. (จาก Ref.1 หน้า 509)

วิธีวัด Volume วิธีหนึ่งที่ใช้กันคือวัดโดยการแทนที่น้ำ ซึ่งทำโดยนำภาชนะใส่น้ำเต็มแล้วนำวัตถุหย่อนลงไป วัดปริมาณน้ำที่ล้นออกมา ซึ่งปริมาณน้ำที่ล้นออกมามจะเท่ากับปริมาณวัตถุที่หย่อนลงไป

$$\begin{aligned}\text{Solid Volume} &= \text{Volume of liquid displaced} \\ &= \frac{\text{weight of liquid displaced}}{\text{density of liquid}}\end{aligned}$$

หรืออาจจะใช้วิธีหนึ่งที่ใช้กันมากคือ การชั่งน้ำหนักวัสดุในของเหลวแล้วใช้หลักของ Archimedes ที่ว่า

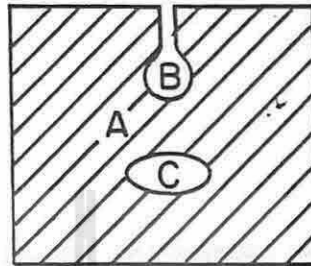
$$\begin{aligned}\text{Loss in Weight of Solid when submerged} &= \text{Volume of fluid displaced} \times \text{fluid density} \\ &= \text{Volume of Solid} \times \text{fluid density}\end{aligned}$$

$$\text{เพราะฉะนั้น} \quad \text{Volume of Solid} = \frac{\text{Loss in weight of Solid when submerged}}{\text{fluid density}}$$

และเนื่องจาก Ceramic เป็นวัสดุที่มีรูพรุนในเนื้อ เช่น อิฐมอญสังเกตว่า เมื่อหยคน้ำลงไปบนอิฐมอญน้ำจะถูกดูดซับเข้าไปในเนื้ออิฐเพราะอิฐมีรูพรุน ดังนั้นในการบอก Volume ของ Ceramic เราจึงต้อง

ระบุลงไปให้ชัดเจนว่า Volume ที่บอกนั้นเป็น Volume ที่รวมรูพรุนด้วยหรือไม่ ก่อนที่จะพูดเรื่อง Volume ต่อไปจึงขอพูดเกี่ยวกับเรื่องรูพรุนก่อน

รูพรุนในทางเซรามิกเรียกว่า “Pore” แบ่ง Pore ออกเป็น 2 ชนิด คือ *Open pore* กับ *Close pore* โดยที่ *Open pore* หมายถึง รูพรุนที่เชื่อมต่อกันภายนอกได้ ส่วน *Close pore* หมายถึง รูพรุนที่ไม่เชื่อมต่อกันภายนอก ภาพ 1.2 แสดง pore ทั้ง 2 ชนิด จริงๆ แล้วในเซรามิกแต่ละชิ้นมี pore เหล่านี้เป็นล้านๆ pore แต่แสดงให้เห็นในภาพอย่างละ pore



ภาพที่ 1.2 Schematic of types of volumes in a ceramic body: A = Solid volume; B = Open pore volume; C = closed pore volume. (จาก Ref. 2 หน้า 106)

เมื่อเซรามิกเกือบทุกชนิดมี pore ดังนั้นเมื่อจะกล่าวถึง Volume ของ Ceramic ควรจะบอกชัดเจนไปว่า Volume ที่กล่าวหมายถึง Volume ที่รวม pore หรือไม่? ดังนั้นนักเซรามิกจึงนิยามของ Volume และแบ่ง Volume ของสารประกอบเซรามิกออกเป็น 6 ชนิดคือ

1) Pore Volume (V_p) คือ Volume ของ pore ทั้ง 2 ชนิด {จากภาพ = B + C}

$$V_p = V_{op} + V_{cp} \quad \text{when } V_{op}, V_{cp} = \text{Open and Close pore Volume respectively}$$

2) Bulk Volume (V_b) คือ Volume ของเนื้อวัสดุจริงๆ (True Volume V_t) + Pore Volume (V_p)

$$\{\text{จากภาพ} = A + B + C\}$$

$$V_b = V_t + V_p = V_t + V_{op} + V_{cp}$$

3) Apparent Volume (V_a) คือ Volume ของเนื้อวัสดุจริงๆ (V_t) + Close Pore Volume (V_{cp})

$$\{\text{ในภาพ} = A + C\}$$

$$V_a = V_t + V_{cp} = V_b - V_{op}$$

4) True Volume (V_t) คือ Volume ของเนื้อวัสดุจริงๆ {จากภาพ = A}

$$V_t = V_b - V_p = V_a - V_{cp}$$

5) Open pore Volume (V_{op}) คือ Volume ของรูพรุนแบบเปิด {จากภาพ = B}

$$V_{op} = V_p - V_{cp} = V_b - V_a$$

6) Close Pore Volume (V_{cp}) คือ Volume ของรูพรุนแบบปิด {จากภาพ = C}

$$V_{cp} = V_b - V_t - V_{op} = V_a - V_t$$

ในบรรดา Volume ทั้ง 3 ชนิด V_b , V_a , V_t ตัว V_b เป็น volume ที่ใช้กันมากที่สุด โดยทั่วไปถ้าเห็นใครกล่าวถึง Volume ใดๆ ไม่บอกว่าเป็น Volume ประเภทไหนให้สันนิษฐานไว้ก่อนว่าเป็น V_b

ในทางปฏิบัติจะหา V_b, V_s, V_{op} โดยการขั้นตอนต่อไปนี้

- 1) นำชิ้นงานไปอบจนแห้งสนิทแล้วชั่งน้ำหนักได้เป็น W_D (Unsaturated dry weight)
- 2) นำชิ้นงานไปต้มในน้ำเดือด 5 ชั่วโมง แล้วปล่อยให้เย็นในน้ำ 24 ชั่วโมง แล้วนำมาชั่งน้ำหนักได้ น้ำหนัก $Solid + น้ำหนักน้ำที่ fill ใน open pore ทั้งหมด$ เรียกว่า “Saturate Weight (W_s)”
- 3) นำชิ้นงานจากข้อ 2 ไปชั่งน้ำหนักในน้ำได้ น้ำหนักของชิ้นงานขณะที่แขวนลอยในน้ำ เรียกว่า “Suspend Weight (W_{ss})” แล้วนำ W_D, W_s และ W_{ss} มาคำนวณหา V_b, V_s, V_{op} จากสูตร

$$V_b = \frac{W_s - W_{ss}}{\rho_L}$$

$$V_{op} = \frac{W_s - W_D}{\rho_L}$$

$$V_s = V_b - V_{op} = \frac{W_s - W_{ss}}{\rho_L} - \frac{W_s - W_D}{\rho_L} = \frac{W_D - W_{ss}}{\rho_L}$$

เมื่อ ρ_L = density ของน้ำ หรือของเหลวที่แขวนลอย

ส่วน V_i หาได้จากการบดชิ้นงานเป็นผงป่นจนไม่มี close pore เหลือแล้วนำมาหา Volume ซึ่งในทางปฏิบัติทำได้ยาก

B. Density (ρ)

คือ ความหนาแน่นมีสูตรทั่วไปว่า Density (D) = $\frac{M}{V}$ เพราะฉะนั้น density มีหน่วยเป็น g/cm^3 , kg/m^3 หรือ lb/in^3 ปัจจัยที่มีผลต่อ density ของสารมีหลายอย่าง เช่น Atomic size, Atomic weight of elements, Tightness of packing of atom in crystal structure และปริมาณของ porosity

Density มีหลายชนิด เช่น

1) Crystallographic density (ρ_c) คือ Density ที่คำนวณจาก Atomic weight และ Volume ของ unit cell ที่หาได้จากข้อมูล X-ray diffraction

2) Bulk density (ρ_b) คือ density ที่ได้จาก Dry weight (W_D) ÷ Bulk volume (V_b)

$$\rho_b = \frac{W_D}{V_b} = \frac{W_D \times \rho_L}{W_s - W_{ss}}$$

ρ_b เป็น density ที่ใช้กันทั่วไปมากที่สุด โดยทั่วไปถ้าเห็นคำว่า density เฉยๆ โดยไม่ระบุลงไปชัดเจนว่าเป็น density ชนิดใด ให้สันนิษฐานว่าเป็น Bulk density

3) True density หรือ Theoretical density (ρ_t) คือ density ของชิ้นงานที่มี Porosity หรือ $V_p = 0$

$$\rho_t = \frac{W_D}{V_t}$$

กรณี Composite materials หา density ได้จากสัดส่วนของแต่ละ component ดังตัวอย่างต่อไปนี้

ตัวอย่าง 1 A ceramic composite material consists of 30 Volume % SiC whiskers in an Al_2O_3 matrix. Estimate the theoretical density if SiC has a crystallographic density (ρ_c) of $3.22 g/cm^3$ and Al_2O_3 has a crystallographic density of $3.95 g/cm^3$. (คัดจาก Ref 1 หน้า 128)

$$\begin{aligned}\rho_t &= (\text{Volume fraction SiC})(\rho_c \text{ SiC}) + (\text{Volume fraction Al}_2\text{O}_3)(\rho_c \text{ Al}_2\text{O}_3) \\ &= (0.3)(3.22 \text{ g/cm}^3) + (0.7)(3.95 \text{ g/cm}^3) \\ &= 0.966 + 2.765 = 3.731 \text{ g/cm}^3\end{aligned}$$

4) Apparent density (ρ_a) คือ density ที่ได้จาก Dry weight (W_D) $\div$ Apparent Volume (V_a)

$$\rho_a = \frac{W_D}{V_a} = \frac{W_D \times \rho_L}{W_D - W_{ss}}$$

5) Specific gravity ความถ่วงจำเพาะคือ density ของวัสดุเทียบกับ density ของน้ำอุณหภูมิ 4 °C

$$\text{Specific gravity} = \frac{\text{density of material}}{\text{density of water at 4}^\circ\text{C}}$$

โดยทั่วไป density ของวัสดุในสมการข้างต้นใช้ crystallographic หรือ theoretical density เนื่องจาก density ของน้ำที่ 4 °C เท่ากับ 1 ดังนั้น Specific gravity ของวัสดุใดๆ มีค่าเท่ากับ density ของวัสดุนั้น แต่เนื่องจาก Specific gravity เป็นค่าเปรียบเทียบจึงไม่มีหน่วย

6) % Theoretical density (%TD) เป็นค่าที่ใช้เปรียบเทียบ density ของวัสดุที่สนใจเทียบกับ Theoretical density ของวัสดุนั้นๆ เป็นค่าที่บอกให้ทราบว่าแท่งวัสดุนั้นมีความหนาแน่นเป็นกี่ % ของ Theoretical density

$$\% \text{Theoretical density} = \frac{\rho_b}{\rho_t} \times 100$$

ตัวอย่าง 2 Theoretical density ของ SiC + Al₂O₃ Composite material = 3.731 g/cm³ แต่แท่ง SiC + Al₂O₃ Composite material ที่เตรียมขึ้นมาได้ในห้อง lab มี $\rho_b = 3.65 \text{ g/cm}^3$ จงคำนวณ % theoretical density และ % porosity ของแท่ง Composite material ที่เตรียมขึ้นมาได้ ? (คัดจาก Ref. 1 หน้า 128)

$$\begin{aligned}\% \text{TD} &= \frac{\text{bulk density}}{\text{theoretical density}} \times 100 \\ &= \frac{3.65}{3.731} \times 100 = 97.8\% \text{TD}\end{aligned}$$

$$\% \text{Porosity} = 100 - 97.8 = 2.2\% \text{ Porosity}$$

ตารางที่ 1.1 แสดง Density ของส่วนประกอบ Ceramic, Metal และ Polymer จากตารางจะเห็นว่า Ceramic มี density มากกว่า Polymer แต่น้อยกว่าโลหะ

Table 1.1 Density of Ceramic, Metallic, and Organic Materials (จาก Ref.1 หน้า 132)

Material	Composition	Reported density, ^a g/cm ³ (lb/in. ³)	X-ray density, ^b g/cm ³ (lb/in. ³)
<i>Ceramic materials</i>			
α -Aluminum oxide	α -Al ₂ O ₃	3.95 (0.14)	3.987 (0.14)
Aluminum nitride	AlN	3.26 (0.12)	—
Mullite	Al ₆ Si ₂ O ₁₃	—	3.166 (0.11)
Boron carbide	B ₄ C	2.51 (0.09)	—
Boron nitride	BN	2.20 (0.08)	—
Beryllium oxide	BeO	—	3.010 (0.10)
Barium titanate	BaTiO ₃	5.80 (0.21)	—
Diamond	C	—	3.516 (0.13)
Graphite	C	—	2.267 (0.08)
Fluorite	CaF ₂	—	3.179 (0.11)
Cerium oxide	CeO ₂	—	7.216 (0.33)
Chromium oxide	Cr ₂ O ₃	—	5.225 (0.19)
Spinel	MgAl ₂ O ₄	—	3.583 (0.13)
Iron aluminum spinel	FeAl ₂ O ₄	—	4.265 (0.15)
Magnetite	Fe ₃ O ₄	—	5.202 (0.13)
Hafnium oxide	HfO ₂	9.68 (0.35)	10.108 (0.36)
β -Spodumene	LiAlSi ₃ O ₆	—	2.379 (0.08)
Cordierite	Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈	—	2.513 (0.09)
Magnesium oxide	MgO	—	3.584 (0.13)
Forsterite	Mg ₂ SiO ₄	—	3.214 (0.12)
Quartz	SiO ₂	—	2.648 (0.09)
Tridymite	SiO ₂	—	2.192 (0.08)
Cristobalite	SiO ₂	—	2.334 (0.08)
Silicon carbide	SiC	3.17 (0.11)	3.22 (0.12)
Silicon nitride	Si ₃ N ₄	3.19 (0.12)	—
Titanium dioxide (rutile)	TiO ₂	—	4.245 (0.15)
Tungsten carbide	WC	15.70 (0.57)	—
Zirconium oxide (monoclinic)	ZrO ₂	5.56 (0.20)	5.827 (0.21)
Zircon	ZrSiO ₄	—	4.669 (0.17)
<i>Metals</i>			
Aluminum	Al	2.7 (0.09)	—
α -Iron	Fe	—	7.875 (0.28)
Magnesium	Mg	1.74 (0.06)	—
1040 Steel	Fe-base alloy	7.85 (0.28)	—
Hastelloy X	Ni-base alloy	8.23 (0.29)	—
HS-25 (L605)	Co-base alloy	9.13 (0.33)	—
Brass	70 Cu-30 Zn	8.5 (0.30)	—
Bronze	95 Cu-5 Sn	8.8 (0.31)	—
Silver	Ag	10.4 (0.37)	10.501 (0.38)
Tungsten	W	19.4 (0.70)	—
Platinum	Pt	—	21.460 (0.77)
<i>Organic materials</i>			
Polystyrene	Styrene polymer	1.05 (0.03)	—
Teflon	Polytetrafluoroethylene	2.2 (0.08)	—
Plexiglass	Polymethyl methacrylate	1.2 (0.04)	—

^aValues reported from a variety of literature sources, but not specified whether bulk, crystallographic, or otherwise.^bX-ray crystallographic values, mostly from R. Robie, P. Bethke, and K. Beardsley, *U.S. Geological Survey Bulletin 1248*.

บทที่ 2 Thermal Properties

I. Introduction

Thermal properties คือ คุณสมบัติด้านความร้อน เป็นคุณสมบัติที่เด่นๆ ชนิดหนึ่งของเซรามิก เนื่องจากเซรามิกเป็นวัสดุที่ทนความร้อนที่สุด อย่างไรก็ตาม Thermal properties ไม่ได้มีแต่เรื่องการทนความร้อนอย่างเดียวแต่ประกอบด้วย Properties อื่นๆ อีกหลายอย่างที่สำคัญดังต่อไปนี้

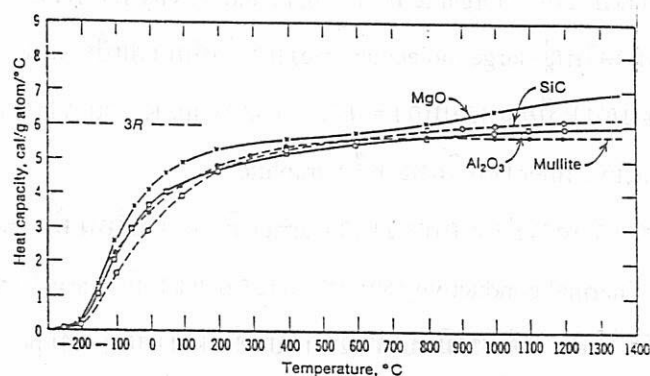
A. Heat Capacity (c)

เรียกอีกอย่างว่า “Thermal capacity” คือ พลังงานความร้อนที่ต้องใช้ในการเพิ่มอุณหภูมิวัสดุขึ้นไปอีก 1 องศา มีหน่วยเป็น $\text{Cal}/^{\circ}\text{C}$ หรือ $\text{Cal}/\text{g}^{\circ}\text{C}$ หรือ $\text{Btu}/^{\circ}\text{F}$ etc. มี Thermal properties หลายชนิดที่มักจะเรียกสลับกันกับ Heat capacity ได้แก่ Molar Specific Heat Capacity คือ พลังงานความร้อนที่ต้องใช้ในการ heat สารประกอบจำนวน 1 mole ให้มีอุณหภูมิเพิ่มขึ้นไป 1 องศา และอีกเทอมหนึ่งคือ Specific heat หมายถึง heat capacity ของวัสดุเทียบกับ heat capacity ของน้ำที่อุณหภูมิ 15°C เนื่องจาก specific heat เป็น ratio ดังนั้น specific heat จึงไม่มีหน่วย และเนื่องจาก heat capacity ของน้ำที่ $15^{\circ}\text{C} = 0.99976 \text{ Cal/g}^{\circ}\text{C}$ ซึ่งประมาณเท่ากับ 1 ดังนั้นค่าของ Specific heat จึงเท่ากับ Heat capacity แต่ Specific heat ไม่มีหน่วย

ค่าของ heat capacity ของวัสดุขึ้นกับ

- 1) Vibration และ Rotation energy ของ atom ใน material
- 2) พลังงานที่ electron ต้องใช้ในการเปลี่ยน energy level ในโครงสร้างของอะตอม
- 3) พลังงานที่ อะตอมต้องใช้ในการ
 - Formation of lattice defect
 - เกิด Order-disorder transition
 - เกิด Magnetic orientation หรือ Polymorphic transformation

Heat Capacity ของส่วนประกอบเซรามิกส่วนใหญ่ จะมีค่าเป็นศูนย์ที่ 0°K และค่อยๆ เพิ่มขึ้นเป็น $6 \text{ Cal/g}^{\circ}\text{C}$ ดังภาพ 2.1 จากภาพจะเห็นว่า Heat capacity ไม่ได้ขึ้นกับ Crystal structure และ Chemical composition ของวัสดุ



ภาพที่ 2.1 Comparison for several polycrystalline ceramics of the heat capacity versus temperature.

(จาก Ref. 1 หน้า 136)

อย่างไรก็ตาม Heat capacity เปลี่ยนแปลงตาม porosity มาก กล่าวคือชิ้นงานที่มี porosity สูงจะมี Heat capacity น้อยกว่าชิ้นงานที่มี porosity ต่ำ ดังนั้นจึงใช้เวลาในการ heat เตาที่ก่อด้วยอิฐทนไฟที่มี porosity สูง น้อยกว่าที่ต้องใช้ในการ heat เตาที่ก่อด้วยอิฐทนไฟที่มี porosity ต่ำ

B. Thermal Conductivity (k)

คืออัตราเร็วที่ความร้อนเคลื่อนที่ผ่านวัสดุ มีหน่วยเป็น $\text{Cal/sec.cm}^2.\text{C}^\circ.\text{cm}$ โดยที่ Cal คือปริมาณความร้อน cm^2 คือพื้นที่หน้าตัดที่ความร้อนเคลื่อนที่ผ่าน และ cm สุดท้ายคือ ระยะทางที่ความร้อนเคลื่อนที่ผ่าน ถ้าเป็นระบบ SI unit หน่วยเป็น $\text{W/m}^2.\text{K}$

ภาพที่ 2.2 เป็น Thermal conductivity ต่อ Temp ของ material ชนิดต่าง ๆ

ปัจจัยที่มีผลต่อการส่งผ่านความร้อน (Heat Transfer) คือ:

- (1) ปริมาณของพลังงานความร้อน (Amount of heat energy present) ซึ่งจะแปรตาม Volumetric heat capacity (c) ของวัสดุ
- (2) พาหะที่นำความร้อนของวัสดุ (Nature of heat carrier in material) มีหลายชนิดเช่น electron, phonon ซึ่งอาจจะเปรียบได้กับ Quantized lattice vibration
- (3) ปริมาณความร้อนที่กระจายตัว (Amount of dissipate heat) ซึ่งสัมพันธ์กับ mean free path (λ) หรือ attenuated distance ของ lattice wave

เพราะฉะนั้น Thermal conductivity (k) แปรตาม 1) heat capacity (c) 2) ความเร็วและจำนวนพาหะ(V) และ 3) mean free path (λ)

$$k \propto cv\lambda$$

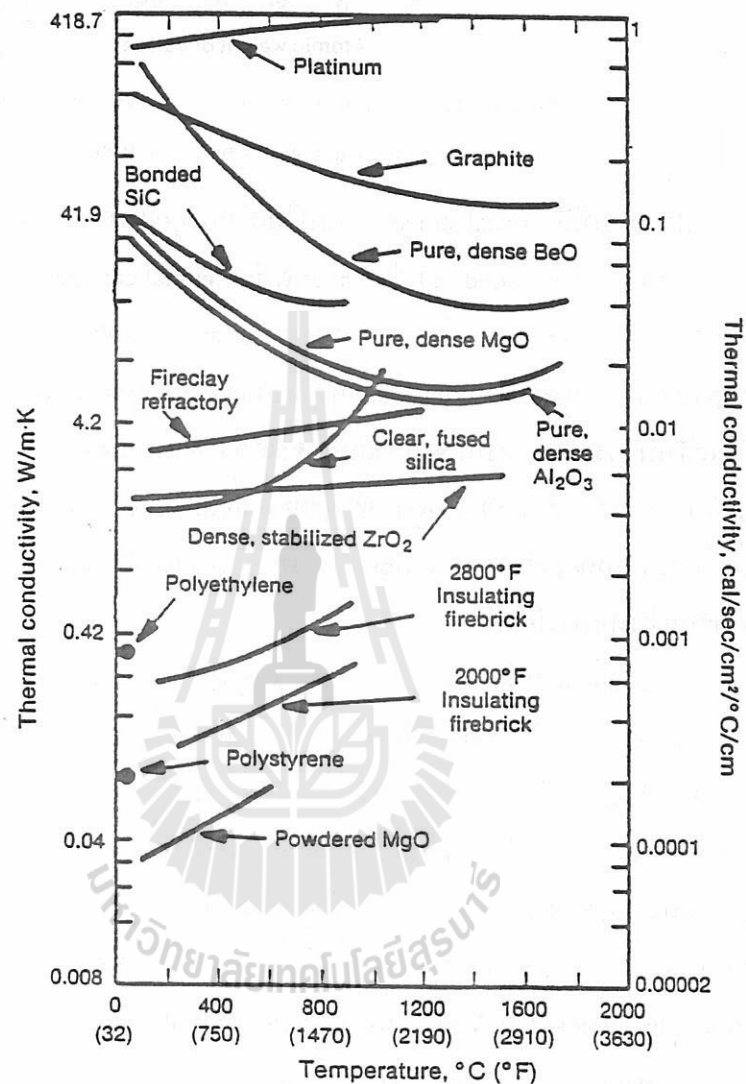
Thermal conductivity (k) จะเพิ่มขึ้นถ้า Heat capacity (c) เพิ่มขึ้น; จำนวนและความเร็วของ carrier (V) เพิ่มขึ้น และ mean free path (λ) เพิ่มขึ้น (หรือ Scattering น้อยลง)

โลหะมี free electron จำนวนมากเป็น carrier เนื่องจากมันไม่ถูกยึดไว้ในอะตอม มันจึงเคลื่อนที่ได้อิสระ ดังนั้นโลหะบริสุทธิ์ส่วนใหญ่จึงนำความร้อนได้ดีมาก อย่างไรก็ตามเมื่อนำโลหะมาทำเป็น alloy จะทำให้ mean free path ลดลง ดังนั้น alloy จึงมี Thermal conductivity ต่ำกว่า pure metal เช่น mild steel มี $k = 51 \text{ W/m}^2.\text{K}$ ขณะที่ Pure copper มี $k = 400 \text{ W/m}^2.\text{K}$

สารประกอบ Organic มี Thermal conductivity ต่ำ เพราะ bond กันโดย covalent bond มีโมเลกุลขนาดใหญ่ (large molecular size) และไม่มีความเป็นผลึก สารประกอบ Polymer และ Rubber เกือบทุกชนิดมี k ที่อุณหภูมิห้อง = $0.08 - 0.33 \text{ W/m}^2.\text{K}$. อย่างไรก็ตามเราสามารถเพิ่ม k ให้ polymer โดยเติม conductive filler เช่น โลหะ หรือ graphite

สำหรับสารประกอบเซรามิก Carrier ที่นำความร้อน คือ phonon และ radiation จากภาพ 2.2 จะเห็นว่าค่า Thermal conductivity ของสารประกอบเซรามิก vary ในช่วงกว้างกล่าวคือ เซรามิกบางชนิดมี k สูงพอๆ กับโลหะ แต่เซรามิกบางชนิดกลับมีค่า k ต่ำพอๆ กับ polymer เมื่อดูภาพอย่างละเอียดจะเห็นว่าสารประกอบเซรามิกที่นำความร้อนได้มากคือ พวกที่ประกอบด้วยอะตอมชนิดเดียวหรือถ้าเป็นอะตอมสองชนิดก็เป็นพวกที่อะตอมมี Atomic weight เท่าๆ กัน เช่น เพชร (C), graphite (C), SiC, BeO หรือ B_4C

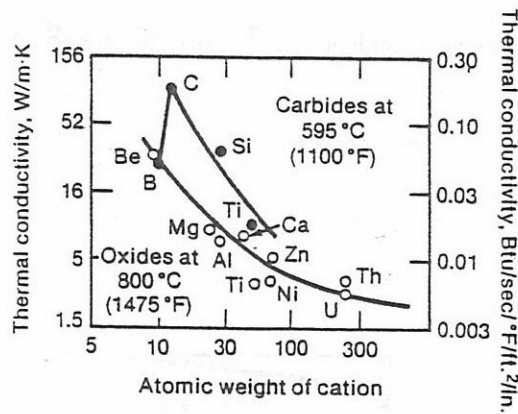
เพชรมี Thermal conductivity ที่อุณหภูมิห้อง สูงถึง $900 \text{ W/m} \cdot ^\circ\text{K}$ ซึ่งสูงกว่า Cu ถึง 2 เท่า ส่วน Graphite เนื่องจากมีโครงสร้างแบบ layer structure กล่าวคือ bond ภายใน layer แข็งแรง แต่ bond ระหว่าง layer กับ layer เป็น weak Van der Waal bond ดังนั้นของ graphite จึงนำความร้อนแบบ anisotropic (ไม่เท่ากันทุกทิศทาง) กล่าวคือสามารถนำความร้อนในทิศทางขนานกับ layer ถึง $2000 \text{ W/m} \cdot ^\circ\text{K}$ ขณะที่นำความร้อนในทิศตั้งฉากกับ layer มีค่าเพียง $10 \text{ W/m} \cdot ^\circ\text{K}$



ภาพที่ 2.2 Thermal conductivity versus temperature for a variety of ceramic, metallic and organic materials. (จาก Ref. 1 หน้า 137)

สาเหตุที่สารประกอบที่ประกอบด้วยอะตอม 2 ชนิดที่มี atomic weight แตกต่างกันไปไม่มาก เช่น SiC, BeO, B₄C นำความร้อนได้ดีเพราะว่า โครงสร้างผลึกของสารประกอบเหล่านี้ยอมให้ lattice vibration เคลื่อนที่ผ่านได้สะดวกไม่เกิด Scattering effect

ภาพที่ 2.3 แสดง Thermal conductivity ของสารประกอบ Oxide และ Carbide ของโลหะชนิดต่าง ๆ จากภาพจะเห็นได้ว่า Oxide ของธาตุที่มี atomic weight แตกต่างกับ Oxygen มาก (เช่น ThO₂, UO₂) จะมี Thermal conductivity ต่ำกว่า Oxide ของธาตุที่มี atomic weight แตกต่างจาก Oxygen น้อย เช่น B₂O₃



ภาพที่ 2.3 Effect of cation atomic weight on the thermal conductivity of some ceramic oxides and carbides. (จาก Ref. 1 หน้า 139)

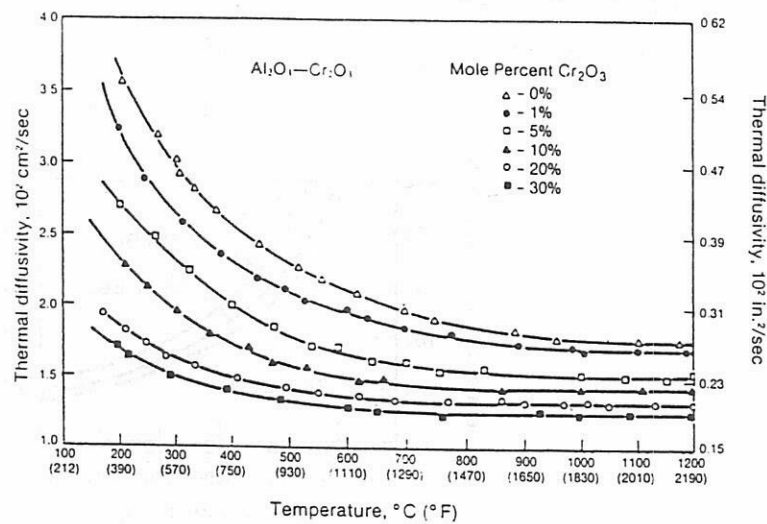
สารประกอบที่มี Crystal structure แบบไม่เท่ากันทุกทิศทาง (anisotropy) ซึ่ง form strong bond ภายใน layer แต่ form weak bond ระหว่าง layer จะมี Thermal conductivity แบบ anisotropy ไปด้วย เช่น Graphite มี Thermal conductivity ในทิศทางขนานกับ layer = 2,000 W/m²K และมี Thermal conductivity ในทิศทางตั้งฉากกับ layer = 10 W/m²K สาเหตุที่เป็นเช่นนี้เพราะภายใน layer อะตอมซึ่ง form strong bond เมื่อได้รับพลังงานความร้อนจากภายนอกจะเกิด Lattice vibration แบบที่ไม่ scatter จึงส่งผ่านพลังงานความร้อนมากนั้ แต่ระหว่าง layers ซึ่งอะตอม form weak Vander waal bond เมื่อได้รับพลังงานความร้อนจากภายนอกจะเกิด Lattice vibration แบบที่ scatter ทำให้ Lattice vibration ลดลงอย่างรวดเร็ว จึงนำความร้อนในทิศทางนี้ไม่ดี

ในแท่ง Graphite หนึ่งๆ จะประกอบด้วย Graphite particle หลายๆ particles การเรียงตัวของ particles เหล่านั้นไม่ได้อยู่ในทิศทางเดียวกันเสมอไป ค่า k ที่วัดได้จึง vary ระหว่าง 10 – 2,000 W/m²K โดยจะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับ degree การจัดเรียงตัวของ particles

Degree การจัดเรียงตัวของ particles ก็ขึ้นกับวิธีการขึ้นรูปชิ้นงาน เช่น ถ้าขึ้นรูปแบบวิธี Dry Pressing (อัดเป็นเม็ดเหมือนเม็ดยา) ค่า k ในทิศทางขนานกับแรงอัด = 100 W/m²K และ k ในทิศทางตั้งฉากกับแรงอัด = 130 W/m²K แต่ถ้าขึ้นรูปด้วยวิธี Extrusion (รีดเหมือนบีบยาสีฟัน) ค่า k ในทิศขนานกับทิศ Extrusion direction = 230 W/m²K และ k ในทิศทางตั้งฉากกับ Extrusion direction 140 W/m²K

Solid solution จะลด Thermal conductivity ในเซรามิกอย่างมากเนื่องจาก Solid solution ทำให้ lattice เสียรูป (distort) ซึ่งส่งผลให้ scatter คลื่นมาก ดังนั้น Thermal conductivity จึงต่ำลง ตัวอย่างเช่น กรณี MgO เกิด Solid solution กับ NiO ถึงแม้จะเติม Mg²⁺ มีขนาดต่างจากอะตอม Ni²⁺ ไม่มากนัก (Radius ของ Mg²⁺ และ Ni²⁺ = 0.72 และ 0.69 Å ตามลำดับ) แต่ความแตกต่างขนาดนี้ทำให้ lattice distort ได้มากพอที่จะ scattering พลังงานความร้อนได้มาก ทำให้ Thermal conductivity มีค่าต่ำลงอย่างเห็นได้ชัด อีกตัวอย่างหนึ่งคือ Al₂O₃ เกิด Solid solution กับ Cr₂O₃ ทำให้ k มีค่าน้อยลงดังภาพที่ 2.4

อีกตัวอย่างที่แสดงให้เห็น effect ของ Solid solution ต่อ k คือกรณี AlN ซึ่งใช้เป็น Substrate ซึ่งต้องมีคุณสมบัติพิเศษคือ ไม่นำไฟฟ้าแต่นำความร้อนได้ดีมาก ปกติ Al₂O₃ จะเกิดเป็น impurity ปนอยู่เป็น Solid solution กับ AlN ทำให้ AlN มีค่า k ต่ำ ≈ 50 W/m.K แต่เมื่อเติม additive พวก Rare earth oxide



ภาพที่ 2.4 Reduction of the thermal conductivity of Al₂O₃ by solid solution with Cr₂O₃ (จาก Ref.1 หน้า 141)

หรือ Alkaline earth oxide เช่น Y₂O₃ หรือ CaO และ heat สารประกอบขึ้นไปถึง 1000 °C additive จะทำปฏิกิริยากับ Al₂O₃ ดึงเอา Al₂O₃ impurity ใน Solid solution ออกมาอยู่ตามมุมระหว่าง grains จึงทำให้ AlN grain อยู่ติดๆ กันอย่างต่อเนื่อง การนำความร้อนของสารประกอบจึงสูงขึ้นเป็น $\approx 200 \text{ W/m}^2\text{K}$

อุณหภูมิมีผลต่อ Thermal conductivity โดยพิจารณาจากสมการ $k \propto cv\lambda$

- 1) Heat capacity (c) ในสมการข้างต้นจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นในช่วงแรกๆ แต่เมื่ออุณหภูมิเพิ่มได้ถึงระดับหนึ่ง c จะคงที่ไม่เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น
- 2) V คือความเร็วของพาหะ ปกติแล้ว V ก่อนข้างจะคงที่ไม่แปรตามอุณหภูมิ
- 3) λ mean free path แปรผกผันกับอุณหภูมิ

สารประกอบ Crystalline ceramic ส่วนใหญ่นำความร้อนโดย lattice vibration ดัง λ จึงมีผลต่อค่า k มากที่สุด ดังนั้นสารประกอบเซรามิกส่วนใหญ่จึงมีค่า k ลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น

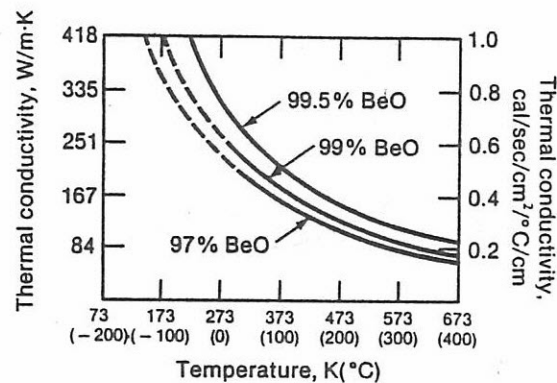
อย่างไรก็ตามสารประกอบเซรามิกพวกแก้ว (Glass) ซึ่งจะยอมในโครงสร้างจัดตัวแบบ random ฉะนั้น λ ของแก้วจึงต่ำ ปัจจัยที่มีผลต่อค่า k ของแก้วมากที่สุดคือ c ดังนั้น k ของแก้วจึงเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ภาพที่ 2.2 แสดงให้เห็นว่า k ของ fuse SiO₂ เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น

นอกจากนี้อุณหภูมิยังมีผลต่อการแผ่รังสีความร้อนอีกด้วย วัสดุทั่วไปจะแผ่รังสีความร้อนได้มากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น โดยที่ Radiant heat transfer ของวัสดุจะแปรตาม $T^{3.5}$ ถึง T^5

เซรามิกที่ส่งผ่านความร้อนโดยวิธีแผ่รังสีความร้อนเป็นหลัก คือ พวกแก้ว วัสดุที่โปร่งใส (Transparent crystalline ceramic) และพวกที่มีรูพรุนในตัวมาก ๆ (High porous ceramic) เช่น MgO กับ Insulating fire brick เซรามิกเหล่านี้จึงมี k เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น

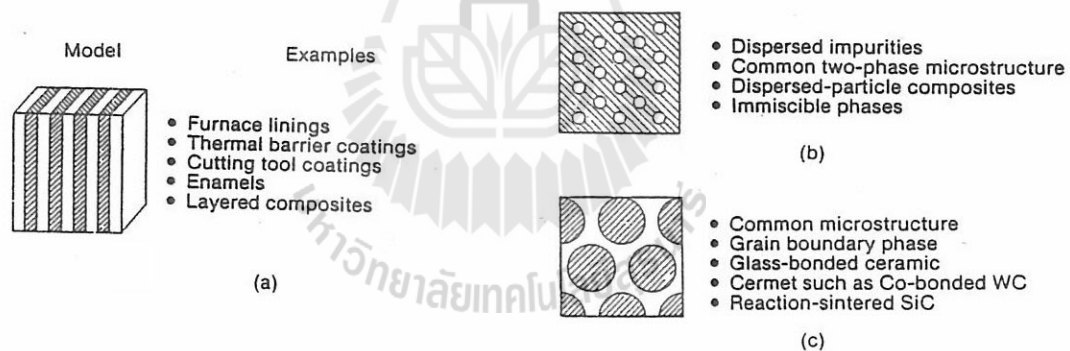
Factor อื่นที่มีผลต่อค่า k คือ Impurity, Second phase dispersion, Microcrack, Noncrystallinity, Grain boundary และ Grain size

ก) *Impurity* คือ สิ่งแปลกปลอมที่ไม่สามารถหลอมเป็นเนื้อเดียวกันเป็น Solid solution กับ Host โดยทั่วไป impurity มีผลทำให้ k ลดลง แต่ไม่ลดลงมากอย่างกรณีของ Solid solution ตัวอย่างเช่น BeO ซึ่งแสดงในภาพ 2.5 จากภาพจะเห็นว่ายังมี impurity มาก k ของ BeO ยิ่งต่ำลง



ภาพที่ 2.5 The conductivity of beryllium oxide (BeO) as a function of temperature for three different purities. (จาก Ref. 1 หน้า 143)

ข) *Second phase dispersion* คือ การที่ phase 2 ชนิดอยู่ร่วมกันโดยไม่เกิด Solid solution กัน โดย phase หนึ่งจะกระจาย (disperse) ในอีก phase หนึ่ง การกระจายตัวของ second phase อาจกระจายได้หลายวิธีดังภาพ 2.6 (a) Parallel เป็นชั้นๆ ซ้อนกัน (b) Continuous matrix phase, discontinuous particulate dispersion และ (c) Large isolated grains separated by a continuous minor phase



ภาพที่ 2.6 Several models for distribution of two phases in a material: a) Parallel slabs. b) Continuous matrix phases, discontinuous particulate dispersion c) Large isolated grains separated by a continuous minor phase. (Ref.1 หน้า 143)

กรณี a *Parallel เป็นชั้นๆ ซ้อนกัน* ถ้า heat เคลื่อนที่ในทิศทางขนานกับ slab ค่า Thermal conductivity รวมของชิ้นงานหรือ Bulk thermal conductivity (k_m) หาได้จากสมการคล้ายๆ กับสมการกระแสไฟฟ้า (I) ที่ไหลในวงจรลวดที่ต่อขนานกัน กล่าวคือ

$$k_m = V_1 k_1 + V_2 k_2$$

เมื่อ k_m = Bulk thermal conductivity

k_1, k_2 = Thermal conductivity ของ material 1 และ 2 ตามลำดับ

V_1, V_2 = Volume fraction of material 1, 2 (base on relative cross sectional area)

แต่ถ้า heat เคลื่อนที่ในทิศทางตั้งฉากกับ slab

$$\frac{1}{k_m} = \frac{V_1}{k_1} + \frac{V_2}{k_2} \quad \text{หรือ} \quad k_m = \frac{k_1 k_2}{V_1 k_2 + V_2 k_1}$$

สำหรับ Dispersed phases

$$k_m = k_c \left\{ \frac{1 + 2V_d(1 - k_c/k_d)/(2k_c/k_d + 1)}{1 + V_d(1 - k_c/k_d)/(k_c/k_d + 1)} \right\}$$

เมื่อ k_c = Thermal conductivity of the continuous phase

k_d = Thermal conductivity of the dispersed phase

V_d = Volume fraction of the dispersed phase

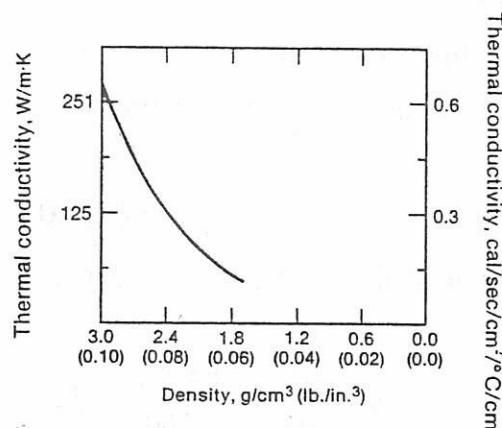
แนวคิดเรื่อง slab ถูกนำไปใช้ประโยชน์ในการออกแบบวัสดุทนไฟหุ้มเตาเผา โดยเรียงวัสดุทนไฟเป็นชั้นๆ ให้ชั้นในที่สุดที่สัมผัสกับความร้อนเป็น refractory brick ที่ทนความร้อน ทนการกัดกร่อน สามารถรับ load ที่อุณหภูมิสูงแต่ไม่จำเป็นต้องมี k ต่ำๆ ถัดมาเป็นชั้นฉนวนความร้อน (insulator) ที่มี k ต่ำๆ แต่ไม่ต้องแข็งแรงและรับ load ได้ ชั้นนอกสุดเป็น Metal sheet เพื่อเป็นโครงไม่ให้ refractory & insulator หลุดกร่อน

ทั้งยังนำแนวคิดนี้ไปใช้ coated ผิวของโลหะที่ใช้ทำส่วนประกอบของเครื่องยนต์ด้วยเซรามิกที่ทนความร้อน เช่น พวก ZrO_2 ซึ่งจะทำให้สามารถ operate เครื่องยนต์ได้ที่อุณหภูมิสูงทำให้เครื่องยนต์มีประสิทธิภาพสูงขึ้น

กรณี b) Continuous matrix phase, discontinuous particulate dispersion เป็นกรณีที่มี impurity ปริมาณน้อยๆ ดังนั้น Thermal conductivity ของ matrix จึง dominate Bulk thermal conductivity (k_m)

กรณี c) Large isolated grains separated by a continuous minor phase ตัวอย่างเช่น SiC หรือ Si_3N_4 ที่ sinter แบบ reactive liquid phase sintering ซึ่งมี SiC หรือ Si_3N_4 เป็น Large isolated grain มี glass เป็น continuous minor กรณีนี้ถึงแม้ minor phase มีสัดส่วนโดยปริมาณน้อยกว่าแต่เนื่องจากมันเป็น continuous phase ดังนั้นมันจึง dominate Bulk thermal conductivity (k_m)

ถ้า Second phase เป็น pore (ฟองอากาศ) ซึ่งนำความร้อนต่ำๆ (Low thermal conductivity) ยิ่ง pores disperse เข้าไปในเนื้อวัสดุมากขึ้นจะทำให้ค่า bulk k ของวัสดุยิ่งลดลง ดังแสดงโดยภาพ 2.7



ภาพที่ 2.7 Effect of porosity on the thermal conductivity of beryllium oxide (BeO). (จาก Ref. 1 หน้า 146)

C. Thermal Expansion

คือการเปลี่ยนแปลงขนาดของวัสดุเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไป ตัวเลขที่บอกขนาดการเปลี่ยนแปลงของวัสดุคือ Thermal Expansion Coefficient (α)

$$\alpha = \frac{\Delta l / l_0}{\Delta T}$$

เมื่อ l_0 = ความยาวของวัสดุที่อุณหภูมิเริ่มต้น initial temperature (T_0)

Δl = ความยาวที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นหรือลดลงจาก initial temp

ΔT = อุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไปจาก initial temperature (T_0)

α มีหน่วยเป็น $\text{cm/cm}/^\circ\text{C}$ หรือ $1/^\circ\text{C}$

โดยทั่วไปมักจะแสดงการเปลี่ยนแปลงความยาวของวัสดุเมื่อเทียบกับอุณหภูมิเป็นกราฟระหว่าง %linear thermal expansion ต่อ Temp หรือ PPM ต่อ Temp ดังภาพ 2.8 – 2.9 สามารถคำนวณหา α จากกราฟได้ดังตัวอย่างต่อไปนี้

ตัวอย่างที่ 1 จากภาพที่ 2.8 จงคำนวณหา average thermal expansion coefficient ของ Al_2O_3 ระหว่างช่วง Temp 0 – 1,000 $^\circ\text{C}$ (คัดจาก Ref. 1 หน้า 148)

วิธีทำ จากภาพที่ 2.8 แสดงว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 0 เป็น 1000 $^\circ\text{C}$ ทำให้เกิดการขยายตัว linear thermal expansion 0.86% หมายความว่า ถ้า L เริ่มต้น (ที่ 0 $^\circ\text{C}$) เป็น 100 ซม. เมื่อ heat ขึ้นไปถึง 1000 $^\circ\text{C}$ แท่ง Al_2O_3 จะขยายตัว $\Delta L = 0.86$ ซม. หรือหากเขียนเป็นสมการจะได้ว่า

$$\frac{\Delta L}{L} \times 100 = 0.86$$

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{0.86}{100}$$

และจากโจทย์กำหนดให้ $\Delta T = (1,000 - 0) = 1,000$ $^\circ\text{C}$

ดังนั้น

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L \Delta T} = \frac{0.0086}{1,000} = 8.6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$$

ตัวอย่างที่ 2 Si_3N_4 ขยายตัว 3840 ppm เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 25 $^\circ\text{C}$ เป็น 1225 $^\circ\text{C}$ จงหา α ของ Si_3N_4 (คัดจาก Ref. 1 หน้า 148)

วิธีทำ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 25 $^\circ\text{C}$ เป็น 1225 $^\circ\text{C}$ วัสดุยาว 1,000,000 ส่วน จะขยาย 3840 ส่วน

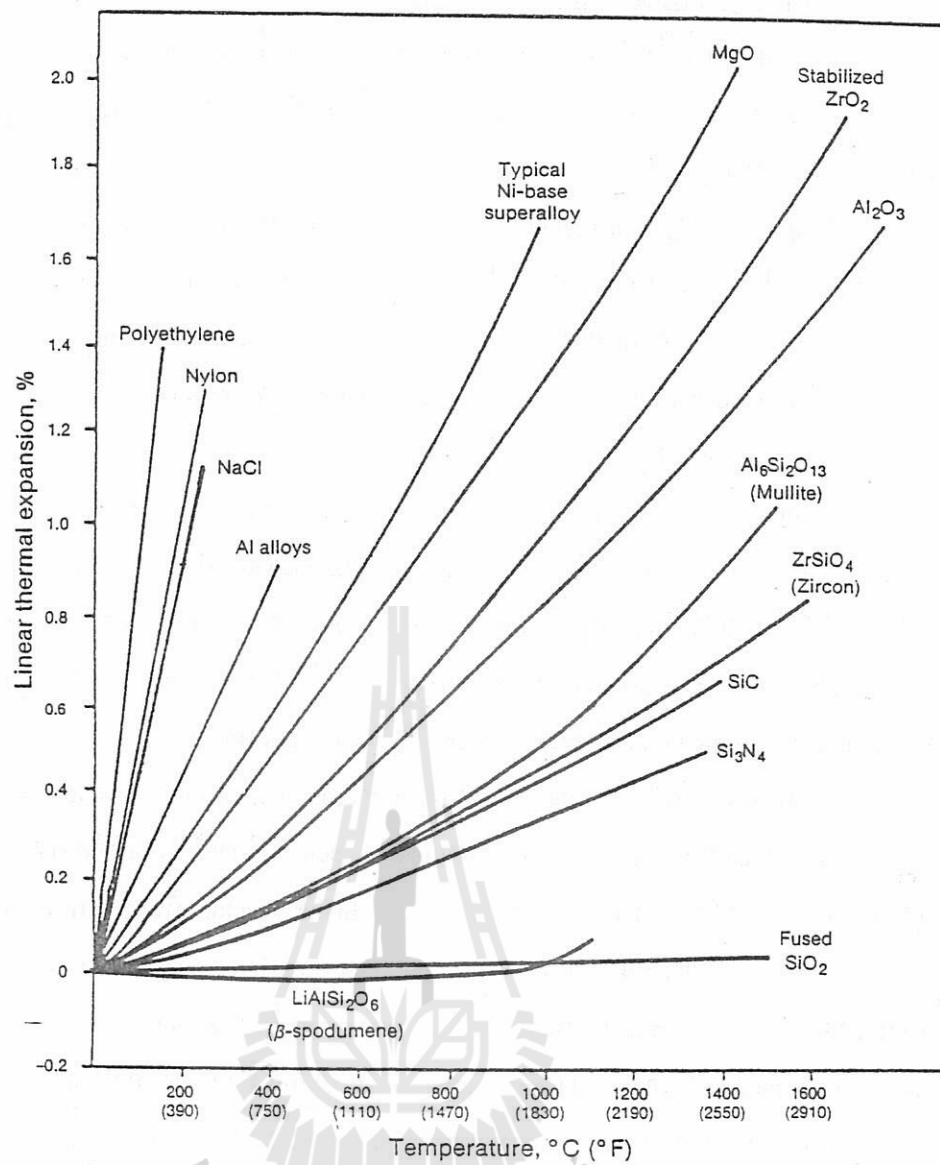
ดังนั้นถ้าความยาวเริ่มต้น = 1 ส่วน จะขยาย 3.84×10^{-3} ส่วน นั่นคือ

$$\frac{\Delta L}{L} = 3.84 \times 10^{-3}$$

1) โจทย์กำหนดให้ $\Delta T = 1225 - 25 = 1200$ $^\circ\text{C}$

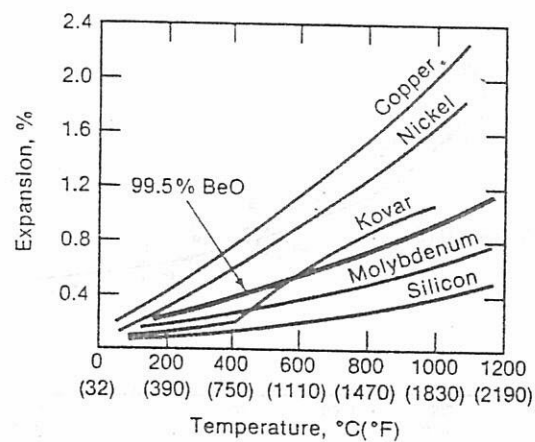
ดังนั้น

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L \Delta T} = \frac{3.84 \times 10^{-3}}{1,200} = 3.2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$$



ภาพที่ 2.8 Thermal expansion characteristic of typical metals, polymer, and polycrystalline ceramics.

(จาก Ref. 1 หน้า 147)



ภาพที่ 2.9 Present thermal expansion versus temperature for material commonly used for electronic devices.

(จาก Ref. 1 หน้า 148)

Factor Influencing Thermal Expansion Coefficient

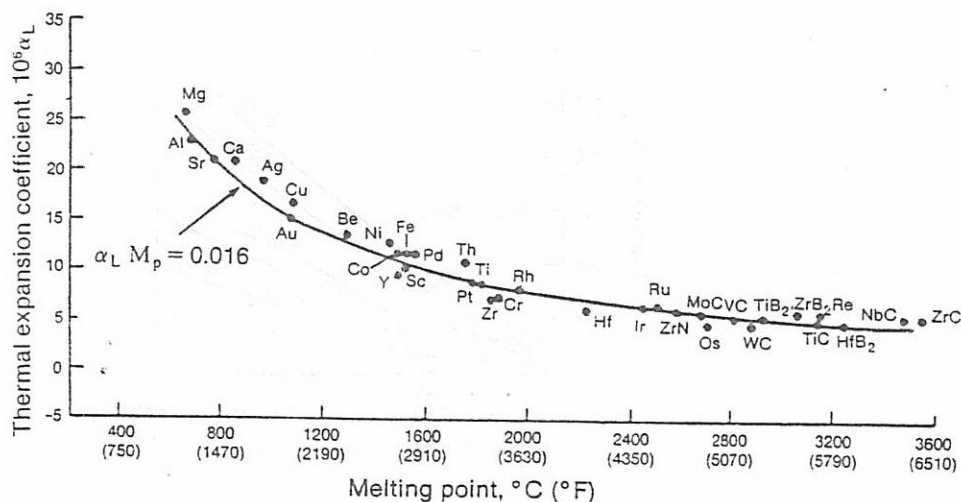
สำหรับวัสดุทั่วไปเมื่อเพิ่มอุณหภูมิแก่แท่งวัสดุมากขึ้น amplitude ของการ Vibrate ของอะตอมจะเพิ่มขึ้น bond ที่ยึดระหว่างอะตอมจะแข็งแรงน้อยลง ดังนั้นโดยทั่วไป Thermal expansion ของวัสดุจึงมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

กรณีโลหะ (Thermal Expansion of Metals) เนื่องจากอะตอมของโลหะยึดกันเป็น Closest pack structure และปริมาณ expand ที่ปรากฏให้เห็นเป็นผลรวมของ expansion ระหว่างอะตอมทุกๆ คู่ ดังนั้นโลหะที่มี bond ระหว่างอะตอมเป็น weak bond เช่น Na และ K จึงมี Thermal expansion coefficient สูง ส่วนโลหะที่มี bond strength ปานกลางเช่น Al, Fe, Cu และ Ni จะมี α ปานกลาง ขณะที่โลหะที่มี bond strength สูงเช่น W และ Mo จะมี α ต่ำ

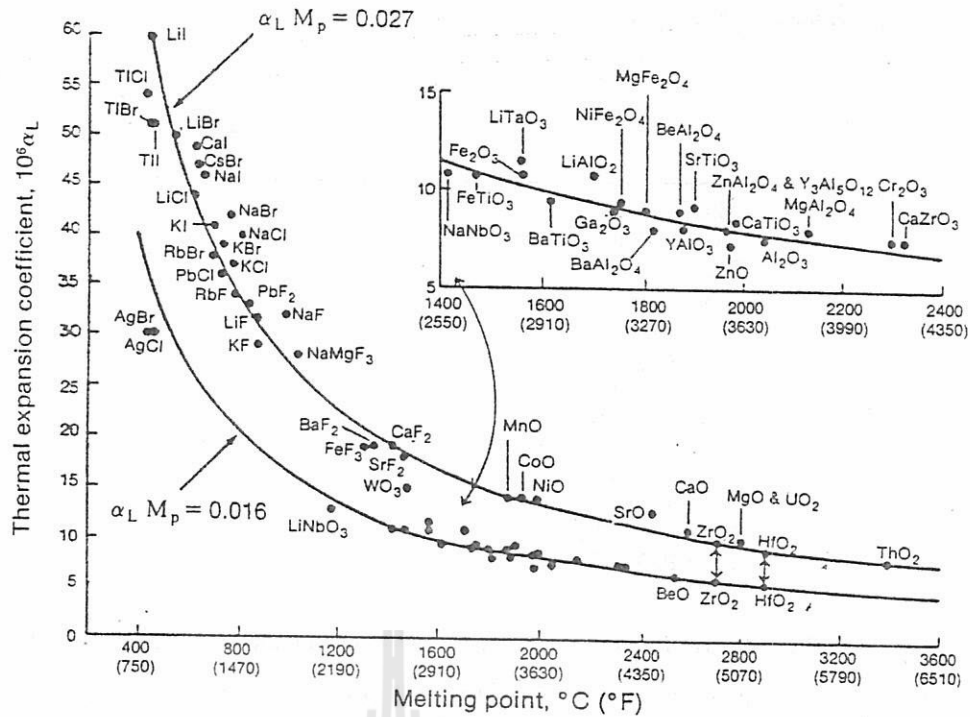
กรณีเซรามิก (Thermal Expansion of Ceramics) เซรามิกที่มี bond ระหว่างอะตอมมีความเป็น ionic bond สูง จะมีโครงสร้างเป็น closest pack structure คล้ายๆ กับโลหะ ดังนั้นปริมาณการ expansion ที่ปรากฏให้เห็นจึงเป็นผลรวมของ expansion ระหว่าง bond ของอะตอมทุกๆ คู่ และ ionic bond เซรามิกที่มี weak bond ระหว่างอะตอม เช่น NaCl และ KCl จึงมี α สูง แต่ α จะลดลงเรื่อยๆ เมื่อ

- 1) Strength ของ ionic bond เพิ่มขึ้น
- 2) Degree ความเป็น covalent bond มากขึ้น

จากการศึกษาพบว่าผลคูณระหว่าง linear thermal expansion coefficient (α_L) กับ melting point (M_p) ของทั้ง Metal และ Ceramic ที่มี closest pack structure มีค่าเกือบคงที่คือ $(\alpha_L)(M_p) = 0.016$ และ $(\alpha_L)(M_p)$ ของสารประกอบที่มีโครงสร้างแบบ rectilinear structure ก็จะมีค่าคงที่เช่นกันแต่ $= 0.027$ ภาพที่ 2.10 – 2.11 เป็นกราฟ plot ระหว่าง linear thermal expansion coefficient (α_L) กับ melting point (M_p) ของทั้ง Metal และ Ceramic กราฟเส้นบนในภาพที่ 2.11 เป็น Thermal expansion coefficient ต่อ Melting point ของ Ceramic ที่มีโครงสร้างแบบ rectilinear structure เช่น LiI จนถึง ThO_2 พวกนี้จะมี $(\alpha_L)(M_p) \approx 0.027$ ส่วนเส้นล่างเป็น Thermal expansion coefficient ต่อ Melting point ของ Ceramic ที่มีโครงสร้างแบบ closest pack structure พวกนี้จะมี $(\alpha_L)(M_p) = 0.016$



ภาพที่ 2.10 Average linear thermal expansion versus melting point for metals, carbides, and borides with closed packed structure. (จาก Ref. 1 หน้า 151)



ภาพที่ 2.11 Plot of average thermal expansion versus melting temperature for ceramic with closed packed and rectilinear structure. (จาก Ref. 1 หน้า 150)

สาเหตุที่ผลคูณของ (α_L) (M_p) เป็นค่าคงที่เพราะทั้ง 2 ค่าต่างขึ้นกับ Bond strength ถ้า bond strength เพิ่มขึ้นทำให้ α_L มีค่าลดลงแต่จะทำให้ M_p เพิ่มขึ้น ดังนั้นผลคูณของ α_L กับ M_p จึงเป็นค่าคงที่

สารประกอบเซรามิกซึ่งอยู่ใน form ของ Single crystal ที่อะตอมภายใน crystal จัดเรียงตัวแบบ closest pack และมี Cubic symmetry จะมี α_L ในทิศทาง x, y และ z เท่ากัน เรียกว่ามีคุณสมบัติ "Isotropic thermal expansion" แต่สำหรับ Single crystal ceramic ที่อะตอมในโครงสร้างจัดเรียงแบบ Non-cubic symmetry จะมี α_L ในทิศทาง x, y และ z ไม่เท่ากัน เรียกว่ามีคุณสมบัติ "Anisotropic หรือ Nonisotropic thermal expansion"

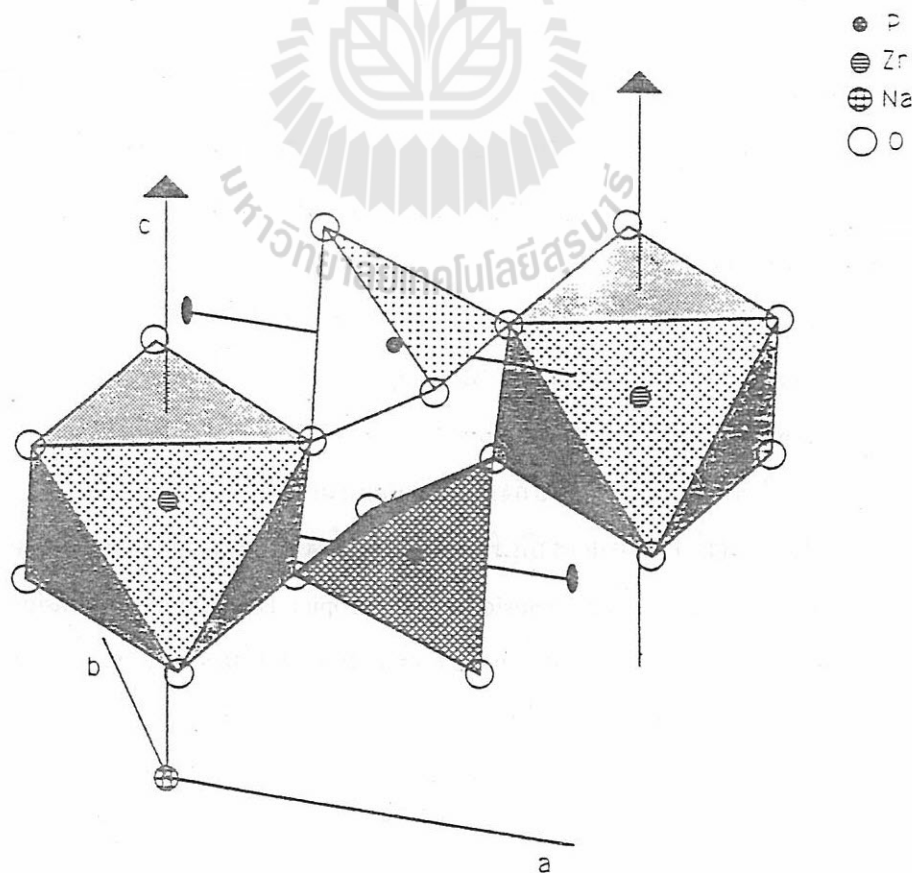
ตารางที่ 2.1 แสดง Thermal expansion coefficient ในทิศทาง // และ $\perp$ กับแกน c ของสารประกอบ ceramic ชนิดต่างๆ เซรามิกที่มี highly anisotropic structure เช่น CaCO_3 , KNO_3 , Graphite จะมี Thermal expansion ในทิศทางทั้งสองแตกต่างกันมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่ง CaCO_3 และ KNO_3 ซึ่ง expand ในทิศทาง // กับแกน c มากจนกระทั่งทำให้ shrink ในแกนตั้งฉากกับแกน c

สำหรับสารประกอบเซรามิกที่อยู่ใน form ของ Polycrystalline ซึ่ง crystal เรียงอย่าง random orientation จะมี Bulk thermal expansion แบบ Isotropic; Bulk thermal expansion จะมีค่ากลางๆ ระหว่าง α_L ในทิศทางแกน x, y และ z ของ Single crystal ตัวอย่างเช่น Single crystal Al_2O_3 มี α_L ในทิศทาง $\perp$ และ // กับแกน c ไม่เท่ากัน กล่าวคือมี α_L ในทิศทาง $\perp$ กับแกน c = $8.3 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ และในทิศทาง // กับแกน c = $9.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ส่วน Polycrystalline Al_2O_3 ซึ่งเกิดจาก crystalline Al_2O_3 เล็กๆ หลายๆ ตัวเรียงกันแบบ random จะมี bulk thermal expansion coefficient ในทิศทั้งสามเท่ากัน = $8.6 - 8.8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$

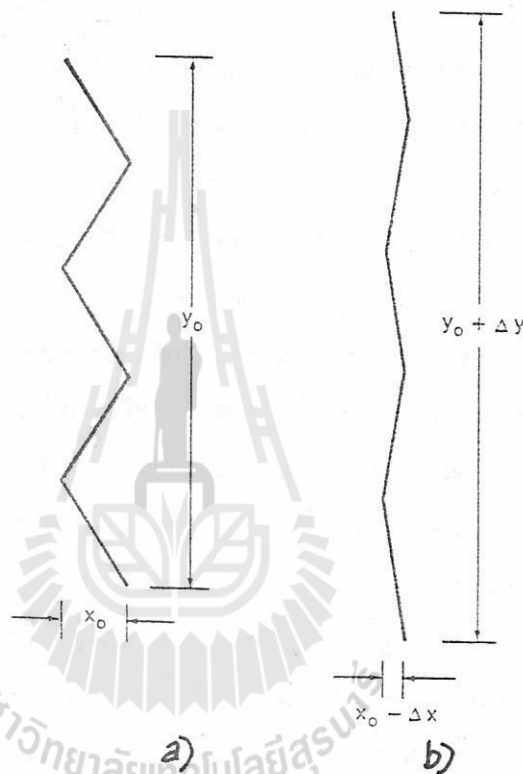
Table 2.1 Ceramic Material Having Anisotropic Thermal Expansion Behavior. (จาก Ref. 1 หน้า 151)

Material	Linear thermal expansion coefficient	
	Normal to <i>c</i> axis $\times 10^6/^{\circ}\text{C}$	Parallel to <i>c</i> axis $\times 10^6/^{\circ}\text{C}$
Al_2O_3	8.3	9.0
$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (mullite)	4.5	5.7
TiO_2	6.8	8.3
ZrSiO_4	3.7	6.2
SiO_2 (quartz)	14	9.0
Graphite	1.0	27
Al_2TiO_5 (aluminum titanate)	-2.6	11.5
CaCO_3 (calcite)	-3.7	25.1
KNO_3	-8.5	243.2
$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ (β -spodumene)	6.5	-2.0
LiAlSiO_4 (β -eucryptite)	8.2	-17.6
$\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ (NZP)	-4.8	1.9
$\text{BaZr}_2\text{P}_6\text{O}_{24}$ (BZP)	3.8	-1.0

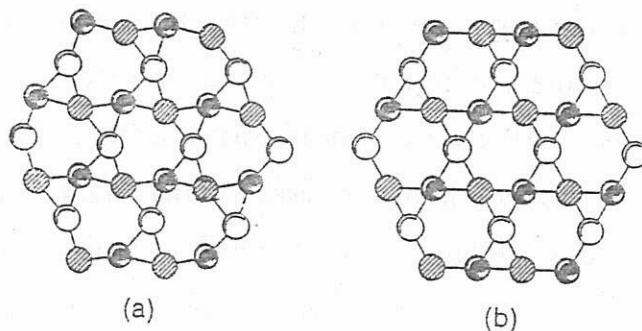
สารประกอบเซรามิกพวก Silicate, Zirconate, Titanate เช่น Quartz, Al_2TiO_5 , β -spodumene, β -eucryptite และ $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ (NZP) มีโครงสร้างที่เกิดจากอะตอมจับตัวกันเป็น Polyhedron (เช่น Tetrahedron หรือ Octahedron) แล้ว polyhedrons จะจับตัวกันต่อไปเป็นโครงสร้างขนาดใหญ่ที่มีโพรงอยู่ระหว่าง polyhedrons ดังภาพ 2.12 เนื่องจาก bond ระหว่างอะตอมที่จับกันเป็นรูป polyhedron แข็งแรงมาก แต่ bond ระหว่าง polyhedron กับ polyhedron ซึ่ง bond กันโดย share อะตอมที่มุมกันนั้นไม่แข็งแรง

ภาพที่ 2.12 Corner sharing of ZrO_2 octahedra and PO_4 tetrahedra in NZP structure. (จาก Ref. 1 หน้า 154)

ดังนั้นเมื่อได้รับความร้อน polyhedrons ของสารประกอบเหล่านี้จึงสามารถบิดตัวได้ (Flexible) ทำให้ Thermal expansion ของสารประกอบเหล่านี้แตกต่างจาก Thermal expansion ของสารประกอบอื่นๆ อาจจะพิจารณาว่าการต่อกันที่มุมของ polyhedrons ของสารประกอบข้างต้นทำให้เกิดโครงสร้าง Zigzag structure ดังภาพที่ 2.13a–2.14a เมื่อได้รับความร้อน polyhedrons จะเกิดการหมุนและบิดตัว (rotate & tilt) ทำให้รอยต่อระหว่าง polyhedrons ที่หยักไปมา (Zigzag) กลับยืดยาวออกดังภาพ 2.13b และ 2.14b ทำให้วัสดุขยายไปในทิศทางหนึ่งแต่หดตัวในอีกทางหนึ่งดังภาพ 2.13a ตัวอย่างเช่น β -spondumene (หรือ Lithium aluminosilicate glass LAS) มี expansion ทางแกน $a = 6.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ทางแกน $c = -2.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ดังนั้น bulk thermal expansion ของ polycrystal LAS จึงมีค่าเป็น + ในบาง direction และเป็น – ในบาง



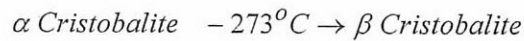
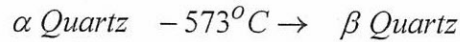
ภาพที่ 2.13 Schematic illustrating one option for change in dimensions of corner shared network structure as the temperature increases and the polyhedra rotate or tilt to straighten the bond angle. (จาก Ref. 1 หน้า 156)



ภาพที่ 2.14 Schematic comparing (a) the slightly collapsed structure of quartz at low temperature, and (b) the fully extended structure of quartz at high temperature. (จาก Ref. 1 หน้า 156)

direction รวมกันแล้วจึงมีค่าประมาณ ≈ 0 ดังภาพที่ 2.8 อนึ่ง LAS เป็นแก้วที่บริษัท Corning ประเทศอเมริกาใช้ผลิต Corning ware ซึ่งทน Thermal shock ได้ดีเพราะว่า bulk thermal expansion ≈ 0

ปัจจัยที่มีผลต่อ Thermal expansion อีกตัวที่จะมองข้ามไปไม่ได้คือ Polymorphic transformation คือการที่สารประกอบเปลี่ยนโครงสร้างเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไป เช่น



การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างนี้ทำให้อะตอมของสารประกอบจัดเรียงกันใหม่ซึ่งอาจจะทำให้ชิ้นงานขยายหรือหดตัวอย่างมากก็ได้

Thermal Expansion of Non-crystalline Solids α ของสารประกอบ Non-crystalline ceramic เช่น Glass มีคุณสมบัติเหมือนของ Crystalline ceramic ดังกล่าวมาแล้ว อย่างไรก็ตาม Thermal expansion ของสารประกอบกลุ่มนี้ยังขึ้นกับประวัติการให้ความร้อนแก่สารประกอบเหล่านี้ด้วย เช่น initial melt, rate of cooling และ การทำ heat treatment

Thermal Expansion of Organic Solid สารประกอบพวก Organic solid มีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมต่ำกว่า Ceramic & Metal ดังนั้น Thermal expansion ของมันจึงสูงกว่าของ Ceramic & Metal มาก เช่น Polyethylene มี $\alpha = 180 \times 10^{-6} \text{ cm/cm/}^{\circ}\text{C}$ หรือ Rubber มี $\alpha = 90 \times 10^{-6} \text{ cm/cm/}^{\circ}\text{C}$ อย่างไรก็ตาม พวกที่มี Net work structure จะมี α ต่ำลงเพราะแรงยึดระหว่างอะตอมในโครงสร้างแข็งแรงขึ้น เช่น Melamine formaldehyde, Urea-formaldehyde มี α เท่ากัน คือ $= 27 \times 10^{-6} \text{ cm/cm/}^{\circ}\text{C}$ แต่เมื่อเทียบกับสารประกอบในตารางที่ 2.1 จะเห็นว่า Organic solid พวกนี้ยังมีค่า α สูงกว่าสารประกอบ Ceramic มาก

Importance of Thermal Expansion

เนื่องจากความเจริญก้าวหน้าในปัจจุบันมนุษย์ต้องการใช้วัสดุที่มีคุณสมบัติ Thermal expansion พิเศษขึ้นไปเช่น ต้องการวัสดุที่ทน Thermal shock ได้ดีเพื่อใช้หุ้มห่อยาน Space shuttle ในการเคลื่อนที่กลับจากอวกาศมาสู่โลก เพราะขณะที่เคลื่อนที่เข้ามาโลกตัวยานจะต้องเจอสภาพการเปลี่ยนแปลงจาก T ต่ำ เป็น T สูง อย่างรวดเร็ว จึงต้องใช้ Fuse silica หุ้มรอบส่วนที่สำคัญของยานเนื่องจาก Fuse silica มี $\alpha \approx 0$ จึงทน Thermal shock ได้ดี

อีกตัวอย่างหนึ่งใกล้ตัวเข้ามาหน่อยในห้องครัวสมัยใหม่แม่บ้านต้องการภาชนะที่ใส่อาหารเข้าในเตาอบได้โดยไม่แตก จึงทำภาชนะเหล่านั้นจาก $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ -Glass ซึ่งมี $\alpha = 0$ จึงแทบไม่ขยายหรือหดตัวเลยเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลง ทำให้ภาชนะเหล่านั้นทน Thermal shock ได้ดี

นอกจากนี้ในงานบางชนิดต้องทำชิ้นงานจากวัสดุ 2 ชนิดร่วมกัน เช่น ชิ้นส่วนของเครื่องยนต์ ทำจาก ZrO_2 coat บน Superalloy ในกรณีเช่นนี้วัสดุทั้ง 2 ควรจะต้องมี α แตกต่างกันไม่มาก เพราะว่าเมื่อ heat หรือ cool วัสดุทั้งสองชนิดจะได้ขยายหรือหดตัวเท่าๆ กัน จะได้ไม่เกิด stress เพราะว่าถ้าขยายหรือหดไม่เท่ากันจะเกิด stress ซึ่งถ้ามี stress มากเกินไปจะทำให้ชั้นของ ZrO_2 coat หลุดร่อน (Spalling) ได้

บทที่ 3 Mechanical Properties

Elasticity

เมื่อ Apply แรงกระทำบนวัสดุ วัสดุจะเปลี่ยนแปลงขนาดหรือรูปร่าง (deform) เพราะแรงทำให้ atomic spacing เปลี่ยนไป เรียกแรงต่อพื้นที่หน้าตัดของวัสดุที่ตั้งฉากกับแนวแรงว่า “Stress σ ” มีหน่วยเป็น Pound/นิ้ว² (PSI) หรือ กก/ม² หรือ Pascal หรือ Megapascal แต่ละหน่วยมีความสัมพันธ์กันเป็น

$$1 \text{ kg/mm}^2 = 9.806 \text{ MPa}$$

$$1 \text{ MPa} = 145 \text{ psi}$$

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$$

$$1 \text{ MPa} = 10^6 \text{ Pa}$$

แบ่ง Stress ตามทิศทางที่แรงกระทำบนวัสดุออกเป็น 3 ชนิด คือ

- 1) Tensile stress คือ stress ที่เกิดเมื่อออกแรงดึง
- 2) Compressive คือ stress ที่เกิดเมื่อออกแรงกด
- 3) Shear stress คือ stress ที่เกิดเมื่อออกแรงเฉือน

เรียกขนาดของการเปลี่ยนแปลง (deformation) ของวัสดุเมื่อเทียบกับขนาดเริ่มต้นว่า “strain (ϵ)” ซึ่งหาได้จาก

$$\epsilon = \frac{u}{l} \quad [\text{เมื่อ } u \text{ คือขนาดที่เปลี่ยนแปลงไป และ } l \text{ คือขนาดก่อนการเปลี่ยนแปลง}]$$

Strain ไม่มีหน่วย

ขนาดของการเปลี่ยนแปลงจะขึ้นกับ 1) Atomic bonding strength ของวัสดุ 2) Stress และ 3) อุณหภูมิ แรงที่กระทำต่อชิ้นงานจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงบนชิ้นงานได้ 2 แบบคือ 1) การเปลี่ยนแปลงแบบ Reversible และการเปลี่ยนแปลงแบบ Nonreversible

การเปลี่ยนแปลงแบบ Reversible คือการเปลี่ยนแปลงที่เมื่อหยุด apply แรงกระทำบนชิ้นงานแล้ว ชิ้นงานจะกลับไปมีรูปร่างและขนาดเท่าเดิมว่า เรียกการเปลี่ยนแปลงแบบนี้ว่า “Elastic deformation” การเปลี่ยนแปลงแบบนี้ strain จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับ stress ที่ apply บนชิ้นงาน ดังนั้นอาจจะเขียนความสัมพันธ์ระหว่าง stress : strain ได้เป็น

$$\text{กรณี Tensile stress } \sigma = E\epsilon$$

$$\text{กรณี Shear stress } \tau = G\upsilon$$

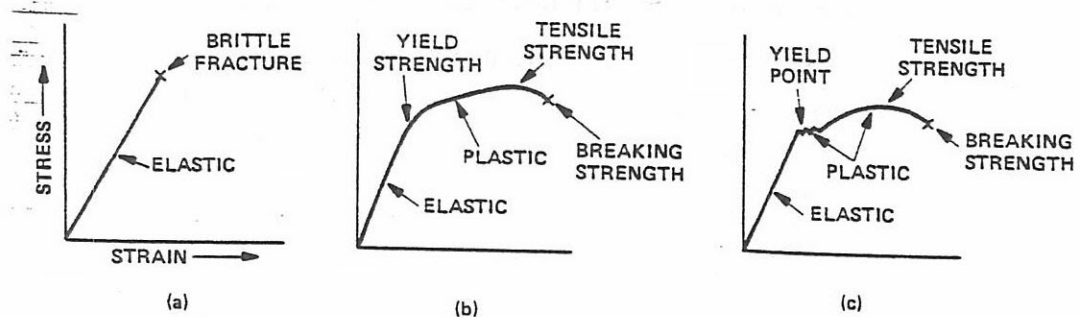
เมื่อ σ = tensile stress ; ϵ = tensile strain ; E = modulus of elasticity หรือ Young's modulus

τ = shear stress ; υ = shear strain ; G = modulus of rigidity หรือ shear modulus

Plasticity

เมื่อ apply load เพิ่มขึ้นไปอีกวัสดุบางประเภทเช่น โลหะ พลาสติก จะเกิดการเปลี่ยนแปลงที่เรียกว่า “Plastic deformation” การเปลี่ยนแปลงแบบนี้เป็นการเปลี่ยนแปลงแบบ Nonreversible คือเมื่อหยุด apply แรงวัสดุจะไม่กลับมามีรูปร่าง และขนาดเท่าเดิมก่อน apply แรง เรียก strain ที่เกิดในช่วงการเปลี่ยนแปลงนี้ว่า “Plastic strain”

ถ้าเขียนกราฟระหว่าง Stress : Strain ของวัสดุชนิดต่างๆ จะได้ดังกราฟ 3.1; a เป็นกราฟที่พบในวัสดุที่มีความเปราะ เช่น Ceramic; b เป็นกราฟที่พบในวัสดุที่มีความเหนียวที่ไม่มี Yield point ชัดเจน เช่น Aluminum ส่วน c เป็นกรณีที่พบในวัสดุที่มีความเหนียวที่มี Yield Point ชัดเจน เช่น Low Carbon Steel



ภาพที่ 3.1 Type of stress-strain behavior. (a) Brittle fracture typical of ceramics. (b) Plastic deformation with no distinct yield point. (c) Plastic deformation with yield point. (จาก Ref 1 หน้า 163)

สารประกอบเซรามิกส่วนใหญ่ไม่เกิดการ deformation ชนิดนี้ อย่างไรก็ตามสารประกอบเซรามิกบางชนิดโดยเฉพาะพวกที่มีโครงสร้างแบบ rock salt structure เช่น LiF, NaCl และ MgO จะเกิด plastic deformation ได้ที่อุณหภูมิสูง ในทางตรงข้ามโลหะส่วนใหญ่เกิดการ deformation แบบนี้แต่ก็มีโลหะบางชนิดโดยเฉพาะพวกโลหะ alloy ที่เกิดจากการเติมธาตุชนิดต่างๆ ลงไปผสมจะไม่ deform แบบนี้

Modulus of Elasticity (E)

E ของวัสดุใดๆ จะขึ้นกับ atomic bonding strength ของวัสดุนั้นๆ ยิ่งอะตอมยึดกันด้วย bond ที่แข็งแรงมาก E ของวัสดุยิ่งมาก ตารางที่ 3.1 แสดง E ของวัสดุประเภทต่างๆ จากตารางจะเห็นว่าวัสดุที่มี E สูงสุดคือเพชร $E = 1000$ GPa รองลงมาเป็นพวก covalent bond ceramic พวกร Carbide, Boride ชนิดต่างๆ มี $E \cong 300$ ถึง 650 GPa โลหะส่วนใหญ่มี $E = 80-200$ GPa ถัดมาเป็นพวก weak ionic bond ceramic เช่น NaCl และ Glass ceramic; Polymer ส่วนใหญ่มี E ต่ำมาก $\cong 0.01-10$ GPa เพราะระหว่างโมเลกุลต่อโมเลกุลของมันยึดกันด้วย weak bond

อนึ่ง E ของวัสดุที่อยู่ใน form ของ Single crystal จะขึ้นกับทิศทางที่ apply แรงด้วย เนื่องจากแรงยึดระหว่างอะตอมต่ออะตอมในแต่ละทิศทางไม่เท่ากัน ตัวอย่างเช่นกรณี Iron ซึ่งอะตอมยึดต่อกันแบบ Body center cubic ซึ่ง Pack ตัวในทิศทาง [111] แน่นกว่าในทิศทาง [100] ทำให้ bonding strength ในทิศทาง [111] มากกว่า ดังนั้น E ของ iron ในทิศทาง [111] จึง $= 283$ GPa ขณะที่ในทิศ [100] $= 124$ GPa

สารประกอบเซรามิกส่วนใหญ่เป็น Polycrystalline material ที่เกิดจาก crystal เล็กๆ จำนวนมากเรียงกันอย่าง random จะมี E เท่ากันในทุกทิศทางทางเป็นค่าเฉลี่ยของ E ในทิศทางต่างๆ ของ crystal เล็กๆ นั้นเอง

อุณหภูมิมีผลทำให้ E ของวัสดุต่ำลงเนื่องจากที่อุณหภูมิสูงขึ้น อะตอม vibrate มากขึ้นทำให้ interatomic spacing กว้างขึ้น แรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมลดลง ดังนั้น E จึงลดลงตามไปด้วย ภาพ 3.2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง E กับ Temp ของสารประกอบเซรามิกชนิดต่างๆ สำหรับ composite materials ที่เกิดจากนำวัสดุ 2 ชนิดมาผสมกัน เช่น Co-bonded WC cermet, Glass-or-carbon reinforced ceramic อาจ

จะหา E ของ composite material ได้โดยสูตร

Table 3.1 Data for Young's Modulus E. (จาก Ref 3 หน้า 31)

Material	E/GN m ⁻²	Material	E/GN m ⁻²
Diamond	1000	Niobium and alloys	80-110
Tungsten carbide, WC	450-650	Silicon	107
Osmium	551	Zirconium and alloys	96
Cobalt/tungsten carbide cermets	400-530	Silica glass, SiO ₂ (quartz)	94
Borides of Ti, Zr, Hf	500	Zinc and alloys	43-96
Silicon carbide, SiC	450	Gold	82
Boron	441	Calcite (marble, limestone)	81
Tungsten	406	Aluminium	69
Alumina, Al ₂ O ₃	390	Aluminium and alloys	69-79
Beryllia, BeO	380	Silver	76
Titanium carbide, TiC	379	Soda glass	69
Molybdenum and alloys	320-365	Alkali halides (NaCl, LiF, etc.)	15-68
Tantalum carbide, TaC		Granite (Westerly granite)	62
Niobium carbide, NbC		Tin and alloys	41-53
Silicon nitride, Si ₃ N ₄		Concrete, cement	45-50
Chromium	289	Fibreglass (glass-fibre/epoxy)	35-45
Beryllium and alloys	200-289	Magnesium and alloys	41-45
Magnesia, MgO	250	GFRP	7-45
Cobalt and alloys	200-248	Calcite (marble, limestone)	31
Zirconia ZrO	160-241	Graphite	27
Nickel	214	Alkyds	20
Nickel alloys	130-234	Shale (oil shale)	18
GFRP	70-200	Common woods, to grain	9-16
Iron	196	Lead and alloys	14
Iron-based superalloys	193-214	Ice, H ₂ O	9.1
Ferritic steels, low-alloy steels	200-207	Melamines	6-7
Stainless austenitic steels	190-200	Polyimides	3-5
Mild steel	196	Polyesters	1-5
Cast irons	170-190	Acrylics	1.6-3.4
Tantalum and alloys	150-186	Nylon	2-4
Platinum	172	PVCMA	3-4
Uranium	172	Polystyrene	3-3.4
Boron/epoxy composites	125	Polycarbonate	2.6
Copper	124	Epoxies	3
Copper alloys	120-150	Common woods, ⊥ to grain	0.6-1.0
Mullite	145	Polypropylene	0.9
Zircon, ZrO ₂	145	Polyethylene, high density	0.7
Vanadium	130	Foamed polyurethane	0.01-0.0
Titanium	116	Polyethylene, low density	0.2
Titanium alloys	80-130	Rubbers	0.01-0.1
Palladium	124	PVC	0.003-0.01
Brasses and bronzes	103-124	Foamed polymers	0.001-0.01

$$E = E_a V_a + E_b V_b$$

เมื่อ E_a, E_b คือ E ของวัสดุ a, b ตามลำดับ

V_a, V_b คือ Volume fraction ของส่วนผสม a, b

Porosity จะทำให้ E ของวัสดุต่ำลงอาจจะประมาณ E ของวัสดุที่มี Porosity ได้จาก

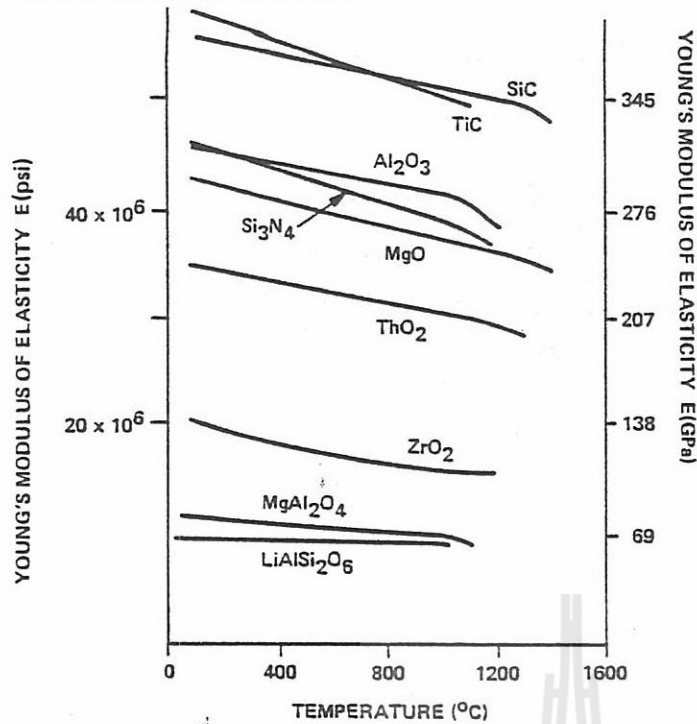
$$E = E_0(1 - 1.9P + 0.9P^2) \quad (3.1)$$

เมื่อ E_0 คือ E ของวัสดุแต่ที่ไม่มี Pore

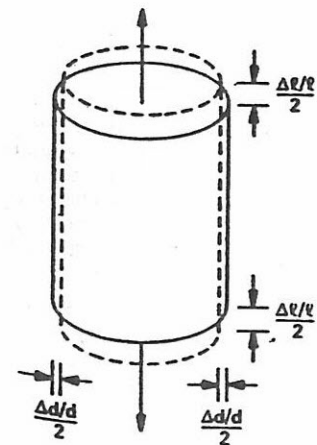
P คือ Volume fraction ของ Pore

อนึ่งสมการ (3.1) จะใช้ได้ต่อเมื่อ P ไม่เกิน 50% และ Poisson ratio มีค่าประมาณ 0.3

Poisson-ratio คืออัตราส่วนของ strain ในแนวกว้าง/ strain ในแนวยาว ดูภาพ 3.3



ภาพที่ 3.2 Effect of temperature on the elastic modulus. (จาก Ref 1 หน้า 167)



$$\text{POISSON'S RATIO} = \nu = - \frac{\Delta d/d}{\Delta L/L}$$

ภาพที่ 3.3 Physical definition of Poisson's ratio (จาก Ref 1 หน้า 168)

Elastic Modulus Measurement

การวัด E อาจทำได้หลายวิธี เช่น

1) วัดโดยตรงคือวัด stress และ strain แล้วนำมา plot กราฟหา E แต่วิธีนี้ใช้วัดเพื่อหา E ที่อุณหภูมิสูงของวัสดุไม่ได้ นอกจากนั้นค่าที่ได้อาจจะไม่แม่นยำเนื่องจากขณะกด ดึง หรือเลื่อนชิ้นงานส่วนประกอบต่างของเครื่องวัดก็อาจจะขยับ deflect ไปตามแรงด้วย โดยเฉพาะอย่างยิ่งกรณีเซรามิกซึ่งเป็นวัสดุที่มีความเปราะจึงมี strain น้อยจนไม่อาจจะวัดค่าอย่างแม่นยำได้

2) ใช้วิธีวัดความถี่ที่วัสดุ Resonance แล้วนำมาคำนวณหา E จากสูตร

$$E = CMf^2$$

เมื่อ C = constant ขึ้นกับ specimen size & shape & Poisson Ratio

M = mass ของ Specimen และ f = frequency

วิธีนี้ได้ E ที่แม่นยำกว่าวิธีแรกมาก และยังใช้วัดที่อุณหภูมิสูงหรือจะวัด single crystal ในทิศทางใดก็ได้

Poisson's Ratio (V)

เมื่อออกแรง tensile กระทำบนแท่งวัสดุวัสดุจะยืดตัวออกตามแนวยาวพร้อมกับหดตัวตามความกว้างด้วยดังภาพ 3.3; Poisson Ratio คือสัดส่วนระหว่างความกว้างที่เปลี่ยนไปหารด้วยความยาวที่มากขึ้น

$$\nu = \frac{\Delta d/d}{\Delta L/L}$$

ตารางที่ 3.2 แสดง V ของวัสดุชนิดต่างๆ สังเกตว่า

- 1) Most Metal มี $\nu = 0.33$
- 2) วัสดุทั่วไปมี $\nu = 0.1 - 0.5$

ความสัมพันธ์ระหว่าง V ; E และ G ของ Isotropic single crystal หรือ Polycrystalline material หาได้จาก

$$E = 2G(1 + \nu) \quad (3.2)$$

เนื่องจากกรณีโลหะเกือบทุกชนิดมี $\nu = 0.33$ แทนค่าเข้าใน (3.2) จะได้ว่า สำหรับโลหะทั่ว ๆ ไป

$$G = \frac{3}{8}E$$

Table 3.2 Poisson's Ratio at room temperature for various material (จาก Ref 1 หน้า 159)

Material	Approximate Poisson's ratio
SiC	0.14
MoSi ₂	0.17
HfC	0.17
Concrete	0.20
B ₄ C	0.21
Si ₃ N ₄	0.24
SiO ₂	0.25
Al ₂ O ₃	0.26
Steels	0.25–0.30
Most metals	0.33
BeO	0.34
MgO	0.36

STRENGTH

Strength คือ stress at failure ถ้ากล่าวคำว่า strength เฉยๆ จะมีความหมายกำกวมไม่รู้ว่า เป็น Yield strength, Tensile strength, Fracture strength หรือ Theoretical strength ถ้าจะให้สมบูรณ์ต้องบอกด้วยว่ากำลังกล่าวถึง strength ชนิดใด

Theoretical strength (σ_{th}) คือ Tensile strength required to break atomic bond apart เป็น strength ที่คำนวณจากแรงยึดระหว่าง bond ของอะตอมเลย ซึ่งปกติแล้ว Theoretical strength จะมีค่าประมาณ 1/10 ถึง 1/5 ของ E เสมอ ตัวอย่างเช่น Al_2O_3 ซึ่งมี $E = 380$ GPa ดังนั้น Al_2O_3 จะมี Theoretical strength = 38 ถึง 76 GPa หรือ SiC ซึ่งมี $E = 440$ GPa SiC จะมี Theoretical strength = 44–88 GPa ในทางทฤษฎีหากนำแท่งวัสดุใดๆ ไปดึงค่า Tensile strength ของวัสดุที่วัดได้ควรจะมีค่าเท่ากับ Theoretical strength แต่ในทางปฏิบัติปรากฏว่าเมื่อนำแท่งวัสดุไปดึงกลับจะพบว่า Tensile strength ที่วัดได้มีค่าต่ำกว่า Theoretical strength เกือบ 100 เท่า ดังแสดงในตารางที่ 3.3

Table 3.3 Comparison of Theoretical strength and actual strength (จาก Ref 1 หน้า 170)

Material	E [GPa (psi)]	Estimated theoretical strength [GPa (psi)]	Measured strength of fibers [GPa (psi)]	Measured strength of polycrystalline specimen [GPa (psi)]
$Al_2O_3^a$	380 (55×10^6)	38 (5.5×10^6)	16 (2.3×10^6)	0.4 (60×10^3)
SiC	440 (64×10^6)	44 (6.4×10^6)	21 (3.0×10^6)	0.7 (100×10^3)

Effect of Flaw Size

Inglis ได้อธิบายว่าสาเหตุที่ทำให้วัสดุที่แข็งแรงและเปราะมี Tensile strength ต่ำกว่า Theoretical strength ว่าเนื่องจากมี Flaw อยู่แล้วในเนื้อวัสดุ ดังนั้นเมื่อจะเกิด crack จึงไม่ต้องเสียพลังงานในการ initiate crack Crack จึงเกิดต่อเนื่องได้เลย อีกประการหนึ่ง stress ที่สะสมที่ปลาย crack (crack tip) จะมีค่าสูงกว่า stress ที่ apply มาก เขาได้เสนอสมการการคำนวณ stress ที่สะสมที่ crack tip เทียบกับ stress ที่ apply ว่า

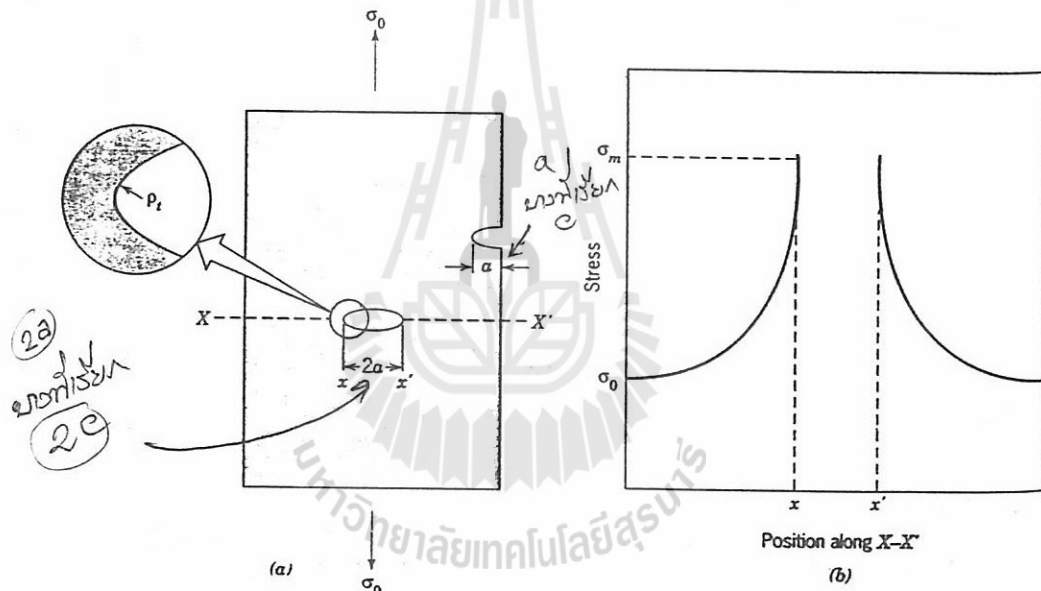
$$\frac{\sigma_m}{\sigma_a} = 2 \left(\frac{C}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}}$$

เมื่อ σ_m = maximum stress at crack tip

σ_a = applied stress

ρ = radius of crack tip

2C บางทีเขียนแทนด้วย 2a = length of the major axis of the crack คือความยาวของ crack (ถ้าเป็น crack ในเนื้อวัสดุ) แต่ถ้าเป็น crack ที่ผิว a = ความลึกของ crack ดูภาพ 3.4 ประกอบ



ภาพที่ 3.4 (a) The geometry of surface and internal cracks. (b) schematic stress profile along the line X-X' in (a), demonstrating stress amplification at crack tip positions.

เพื่อให้เกิดความเข้าใจเรื่องนี้ชัดเจนขึ้นจะขอยกตัวอย่างการคำนวณ

ตัวอย่าง ชิ้นงาน Si_3N_4 ซึ่งมี flaw size C 170 μm และ radius of crack tip = 2 $\text{\AA}$ จงคำนวณ σ_m

เมื่อ apply stress ขนาด σ_a MPa ลงบนชิ้นงาน

วิธีทำ จากสมการข้างต้นแทนค่าลงไปได้ว่า

$$\frac{\sigma_m}{\sigma_a} = 2 \left(\frac{170 \times 10^{-6}}{2 \times 10^{-10}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\sigma_m = 1840 \sigma_a \text{ MPa}$$

แสดงว่า σ ที่ crack tip มีค่าสูงกว่า σ_a ถึง 1840 เท่า! นี่เองเป็นสาเหตุทำให้ Tensile strength ที่วัดได้ในชิ้นงานจริงจึงมีค่าต่ำกว่า theoretical strength ในทางทฤษฎีมาก

Griffith ได้เสนอสมการคำนวณ σ_f fracture stress ดังต่อไปนี้

$$\sigma_f = A \left(\frac{E\gamma}{C} \right)^{\frac{1}{2}}$$

เมื่อ E = Young's modulus

A = constant ขึ้นกับรูปร่างชิ้นงาน & flaw

γ = Fracture energy (พลังงานที่ต้องใช้ในการทำให้เกิด crack 1 unit area)

นอกจากนี้ นักวิจัยยังพบว่า strength ของวัสดุที่ลดลงจากทฤษฎีขึ้นอยู่กับ factors ต่อไปนี้

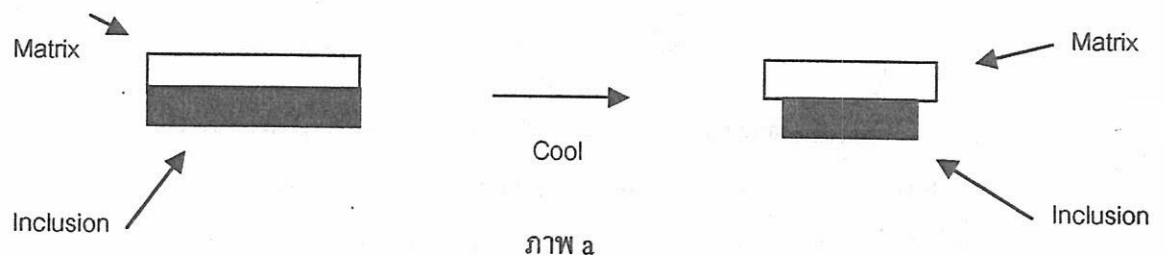
- 1) The pore shape
- 2) ตำแหน่งของ crack ว่าอยู่ใกล้ๆ pore หรือไม่
- 3) ระยะระหว่าง pore ถึง pore และ pore ถึง surface
- 4) ขนาดและรูปร่างของ Inclusion
- 5) ความแตกต่างระหว่าง elastic modulus และ thermal expansion ของ inclusion กับ matrix

Pore shape จากสมการของ crack ของ Inglis จะเห็นว่า pore ที่มีรูปร่างแบบ sphere จะมี stress concentration ที่ crack tip น้อยกว่า sharp crack เพราะว่า pore เหล่านี้มี radius of crack tip โตกว่า

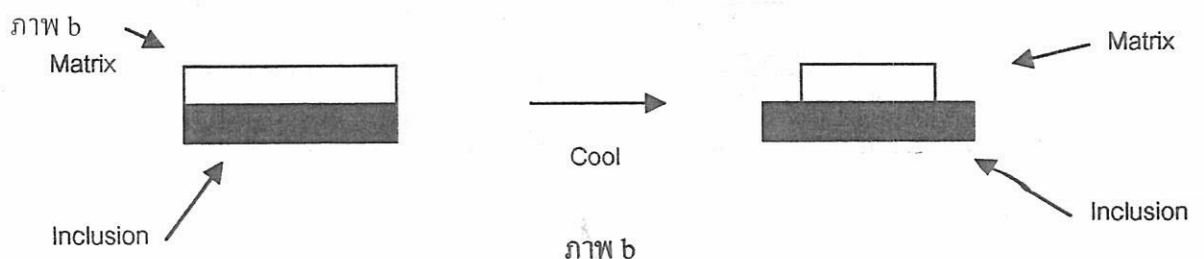
Pore-Crack Combinations ถ้าในเนื้อวัสดุ มีทั้ง crack และ pore ก็จะต้องว่า อันใดมีขนาดใหญ่กว่า และมีรูปร่างแหลมกว่า อันนั้นจะเป็นตัวกำหนด strength ของวัสดุ ถ้า pore เป็น Internal pore และอยู่ใกล้ surface เมื่อวัสดุรับ load เนื้อวัสดุส่วนที่อยู่บน pore อาจจะแตกก่อนทำให้ pore มีขนาดใหญ่ขึ้น โดยอัตโนมัติ แล้วเป็นต้นกำเนิดของ crack ที่ทำให้วัสดุ fail ได้

ถ้า pore หลายๆ pore อยู่ใกล้ๆ กันรวมกลุ่ม (pore cluster) เมื่อรับ load วัสดุที่อยู่ระหว่าง pores อาจจะ crack ก่อน ทำให้ pore มีขนาดโตขึ้นโดยอัตโนมัติ

Inclusion คือวัสดุที่ส่วนที่แยกตัวออกจากเนื้อวัสดุส่วนใหญ่ (matrix) ; Inclusion จะมีผลต่อ strength ของ matrix มากน้อยเพียงใดขึ้นอยู่กับ 1) strength ของ inclusion เมื่อเทียบกับ matrix 2) ผลต่างของ Thermal expansion ของ inclusion กับ matrix ถ้า Thermal expansion ต่างกันมากเมื่อ cool วัสดุลงมาจาก sintering temp จะเกิด stress ขึ้น inclusion ที่มี Thermal expansion coefficient สูงกว่า matrix จะทำให้เกิด compression stress ใน matrix ดังภาพ a



ส่วน Inclusion ที่มี Thermal expansion coefficient ต่ำกว่า matrix จะทำให้เกิด tensile stress ใน matrix ดัง



เนื่องจาก ceramic ทน Compression มากกว่า Tension ดังนั้น inclusion ที่มี Thermal expansion coefficient ต่ำกว่า matrix จึงมีผลต่อ strength ของ matrix มากกว่า inclusion ที่มี Thermal expansion coefficient สูงกว่า matrix

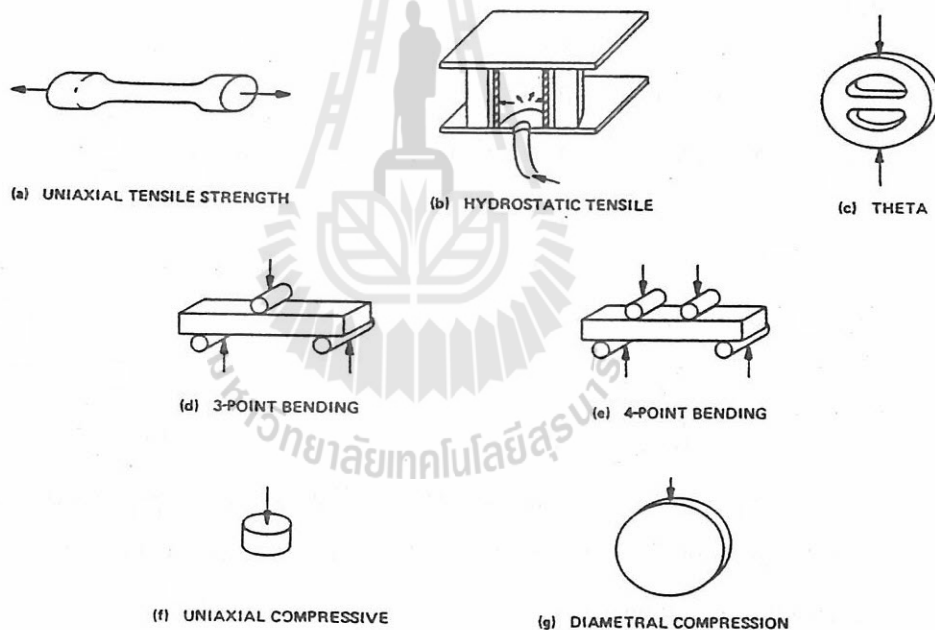
Mechanical Test on Ceramic

การ test mechanical properties ของเซรามิกวิธีต่างๆ 6 ชนิดที่สำคัญคือ

- | | |
|-------------------------|---------------------|
| 1) Tensile strength | 2) Biaxial strength |
| 3) Compressive strength | 4) Hardness |
| 5) Bending strength | 6) Impact strength |

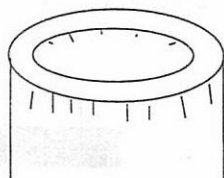
Tensile strength ไม่นิยม test tensile strength บน ceramic โดยตรง เพราะโดยทั่วไปไม่ออกแบบ ceramic ให้รับ load ชนิดนี้อยู่แล้ว อย่างไรก็ตามหากจะ test ก็อาจจะทำได้ 3 วิธี คือ

1) Uniaxial tensile test Test โดยกลึงแท่ง ceramic เป็นแท่งเหมือนในภาพ 3.5a แล้วนำไปเข้าเครื่องดึง แต่ปกติแล้วไม่นิยม test วิธีนี้เพราะว่าการเตรียมชิ้นตัวอย่างทำได้ยาก ถึงทำได้แต่เวลา test ต้อง alignment ให้ดีมาก ไม่งั้นจะเกิด bending stress ด้วย ค่าที่ได้จะผิดไป



ภาพที่ 3.5 Schematics of strength tests (จาก Ref 1 หน้า 177)

2) Hydrostatic tensile test Test โดยอัดของเหลวเข้าไปในไส้ชิ้นงาน ceramic ที่ทำเป็นรูปทรงกระบอก ดังภาพที่ 3.5b แรงดันที่ดันฉีดของเหลวเข้าไปในแท่ง ceramic จะทำให้ชิ้นงานเซรามิกแตก วิธีนี้มีข้อเสียคือเตรียมชิ้นงานได้ยากกล่าวคือชิ้นงานที่เตรียมได้มักจะมีรอย crack ที่ขอบดังภาพต่อไปนี้



อาจจะลด crack ได้โดยการนำชิ้นงานไปขัดมัน ขอบแต่การทำเช่นนี้ทำให้ ปากชิ้นงานมีความหนาไม่เท่ากัน บางบริเวณหนาบางบริเวณบาง ทำให้ stress distribute ไม่เท่ากัน

3) *Theta test* วิธีนี้จะต้องเตรียมชิ้นงานเป็นรูป θ ดังภาพ 3.5c) แล้วออกแรงกดบนขอบทั้งสองของชิ้นงานตามลูกศรในภาพ แรงกดจะทำให้เกิด tensile ที่แกนกลางของชิ้นงาน อย่างไรก็ตามไม่นิยม test วิธีนี้ เนื่องจากการเตรียมชิ้นงานทำได้ยากมาก

Compressive strength เซรามิก เป็นวัสดุที่ทน compression ได้อย่างดีเยี่ยม ดังนั้นการนำเซรามิกไปใช้ในงานมักจะออกแบบใช้ ceramic เป็นส่วนที่รับแรงกด เช่นทำเป็นเสา ยิ่งไปกว่านั้นในการนำ ceramic ไปใช้งานบางอย่าง เขาจะออกแบบให้มี compressive stress ปริมาณน้อยๆ อยู่ในชิ้นงาน เช่นงานทำเสาเข็มหรือทำกระจกนิรภัย safety glass เป็นต้น

การทดสอบ compressive ในเซรามิกทดสอบโดย 2 วิธี ดังภาพ 3.5f และ g ภาพ 3.5f เป็นการทดสอบแบบ uniaxial compressive และ 3.5g เป็นการทดสอบแบบ diametral compressive นักวิจัยชื่อ Rice ได้ศึกษาความสัมพันธ์ของ Compressive stress กับ Microhardness ของสารประกอบเซรามิก แล้วพบว่า “Compressive strength ของเซรามิกมีค่าในช่วง (0.5-0.75) ของ Microplastic yield stress; และ Microplastic yield stress มีค่าเท่ากับ $1/3$ ของ Microhardness ที่วัดได้โดยวิธี Vicker หรือ Knoop Test” ตารางที่ 3.4 แสดง Compressive strength ที่คำนวณจาก Vickers Hardness/3 ตาม Rice เทียบกับ Compressive strength ที่ได้จากการวัดจริง (Measured compressive stress) จะเห็นว่า Calculated stress ตาม Rice มีค่าที่ใกล้เคียงกับ Measured compressive stress พอสมควร

นอกจากนี้ Grain size ก็มีผลต่อ Compressive strength มากปกติแล้ว Compressive strength จะเพิ่มขึ้นเมื่อ grain size เล็กลง

Table 3.4 Comparison of Hardness and Compressive Strength for Polycrystalline Ceramic Materials (จาก Ref 1 หน้า 179)

Material	Vickers hardness		Calculated stress Hv/3 yield		Measured compressive strength	
	kg/mm ²	kpsi	kg/mm ²	kpsi	kg/mm ²	kpsi
Al ₂ O ₃	2370	3360	790	1120	650	
BeO	1140	1620	380	540	360	
MgO	660	930	220	310	200	
MgAl ₂ O ₄	1650	2340	550	780	400	
Fused SiO ₂	540	780	180	260	190	
ZrO ₂ (+ CaO)	1410	1980	470	660	290	
ZrSiO ₄	710	1140	270	380	210	
SiC	3300	4680	1100	1560	—	
Diamond	9000	13,780	3000	4260	910	
NaCl	21	30	7	10	6	
B ₄ C	4980	7080	1660	2360	414	

Bending strength นิยมทดสอบ bending strength 2 แบบ คือ 3 points และ 4 points bending test ดังภาพ 3.5d และ e การ test ทั้ง 2 วิธีเป็นการ test ที่สะดวกและใช้กันแพร่หลายที่สุดเพราะสามารถเตรียม specimens ได้ง่าย specimens ที่ใช้จะเป็นแบบที่มีพื้นที่หน้าตัดเป็นวงกลมหรือสี่เหลี่ยมก็ได้ ขอให้พื้นที่หน้าตัดสม่ำเสมอเท่ากันตลอดความยาวที่ใช้ test ก็พอ เครื่องมือที่ใช้ test คือ Universal testing machine ซึ่งใช้สำหรับ test tensile และ compressive strength ได้ด้วย ในการ test bending strength ชิ้นงานเซรามิกด้วยวิธี

และเครื่องมือดังกล่าวถึงแม้ว่าส่วนใหญ่แล้วชิ้นงานจะแตกหักจาก tensile แต่ไม่นิยมเรียก strength ที่วัดได้ โดยวิธีนี้ว่า tensile strength แต่จะเรียกว่า “Bending strength หรือ Modulus of Rupture (MOR)” คำนวณจาก

$$\text{Bending Strength (S)} = \frac{Mc}{I}$$

เมื่อ M = moment I = moment of inertia

c = distance from neutral axis to tensile surface

ภาพ 3.6 แสดง dimension ของแท่ง specimen ที่ใช้ในการทดสอบดังกล่าว

สำหรับ 3 points bending ถ้าชิ้นตัวอย่างเป็นแท่งสี่เหลี่ยมยาว $MOR = \frac{3PL}{2bd^2}$

ถ้าชิ้นตัวอย่างเป็นแท่งทรงกระบอกยาว $MOR = \frac{8PL}{\pi D^3}$

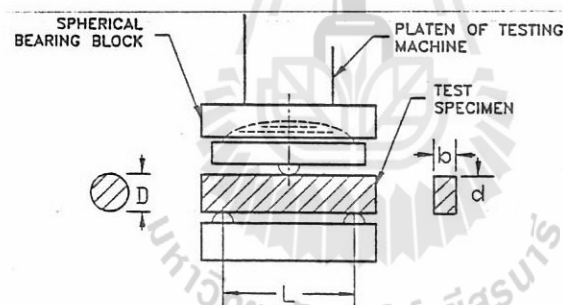
สำหรับ 4 points bending ถ้าชิ้นตัวอย่างเป็นแท่งสี่เหลี่ยมยาว $MOR = \frac{3P(L-a)}{2bd^2}$

ถ้าชิ้นตัวอย่างเป็นแท่งทรงกระบอกยาว $MOR = \frac{8P(L-a)}{\pi D^3}$

เมื่อ P = load ที่ต้องใช้สำหรับหัก specimen b = ความกว้างของ specimen

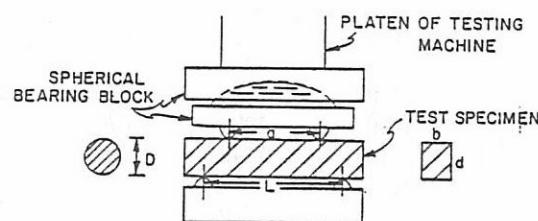
d = ความหนาของ specimen D = เส้นผ่าศูนย์กลางกลางของ specimen

L = span ของ outer support a = span ของ inner support



13.1. Modulus of rupture (MOR) testing configurations:

(a) Three-point loading.

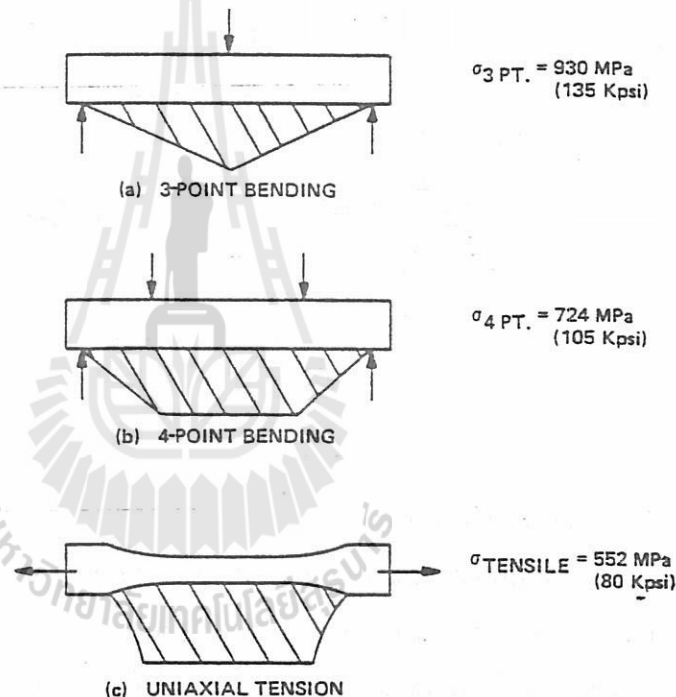


(b) Four-point loading.

ภาพที่ 3.6 Modulus of rupture (MOR) testing configuration (จาก Ref 2 หน้า 230)

ค่า MOR ที่ทดสอบได้จะขึ้นกับ (1) rate of loading (2) ratio span to specimen thickness คือ L ต้องมากกว่า D หรือ d อย่างน้อย 10 เท่า ไม่เช่นนั้นค่าที่ได้จะผิด (3) specimen alignment จะต้อง align ให้ดี และระหว่าง apply load specimen ต้องไม่บิด (4) specimen size (5) วิธีการ test จะเป็น 3 points หรือ 4 points หรือ uniaxial tensile test

เพื่อให้เห็นตัวอย่างของความแตกต่าง MOR ที่วัดจากวิธี test ที่ต่างกันว่าแตกต่างกันอย่างไร ขอยกตัวอย่าง MOR ของ Si_3N_4 ซึ่งทดสอบที่ห้องทดลองของบริษัท Norton พบว่า MOR ที่ test ด้วยวิธีต่างกันของ specimen batch เดียวกันมีค่าดังนี้ (1) วิธี 3 points bending MOR = 930 MPa (2) วิธี 4 points bending MOR = 724 MPa และ 3) วิธี Uniaxial tensile test ได้ Yield strength = 552 MPa ภาพที่ 3.7 แสดงให้เห็นว่าสาเหตุที่ทำให้ MOR ที่ทดสอบโดยวิธี 4 points bending มีค่าต่ำกว่าที่ทดสอบโดยวิธี 3 points bending เพราะพื้นที่ส่วนรับแรง max load ของชิ้นงานที่ทดสอบโดยวิธี 4 points bending มีค่ามากกว่า ส่วนแรงในภาพเป็นบริเวณที่มี stress สำหรับชิ้นงานที่ทดสอบโดยวิธี 3 Points bending บริเวณที่ชิ้นงานรับ Maximum stress คือตรงกลางๆ ของแท่งตัวอย่างเท่านั้น ขณะที่ชิ้นงานที่ทดสอบโดยวิธี 4 Points มีบริเวณที่รับ Maximum stress กว้างขึ้นมามาก ดังนั้นโอกาสที่จะเจอ crack ในบริเวณที่รับ maximum load ของชิ้นงานที่ทดสอบด้วยวิธี 3 Points จึงน้อยกว่า ดังนั้น strength ของชิ้นงานที่ทดสอบด้วยวิธีนี้จึงสูงกว่า และสำหรับ Uniaxial test ชิ้นงานมีช่วงรับ maximum stress เต็มตลอดทั่วทั้งชิ้นงานเลย จึงทำให้โอกาสที่ crack ในการ test แบบนี้จะขยาย (propagate) มากกว่าการ test ด้วยวิธีอื่น MOR หรือ bending strength ที่ได้จากการทดสอบแบบนี้จึงมีค่าต่ำที่สุด

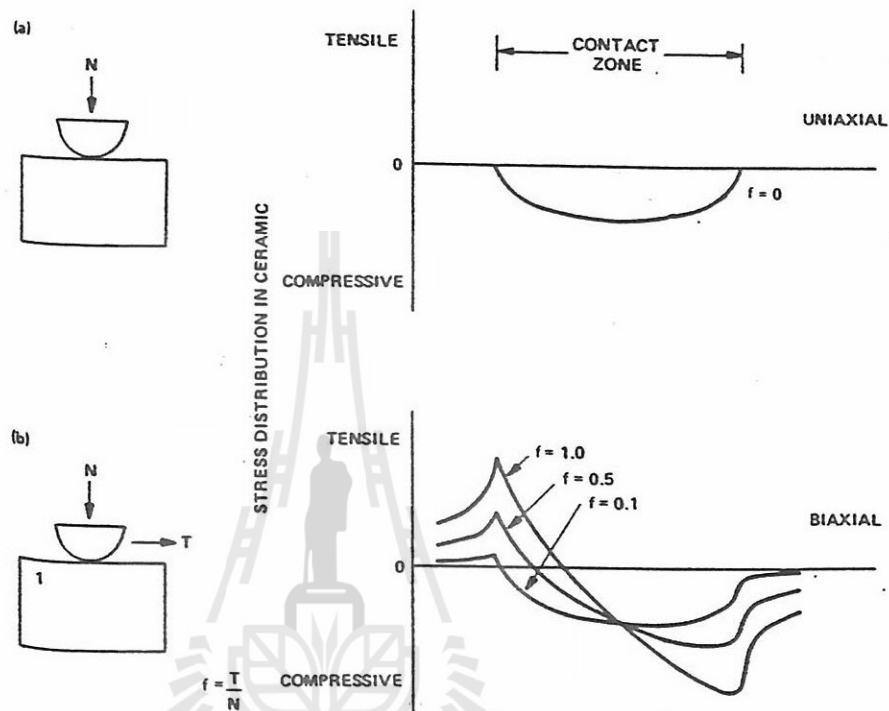


ภาพที่ 3.7 Comparison of the tensile stress distributions for three-point., four-point and uniaxial tensile test specimens along with typical average strengths as measures by each technique for Norton NC-132 hot-pressed Si_3N_4 . Shaded area represents the tensile stress, ranging from zero at the supports of the bend specimens to maximum at midspan, and being maximum along the whole gauge length of the tensile specimen. (จาก Ref 1 หน้า 182)

Biaxial strength ในการนำชิ้นงานไปใช้งานจริงๆ ชิ้นงานอาจจะไม่ได้รับแรงชนิดใดชนิดหนึ่งชนิดเดียว แต่จะรับแรงหลายชนิดพร้อมๆ กัน ดังนั้นหากต้องการข้อมูลที่สมบูรณ์จริงๆ จำเป็นต้อง test ออกแบบการ test ตามความเป็นจริง ตัวอย่างเช่นชิ้นงานเซรามิกดังแสดงในภาพที่ 3.8 ที่รับ load N ถ้าดูเผินๆ อาจจะเข้าใจผิดว่าชิ้นงานในภาพดังกล่าวคงรับแค่ Compressive stress อย่างเดียวและมี stress profile ดังกราฟด้านบน แต่หากพิจารณาอย่างละเอียดแล้วจะเห็นว่าที่จริงแล้วชิ้นงานกำลังรับ tensile stress ด้วย โดยที่ tensile

stress จะมีค่าสูงสุดที่ผิวของชิ้นงานบริเวณที่รับ load และค่อยๆ ลดลงเมื่อลึกลงไปใชิ้นงาน และ tensile stress จะมีค่าสูงขึ้นถ้า friction ระหว่างผิวสัมผัสสูงขึ้น ดังนั้นถ้าจะเขียน stress profile บนชิ้นงานได้ ดังกราฟรูปล่างของภาพนี้ วิศวกรที่ขาดประสบการณ์ออกแบบชิ้นงาน โดยพิจารณาแต่ Compressive stress อย่างเดียว จะออกแบบผิวชิ้นงานจึงมีอายุการใช้งานน้อยกว่าที่คำนวณไว้

ภาพที่ 3.5g แสดงการ test ที่ชิ้นงานรับ load ทั้ง compressive และ shear stress พร้อมกัน



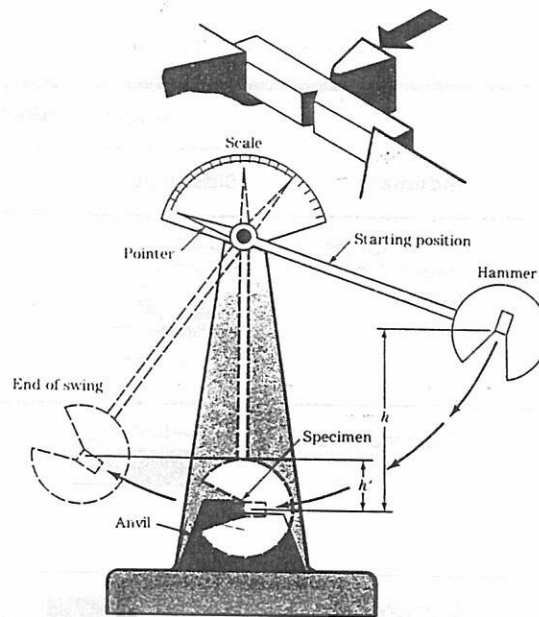
ภาพที่ 3.8 Contact loading showing uniaxial and biaxial effects on stress distribution (จาก Ref 1 หน้า 184)

Impact Test เป็นการทดสอบความเหนียว (Toughness) ของวัสดุ โดยจะบากชิ้นตัวอย่างเป็นรูปตัว V ดังภาพที่ 3.9 แล้วปล่อยฆ้อนมาตรฐานจากตำแหน่งสูงที่แน่นอนให้มากระแทกชิ้นงาน ทำให้ชิ้นงานหักขาดออกจากกัน ถ้าทราบค่ามวลของค้อนและความแตกต่างระหว่างความสูงเริ่มต้นกับความสูงสุดท้ายก็จะคำนวณค่าพลังงานที่วัสดุดูดกลืนก่อนที่จะแตกหักได้ ถึงแม้ว่าปกติแล้วเซรามิกมี toughness ไม่สูงมากนัก แต่ปัจจุบันก็มีการพัฒนาเซรามิกให้มีความเหนียวมากขึ้น

Hardness Test เป็นการทดสอบความแข็งแรงหรือความทนทานต่อแรงกดของวัสดุ โดยใช้หัวกด หรือ Indenter กดลงไปบนผิววัสดุ ดังแสดงโดยภาพ 3.10 แบ่งวิธี Test Hardness ที่สำคัญๆ เป็น 4 วิธี คือ

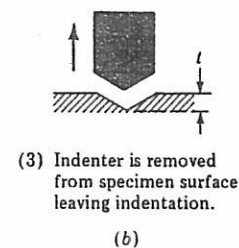
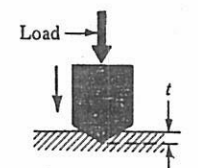
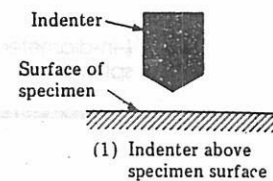
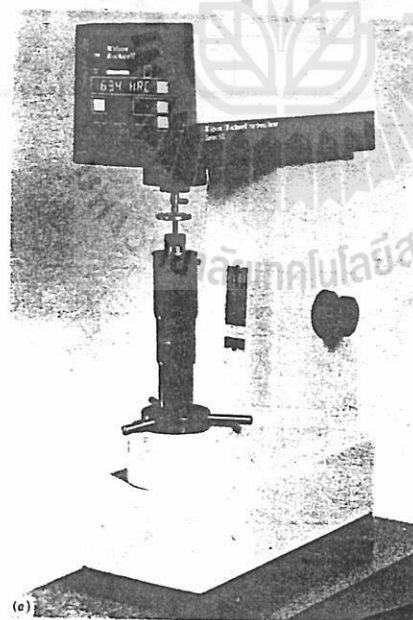
- (1) Brinell Test (2) Vickers Test (3) Knoop microhardness Test (4) Rockwell

เวลา test จะออกแรงกด indenter ในแนวตั้งฉากกับชิ้นงาน ค่าความแข็ง (hardness) ของวัสดุคำนวณได้จากความลึกและพื้นที่หน้าตัดของรอยบุ๋มที่ผิววัสดุเมื่อถูกหลังถูกกด การ test แต่ละแบบก็จะใช้หัวกดที่มีขนาดมาตรฐานตามกำหนด ดังแสดงโดยตารางที่ 3.5 แล้วใช้สูตรคำนวณ Hardness ตามแสดงในตาราง



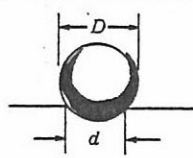
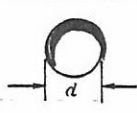
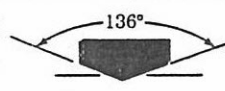
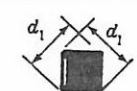
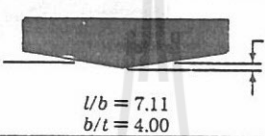
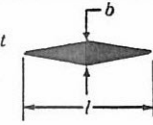
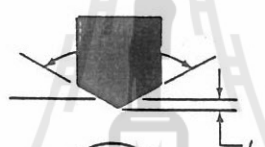
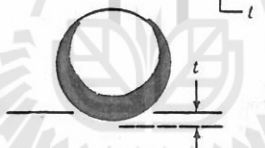
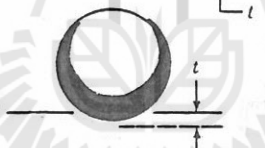
ภาพที่ 3.9 เครื่องมือทดสอบแรงกระแทกมาตรฐาน (จาก Ref 5 หน้า 230)

เพื่อให้ค่า Hardness ที่ test ามีค่าถูกต้อง จุดกด indenter ควรห่างจากขอบของ specimen อย่างน้อย 3 เท่าของเส้นผ่าศูนย์กลางของรอยบุ๋มของวัสดุ และวัสดุที่นำมา test ควรมีความหนาแน่นมากกว่าความลึกของรอยบุ๋มบนผิววัสดุอย่างน้อย 10.5 เท่า เพราะถ้าวัสดุบางกว่านี้จะมีการสะท้อนกลับของพลังงานที่กด ทำให้ค่าที่ test ได้ไม่ถูกต้อง



ภาพที่ 3.10 (a) เครื่องทดสอบความแข็งแบบร็อกเวล (b) ขั้นตอนของการวัดความแข็งด้วยหัวกดเพชร รูปกรวย วัสดุมีความหนาแน่นในกรณีที่ มีค่าน้อย ค่าความแข็งที่วัดได้จะมีค่ามาก (จาก Ref 5 หน้า 195)

ตารางที่ 3.5 การทดสอบความแข็ง (จาก Ref 5 หน้า 194)

Shape of Indentation						
Test	Indenter	Side view	Top view	Load	Formula for hardness number	
Brinell	10-mm sphere of steel or tungsten carbide			P	$BHN = \frac{2P}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})}$	
Vickers	Diamond pyramid			P	$VHN = \frac{1.72P}{d_1^2}$	
Knoop microhardness	Diamond pyramid			P	$KHN = \frac{14.2P}{l^2}$	
Rockwell						
A } C } D }	Diamond cone			60 kg 150 kg 100 kg	$R_A =$ $R_C =$ $R_D =$	100–500f
B } F } G }	1/8-in-diameter steel sphere			100 kg 60 kg 150 kg 100 kg	$R_B =$ $R_F =$ $R_G =$	
E	1/2-in-diameter steel sphere				$R_E =$	130–500f

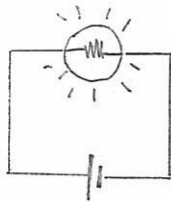
บทที่ 4 Electrical Properties

Introduction

Ceramic เป็นสารประกอบที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าเป็น range กว้าง Ceramic บางชนิดไม่นำไฟฟ้าจัดเป็นฉนวน (Insulator) ขณะที่ Ceramic บางชนิดยอมให้กระแสไฟฟ้าผ่านได้บ้างจัดเป็นสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) และ Ceramic บางชนิดนำไฟฟ้าได้ดีจัดเป็น Conductor นอกจากนี้ยังมี Ceramic บางชนิดที่ไม่นำไฟฟ้าแต่ยังสามารถหั่นชิ้นใน โครงสร้างตามทิศทางสนามไฟฟ้าที่ apply ได้ (เรียกว่าเกิด “polarization”) จัดเป็นพวกมีคุณสมบัติ Dielectric ใช้ทำตัวเก็บประจุ สาเหตุที่ Ceramics มีของคุณสมบัติทางไฟฟ้าแตกต่างกันเนื่องจากมี Atomic bonding & Crystal structure แตกต่างกัน

Fundamentals and Definitions

เมื่อต่อสายไฟ จากขั้วของถ่านไฟฉายไปยังหลอดไฟฟ้างดภาพต่อไปนี้ ทำไมหลอดไฟจึงสว่าง ?



ตอบ ความต่างศักย์ที่ขั้วทั้ง 2 ของถ่านไฟฉายทำให้ electron วิ่งจากขั้ว – ไปหาขั้ว + ของถ่านไฟฉายโดยผ่านทางไส้หลอด (filament) ที่ทำจาก Tungsten alloy ที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางเล็กมาก electron จึงต้องใช้ความพยายามอย่างมากที่จะวิ่งผ่านไส้หลอดนี้ไปให้ได้ เมื่อผ่านไปได้แล้วจึงคลายพลังงานออกมาในรูปของความร้อน ซึ่งเมื่อร้อนพอก็ทำให้ไส้หลอดเปล่งแสงสว่างออกมา

เรียกปริมาณประจุไฟฟ้าที่วิ่งผ่านพื้นที่หน้าตัดว่า “Current (I)” ; เรียกความต้านทานที่ขวางกั้นไม่ให้ electron วิ่งผ่านว่า “Resistance (R)” และเรียกความต่างศักย์ที่ทำให้ electron เคลื่อนที่ว่า “Volt (V)” ทั้งสามมีความสัมพันธ์ตามสมการ

$$V = IR$$

ถ้า V มีค่าคงที่ R กับ I จะเป็นคู่แข่งกัน กล่าวคือถ้า R สูง I จะต่ำ แต่ถ้า R ต่ำ I จะสูง วัสดุต่างชนิดกันมีความสามารถในการนำไฟฟ้าแตกต่างกัน ดังนั้นที่ใช้อธิบายความสามารถในการนำไฟฟ้าของวัสดุคือ Electrical conductivity (σ) ซึ่งปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อ σ คือ

- 1) จำนวนพาหะประจุ (n) มีหน่วยเป็น (ตัว/cm³)
- 2) ประจุของพาหะประจุ (q) มีหน่วยเป็น (coulomb/ตัว)
- 3) ความสามารถในการเคลื่อนที่ของพาหะประจุ (mobility) (μ) หน่วยเป็น (cm/sec ต่อ Volt/cm)

$$\begin{aligned}\sigma &= nq\mu \text{ หน่วยเป็น } \frac{\text{ตัว}}{\text{cm}^3} \frac{\text{coulomb}}{\text{ตัว}} \frac{\text{cm}^2}{\text{Volt-sec}} \\ &= \frac{\text{coulomb}}{\text{cm.Volt.sec}} = \frac{\text{Amp}}{\text{Volt.cm}} = \frac{1}{\text{ohm.cm}} \text{ หรือ } \frac{\text{Siemens}}{\text{cm}}\end{aligned}$$

เศษส่วนกลับของ Electrical conductivity คือ Electrical resistivity (ρ) เป็นตัวบอกความต้านทานของวัสดุ $\rho = \frac{1}{\sigma}$ มีหน่วยเป็น Ohm-cm หรือ Ohm-meter

ตารางที่ 4.1 แสดง (Electrical resistivity, ρ) ของวัสดุต่างๆ จะเห็นว่าโลหะซึ่งเป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดี (Conductor) มี ρ คืออยู่ในช่วง 10^{-6} ohm-cm ส่วน Semiconductor มี ρ อยู่ในช่วง 0.01-10 ohm-cm. และสารประกอบ Ceramic และ Polymer ซึ่งส่วนใหญ่เป็น Insulator มี ρ ประมาณ 10^{-14} ดังนั้นจะเห็นว่า ρ ของ Conductor กับ Insulator ต่างกันถึง 10^{20} ohm-cm

Resistivity (ρ) ไม่เหมือนกับ Resistance (R) ที่คุ้นเคยในการคำนวณความต้านทานของลวดตัวนำไฟฟ้า; ρ ไม่ขึ้นกับขนาดและพื้นที่หน้าตัดของลวดตัวนำ แต่ R ขึ้นกับพื้นที่หน้าตัด (A) และความยาว (l) ของเส้นลวด ความสัมพันธ์ระหว่าง ρ กับ R เขียนได้เป็นสมการ

$$\rho = \frac{AR}{l}$$

Table 4.1 Electrical Resistivity of Some Metals, Polymers, and Ceramic at Room Temperature (จาก Ref. 1 หน้า 206)

Material	Resistivity (ohm-cm)
Metallic conduction	
Copper	1.7×10^{-6}
Iron	10×10^{-6}
Tungsten	5.5×10^{-6}
ReO ₃	2×10^{-6}
CrO ₂	3×10^{-5}
Semiconductors	
SiC	10
B ₂ C	0.5
Ge	40
Fe ₃ O ₄	10^{-2}
Insulators	
SiO ₂	$>10^{14}$
Steatite porcelain	$>10^{14}$
Fire-clay brick	10^8
Low-voltage porcelain	$10^{12}-10^{14}$
Al ₂ O ₃	$>10^{14}$
Si ₃ N ₄	$>10^{14}$
MgO	$>10^{14}$
Phenol-formaldehyde	10^{12}
Vulcanized rubber	10^{14}
Teflon	10^{16}
Polystyrene	10^{18}
Nylon	10^{14}

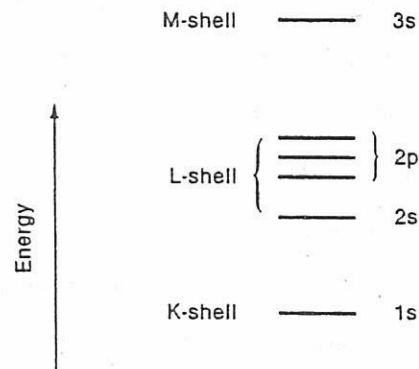
ELECTRONIC CONDUCTIVITY (in Metal)

แบ่งการนำไฟฟ้า (Electrical conductivity) ของวัสดุตามชนิดของพาหะประจุเป็น 2 ชนิด คือ

- 1) Electronic Conductivity คือการนำไฟฟ้าที่พาหะประจุที่นำไฟฟ้าคือ electron และ hole
- 2) Ionic Conductivity คือการนำไฟฟ้าที่พาหะประจุที่นำไฟฟ้าคือ ion + และ ion -

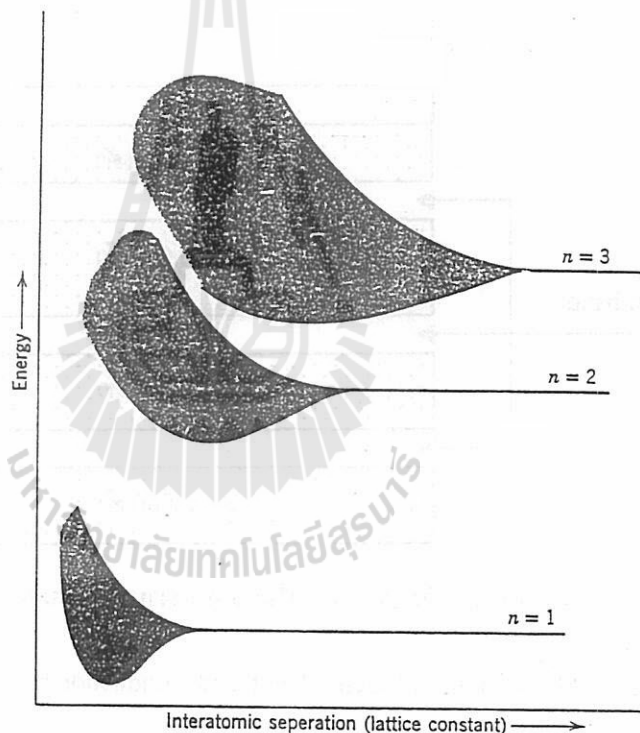
Electron เคลื่อนที่รอบอะตอมหนึ่งๆ จะมีวงโคจรที่แน่นอนเรียกว่า “ระดับพลังงาน (Atomic energy level)” ตัวอย่างเช่น Na 1 อะตอมจะมี electrons 11 ตัว; Electron ทั้ง 11 จะอยู่ในระดับพลังงานตั้งแต่ 1S ไปจนถึง 3S ดังภาพที่ 4.1 นักวิจัยเชื่อว่าเมื่อ Na หลายอะตอมมารวมกันเป็นโลหะ Na ทุกอะตอมที่มารวมกันจะนำ electron ที่อยู่ในระดับพลังงานเดียวกันมา share กัน ดังนั้นระดับพลังงานเดี่ยวๆ ของ Na แต่ละอะตอมจึงจะรวมกันเป็น “แถบพลังงาน Energy band” ดังภาพที่ 4.2 แบ่งแถบพลัง

งานออกเป็น 2 ชนิดคือ (1) Allow band คือแถบพลังงานที่ electron เข้าไปอยู่ได้ กับ (2) Forbidden band คือแถบพลังงานที่ electron เข้าไปอยู่ไม่ได้ forbidden band จะคั่นอยู่ระหว่าง allow band 2 bands เหมือนกับ energy gap ที่คั่นระหว่าง atomic energy level ของอะตอมเดี่ยวๆ



Isolated sodium atom

ภาพที่ 4.1 Schematic of the energy level of an isolated sodium atom and of an sodium atom bond into a metallic sodium crystal structure. (จาก Ref. 1 หน้า 208)

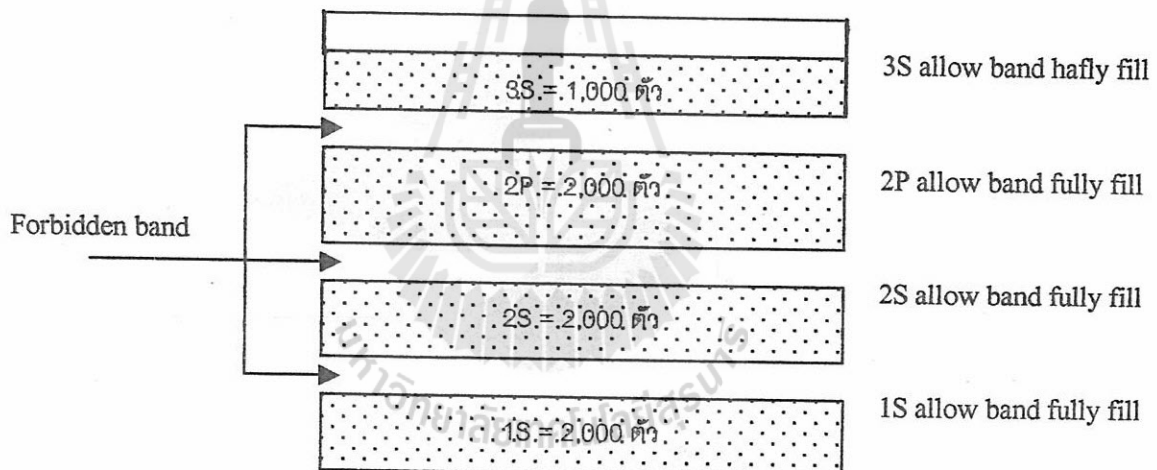


ภาพที่ 4.2. The energy level for solid hydrogen as a function of interatomic distance. The atomic level can be considered to have broadened into bands of allowed energy. (จาก Ref. 6 หน้า P10)

เพื่อความสะดวกในการจดจำที่ไปที่มาของแถบพลังงานใหม่ที่เกิดขึ้นข้างต้น จึงเรียกชื่อ allow band ตามหมายเลขของระดับพลังงานของอะตอม (Atomic energy level) ที่มารวมกันเป็นแถบพลังงานนั้นๆ เช่น เรียก allow band ที่เกิดจากระดับพลังงาน 1s ของอะตอม Na ทุกอะตอมที่มารวมกันว่า “1s allow band” เป็นต้น นอกจากนี้ยังเรียกแถบ allow band ที่มีพลังงานสูงสุดที่มี electron เข้าอยู่ในสถานะปกติว่า “Valence band” (คือ Outmost filled band) และเรียกแถบ allow band ที่มีพลังงานสูงถัดจาก

Valence band ขึ้นไป 1 ระดับว่า “*Conduction band*”

เพื่อให้เห็นภาพเรื่องนี้ชัดเจนขึ้นไปอีกจะขอยกตัวอย่างลึกลงไปอีก เช่น สมมุติว่าโลหะ Na ก้อนหนึ่งประกอบด้วย Na 1000 อะตอม ตามแนวคิดข้างต้นอะตอมของ Na ทั้งหมดจะนำ atomic energy level ทั้งหมดมา share กันและสร้างแถบ allow band 1S, 2P และ 3S แล้วเอา electron ทั้งหมด 11000 ตัวไป fill ลงไปใน allow bands หนึ่งวิธีการ fill จะ fill โดยอาศัยหลักที่ว่า จะ *fill electron* เข้าไปอยู่ใน *allow band* ที่มีพลังงานต่ำกว่าก่อนเมื่อเต็มแล้ว จึง *fill* เข้าไปใน *allow band* ที่มีพลังงานสูงขึ้นไปเรื่อยๆ ดังนั้นตามตัวอย่างนี้ Na จึง fill electron เข้าไปในแถบ allow band 1S ให้เต็มก่อนแล้วจึง fill ในแถบ 2S, 2P และ 3S ตามลำดับ จำนวน electron ที่ allow band แต่ละแถบสามารถรับได้จะเท่ากับจำนวน electron ที่ atomic orbital ของทุกอะตอมที่มารวมกันเป็น allow band รับไว้ได้ เช่น allow band 1S ของ Na เกิดจาก atomic energy level 1S ของ Na อะตอมมารวมกัน และใน atomic energy level 1S ประกอบด้วย atomic orbital s 1 orbital แต่ละ orbital สามารถรับ electron ได้ 2 ตัว ดังนั้น allow band 1S ของโลหะ Na ตามตัวอย่างจึงสามารถรับ electron ได้ 2000 ตัว ในทำนองเดียวกัน allow band 2S, 2P และ 3S จะสามารถรับ electron ได้เต็มที่ 2000, 6000 และ 2000 ตัว ตามลำดับ เมื่อ fill electron 11000 ตัวเข้าไปใน allow band จึงได้ ดังภาพที่ 4.3



ภาพที่ 4.3 แสดงการจัด electron ลงในแถบพลังงานของก้อน Na ที่ประกอบด้วย Na 1000 อะตอม

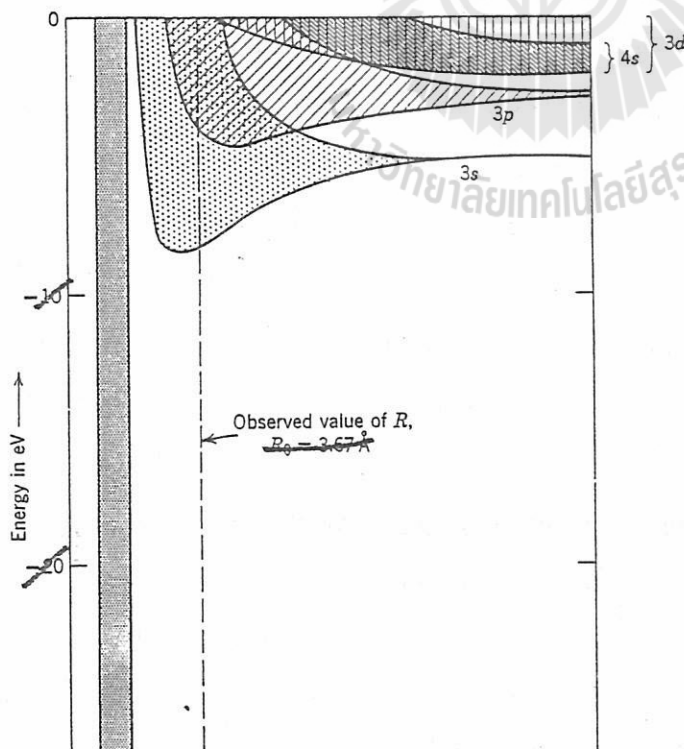
จากภาพที่ 4.3 ถ้ามองว่า Valence band และ Conduction band ของ Na คือ แถบ allow band หมายเลขใด ?

นักวิจัยเชื่อว่า electron ใน allow band ที่มี electron อยู่เต็ม (fully filled) ไม่นำไฟฟ้าเพราะว่า เมื่อรับการกระตุ้นจากภายนอก electron ไม่มีระดับพลังงานที่จะได้ขึ้นไปอีก ดังนั้น electron ใน 1S, 2S, 2P allow band ของ Na อะตอมจึงไม่นำไฟฟ้า จึงคงเหลือแต่ electron ในแถบ allow band ที่มี electron อยู่ไม่เต็มเท่านั้นที่จะนำไฟฟ้าได้ กรณีโลหะ Na electron ที่มีส่วนช่วยในการนำไฟฟ้าจึงเป็น electron ในแถบ 3S allow band

เมื่อได้รับการกระตุ้นจากสนามไฟฟ้าภายนอก electron ใน 3S allow band จะมีพลังงานสูงขึ้นมา ดังนั้นมันจึงเลื่อนระดับพลังงานของมันขึ้นไปอีก เนื่องจาก 3S allow band ไม่ fully fill ดังนั้น electron

จึงสามารถเลื่อนไปอยู่ในระดับพลังงานว่าง ๆ (empty energy stage) ด้านบนของแถบได้อย่างสะดวก เพราะไม่มี forbidden band กัน เมื่อเลื่อนขึ้นไปแล้วมันก็ประพฤติตัวเป็น free electron ซึ่งเคลื่อนที่ไปตามทิศทางที่ apply สนามไฟฟ้าอย่างอิสระไม่ถูกระงับของ Na ยึดเอาไว้อีกต่อไป วิธีนี้เองทำให้ Na นำไฟฟ้าได้ดี โลหะ alkaline ตัวอื่นเช่น Li, K, Rb, Cs และ Fr ก็มี Partially filled allow band เช่นเดียวกับ Na แต่ half fill Valence band อยู่ที่ 2S, 4S, 5S, 6S และ 7S ตามลำดับ ดังนั้นโลหะเหล่านี้จึงนำไฟฟ้าด้วยหลักการเดียวกันกับ Na

สำหรับโลหะกลุ่ม Alkaline earth เช่น Mg ซึ่งมี atomic number 12 แต่ละอะตอมมีการจัดเรียง electron ใน atomic energy level เป็น $1S^2, 2S^2, 2P^6$ และ $3S^2$ เมื่อหลายๆ อะตอมมารวมเป็นก้อนโลหะก็จะ share electron กันในทำนองเดียวกันกับ Na ที่กล่าวไปแล้ว อย่างไรก็ตามในโลหะกลุ่มนี้ Valence band จะ fully fill ดังนั้นหากพิจารณาตามทฤษฎีที่กล่าวไปแล้วจะเห็นว่าโลหะกลุ่มนี้ไม่น่าจะนำไฟฟ้า ซึ่งขัดแย้งกับความเป็นจริงที่ alkaline earth metals นำไฟฟ้าได้ดี นักวิจัยได้อธิบายว่าเหตุที่โลหะกลุ่มนี้ นำไฟฟ้าได้เพราะ Valence band ของมันจะ overlap กับ Conduction band ที่อยู่ถัดขึ้นไป 1 แถบ เช่น 3S allow band ของ Mg เกิด overlap กับ 3P allow band ดังภาพที่ 4.4 ดังนั้นเมื่อได้รับสนามไฟฟ้ากระตุ้นจากภายนอก electron ใน Valence band ของโลหะกลุ่มนี้จึงสามารถเลื่อนไปอยู่ระดับพลังงานในแถบ conduction ที่ overlap ได้โดยง่าย แล้วทำตัวเป็น free electron เช่นเดียวกันกับ electron ใน Na ที่ยกตัวอย่างมาแล้ว สำหรับโลหะชนิดอื่นเช่น Aluminum มี atomic number 13 จัด electron เป็น $1S^2, 2S^2, 2P^6, 3S^2, 3P^1$ ก็จะมีแถบ allow band หมายเลข 3P เป็น Half fill Valence band เหมือนๆ กรณีโลหะ Na ที่ได้พูดไปแล้ว จึงนำไฟฟ้า



ภาพที่ 4.4 Energy bands in Magnesium metal

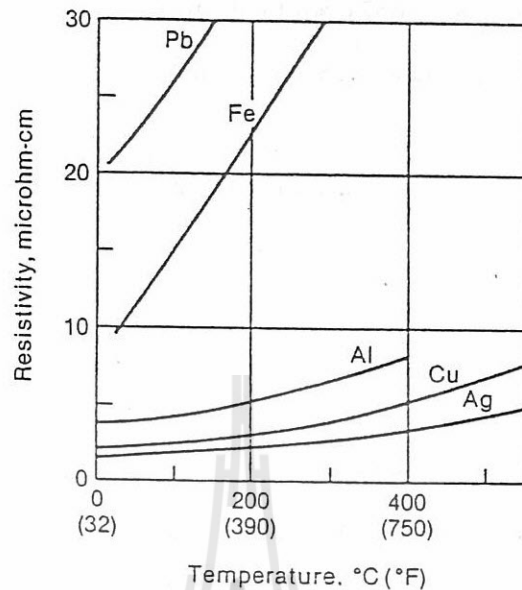
โลหะทุกชนิดนำไฟฟ้าโดยมี electron และ hole เป็น major charge carrier ดังนั้นการนำไฟฟ้าในโลหะจึงเป็นการนำไฟฟ้าแบบ Electronic conductivity ปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อการนำไฟฟ้าแบบนี้คือ

- 1) Temp 2) Impurity
- 3) Solid Solution 4) Plastic Deformation

Temp การเพิ่มอุณหภูมิจะเพิ่ม

Thermal Vibration $\therefore$ จึง scatter การเคลื่อนที่ของ electron ทำให้ mean free path ลดลง ซึ่งก็จะส่งผลให้ Mobility (μ) ลดลงและ Electronic conductivity (σ) ลดลงในที่สุด ทำนองเดียวกัน Impurity, Solid Solution และ Plastic deformation ที่ทำให้เสียความ

เป็นระเบียบของโครงสร้าง แล้วทำให้ mean free path และ Mobility ลดลง แล้วในที่สุด Electronic Conductivity ลดลงเช่นกัน ภาพที่ 4.5 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง Electrical resistivity ต่อ temp ของโลหะชนิดต่างๆ



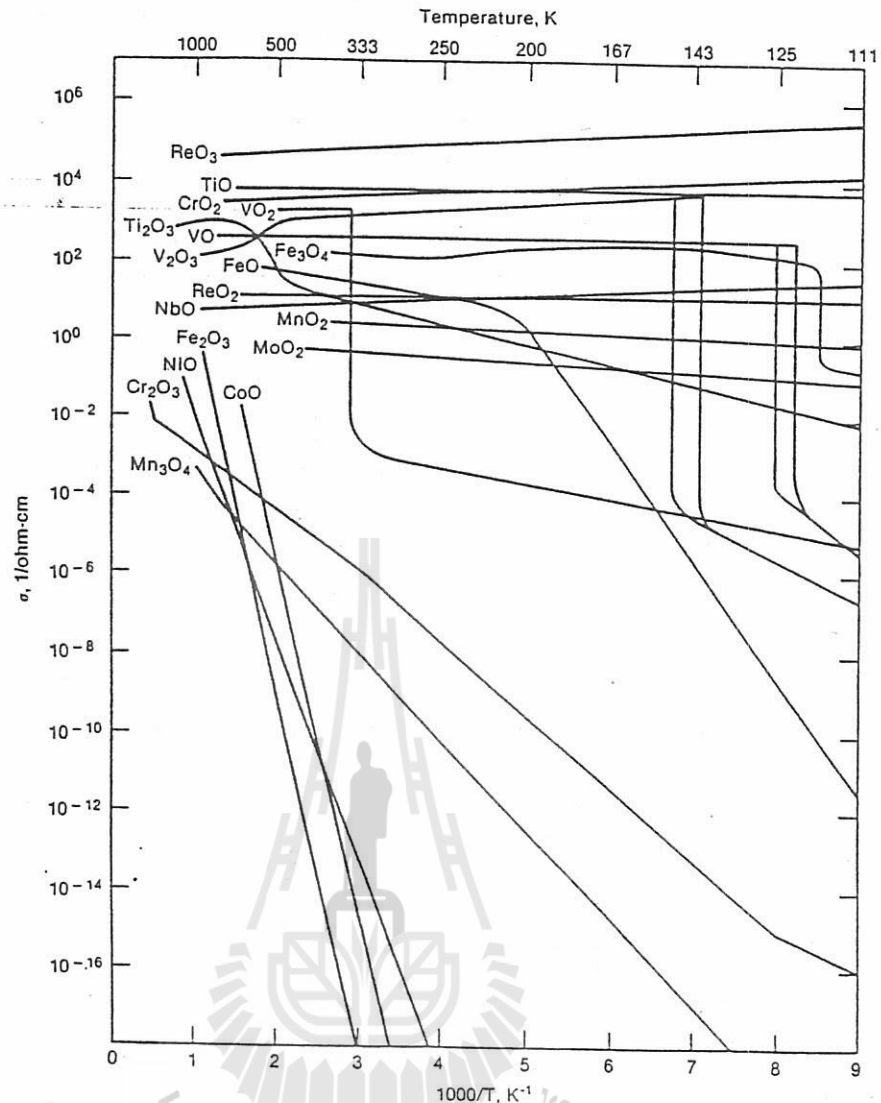
ภาพที่ 4.5 The change in electrical resistivity versus temperature for common metals. (จาก Ref. 1 หน้า 209)

สารประกอบเซรามิกส่วนใหญ่มีพฤติกรรมการนำไฟฟ้าเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไปต่างกับโลหะอย่างสิ้นเชิง กล่าวคือเซรามิกส่วนใหญ่จะมี Electrical conductivity σ เพิ่มขึ้น (=Electrical resistivity ลดลง) เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ดังจะเห็นได้จากภาพที่ 4.6 แสดง σ ต่อ $1/\text{Temp}$ ของ Oxides ชนิดต่างๆ จากภาพเห็นว่า Oxides ส่วนใหญ่มี σ เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามหากพิจารณาให้ดีจะเห็นว่า Oxides บางชนิดเช่น ReO_3 , CrO_2 , ReO_2 , TiO_2 , V_2O_3 และ VO มี σ ลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น (พฤติกรรมเหมือนกับโลหะ) สาเหตุที่ Oxides ส่วนใหญ่มี σ เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจะพบภายหลัง ส่วนสาเหตุที่ Oxide บางชนิดมีพฤติกรรมเหมือนโลหะอธิบายได้ว่าเกิดจากการ overlap ของ unfill d หรือ f orbitals อนึ่งถ้าดูเส้นกราฟของ Oxides พวกนี้ในภาพที่ 4.6 ให้ดีจะเห็นว่าในช่วงอุณหภูมิต่ำๆ สารประกอบพวกนี้จะแสดงพฤติกรรมเหมือน Oxides ปกติกล่าวคือ σ เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น แต่เมื่อ อุณหภูมิสูงขึ้นถึงระดับหนึ่ง สารประกอบพวกนี้จะเปลี่ยนพฤติกรรมอย่างรวดเร็วคือ σ จะลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเรียกอุณหภูมิที่สารประกอบเปลี่ยนพฤติกรรมการนำไฟฟ้าข้างต้นว่า “Semiconductor to Metal Transition Temperature” เป็นอุณหภูมิที่วัสดุเปลี่ยนพฤติกรรมการนำไฟฟ้าแบบ Semiconductor เป็นแบบโลหะ

Ceramic Materials Exhibiting Ionic Conductivity & Electronic Conductivity

สารประกอบเซรามิกสามารถนำไฟฟ้าแบบพิเศษคือสามารถนำไฟฟ้าทั้งแบบ Ionic และ Electronic conductivity อย่างหนึ่งอย่างใดหรือทั้งสองอย่างในตัวเองก็ว่าได้ ในทางปฏิบัติจึงกำหนด term ขึ้นมา term หนึ่งเรียกว่า “Transference number(t)” เพื่อใช้บอกสัดส่วนการนำไฟฟ้าของสารประกอบเซรามิก ว่านำไฟฟ้าแบบใด สัดส่วนการนำไฟฟ้าด้วย electron หรือ hole จะเขียนแทนด้วย t_e หรือ t_h ตามลำดับและสัดส่วนการนำไฟฟ้าด้วย ion + และ ion - เขียนแทนด้วย t_+ และ t_- ตามลำดับ โดย

ที่ค่า t ทั้งหมดรวมกันต้องเท่ากับ 1 คือ $(t_c) + (t_h) + (t_e) + (t_i) = 1$



ภาพที่ 4.6 Conductivity versus temperature for some transition metal oxide that exhibit electronic conductivity. (จาก Ref. 1 หน้า 210)

ตารางที่ 4.2 แสดงการนำไฟฟ้าของ Ceramic ชนิดต่างๆ ณ ช่วงอุณหภูมิต่างๆ จากตารางสรุปได้ว่า

1. การนำไฟฟ้าของสารประกอบ Alkaline halide เป็น 100% ionic conductivity นำไฟฟ้าโดย ion + เป็นส่วนใหญ่
2. การนำไฟฟ้าของสารประกอบที่มี Crystal structure แบบ Fluoride structure เช่น BaF_2 , PbF_2 , ZrO_2 (dope ด้วย CaO 7%) เป็นแบบ 100% ionic conductivity มี ion - เป็นพาหะประจุ
3. การนำไฟฟ้าของสารประกอบพวก beta-Alumina ($\text{Na}_2\text{O}-11\text{Al}_2\text{O}_3$) และ beta''-Alumina ($\text{Na}_2\text{O}-5\text{Al}_2\text{O}_3$) เป็นแบบ 100% ion conductivity มีพาหะประจุเป็น Na^+ ion
4. การนำไฟฟ้าของ FeO , ReO_3 , CrO_2 , VO , TiO และ ReO_2 เป็นแบบ 100% Electronic conductivity
5. การนำไฟฟ้าของ CeO_2 dope ZrO_2 เป็นทั้งแบบ Ionic & electronic conductivity

Table 4.2 Mode of Conduction and Temperature of conduction for Various Ceramics. (จาก Ref. 1 หน้า 209)

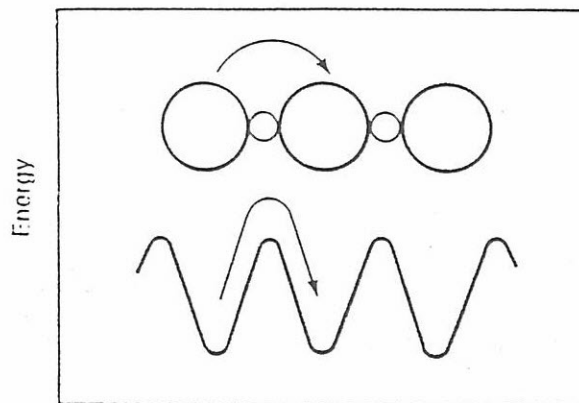
Compound	Temperature. °C (°F)	Transference number ^a		
		t_{-}	t_{+}	$t_{e,h}$
NaCl	400 (750)	1.00	0.00	
	600 (1110)	0.95	0.05	
KCl	435 (815)	0.96	0.04	
	600 (1110)	0.88	0.12	
KCl - 0.02% CaCl ₂	430 (805)	0.99	0.01	
	600 (1110)	0.99	0.01	
AgCl	20-350 (70-660)	1.00		
AgBr	20-300 (70-660)	1.00		
BaF ₂	500 (930)	—	1.00	
PbF ₂	200 (390)	—	1.00	
CuCl	20 (70)	0.00	—	1.00
	366 (690)	1.00	—	0.00
ZrO ₂ + 7% CaO	>700 (>1290)	0	1.00	10 ⁻⁴
Na ₂ O · 11Al ₂ O ₃	<800 (<1470)	1.00 (Na ⁺)	—	<10 ⁻⁴
FeO	800 (1470)	10 ⁻⁴	—	1.00
ZrO ₂ + 18% CeO ₂	1500 (2730)	—	0.52	0.48
+ 50% CeO ₂	1500 (2730)	—	0.15	0.85
Na ₂ O · CaO · SiO ₂ glass	—	1.00 (Na ⁺)		
15% (FeO · Fe ₂ O ₃) · CaO · SiO ₂ · Al ₂ O ₃ glass	1500 (2730)	0.1 (Ca ²⁺)	—	0.9

6. แก้วบางชนิด นำไฟฟ้าแบบ Ionic conductivity บางชนิดนำไฟฟ้าแบบ Electronic conductivity
7. การเปลี่ยนแปลง temp ทำให้ ratio ของการนำไฟฟ้าข้างต้นเปลี่ยนแปลงไป

IONIC CONDUCTIVITY (in Ceramic)

การนำไฟฟ้าแบบ Ionic conductivity คือ การนำไฟฟ้าที่มี Ion เป็นพาหะประจุ ดังนั้นสารประกอบที่นำไฟฟ้าแบบนี้จะมีพันธะระหว่างอะตอมในโครงสร้างเป็น ionic bond ขนาดประจุของ Ion แต่ละตัวจะขึ้นกับ Valency ของ ion เช่น พวก Divalent ion จะมีขนาดประจุ = $1.6 \times 10^{-19} \times 2$ coulomb

Mechanism of Ionic Conductivity ในโครงสร้างของสารประกอบที่ยึดกันด้วย Ionic bond ion+ จะอยู่ล้อมรอบ ion- และ ion- ก็อยู่รอบ ion+ ในสภาพปกติ ion ทั้ง 2 ชนิดจะ balance ประจุกัน ดังนั้นการที่จะทำให้ ion ชนิดใดชนิดหนึ่งเคลื่อนที่ออกไปนำไฟฟ้า หรือการที่จะมี ion จากภายนอก diffuse เข้ามาในโครงสร้างเพื่อนำไฟฟ้าได้จะต้องใช้พลังงานที่จะเอาชนะแรงยึดระหว่าง ions ต่างชนิดกันในโครงสร้างเสียก่อน ก็คือต้องให้พลังงานแก่ ion มากพอที่จะข้ามกำแพงพลังงาน energy barrier ดังภาพ 4.7 ก่อน



ภาพที่ 4.7 Energy barrier that must be over come before an ion can move from its position to a new position. (จาก Ref. 1 หน้า 212)

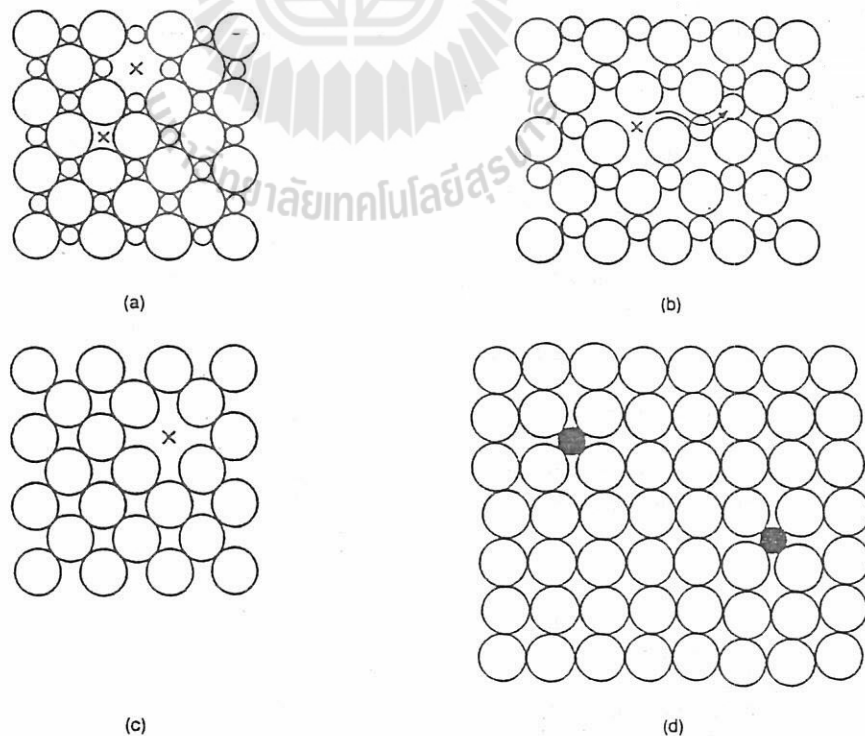
ปัจจัยที่มีผลต่อการนำไฟฟ้าแบบนี้คือ 1) Temp 2) ตำแหน่งที่ ion เคลื่อนที่ไป 3) ช่องว่างของอะตอมในโครงสร้างที่ ion จะเข้าไปอยู่ได้ 4) Point Defect 5) การ Dope

1) Temp ที่อุณหภูมิต่างๆ ion มีพลังงานต่ำจึงข้าม Energy barrier ไปได้ยาก แต่ที่อุณหภูมิสูงขึ้น ion มีพลังงานสูงขึ้น vibrate แรงขึ้น จึงข้ามกำแพงพลังงานได้มากขึ้น ดังนั้น Ionic conductivity จึงสูงขึ้น

2) ตำแหน่งที่ ion เคลื่อนที่ไป ตำแหน่งที่ ion เคลื่อนที่ไปต้องไม่ทำให้การ balance ของประจุเสียไป เพราะทำให้ balance ของประจุเสียไปก็จะทำให้ ion เข้าไปอยู่ในตำแหน่งนั้นไม่ได้

3) ช่องว่างของอะตอมในโครงสร้างที่ ion จะเข้าไปอยู่ได้ คือ available site ที่ ion ที่นำไฟฟ้าสามารถเคลื่อนที่ผ่านเข้าไปได้; ปกติแล้ว ion - มักจะมีขนาดใหญ่กว่า ion + ดังนั้นเมื่อ ion ทั้งสองชนิดมารวมกันเป็น ionic structure นั้น ion - มักจะ form เป็น closest pack structure ซึ่ง 1 unit cell ประกอบด้วย ion - 4 ตัว และมี 8 Tetrahedral holes (hole ที่มี ion ล้อมรอบ 4 ตัว) และมี 4 Octahedral holes (hole ที่มี ion ล้อมรอบ 6 ตัว) แล้ว ion + จะเข้าไปอยู่ตาม hole ข้างต้น ซึ่งปกติแล้ว ion + ไม่ได้เข้าไปอยู่หมดทุก hole; Hole ที่ไม่มี ion + เข้าไปอยู่เรียกว่า "Unfill hole" สารประกอบเซรามิกที่มี unfill hole มากก็จะมีช่องว่างให้ ion+ เคลื่อนที่ในโครงสร้างเพื่อนำไฟฟ้าได้มากจึงนำไฟฟ้าได้ดี ในทางตรงข้ามเซรามิกที่มี unfill hole น้อยก็จะมีช่องให้ ion+ เคลื่อนที่นำไฟฟ้าในโครงสร้างน้อย จึงนำไฟฟ้าได้ไม่ดี

4) Point defect Point defects มี 4 ชนิดได้แก่ Schottky, Frenkel, Vacancy และ Interstitial Defects นักศึกษาได้เรียน defect เหล่านี้แล้วในวิชา Engineering Materials ให้ไปทบทวนดูเองว่า defect เหล่านี้มีลักษณะอย่างไร? ภาพ 4.8 แสดง Point Defect ทั้ง 4 ชนิด ยิ่งวัสดุมี Point defect มากเท่าใดจะทำให้ Energy barrier ต่ำลงไปเท่านั้น นอกจากนี้ Vacancy defect ยังเป็น site ให้ ion ที่นำไฟฟ้าเคลื่อนที่ในโครงสร้างด้วย ดังนั้นโดยทั่วไปยิ่งสารประกอบมี defect มากเท่าใด Ionic conductivity จะมากขึ้นเท่านั้น



ภาพที่ 4.8 Point defects that commonly occur in crystal structure. (a) Schottky defect.

(b) Frenkel defect. (c) Vacancy, and (d) interstitial. (จาก Ref. 1 หน้า 213)

5) การ Dope คือการเติม impurity จากภายนอกเข้าไปในโครงสร้าง การ dope เป็นการเพิ่มปริมาณ defect ในเนื้อวัสดุ ทำให้ available size และพาหะประจุเพิ่มขึ้น เช่น การ dope ZrO_2 ด้วย CaO จะได้ $\text{Zr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x}$ ซึ่งมี Oxygen vacancy มากขึ้นทำให้การนำไฟฟ้าแบบ Ionic conductivity เกิดได้มากขึ้น

Application of Ceramic which have Ionic Conductivity

สามารถนำเอาเซรามิกที่มีคุณสมบัติการนำไฟฟ้าแบบ ionic conductivity ไปใช้งานต่างได้หลายอย่างที่สำคัญดังแสดงในตารางที่ 4.3 ที่สำคัญคือ

- | | | |
|--|--------------------------|-----------------|
| 1) Oxygen sensor | 2) Oxygen pump | 3) Electrolysis |
| 4) NO_x and SO_x decomposition | 5) Solid Oxide Fuel Cell | 6) Na-S Battery |

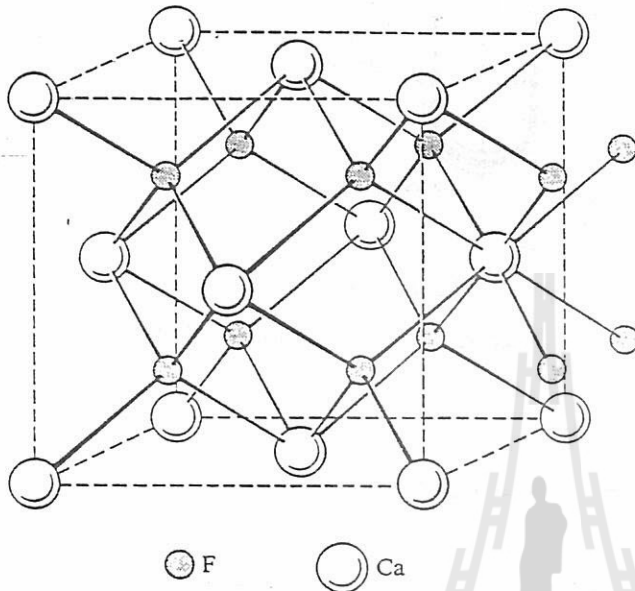
เนื่องจาก applications ข้างต้นส่วนใหญ่ใช้ doped ZrO_2 เป็นหลัก ดังนั้นก่อนจะขอกล่าวถึงรายละเอียดของ applications แต่ละประเภทจะขอกล่าวถึง doped ZrO_2 ก่อน

ZrO_2 เรียกว่า “Zirconia” เป็นสารประกอบที่สกัดจากแร่ Zircon (ZrSiO_4) ปกติแล้วสามารถเกิดเป็น Polymorph ได้ 3 Crystal structures คือ Monoclinic, Tetragonal และ Cubic โดยที่ form ที่เป็น Monoclinic stable ที่ Temp $0-1170^\circ\text{C}$; Tetragonal stable ที่ Temp $1170-2370^\circ\text{C}$ และ Cubic stable ที่ Temp $2370\text{-Melting Point}^\circ\text{C}$ การเปลี่ยน Crystal structure แต่ครั้งมักจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลง volume สูงถึง 5% ซึ่งสูงมากพอที่จะทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ทำจาก Zirconia เกิดการแตกได้ ดังนั้นนักวิทยาศาสตร์จึงมักจะควบคุมให้ Zirconia ที่นำมาใช้งานให้มี Crystal structure เดียวคือเป็น Cubic ในทุกช่วงอุณหภูมิ เรียกว่า “Cubic stabilized Zirconia (CSZ)” ซึ่งทำได้โดยการแทนที่ Zr^{4+} บางตัวในโครงสร้างด้วยธาตุโลหะชนิดอื่น เช่น Ca^{2+} ; Cubic Zirconia บริสุทธิ์มีโครงสร้าง cubic แบบ Fluoride structure ดังแสดงโดยภาพที่ 4.9 จากภาพจะเห็น Oxygen form bond เป็น FCC ส่วน Zr อยู่ตาม tetrahedral hole ทั้ง 8 เมื่อถูก dope อะตอมของ dopant (เช่น Ca) จะเข้าไปแทนที่อะตอมของ Zr ใน tetrahedral hole บาง hole และเนื่องจาก dopant (Ca) มี valency น้อยกว่า host (Zr) ดังนั้นระบบจึงต้อง balance ประจุในโครงสร้างโดยการเกิด Oxygen vacancy ($V_O^{\bullet\bullet}$) บางตำแหน่งดังภาพที่ 4.10 Oxygen vacancy ที่เกิดขึ้นมานั้นนอกจาก

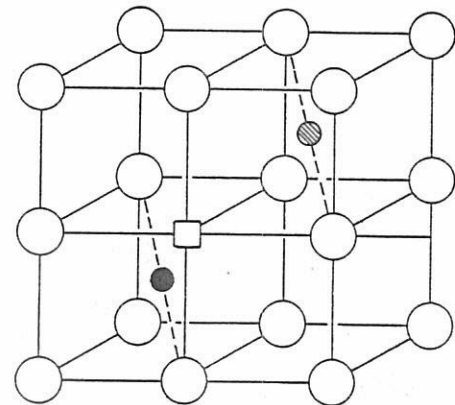
Table 4.3 Application of Ion - Conducting Ceramics (จาก Ref. 1 หน้า 216)

Application	Material options
Oxygen sensor	ZrO_2 solid solutions with CaO, MgO, or Y_2O_3
Oxygen pump	Same
Electrolysis	Same
SO_x - NO_x decomposition	Same
Solid oxide fuel cell	Same; δ - Bi_2O_3 ; Bi_2O_3 - Y_2O_3 ; ZrGd_2O_7
Na-S battery	Beta-alumina, beta''-alumina; NaZrSiPO compositions; $\text{Na}_2\text{S-GeS}_2\text{-NaI}$; Na ion-conducting glasses
Sodium heat engine	Beta-alumina, beta''-alumina
Ion pumps	Beta-alumina analogues
Lithium batteries	$\text{LiI-Al}_2\text{O}_3$; Li-Al/FeS
Molten carbonate fuel cell	Li_2CO_3 - K_2CO_3 ; LiAlO_2
Resistance-heating elements	Cubic ZrO_2 solid solutions; CeO_2 - ZrO_2 compositions
Galvanic cells for thermodynamics and kinetics measurements	Doped ZrO_2 , CaF_2 , ThO_2 , and others

จะทำให้หน้าที่ stabilize cubic structure แล้วยังทำตัวเป็นช่องทางในการเคลื่อนที่ของพาหะประจุใน ZrO_2 อีกด้วย เวลาใช้งานจะ heat CSZ ขึ้นไปถึง 600°C ทำให้ energy barrier ที่กั้นการเกิด ionic conductivity จะลดลงอย่างมาก ทำให้ Oxygen ion (O^{2-}) จากภายนอกสามารถเคลื่อนที่เข้าไปในโครงสร้างของ CSZ และนำไฟฟ้าได้แบบ 100% Pure ionic conductivity โดยมี O^{2-} เป็นพาหะประจุ การนำไฟฟ้าแบบ Pure ionic conductivity โดย O^{2-} ตัวเดียวนี้อาจเป็นจุดเด่นที่ทำให้นักประดิษฐ์นำ CSZ ไป apply ได้หลายๆ อย่างดังต่อไปนี้

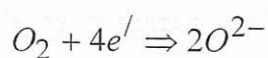


ภาพที่ 4.9 Fluorite structure.
(จาก Ref.9 หน้า 24)

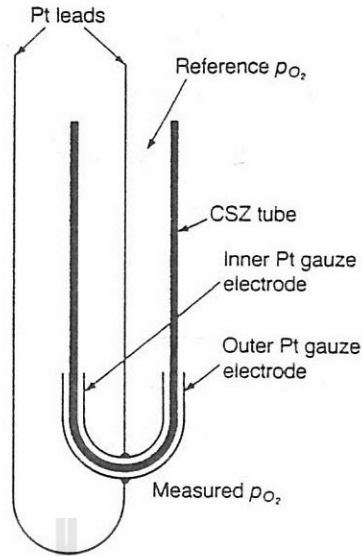


ภาพที่ 4.10 The ideal fluorite structure showing half a unit cell including a dopant cation and charge - compensating oxygen vacancy. (จาก Ref. 8 หน้า 157)

1) Oxygen Sensor เป็นเครื่องมือใช้วัดปริมาณ Oxygen มีรูปดังภาพที่ 4.11 จากภาพจะเห็นว่าประกอบด้วย tube ที่ทำจาก CSZ ที่ผนังทั้งสองด้านถูกเคลือบด้วย Platinum ที่มีรูพรุนเป็น electrode เวลาใช้งานเขาจะ heat ท่อขึ้นไปถึงอุณหภูมิประมาณ 600°C แล้วนำท่อไปแช่เข้าไปในบริเวณที่ต้องการวัดปริมาณของ Oxygen แล้วผ่านอากาศที่จะใช้เป็น reference air เข้าไปในท่อ (โดยทั่วไปมักใช้อากาศที่เราหายใจ ซึ่งมี Oxygen 21% เป็น reference air) ส่วนนอกท่อจะให้สัมผัสกับอากาศบริเวณที่ต้องการวัดปริมาณ Oxygen (measured air) ความแตกต่างระหว่างปริมาณ Oxygen ระหว่าง measured air กับ reference air จะทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีขึ้น โดยที่ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะขึ้นกับว่าระหว่าง measured air กับ reference air บริเวณใดมี Oxygen มากกว่ากัน โดย Oxygen ในบริเวณที่มี Oxygen มากกว่า ก็จะ deposit ลงบนผิว Porous Pt electrode ของบริเวณนั้นแล้วเกิดปฏิกิริยา

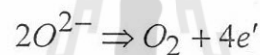


แล้ว O^{2-} ก็จะ diffuse จาก electrode ด้านที่มี Oxygen มากกว่าผ่านโครงสร้างของ CSZ ไปสู่ electrode ด้านที่มี Oxygen น้อยกว่า เมื่อไปถึง electrode ด้านที่มี Oxygen น้อยกว่าก็จะเกิดปฏิกิริยาย้อน



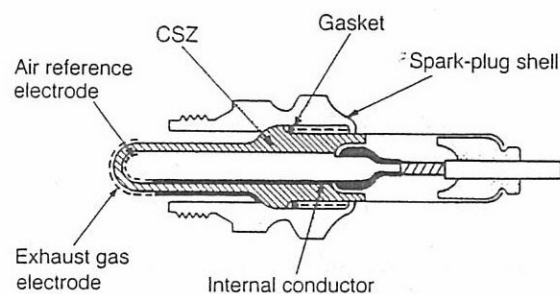
ภาพที่ 4.11 Schematic diagram of a solid electrolyte oxygen probe suitable for the measurement of the oxygen content of gases. (จาก Ref. 8 หน้า 159)

กลับคือ



Electron 4 ตัวทำให้เกิดการนำไฟฟ้าขึ้น หากนำ Volt meter มาต่อที่ขั้ว Pt leads ในภาพ 4.11 จะวัดกระแสไฟฟ้าได้ ปริมาณไฟฟ้าที่วัดได้จะขึ้นกับปริมาณ O^{2-} ที่ diffuse และปริมาณ O^{2-} ที่ diffuse จะขึ้นกับความแตกต่างของ Oxygen concentration ระหว่างบริเวณ measured air กับ reference air และเนื่องจากความเข้มข้นของ Oxygen concentration ที่ reference air มีค่าคงที่ที่เรารู้ ดังนั้นเราจึงสามารถคำนวณหาความเข้มข้นของ Oxygen ที่บริเวณ measured air ได้

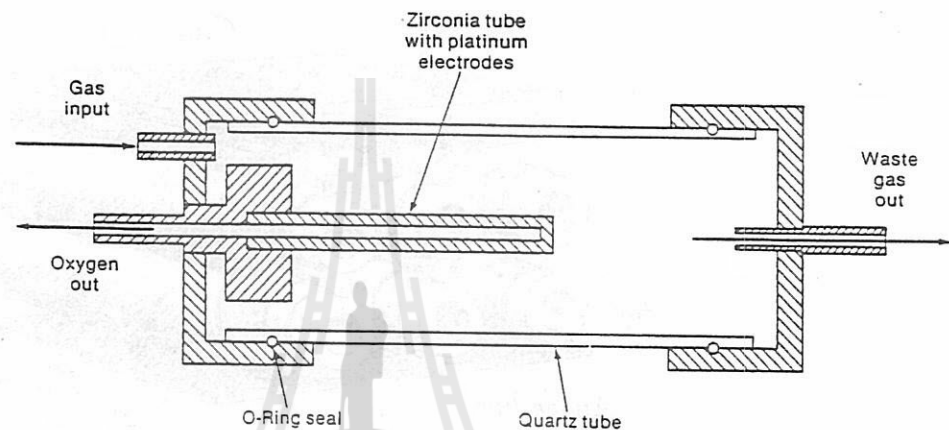
ในปัจจุบันมีการนำ Oxygen sensor ไปใช้งานกันมาก เช่นนำไปใช้วัดปริมาณก๊าซที่ออกมาจากการสันดาปของเครื่องยนต์เป็น Exhaust gas sensors ดังภาพที่ 4.12 เพื่อดูการสันดาปของเครื่องยนต์ว่าเกิดการสันดาปที่สมบูรณ์ดีแล้วหรือยัง? หากยังไม่ดีระบบ electronic ก็จะส่งสัญญาณไปยังระบบจ่ายน้ำมันเข้าเครื่องให้เพิ่มหรือลดปริมาณน้ำมันที่จะฉีดเข้าไปในเครื่องยนต์ เพื่อปรับให้การสันดาปสมบูรณ์ยิ่งขึ้น ซึ่งนอกจากจะทำให้ไม่เกิดการสิ้นเปลืองน้ำมันสูญเปล่าแล้วยังจะช่วยอนุรักษ์สิ่งแวดล้อมด้วย



ภาพที่ 4.12 Section through a ZrO_2 oxygen sensor for use in an internal combustion engine. (จาก Ref. 8 หน้า 160)

2) Oxygen Pump เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการผลิต gas Oxygen บริสุทธิ์ หรือแยก gas Oxygen ออกจาก gas ชนิดอื่น มีรูปดังภาพที่ 4.13 Oxygen pump มีหลักการทำงานเหมือนกับ Oxygen sensor ที่กล่าวไปแล้ว กล่าวคือเมื่อผ่านอากาศเข้าไปในปั๊มด้าน gas input; Oxygen ในอากาศที่เข้าไปจะทำปฏิกิริยาที่ electrode ที่ด้าน gas input ของ CSZ เปลี่ยนเป็น Oxygen ion แล้ว diffuse ไปยัง electrode ด้าน Oxygen output ของ CSZ แล้วเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับเป็น Oxygen บริสุทธิ์แล้วถูกดูดไปเก็บไว้ ด้วยวิธีนี้จะได้ gas Oxygen บริสุทธิ์ 99.999% ซึ่งบริสุทธิ์กว่า Oxygen ที่เตรียมได้จากวิธีใดๆ ข้อแตกต่างวิธีนี้กับ Oxygen sensor คือเราจะ apply voltage เข้าไปเพื่อกระตุ้นให้ Oxygen ion diffuse ได้เร็วยิ่งขึ้น

นอกจากนี้อาจจะใช้ Oxygen pump ในการ purify แยก Oxygen ที่เป็น impurity ที่ปนอยู่กับ gas ชนิดอื่นออกไปโดยหลักการทำงานเดียวกัน เช่น ใช้แยก O_2 ออกจาก gas Argon หรือ Nitrogen เป็นต้น



ภาพที่ 4.13 Schematic of tabular oxygen pump. (จาก Ref. 1 หน้า 219)

3) Electrolysis ในทำนองคล้ายๆ กันกับที่กล่าวมาแล้วเราอาจใช้ CSZ ในการแยกน้ำออกเป็น O_2 กับ H_2 ซึ่งจะให้ O_2 ออกมาที่ anode และ H_2 ที่ cathode

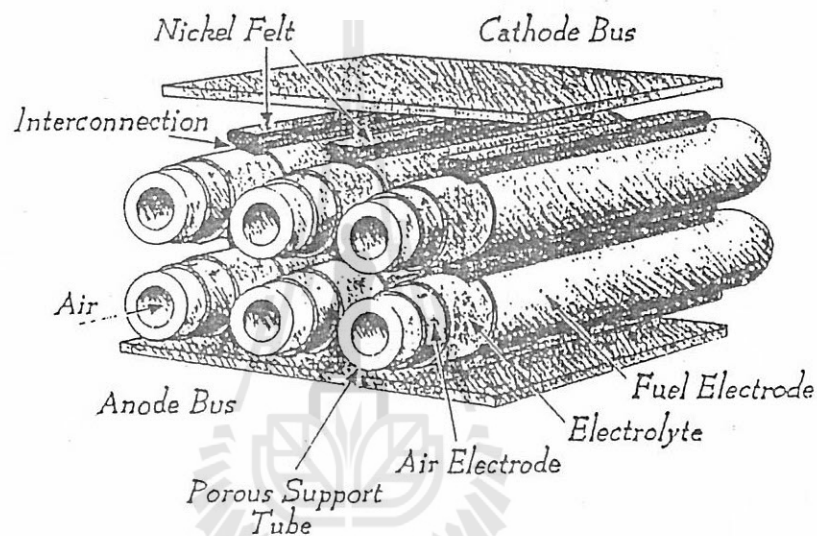
4) NO_x and SO_x decomposition เป็นการใช้ ZrO_2 กำจัด Sulfur dioxide และ Nitrogen oxide ซึ่งเป็น Pollution จากการเผาไหม้ถ่านหิน โดยจะให้ปล่อยให้ gas SO_x กับ NO_x ไปจับกับ electrode ของ CSZ จากนั้น Oxygen ของ gas เหล่านั้นจะถูกแยกออกไปโดย diffuse ไปตาม CSZ เหลือแต่ S และ N ไว้ แล้ว N จะรวมกันเองเป็น gas N_2 ส่วน S จะเกิด Polymerize ขณะ Cool เป็น liquid ซึ่งแยกออกได้ง่าย

5) Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) เป็นแหล่งพลังงานใหม่ๆ ที่อาจจะเป็นแหล่งพลังงานของโลกในอนาคตสำหรับผลิตกระแสไฟฟ้าทดแทน Gas turbine หรือผลิตกระแสไฟฟ้าสำหรับขับเคลื่อนรถยนต์แทนเครื่องยนต์ของรถยนต์ที่ใช้น้ำมัน เพราะน้ำมันมีแต่จะหายากและราคาแพงขึ้น Fuel cell ใช้ Gas hydrocarbon หรือ H_2 เป็นเชื้อเพลิงในการผลิตกระแสไฟฟ้า Gas hydrocarbon อาจจะได้จากก๊าซธรรมชาติ ส่วน Hydrogen อาจจะได้จากการแยกน้ำด้วยพลังงานแสงแดด

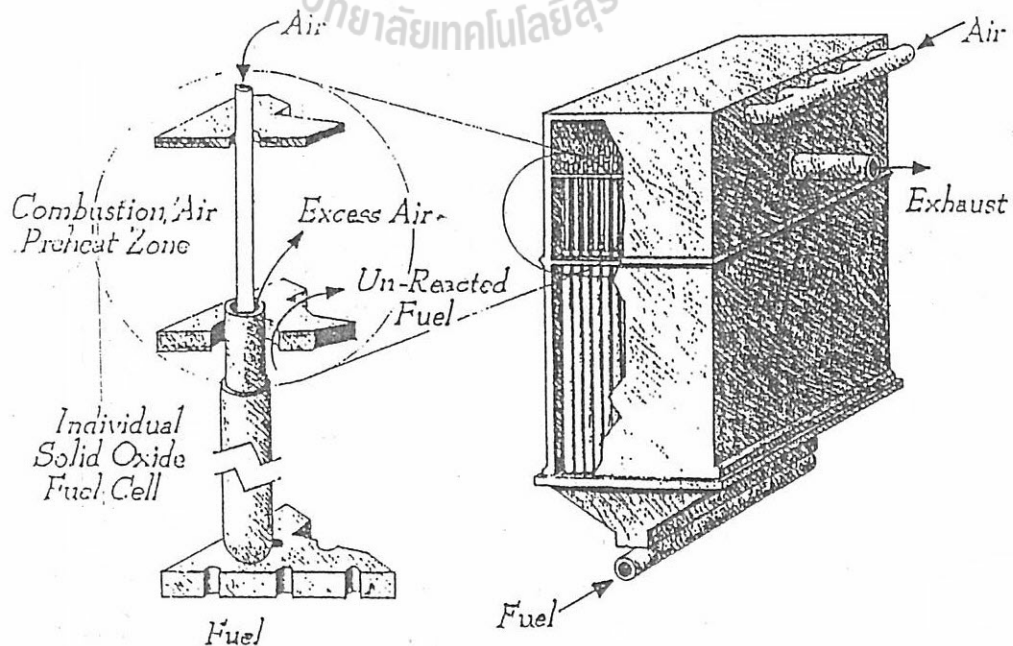
Fuel Cell เป็นกรรมวิธีในการผลิตกระแสไฟฟ้าที่มีประสิทธิภาพ (efficiency) สูงที่สุดคือมี Energy output/Energy input สูงถึง 80% ขณะที่การผลิตกระแสไฟฟ้าด้วยวิธี Gas turbine หรือใช้เครื่องยนต์ diesel มีประสิทธิภาพเพียง 35% เท่านั้น นอกจากนี้ Fuel cell ยังเป็นการผลิตกระแสไฟฟ้าแบบไม่มี Pollution และไม่มีเสียงดังอีกด้วย ที่สำคัญอีกประการหนึ่งคือการผลิตไฟฟ้าโดย fuel cell มี efficiency

สูงในตัวไม่จำเป็นต้องทำเป็น unit ใหญ่ๆ จึงไม่จำเป็นต้องลงทุนหลายๆ การสร้างโรงงานไฟฟ้า fuel cell จึงไม่ต้องสร้างโรงงานหรือเขื่อนขนาดใหญ่ ซึ่งมีปัญหาเกี่ยวกับชาวบ้านและกลุ่มอนุรักษ์สิ่งแวดล้อม ยิ่งกว่านี้การที่โรงงานผลิตกระแสไฟฟ้า Fuel cell เป็นโรงงานที่มีขนาดเล็กๆ จึงสามารถกระจายโรงงานผลิตกระแสไฟฟ้าแบบ Fuel cell ในออกไปอยู่ตามตำบลและหมู่บ้านเล็กๆ ห่างไกลโดยไม่ต้องพึ่งไฟฟ้าจากแหล่งขนาดใหญ่ที่ต้องเดินสายไฟฟ้าไกลๆ และมักเป็นเป้าหมายของการทิ้งระเบิดทำลายในระหว่างสงคราม

ภาพที่ 4.14-4.15 แสดงภาพของ SOFC ชนิดหนึ่งจะเห็นว่าประกอบด้วยส่วนประกอบเป็นท่อคล้ายๆ กับท่อของ Oxygen sensor แต่มีหลายๆ ท่อพ่วงกันเป็นชุด ภายในท่อจะผ่านเอาอากาศเข้าไป ส่วนภายนอกท่อจะผ่าน Fuel ซึ่งอาจจะเป็น H_2 หรือ Gas hydrocarbon เข้าไป หากตัดเอาเฉพาะ section ของ

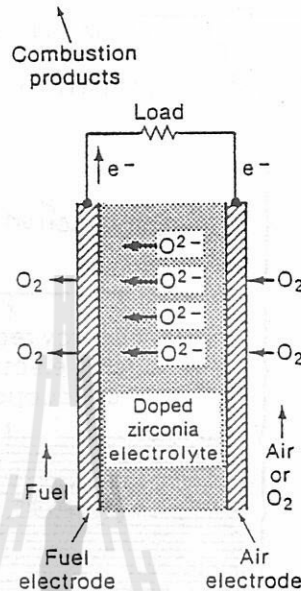


ภาพที่ 4.14 Key element of a tabular SOFC (จาก Ref.10 หน้า 210)



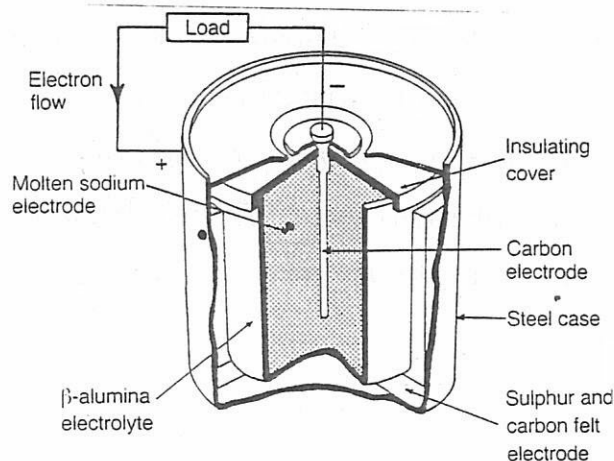
ภาพที่ 4.15 High efficient solid oxide fuel cell (จาก Ref.10 หน้า 211)

ผนังด้านใดด้านหนึ่งของท่อออกมาจะได้ออกมาตามรูป 4.16 ผนังทั้งสองด้านจะฉาบด้วย Porous Pt เป็น electrode; เวลาใช้งานจะปล่อยอากาศผ่านผนังด้าน Air electrode; ส่วนด้าน Fuel electrode จะปล่อย Fuel gas ผ่าน หลักการผลิตกระแสไฟฟ้าของ Fuel cell ก็เหมือนกับของ Gas sensor ที่กล่าวไปแล้ว คือ Oxygen จะ diffuse จากด้าน air electrode เข้าไปใน CSZ เมื่อ diffuse ไปถึงด้าน fuel electrode ก็จะรวมกับ H_2 ใน Fuel gas ได้เป็น H_2O ออกมา ด้วยวิธีการข้างต้นจะสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้โดยไม่เกิด Pollution กับธรรมชาติ SOFC จึงเป็นแหล่งพลังงานที่น่าจะเป็นไปได้ในอนาคตแหล่งหนึ่ง



ภาพที่ 4.16 Schematic diagram of a simple zirconia solid-electrolyte fuel cell. (จาก Ref. 1 หน้า 221)

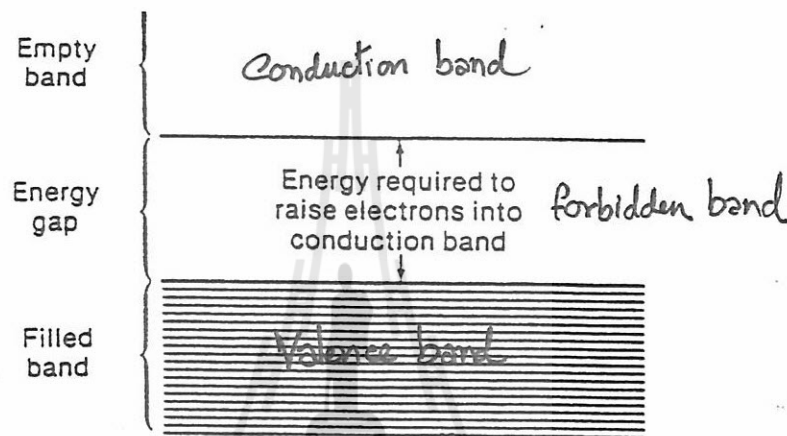
6) Na-S Battery ถูกพัฒนาโดยบริษัท Ford เพื่อผลิต battery ที่ใช้สำหรับดาวเทียมเมื่อหลายปีก่อน เป็น battery ที่มีน้ำหนักเบา Rechargeable จ่ายกระแสไฟฟ้าได้มากมีรูปดังภาพที่ 4.17 มีส่วนประกอบคือ Molten Sodium เป็น anode มี $\beta-Al_2O_3$ เป็น electrolyte และมี Sulfur graphite เป็น cathode เวลาใช้งาน Na^+ จะ diffuse ผ่าน $\beta-Al_2O_3$ ด้วยคุณสมบัติ ionic conductivity ไปยัง Sulfur cathode จับกับ S เป็น Sodium Polysulfide เมื่อใช้ไปนานๆ ปฏิกริยาจะเกิดต่อไม่ได้ต้องนำมา recharge ให้ปฏิกิริยาเกิดในทางตรงกันข้าม



ภาพที่ 4.17 Schematic diagram of a Na-S cell. (จาก Ref. 8 หน้า 126)

ELECTRONIC CONDUCTIVITY (in Ceramic)

สารประกอบเซรามิกส่วนใหญ่มีคุณสมบัติเป็น Insulator ทฤษฎี Band theory อธิบายการจัดแถบพลังงานของ insulator ว่า “Insulator จะมีแถบพลังงานที่ valence band จะ *fully filled* และ *ไม่ overlap* กับระดับพลังงานที่อยู่ถัดขึ้นไป” ดังภาพที่ 4.18 ทำให้ไม่มี energy state ว่างๆ ใน valence band ที่จะให้ electron ที่มีพลังงานสูงสุดใน valence band ขึ้นไปอยู่ได้เมื่อได้รับการกระตุ้นจากภายนอก นอกจากนี้สังเกตว่าระหว่าง valence band กับ conduction band จะมี energy gap ที่กว้างใหญ่กันขวางอยู่ ดังนั้นเมื่อได้รับพลังงานกระตุ้น electron ใน valence band จึงสามารถกระโดดข้าม energy gap ขึ้นไปอยู่ใน conduction band ได้น้อย นี่เองเป็นเหตุผลที่ทำให้ insulator นำไฟฟ้าได้น้อยมาก



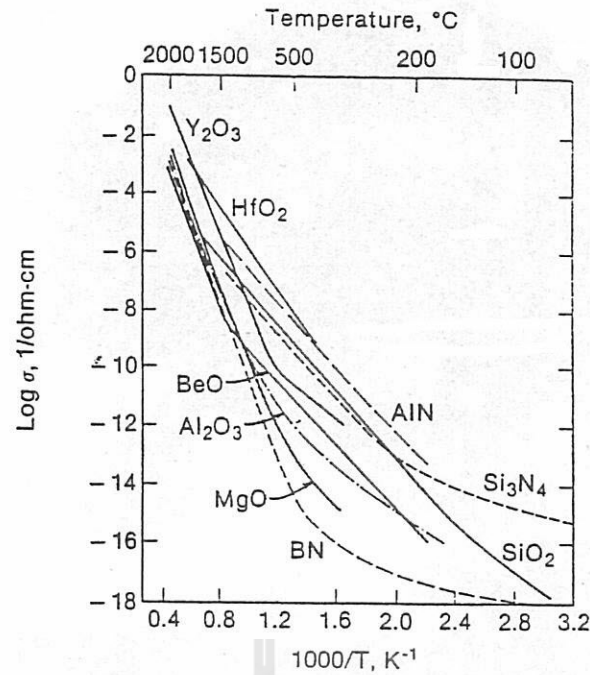
ภาพที่ 4.18 Schematic diagram of the energy bands in an insulator such as MgO , or Al_2O_3 showing the large energy gap between the filled band and the next available empty band. (จาก Ref. 1 หน้า 229)

การนำไฟฟ้าของ Insulator จะเปลี่ยนแปลงมากตาม temp และ impurity

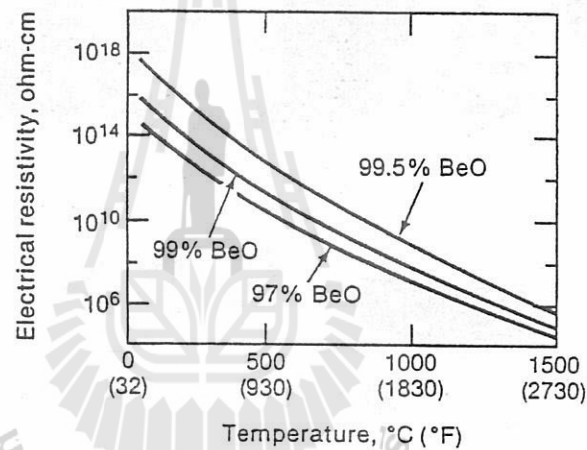
Temp การเพิ่มอุณหภูมิทำให้ electron ใน valence band มีพลังงานมากขึ้น โอกาสที่ electron จะกระโดดข้าม energy gap ไปยัง conduction band ได้สำเร็จจึงมากขึ้น ทำให้ electrical conductivity ของวัสดุจึงมากขึ้น ภาพที่ 4.19 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง electrical conductivity กับอุณหภูมิ จากภาพจะเห็นได้ว่า electrical conductivity ของสารประกอบเซรามิกจะมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น

Impurity ทำให้ความเป็นระเบียบของ structure ลดลง ทำให้มี electron และ hole จาก structure มากมากขึ้น จึงทำให้การนำไฟฟ้าจึงมากขึ้นไปด้วย ภาพ 4.20 แสดง Electrical resistivity (ρ) ของ BeO ต่อ % impurity จากภาพจะเห็นว่า ρ ลดลง ($= \sigma$ เพิ่มขึ้น) เมื่อ % impurity เพิ่มขึ้น

มีการนำเอาสารประกอบ Ceramic ไปใช้งานไปใช้เป็นฉนวน (Insulator) และตัวต้านทาน (Ohmic resistor) หลายๆ ชนิดในวงจรไฟฟ้าดังแสดงในตารางที่ 4.4 และภาพที่ 4.21



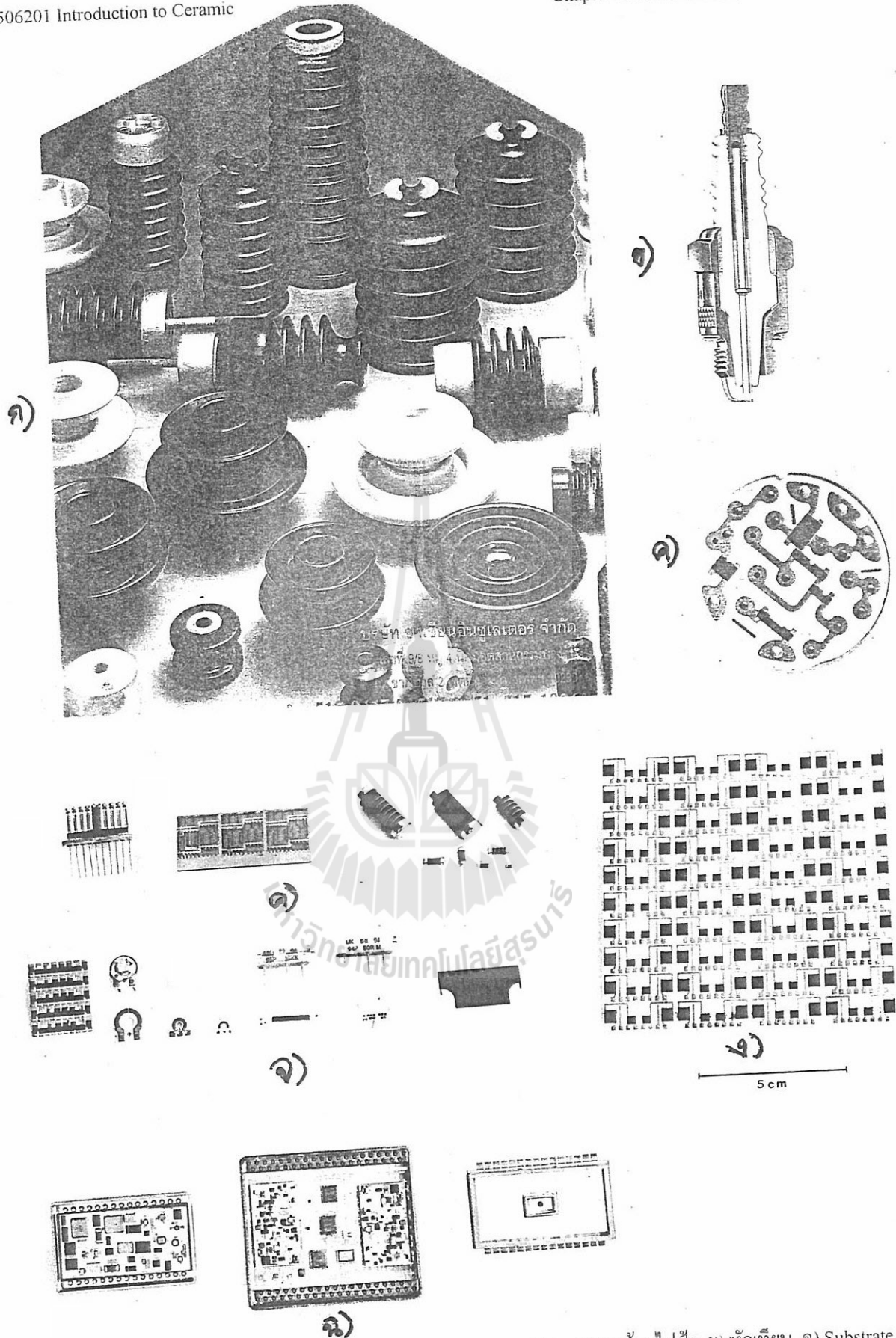
ภาพที่ 4.19 Effect of temperature on the electrical conductivity of ceramic insulator materials. (จาก Ref. 1 หน้า 230)



ภาพที่ 4.20 The effect of temperature and impurities on the electrical resistivity of beryllium oxide. (จาก Ref. 1 หน้า 230)

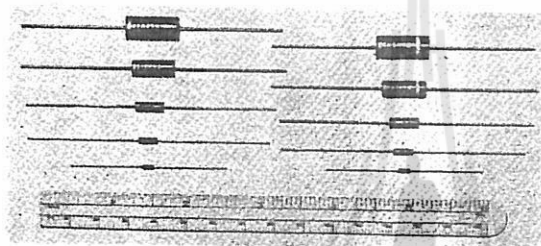
Table 4.4 Some Applications of Ceramic Electrical Insulator. (จาก Ref. 1 หน้า 231)

Integrated circuit chip carriers
Substrates for printed circuits
Spark plug insulators
Power line insulators
Electron-tube cathode insulator
High-frequency tube envelope
Microwave tube components
Thermocouple protection tubes
Filament support for incandescent lights
X-ray tube components
Television and oscilloscope components
Computer components
Household appliance components
Automotive electrical system components
Aerospace components

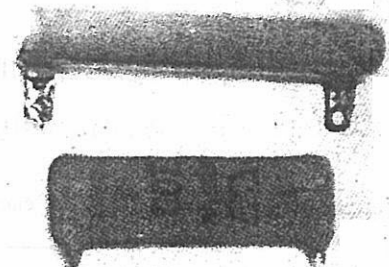


ภาพที่ 4.21 ตัวอย่างการนำเซรามิกมาใช้งานทาง insulator และ resistor ก) ลูกถ้วยไฟฟ้า ข) หัวเทียน ค) Substrate สำหรับ printed circuit ค) Thin-film resistors on glass and steatite substrates ง) Thick-film resistor networks on 'snapstrate' alumina substrate จ) Various thick-film resistors ฉ) hybrid microcircuits. (จาก วรสารเซรามิกส์ ปีที่ 1 ฉบับที่ 2 หน้า 12 : Ref 14 หน้า 480 และ Ref. 8 หน้า 127)

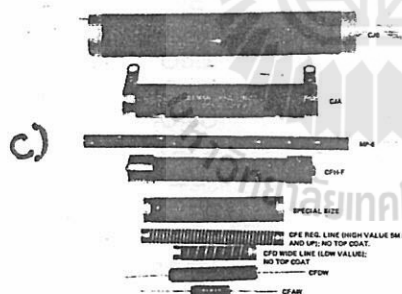
แบ่งตัวต้านทานที่ใช้ในวงจรไฟฟ้าออกเป็น 3 ชนิดใหญ่ๆ คือ 1) ตัวต้านทานชนิด carbon ทำจาก carbon ดังภาพที่ 4.22a ตัวต้านทานชนิดนี้มีหลายค่าให้เลือก หาซื้อง่ายราคาถูก 2) ตัวต้านทานชนิดวาว-วาวด์ ทำมาจากโลหะผสมระหว่าง Ni กับ Cr (Nichrome) ทำเป็นขดลวดพันรอบๆ แล้วเคลือบด้วยเซรามิก ดังภาพที่ 4.22b ตัวต้านทานชนิดนี้จะใช้ในวงจรที่ใช้กระแสไฟฟ้าสูงๆ ที่ต้องใช้ค่าที่ละเอียด 3) ตัวต้านทานชนิดฟิล์ม เป็นตัวต้านทานที่กำลังได้รับความนิยมมากขึ้น มีขนาดเล็กเหมือนพวก carbon แต่มีความละเอียดสูงเหมือนพวกวาววาวด์ แบ่งย่อยต่อไปอีกเป็น 2 ชนิดคือ 3.1) ชนิด *Thin film* ทำโดยนำแผ่นฟิล์มของ Carbon หรือโลหะผสมวางบนแกนทรงกระบอกทำจาก ceramic แล้วคลุมทับด้วย epoxy หรือแก้ว มีลักษณะดังภาพที่ 4.22c 3.2) ชนิด *Thick film* ทำจากผงของ conducting oxide เช่น PdO , RuO_2 (Ruthenium dioxide), Bi_2RuO_7 etc พวกนี้มี electrical conductivity 10^5 - 10^6 ohm-m สร้างทำโดยนำผง Oxide ข้างต้นไปผสมกับสารอินทรีย์แล้วนำไปสกรีนลงบน Al_2O_3 substrate แล้วนำไปเผาเอาสารอินทรีย์ออก ได้แผ่น resistor ออกมาดังภาพที่ 4.21g



a)



b)



c)

ภาพที่ 4.22 (a) ตัวต้านทานชนิดคาร์บอน (b) ตัวต้านทานชนิดวาววาวด์
(c) ตัวต้านทานชนิดฟิล์ม (จาก Ref. 11 หน้า 41-43)

SEMICONDUCTOR

Semiconductor คือวัสดุที่คุณสมบัติการนำไฟฟ้าอยู่ก้ำกึ่งระหว่างตัวนำและฉนวน ทฤษฎีแถบพลังงาน (Band theory) อธิบายว่าวัสดุชนิดนี้มีแถบพลังงานลักษณะคล้ายๆ กับแถบพลังงานของ insulator ที่กล่าวมาแล้ว แตกต่างกันตรงที่ energy gap ของ semiconductor จะแคบกว่า ดังนั้นเมื่อ electron ใน valence band ได้รับการพลังงานจากภายนอกเพียงเล็กน้อยก็จะสามารถกระโดดข้าม energy gap ไปยัง conduction band ทำให้เกิดการนำไฟฟ้าขึ้นได้

Mechanism of Semiconduction

แบ่ง semiconductor ตามความบริสุทธิ์ของสารประกอบออกเป็น 2 ชนิดคือ

- 1) Intrinsic semiconductor
- 2) Extrinsic semiconductor

Intrinsic semiconductor คือ semiconductor ที่มีคุณสมบัติความเป็น semiconductor ในตัวของมันเอง (semiconduction within pure material) ขณะที่ Extrinsic semiconductor คือ semiconductor ที่มีคุณสมบัติความเป็น semiconductor ต่อเมื่อมีการเติม impurity ลงไปช่วย

วัสดุจะแสดงคุณสมบัติ intrinsic semiconductor ต่อเมื่อ energy gap ของวัสดุแคบพอ; ตารางที่ 4.5 แสดง energy gap (E_g) ของ semiconductor ชนิดต่างๆ จากตารางจะเห็นว่าสารประกอบหรือธาตุที่อะตอมภายในโครงสร้าง bond กันด้วย covalent bond เช่น Sn, Si, Ge, GaAs, PbTe, PbS จะมี energy gap น้อยกว่าสารประกอบหรือธาตุที่อะตอมภายในโครงสร้าง bond กันด้วย ionic bond

ยิ่งสารประกอบมี energy gap น้อยเท่าใด electrical resistivity จะน้อยลงเท่านั้นเช่น diamond, Si, Ge และ Sn (gray) มี energy gap 5.4, 1.0, 0.7 และ 0.08 eV ตามลำดับจะมี ρ เป็น $>10^6$, 6×10^4 , 50, และ <1 ohm.cm ตามลำดับ

อนึ่งสารประกอบที่นำไฟฟ้าแบบ intrinsic semiconductor จะมีจำนวนพาหะประจุที่เป็น electron จะเท่ากับพาหะประจุที่เป็น hole เสมอ

Table 4.5 Value of energy Gap at Room Temperature for Intrinsic Semiconduction. (จาก Ref.1 หน้า 236)

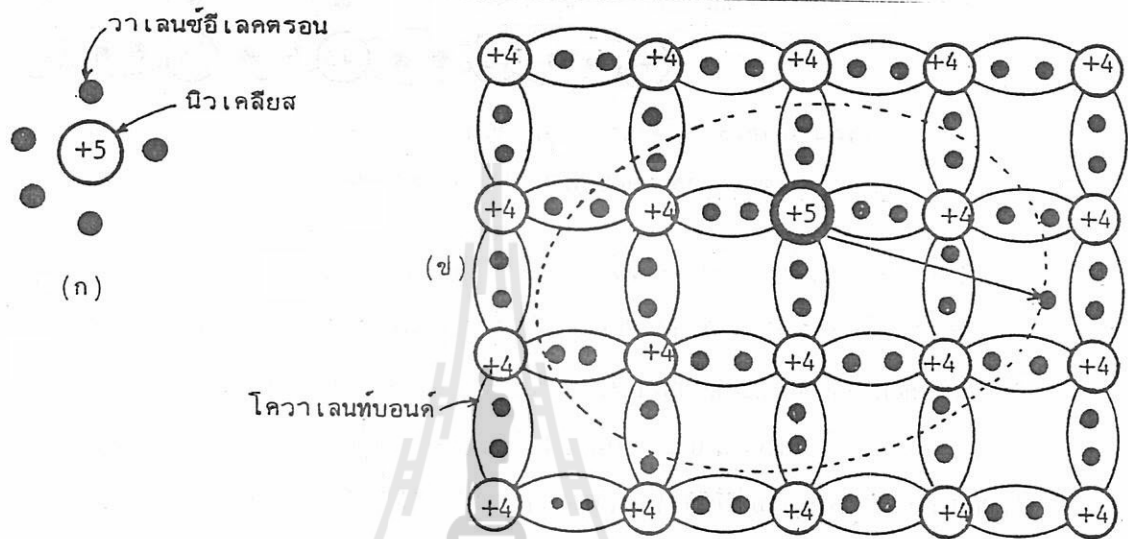
Crystal	E_g (eV)	Crystal	E_g (eV)
BaTiO ₃	2.5–3.2	TiO ₂	3.05–3.8
C (diamond)	5.2–5.6	CaF ₂	12
Si	1.1	BN	4.8
Ge	0.7	Sn (gray)	0.08
α -SiC	2.8–3	CdO	2.1
PbS	0.35	LiF	12
PbSe	0.27–0.5	Ga ₂ O ₃	4.6
PbTe	0.25–0.30	CoO	4
Cu ₂ O	2.1	GaP	2.25
Fe ₂ O ₃	3.1	Cu ₂ O	2.1
AgI	<2.8	CdS	2.42
KCl	7	GaAs	1.4
MgO	>7.8	ZnSe	2.6
Al ₂ O ₃	>8	CdTe	1.45

Extrinsic Semiconductor

เราสามารถช่วยเพิ่ม Electrical conductivity ของ semiconductor ได้โดยการเติมอะตอมแปลกปลอม (impurity) จากภายนอกเข้าไปแทนที่อะตอมเดิม (host) บางส่วนในโครงสร้าง เรียกการเติม impurity จากภายนอกเข้าไปช่วยทำให้ electrical conductivity ของ intrinsic semiconductor เพิ่มขึ้นว่าการ “Dope” ซึ่งอาจจะ dope semiconductor ที่เป็นพวกสารประกอบ covalent bond ได้ 2 แบบคือ

1) Dope ด้วย impurity ที่มี valency มากกว่า host เช่น แทนที่ Si⁴⁺ ในโครงสร้างของ host ด้วย impurity ที่เป็น ion ของธาตุที่มี valency 5+ เช่น P, As, Sb เรียกการ dope แบบนี้ว่า “Donor dope”

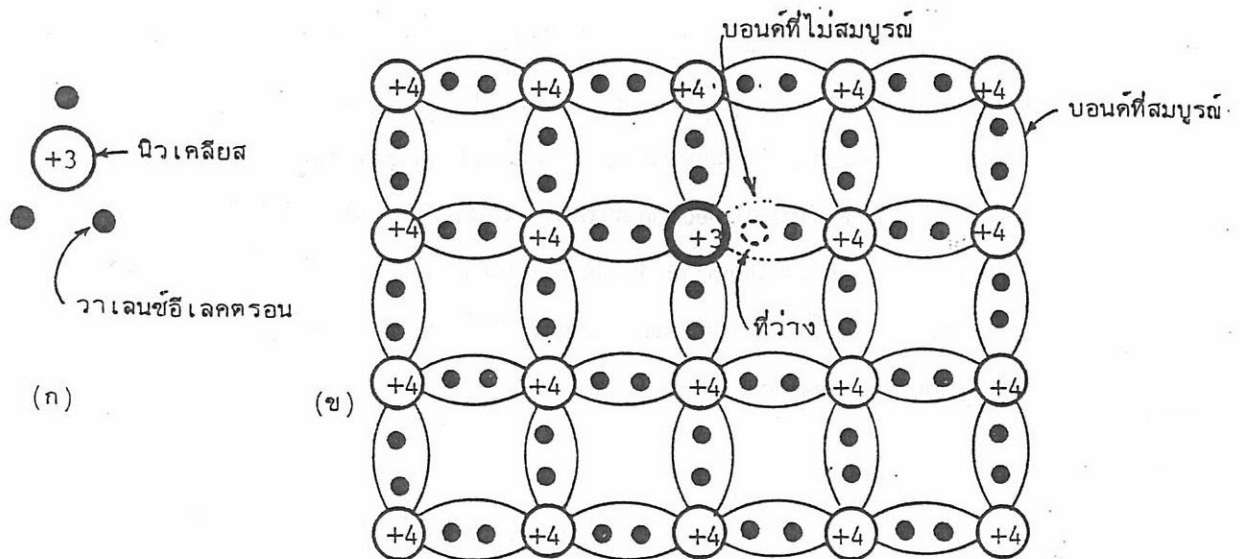
การใส่ ion ที่มี valency 5+ เช่น P^{5+} เข้าไปแทนที่ Si^{4+} ทำให้มี electron เหลืออยู่ 1 ตัวไม่ได้ form bond กับใครดังภาพ 4.23 ดังนั้นการ dope แบบนี้จึงมีผลเสมือนว่า impurity เป็นผู้ให้ electron แก่ host จึงเรียกการ dope แบบนี้ว่า “Donor dope” และเนื่องจาก electron ตัวที่ได้รับมานี้ไม่ถูกยึดเกาะด้วยอะตอมในโครงสร้างเหมือน electron ตัวปกติ มันจึงประพฤติตัวเยี่ยง free electron เป็นพาหะนำไฟฟ้า จึงถือได้ว่าการ dope ด้วย donor จะให้ electron ออกมาช่วยนำไฟฟ้าแก่ semiconductor เรียก semiconductor แบบนี้ว่า “N-type semiconductor” เป็น semiconductor ที่มี electron เป็นพาหะประจุส่วนใหญ่ (major charge carrier)



ภาพที่ 4.23 แสดง (ก) แบบจำลองง่ายๆ ของโครงสร้างอะตอมของสารเจือที่เป็นธาตุกลุ่มที่ V
(ข) การเกาะเกี่ยวระหว่างอะตอมของซิลิกอนและฟอสฟอรัส (จาก Ref. 7 หน้า 143)

2) Dope ด้วย impurity ที่มี valency น้อยกว่า host เช่นการแทนที่ Si^{4+} ด้วย Al^{3+} , B^{3+} , In^{3+} หรือ Ga^{3+} การแทนที่แบบนี้จะทำให้เกิดสภาพขาด electron ในโครงสร้าง ดังภาพที่ 4.24 เรียกสภาพขาด electron ว่า “Hole” มองในอีกแง่หนึ่งจะเหมือนกับ Al^{3+} กำลังรับ electron เปล่าๆ จาก Si^{4+} มา 1 ตัวโดยที่ตัวเองไม่ได้ให้ electron ไป share ด้วย จึงเรียกการ dope แบบนี้ว่า “Acceptor dope” และเรียก semiconductor แบบนี้ว่า “P-type semiconductor” เป็น semiconductor ที่มี hole เป็นพาหะประจุส่วนใหญ่ (majority carrier)

อาจจะ dope สำหรับ semiconductor ที่เป็นสารประกอบ oxide ได้เหมือนกันกับการ dope semiconductor ที่เป็นสารประกอบ covalent ที่กล่าวมาแล้ว และนอกจากนี้อาจจะกระตุ้นให้เกิดความเป็น extrinsic semiconductor โดยการ ‘Anneal’ ใน control atmosphere (คือ heat ขึ้นไปแล้ว soak ไว้ในอุณหภูมิและบรรยากาศที่กำหนดแล้วค่อยๆ cool ลงมา) วิธีนี้จะได้สารประกอบที่เป็น Non-stoichiometric คือสารประกอบที่ cation ต่อ anion ratio ของสารประกอบไม่ได้เป็นจำนวนเต็มตามที่เคยเป็นเมื่อสารประกอบในสภาพปกติ ตัวอย่างเช่น FeO ปกติแล้ว Fe^{2+} มีประจุ 2+ ซึ่งจะ balance ประจุกับ O^{2-} พอดี ดังนั้น ratio ของ Fe ต่อ O จึงเป็น 1:1 แต่ถ้า anneal FeO ใน oxidizing atmosphere ทำให้ Fe^{2+} บางส่วน



ภาพที่ 4.24 แสดง (ก) โครงสร้างง่าย ๆ ของอะตอมของสารเจือชนิด P และ (ข) การเกาะเกี่ยวระหว่างอะตอมของสารเจือชนิด P และอะตอมสารกึ่งตัวนำ (จาก Ref. 7 หน้า 146)

เปลี่ยนเป็น Fe^{3+} ดังนั้นจำนวน O^{2-} ที่ต้องใช้ในการ balance ประจุกับ Fe จึงไม่เท่ากับจำนวนอะตอมของ Fe แต่ควรจะมีอะตอมของ O^{2-} มากกว่า Fe ดังนั้นสูตรเคมีของสารประกอบหลังจาก anneal แล้วจึงเปลี่ยนเป็นแบบ non-stoichiometric เช่น FeO_{1+x} หรือ Fe_{1-x}O อาจจะพิจารณาว่า Fe^{3+} ซึ่งเป็น ion ที่ขาด electron ว่าเป็น hole และในระบบจะประกอบด้วย Fe^{3+} (hole) เกิดอยู่สลับปะปนกับ Fe^{2+} ion ปกติ ดังนั้นเมื่อได้รับการกระตุ้นจากสนามไฟฟ้าจากภายนอก Fe^{3+} ซึ่งเปรียบได้กับ hole จึงวิ่งไปหาขั้วลบของสนามไฟฟ้าที่มากกระตุ้น โดยการถ่ายเท hole จาก Fe^{3+} ตัวหนึ่งให้กับ Fe^{2+} ที่อยู่ถัดไป เหมือนกับการที่ hole เคลื่อนที่ไป โดยสรุปจะเห็นว่า การ anneal ใน oxidizing atmosphere ทำให้เกิด semiconductor ที่ Metal Deficiency (ขาดโลหะ) เช่น FeO_{1+x} หรือ Fe_{1-x}O ซึ่งเป็น P-type semiconductor นำไฟฟ้าโดย hole เป็นพาหะประจุหลัก (Major carrier)

ในทางตรงกันข้ามถ้า anneal สารประกอบ oxide เช่น ZnO_2 ในบรรยากาศแบบ reducing atmosphere ก็จะได้ semiconductor ที่มีสภาพ Metal Excess (โลหะเกิน) เป็น Zn_{1+x}O หรือ ZnO_{1-x} ซึ่ง Zn บางตัวมี valency เปลี่ยนไปจาก Zn^{4+} เป็น Zn^{3+} หรือ Zn^{2+} ทำให้มี electron ที่เคยต้องใช้เพื่อ balance ประจุของ Zn เหลือ (เพราะเดิมใช้ electron 4 ตัวต่อ Zn 1 ตัว แต่หลัง anneal ใช้ 2 ตัวสำหรับ Zn บางตัว) เป็นสภาพที่มี electron เกิน ดังนั้นเมื่อได้รับการกระตุ้นจากสนามไฟฟ้าภายนอก electron ที่เกินก็จะพยายามวิ่งเข้าหาขั้ว+ หรืออาจจะมองอีกอย่างได้ว่าการถ่ายโอน electron จาก Zn^{2+} หรือ Zn^{3+} ไปสู่ Zn^{4+} ที่อยู่ถัดไป ทำให้เกิดการนำไฟฟ้า จึงกล่าวได้ว่าการ anneal แบบนี้จะได้ semiconductor แบบ N-type ที่มี electron เป็น major charge carrier

ตารางที่ 4.6 แสดงสารประกอบ Ceramic ที่เป็น N-type, P-type และ Amphoteric semiconductor (Amphoteric semiconductor คือสารประกอบที่เป็นได้ทั้ง N- หรือ P-type semiconductor ขึ้นกับว่ามันจะถูก anneal ที่บรรยากาศแบบใด หรือถูก dope ด้วย impurity ชนิดไหน) ตารางที่ 4.7 แสดง applications ของ Ceramic ที่มีคุณสมบัติ semiconductor จากตารางจะเห็นว่าสามารถนำ Ceramic เหล่านี้ไปใช้ทำ

อุปกรณ์ไฟฟ้าชนิดต่าง ๆ เช่น Rectifier, Thermistor, Varistor และ Heating Element หรือ Electrodes

Table 4.6 Partial list of material which can receive additives or annealing treatments to achieve extrinsic semiconductor. (จาก Ref. 1 หน้า 237)

<i>n</i> -Type					
TiO ₂	Nb ₂ O ₅	CdS	Cs ₂ Se	BaTiO ₃	Hg ₂ S
V ₂ O ₅	MoO ₃	CdSe	BaO	PbCrO ₄	ZnF ₂
U ₃ O ₈	CdO	SnO ₂	Ta ₂ O ₅	Fe ₃ O ₄	
ZnO	Ag ₂ S	Cs ₂ S	WO ₃		
<i>p</i> -Type					
Ag ₂ O	CoO	Cu ₂ O	SnS	Bi ₂ Te ₃	MoO ₃
Cr ₂ O ₃	SnO	Cu ₂ S	Sb ₂ S ₃	Te	Hg ₂ O
MnO	NiO	Pr ₂ O ₃	CuI	Se	
Amphoteric					
Al ₂ O ₃	SiC	PbTe	Si	Ti ₂ S	
Mn ₃ O ₄	PbS	UO ₂	Ge		
Co ₃ O ₄	PbSe	IrO ₂	Sn		

Table 4.7 Some semiconductor application of ceramics. (จาก Ref. 1 หน้า 238)

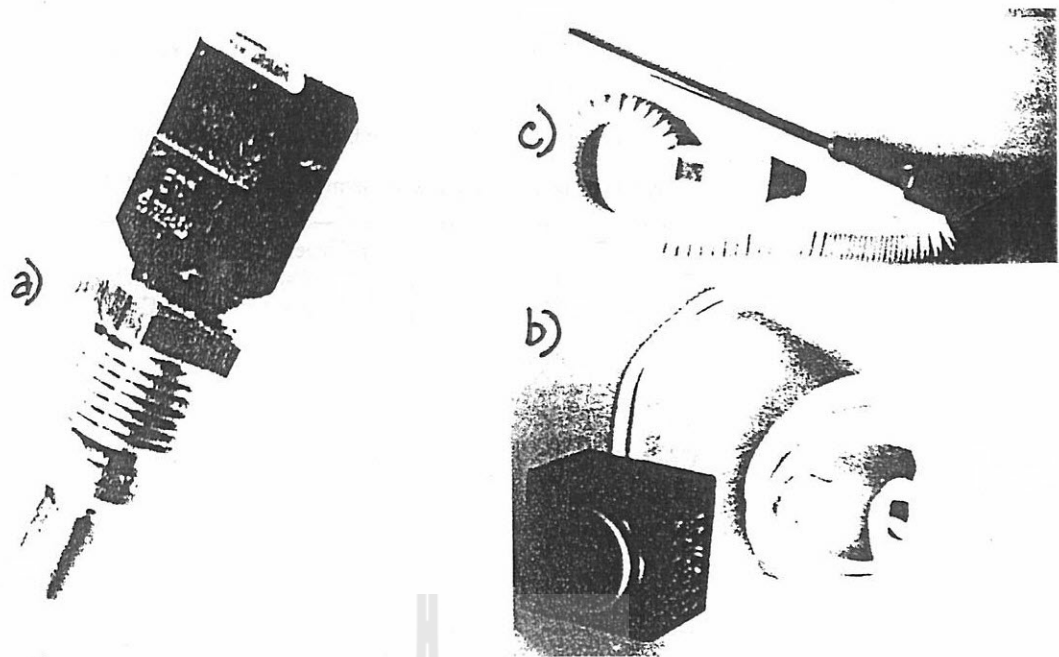
Device or Application	Base Material with Suitable Doping
Rectifier	Cu ₂ O
Thermistor	BaTiO ₃ , Fe ₃ O ₄ /MgAl ₂ O ₃ solid solution
Thermal switch	VO ₂ , V ₂ O ₃
Solar cell	Si, CdS, InP, TiO ₂ , SrTiO ₃
Varistor	ZnO, SiC
Electrode	Ti ₂ O ₃ , LaCrO ₃ , LaMnO ₃ , La _{0.8} FeO ₃
Heating element	SiC, MoSi ₂ , graphite
Sensors	ZnO, SnO ₂ , Fe ₂ O ₃

Rectifier เป็นอุปกรณ์ที่ใช้เปลี่ยนไฟฟ้ากระแสสลับ (AC) เป็นไฟฟ้ากระแสตรง (DC)

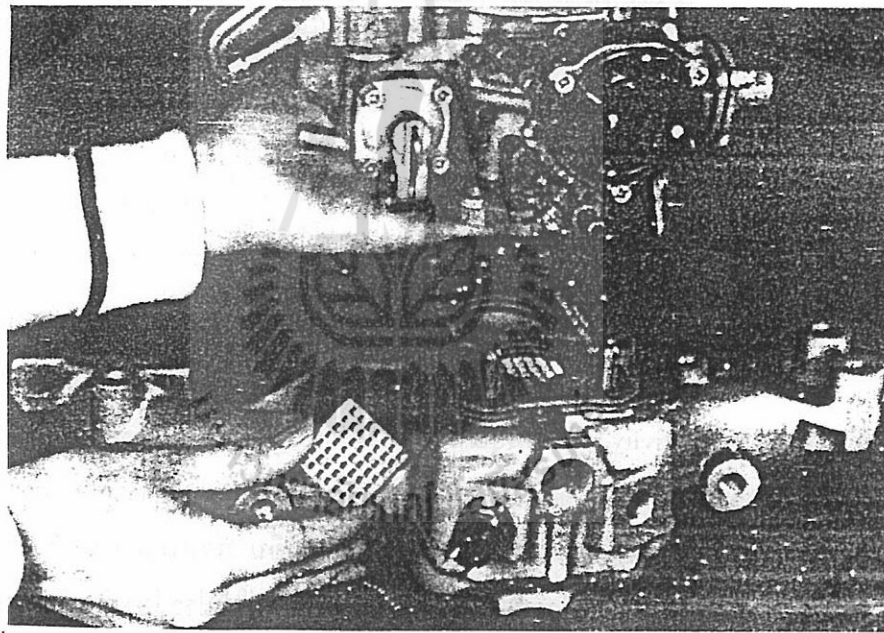
Thermistor (Thermal sensitive resistor) เป็นอุปกรณ์ที่ทำจากสารประกอบที่มีคุณสมบัติพิเศษ คือมี Electrical resistivity แปรตามอุณหภูมิอย่างมาก แบ่ง Thermistor ออกเป็น 2 อย่างคือ a) พวก Negative temperature coefficient (NTC) กับ b) พวก Positive temperature coefficient (PTC); พวก NTC คือพวกที่ Electrical resistivity จะลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ส่วนพวก PTC คือพวกที่ Electrical resistivity เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น มีการนำทั้ง NTC และ PTC ไปใช้ประโยชน์ต่างๆ มากมาย เช่น ใช้ทำหัววัดอุณหภูมิ (Temperature sensor) แบบต่างๆ ดังภาพที่ 4.25a, b, c ; ใช้ทำ Heater สำหรับ start ในรถยนต์ที่ใช้เครื่องยนต์ diesel ดังภาพที่ 4.26 หรือ Heater ในเครื่องเป่าผมผู้หญิง ดังภาพที่ 4.27

Varistor (Voltage dependent resistor) เป็นอุปกรณ์ที่ทำจากวัสดุที่มีคุณสมบัติพิเศษคือ

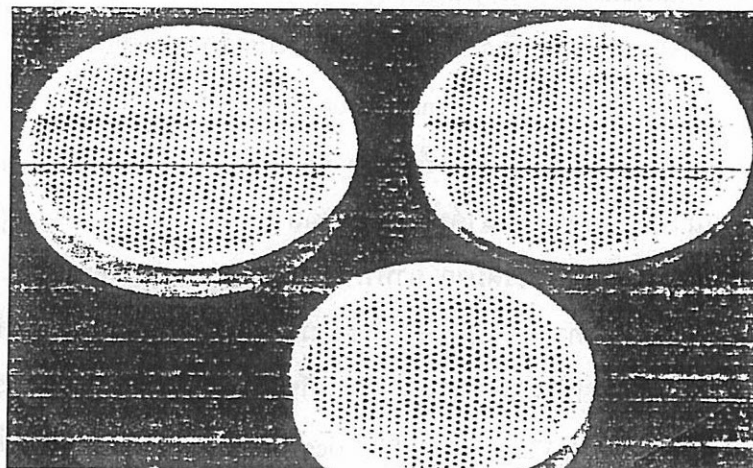
Electrical resistivity แปรตาม Volt ที่ apply กล่าวคือถ้าถูก apply volt ต่ำๆ มันจะมี resistivity สูงมาก ทำให้กระแสไฟฟ้าไหลผ่านมันได้น้อยมาก แต่ถ้าถูก apply ด้วย voltage สูงๆ มันจะมี resistivity ต่ำมาก ทำให้กระแสไฟฟ้าไหลผ่านได้มาก ภาพที่ 4.28 แสดง กราฟกระแสไฟฟ้า (I) ที่ไหลผ่าน varistor ต่อ volt (V) ที่ apply ตัวอย่างการนำ varistor ไปใช้งานคือใช้ทำตัวกันฟ้าผ่าหรือใช้กันการลัดไฟฟ้าในวงจรไฟฟ้า โดยที่เวลาใช้งานจะต่อ Varistor ขนานกับวงจรที่ต้องการป้องกันดังภาพที่ 4.29 ในสภาวะปกติ volt ในวงจรจะมีค่าต่ำๆ Varistor จึงมี Electrical resistivity สูง ดังนั้นไฟฟ้าจึงไหลผ่าน Varistor ได้น้อย แต่เมื่อเกิดฟ้าผ่าหรือเกิดการลัดวงจรขึ้นความต่างศักย์ที่บริเวณที่ขั้วทั้งสองของ Varistor จะสูงขึ้น ทำให้



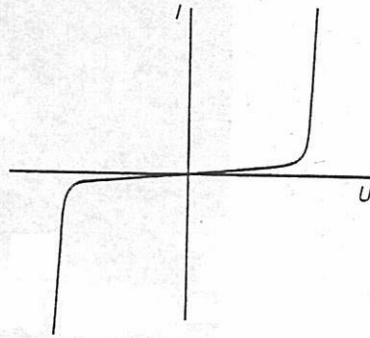
ภาพที่ 4.25 (a) Automotive water temperature NTC sensor probe. (b) Surface temperature monitor NTC probe assembly. (c) Microwave oven NTC temperature probe. (จาก Ref. 12 หน้า 275)



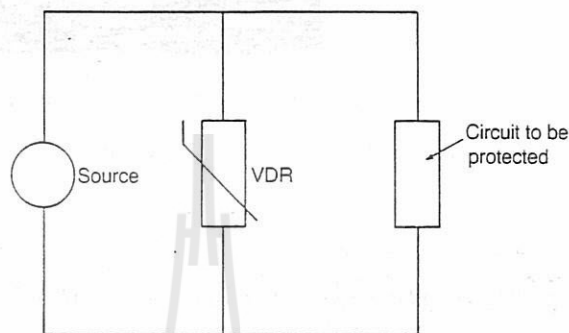
ภาพที่ 4.26 Low-voltage PTC honeycomb heater for automotive cold-start fuel evaporation systems.



ภาพที่ 4.27 PTC honeycomb air heater and hair dryer. (จาก Ref. 12 หน้า 318)

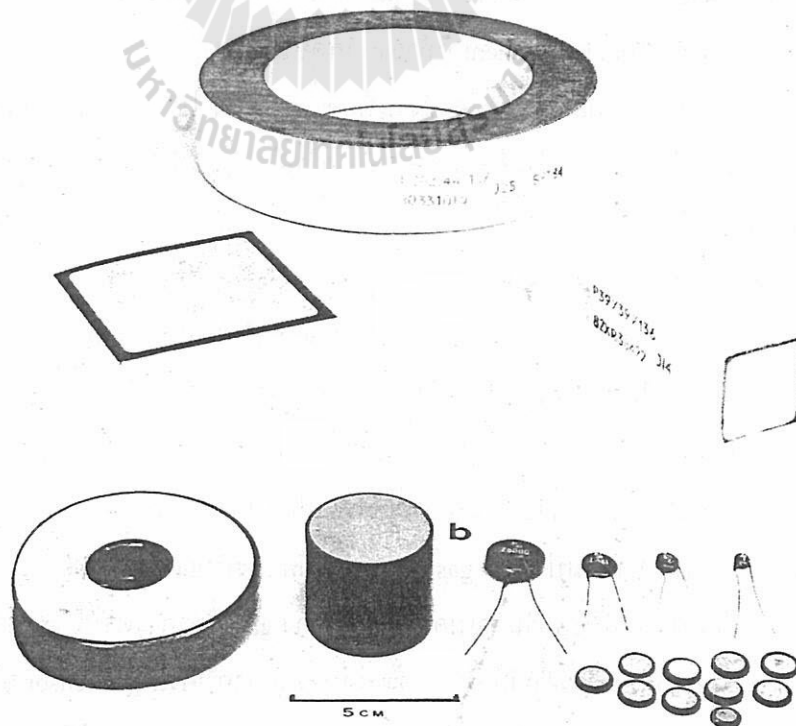


ภาพที่ 4.28 Typical current-voltage relation for a voltage-dependent resistor. (จาก Ref. 8 หน้า 130)

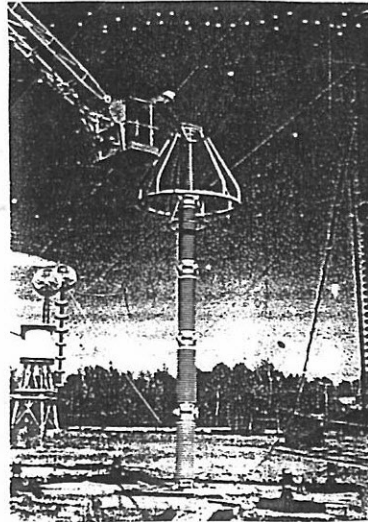


ภาพที่ 4.29 Use of a voltage-dependent resistor (VDR) to protect a circuit against transients. (จาก Ref. 8 หน้า 131)

Electrical resistivity ของมันจะมีค่าน้อยลง ไฟฟ้าจึงไหลผ่าน Varistor ได้มากทำให้กระแสไฟฟ้าไหลผ่าน circuit ที่ต้องการป้องกันได้น้อย ดังนั้น circuit ก็ปลอดภัย ภาพที่ 4.30 a, b แสดงชิ้น Varistor ชนิดต่างๆ ที่ใช้ในวงจรไฟฟ้า และภาพที่ 4.31 แสดง Varistor ขนาดใหญ่ใช้กันฟ้าผ่าในสถานีไฟฟ้า



ภาพที่ 4.30 (a) Silicon carbide varistors; (b) zinc oxide varistors (จาก Ref. 8 หน้า 137)



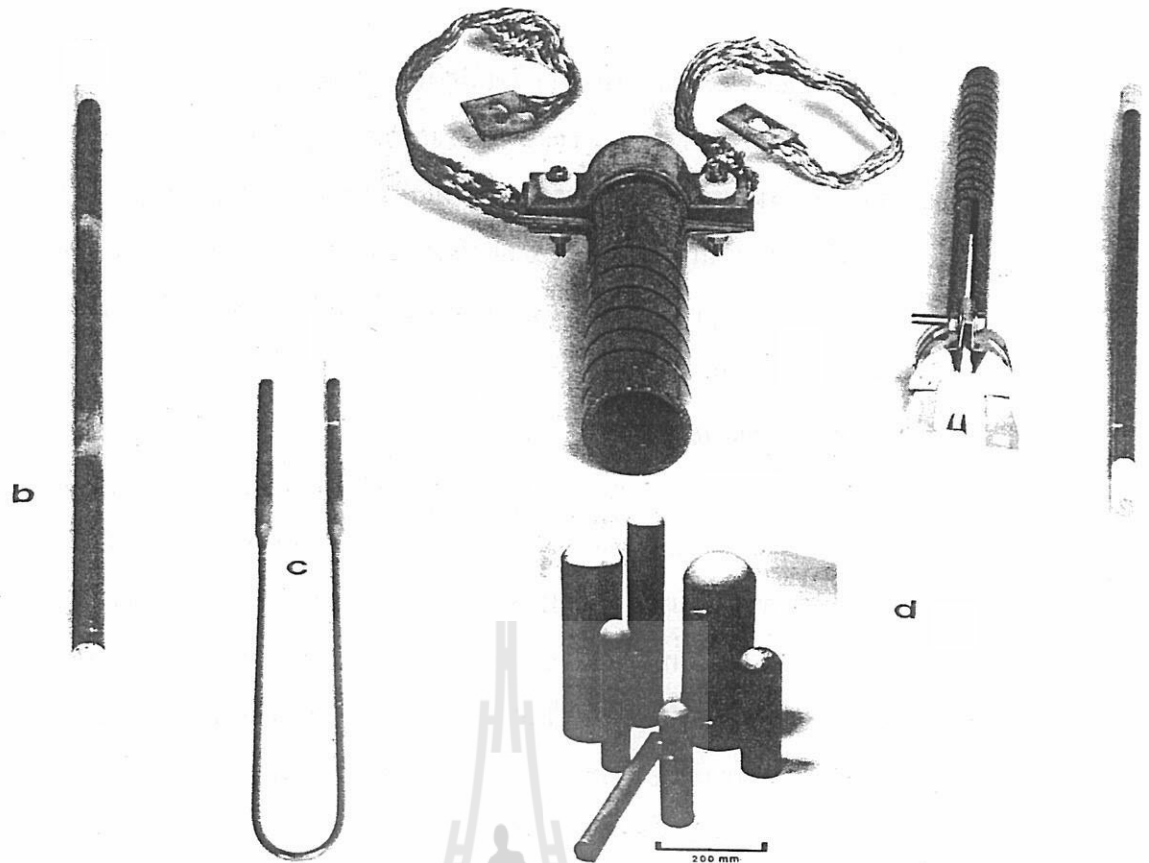
ภาพที่ 4.31 Large power station arrester containing hundred of ZrO varistor disks each $> 100 \text{ cm}^3$ in volume. (จาก Ref. 12 หน้า 374)

Heating Element หรือ Electrodes เป็นขั้วความร้อนที่ให้ความร้อนแก่เตาไฟฟ้า Heating element หรือ Electrode ที่ใช้งานที่อุณหภูมิสูงๆ มักจะทำมาจากโลหะทนความร้อนเช่น Tungsten, Molybdenum หรือ Graphite แต่หากต้องใช้งานที่อุณหภูมิสูงขึ้นอาจจะใช้ Platinum ซึ่งทนได้ถึง 1500°C อย่างไรก็ตาม โลหะพวกนี้มักจะใช้งานได้ดีที่ reducing atmosphere แต่ไม่เหมาะใช้งานที่ oxidizing atmosphere เพราะถ้าไปใช้ที่อุณหภูมิสูงๆ ใน oxidizing atmosphere นานๆ จะเกิดเป็น oxide ทำให้คุณสมบัติการนำไฟฟ้าเปลี่ยนไป ดังนั้นจึงทำ Heating element สำหรับใช้งานที่อุณหภูมิสูงๆ ($T > 1000^\circ\text{C}$) ในบรรยากาศการเผาแบบ oxidizing atmosphere จาก Ceramic หรือ Cermets ซึ่งที่ใช้กันมากมี 5 ชนิดคือ 1) SiC 2) MoSi₂ (Molybdenum Disilicide) 3) LaCrO₃ (Lanthanum Chromide) 4) SnO₂ (Tin Oxide) 5) ZrO₂ (Zirconia)

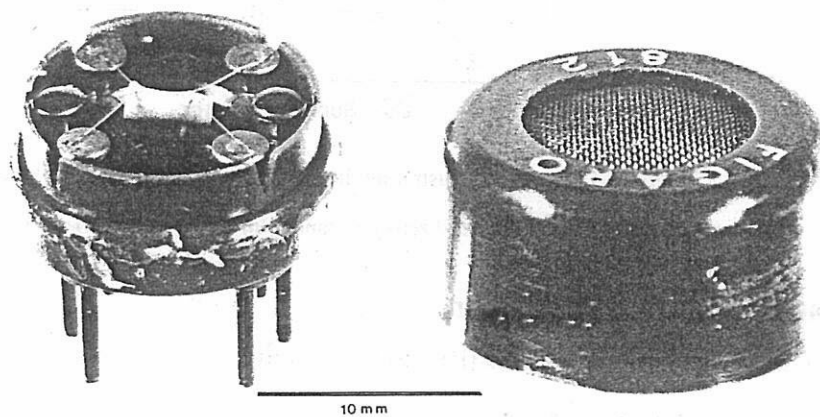
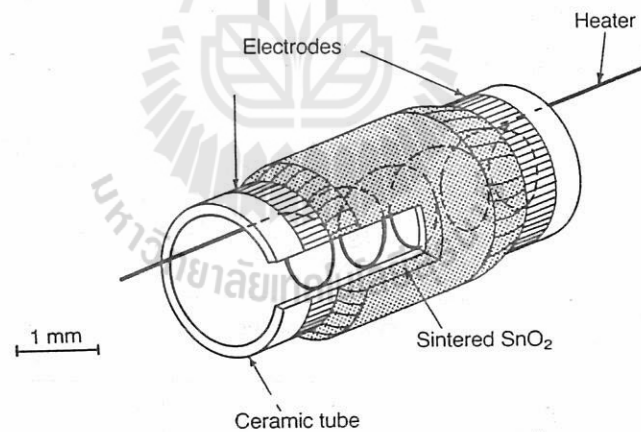
ภาพที่ 4.32 แสดง Heating Element ที่ทำจากวัสดุชนิดต่างๆ

สำหรับ SiC และ MoSi₂ เมื่อใช้งานที่อุณหภูมิสูงๆ ใน oxidizing atmosphere จะ form passive Silicate film มาหุ้มตัวเองไม่ให้เกิด oxidation ต่อไปอีก จึงทนต่อการใช้งานที่ oxidizing atmosphere ระดับหนึ่ง นอกจากนี้บางครั้งเขาจะ apply เคลือบเป็น film บางๆ ช่วยป้องกันไม่ให้ Heating element ชนิดนี้เกิด oxidation อีกชั้นหนึ่งด้วย อย่างไรก็ตาม Heating element ชนิดนี้จะไม่ทนต่อการใช้งานใน reducing atmosphere เพราะ atmosphere ดังกล่าวจะทำให้ silicate film กลายเป็นไอไป

Sensors เป็นอุปกรณ์ตรวจวัดสิ่งต่างๆ เช่น วัด gas ก็จะเป็น Gas sensor ; Gas sensor เป็นอุปกรณ์ตรวจวัด gas ซึ่งทำงานโดยอาศัยหลักที่เมื่อ gas ถูก absorb เข้าไปที่ผิวของวัสดุแล้วจะทำให้คุณสมบัติของวัสดุเปลี่ยนแปลงไป เช่นการนำไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงไป เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงของคุณสมบัติของวัสดุจะแปรตามปริมาณ gas ที่เรารววัด ดังนั้นเราสามารถตรวจวัดการเปลี่ยนแปลง เช่นการนำไฟฟ้าที่เปลี่ยนไปแล้วไปคำนวณบอกปริมาณของ gas ที่ทำการตรวจวัดได้ ตัวอย่างของ gas sensor เช่น Oxygen sensor ที่กล่าวไปแล้วในหัวข้อก่อน นอกจากนี้ยังมี gas sensor ชนิดอื่นๆ อีกมาก ภาพที่ 4.33 แสดง diagram และ ลักษณะของ gas sensor ของจริงซึ่งมีขนาดเล็กมากดังดูได้จาก scale ในภาพ



ภาพที่ 4.32 Various types of high temperature conductors; (a) silicon carbide; (b) lanthanum chromite; (c) molybdenum disilicide; (d) tin oxide electrodes. (จาก Ref. 8 หน้า 120)



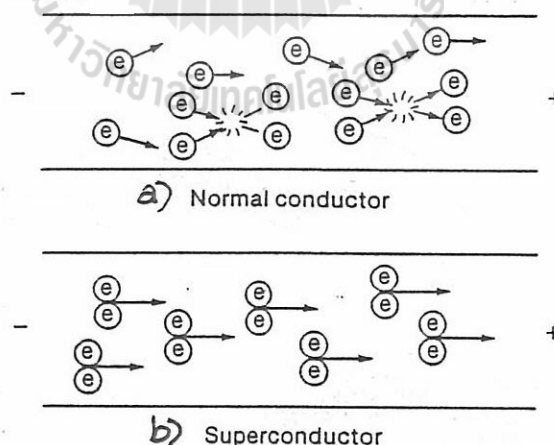
ภาพที่ 4.33 Tin oxide gas sensor; (a) schematic diagram; (b) commercial unit. (จาก Ref. 8 หน้า 167)

SUPERCONDUCTOR

Superconductor ถูกค้นพบในปี 1911 โดยนักวิทยาศาสตร์ชาวเนเธอร์แลนด์ชื่อ Heike Kamerlingh-Onnes เขามีความคิดว่า resistance ในตัวของวัสดุใดๆ น่าจะเกิดจาก thermal vibration ของอะตอมในวัสดุนั้นๆ ดังนั้นเขาจึงเริ่มทำการทดลองโดยนำเอาปรอทมาลดอุณหภูมิให้ต่ำลงไปแล้วคอยวัด resistance ตามไปเรื่อยๆ ช่วงแรกๆ resistance ของวัสดุจะค่อยๆ ลดลงตามอุณหภูมิอย่างช้าๆ แต่เมื่อลดอุณหภูมิจนถึง 4.2°K ปรากฏว่า resistance ลดลงอย่างรวดเร็วจนเหลือ “ศูนย์ Ω ” นั่นอาจจะเป็นครั้งแรกในโลกที่มนุษย์ได้พบกับ “Superconductivity”

Mechanism of Superconductivity

นักวิทยาศาสตร์หลายๆ คนพยายามหาคำอธิบายปรากฏการณ์ superconductor แต่ไม่มีคำอธิบายใดที่เป็นที่พอใจ จนกระทั่ง John Bardeen, Leon Cooper และ Robert Schrieffer ร่วมกันอธิบายจนเป็นผลสำเร็จ ทั้ง 3 ได้ตั้งทฤษฎีขึ้นมาเรียกว่า “BCS theory” ทฤษฎีของพวกเขากล่าวว่าที่อุณหภูมิสูงๆ (คือสูงกว่า Critical temp) electron ที่นำไฟฟ้าจะเคลื่อนที่เดี่ยวๆ ไปตามทิศทางที่ถูกเหนี่ยวนำ การเคลื่อนที่แบบเดี่ยวๆ นี้ทำให้ electron เคลื่อนที่อย่างไม่เป็นระเบียบเหมือนกับฝูงชนที่เดินไปมาตามท้องถนนในเมืองใหญ่ๆ ซึ่งเดินโยกไปทางซ้ายบ้างขวาบ้าง หลีกทางกันบ้าง ชนกันเองบ้าง หรือชนกับอะตอมของแท่งตัวนำบ้าง ฯลฯ ทำให้การนำไฟฟ้าไม่เกิดเต็มที่เหมือนดังภาพที่ 4.34a แต่ถ้าลดอุณหภูมิต่ำลงไปพอถึงจุด Critical point ทฤษฎีก็กล่าวว่า electron จะจับตัวเป็นคู่ๆ ดังภาพ 4.34b เคลื่อนที่ไปในโครงสร้างวัสดุตัวนำอย่างเป็นระเบียบแบบเสริมแรงกัน วัสดุจึงนำไฟฟ้าได้อย่างสมบูรณ์เหมือนไม่มีความต้านทานในแท่งตัวนำเลย หากเปรียบ electron เป็นคน electron ในสถานะนี้จะเป็นกลุ่มคนที่ฝึกฝนมาอย่างเป็นระเบียบดีแล้ว เมื่อเดินก็จะเดินเป็นแถวเหมือนกองทหารกำลังสวนสนามจึงนำไฟฟ้าได้ดีที่สุด



ภาพที่ 4.34 Schematic illustrating the difference, according to the BCS theory between normal conduction (a) and zero-resistance superconduction (b). (จาก Ref. 1 หน้า 241)

Characteristic of Superconductor

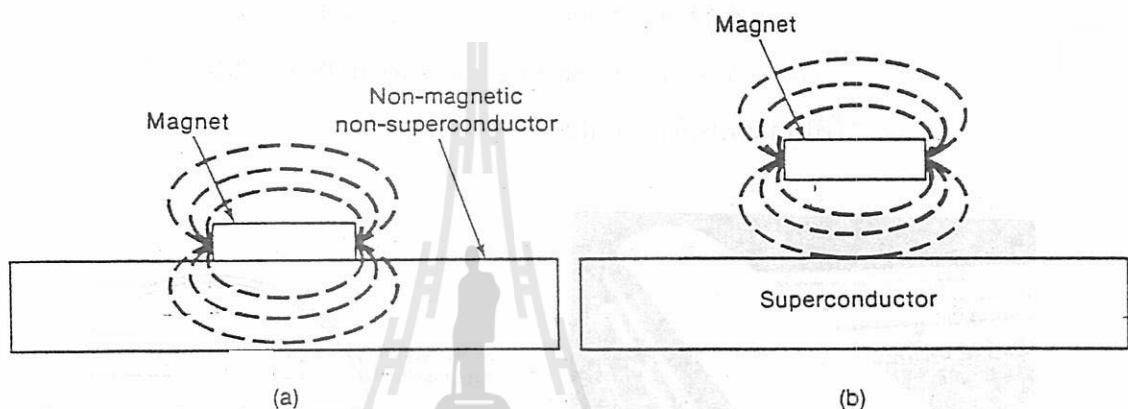
Superconductor มีคุณสมบัติประจำตัวที่สำคัญคือ

- 1) Resistance เป็น “ศูนย์”

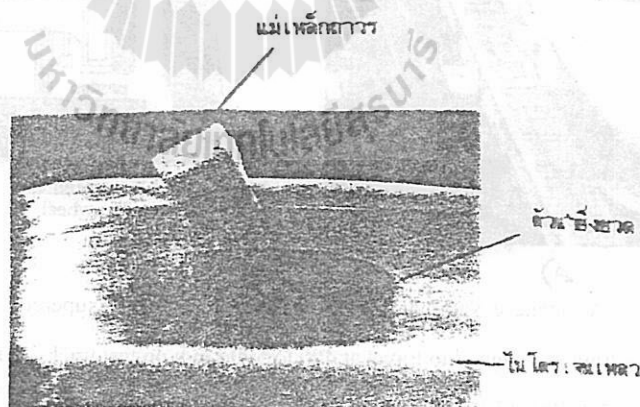
- 2) จะมีอุณหภูมิค่าหนึ่งที่ปกติต่ำมากๆ ที่วัสดุจะเปลี่ยนจาก conductor ธรรมดาเป็น superconductor เรียกอุณหภูมินี้ว่า “Critical temperature (T_c)” สำหรับปรอท $T_c = 4.2 \text{ }^\circ\text{K}$ หรือ $-269.4 \text{ }^\circ\text{C}$

- 3) Diamagnetic (ไม่ยอมให้สนามแม่เหล็กวิ่งผ่าน)

สำหรับ material ธรรมดาทั่วไปจะยอมให้สนามแม่เหล็กผ่านตัวของมันได้ ดังนั้นเมื่อวางก้อนแม่เหล็กบนวัสดุทั่วไปแม่เหล็กจะทับบนวัสดุนั้นๆ ได้เหมือนการวางของซ้อนกันปกติ เรียกคุณสมบัติแบบนี้ว่า “Non-diamagnetism” ดังภาพ 4.35a แต่สำหรับ superconductor จะไม่ยอมให้สนามแม่เหล็กผ่านตัวมัน ดังนั้นเมื่อนำก้อนแม่เหล็กวางไว้บน superconductor เส้นแรงแม่เหล็กจะไม่สามารถทะลุเข้าไปใน superconductor ได้ดังภาพที่ 4.35b ทำให้ก้อนแม่เหล็กลอยตัวอยู่บนเหนือ superconductor ดังภาพที่ 4.36 เรียกปรากฏการณ์ที่แท่งแม่เหล็กลอยอยู่บนเหนือ superconductor ว่า “Meissner Effect”



ภาพที่ 4.35 Comparison between the interaction of magnet with a nondiamagnetic material (a) and a diamagnetic superconductor (b). (จาก Ref. 1 หน้า 242)



ภาพที่ 4.36 แสดงปรากฏการณ์ Meissner Effect (จาก Ref 21 หน้า 92)

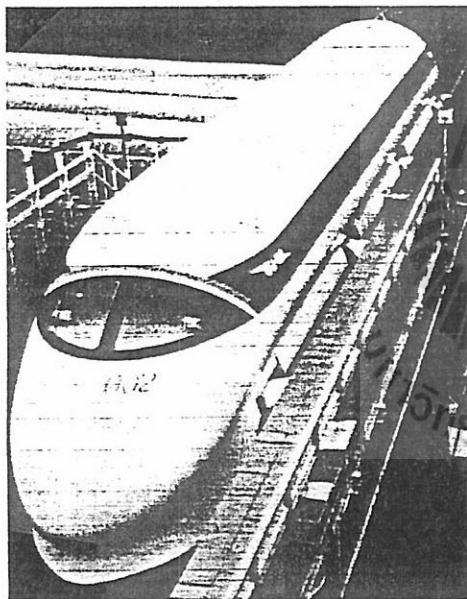
การวิจัยและพัฒนา Superconductor

หลังจาก Kamerlingh พบ superconductor ในปรอทแล้วก็มีการค้นคว้าเกี่ยวกับ superconductor กันต่อไปอีก และก็พบว่าวัสดุอีกหลายชนิดที่แสดงคุณสมบัตินี้ได้เช่น Pb, Nb, NbTi, Nb₃Sn, V₃Si และ Nb₃Ge แต่อย่างไรก็ตามทุกตัวล้วนมี T_c ที่ Temp ต่ำๆ ใกล้ๆ $0 \text{ }^\circ\text{K}$ ทั้งนี้ ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ต่ำเกินไป

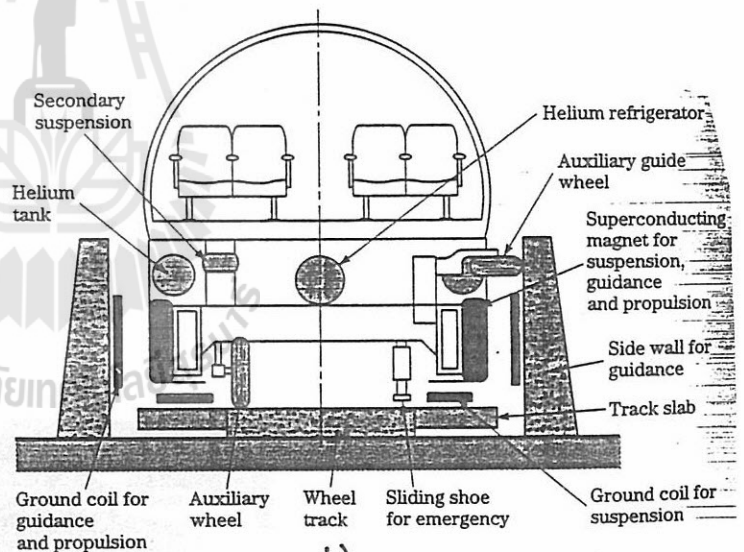
เหมาะกับการใช้งาน นักวิทยาศาสตร์จึงพยายามค้นคว้ากันต่อไปในปี 1960 มีการค้นพบ superconductor ในสารประกอบเซรามิกที่มีสูตรเคมีเป็น ABO_3 เช่น $SrTiO_3$ และ $LiTiO_3$ ซึ่งก็ยังไม่ค่อยเป็นที่ตื่นตัวนักนัก เพราะ T_c ยังต่ำมากอยู่คือราวๆ $6^\circ K$ จนกระทั่งปี 1986 นักวิจัยที่ห้องวิจัย IBM พบวัสดุที่มีคุณสมบัติ superconductor ที่อุณหภูมิ $35^\circ K$ ทำให้ทั่วโลกตื่นตัวและเร่งพัฒนา superconductor กันต่อไปอีก และปี 1987 ก็มีการค้นพบสารประกอบพวก $Bi-Sr-Ca-Cu-O$ และ $Tl-Ca-Ba-Cu-O$ มี T_c สูงขึ้นมาถึง $120^\circ K$ ปัจจุบันยังคงมีการค้นคว้าและพัฒนาต่อไปอีกเรื่อยๆ เพื่อหา superconductor ที่มี T_c สูงขึ้นอีกต่อไป

Application of Superconductor

- 1) นักวิจัยกำลังพัฒนารถไฟแบบ Magnetically levitate train จาก superconductor ซึ่งเป็นรถไฟที่ล้อไม่สัมผัสกับรางดังภาพที่ 4.36 ทำให้ไม่มีแรงเสียดทานระหว่างล้อกับรางจึงเป็นรถไฟที่วิ่งได้เร็วมาก และประหยัดพลังงานมากด้วย
- 2) ใช้ทำแผ่นสะท้อนคลื่นแม่เหล็กใช้ในวงการแพทย์
- 3) ใช้เชื่อมต่อระหว่าง computer กับ computer ทำให้ส่งผ่านข้อมูลได้เร็วขึ้น
- 4) ใช้เป็นตัวเก็บพลังงานไฟฟ้า



a)



b)

ภาพที่ 4.36 (a) A Japanese National Railway train that uses Nb-Ti superconducting magnets in liquid-helium cryostats. The train is designed to travel at 400 to 500 km/h on test track. (b) Cross section of an advance levitated train design. . (จาก Ref. 13 หน้า 832)

จากสมการ (a) กับ (b) ได้ว่า

$$\mu H = \mu_0 H + \mu_0 M \quad \text{————— (d)}$$

แทนค่า $\mu = \mu_r \mu_0$ จาก (c) ลงไปในสมการ (d)

$$\mu_r \mu_0 H = \mu_0 H + \mu_0 M$$

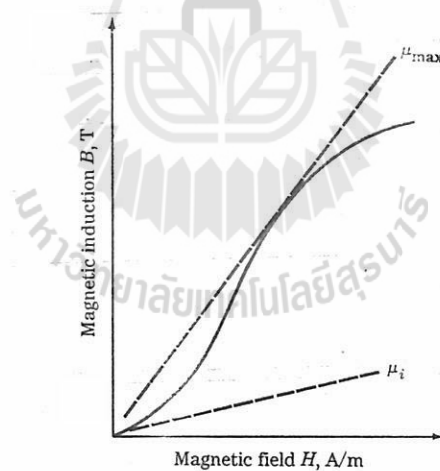
$$\mu_0 M = \mu_0 (\mu_r - 1) H$$

$$\mu_0 M = \mu_r \mu_0 H + \mu_0 H$$

ดังนั้น

$$M = (\mu_r - 1) H \quad \text{————— (f)}$$

หากเปรียบเทียบระหว่างคุณสมบัติ Magnetic กับ Dielectric เราอาจจะเปรียบได้ว่า Permittivity (ϵ) ของ Dielectric คือ Permeability (μ) ของ Magnetic และเมื่อพิจารณาเทียบกับสุญญากาศด้วยจะได้ว่า Relative dielectric constant (K') ของ Dielectric คือ Relative permeability (μ_r) ของ Magnetic แต่ทั้ง 2 คู่ก็ไม่ได้เหมือนกันทุกอย่างกล่าวคือ Relative permeability (μ_r) ไม่ constant แต่จะ vary ตามความเข้มของสนาม (H) ที่ apply ดังเห็นได้จากกราฟในภาพที่ 6.5 ซึ่งเป็นกราฟ plot ระหว่าง Magnetic Induction (B) กับ Magnetic field (H) จากสมการ a) จะเห็นว่า slope ของกราฟนี้เท่ากับ μ และจากภาพ 6.5 จะเห็นว่า slope ของกราฟไม่คงที่ ดังนั้น Magnetic permeability (μ) และ Relative permeability (μ_r) จึงมีค่าไม่คงที่แต่ vary ตาม H ด้วย



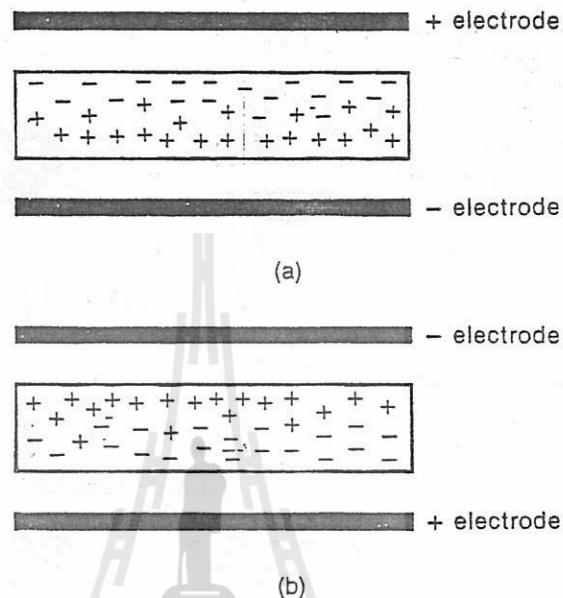
ภาพที่ 6.5 B-H initial magnetization curve for a ferromagnetic material. The slope μ_i is the initial magnetic permeability and the slope μ_{max} is the maximum permeability. (จาก Ref 17 หน้า 664)

μ_r เป็นค่าตัวที่บอกถึงความสามารถในการเก็บพลังงานของวัสดุกล่าวคือ วัสดุที่มี μ_r สูง ๆ คือ วัสดุที่สามารถเก็บพลังงานไว้ในรูปของ magnetic energy ในตัวได้มาก ตารางที่ 6.1 แสดง μ_r ของวัสดุชนิดต่าง ๆ

บทที่ 5 Dielectric Properties

Introduction

ในบทที่แล้วได้กล่าวถึงสารประกอบเซรามิกที่เป็นฉนวนไฟฟ้า (Electrical insulator) บางชนิดมีคุณสมบัติพิเศษกล่าวคืออนุภาคเล็กๆ ในโครงสร้างของสารประกอบเหล่านี้สามารถจัดตัวได้ตามทิศทางของสนามไฟฟ้าที่มากระทำดังแสดงในภาพ 5.1 เรียกคุณสมบัติการจัดตัวของอนุภาคในโครงสร้างของ insulator เหล่านี้ว่า “Dielectric properties”



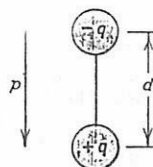
ภาพที่ 5.1 การจัดอนุภาคของสารประกอบ dielectric ตามทิศทางของสนามไฟฟ้าที่กระทำ a) ขั้ว + ของอนุภาคจะหันตัวเข้าหาขั้วลบของสนามไฟฟ้า b) เมื่อสลับขั้วสนามไฟฟ้าอนุภาคก็จะจัดเรียงทิศทางอนุภาคใหม่ให้สอดคล้องกันไป (จาก Ref. 1 หน้า 252)

Polarization

เมื่ออนุภาคหรือส่วนประกอบของโครงสร้างผลึกของสารประกอบ dielectric ถูกสนามไฟฟ้ากระทำจะเกิด dipole moment (p) ดังภาพที่ 5.2 ; ค่าของ Dipole moment คำนวณได้จากสมการ

$$p = qd$$

เมื่อ q คือประจุ และ d คือระยะห่างระหว่างประจุ



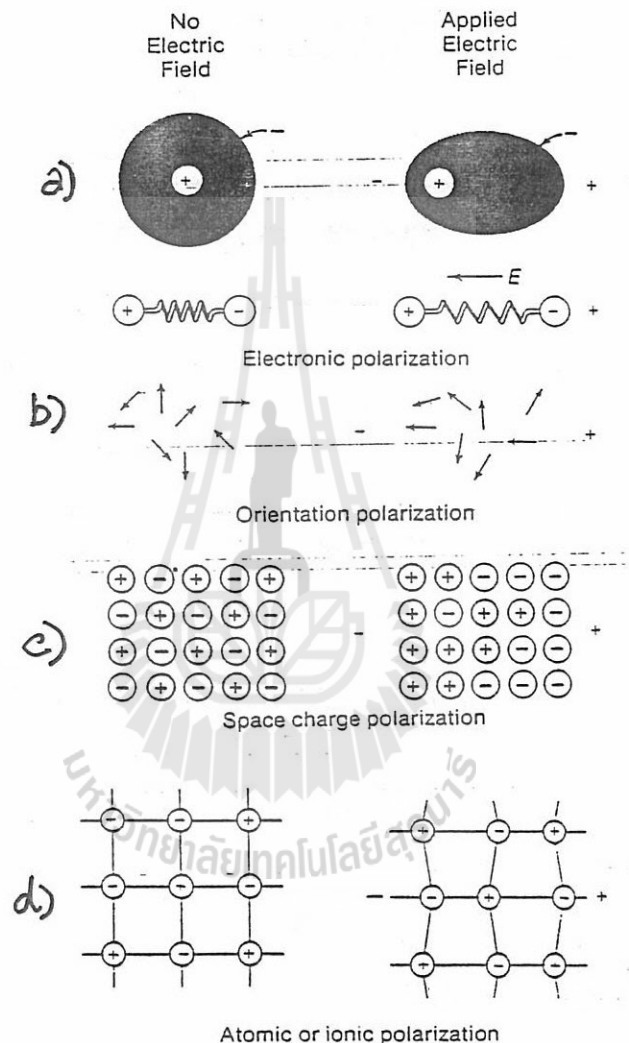
ภาพที่ 5.2 Schematic representation of an electric dipole generated by two electric charges (of magnitude q) separated by distance d; the associated polarization vector p is also shown. (จาก Ref. 4 หน้า 625)

อย่างไรก็ตามในก้อนวัสดุหนึ่งประกอบด้วยอนุภาคที่ทำให้เกิด dipole moment หลาย ๆ อนุภาค ดังนั้นจึงนิยาม term ใหม่เพื่อใช้แทน dipole moment รวมทั้งหมดที่เกิดขึ้นในวัสดุว่า Polarization

$$\text{Polarization (P)} = \text{Total dipole moment per unit volume} = \sum p_d / \text{Volume}$$

แบ่ง polarization ตามวิธีการเกิด polarization ออกเป็น 4 อย่าง ดังแสดงในภาพที่ 5.3 คือ

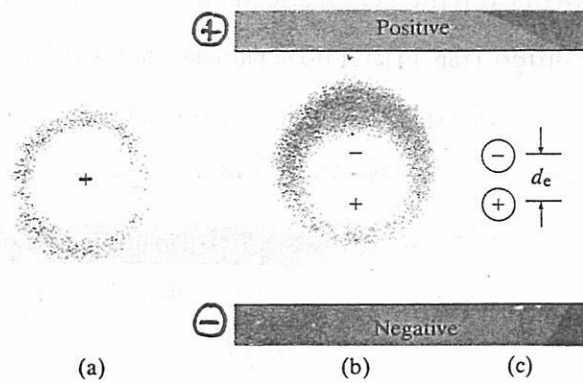
- 1) Electronic Polarization 2) Orientation Polarization หรือ Molecular Polarization
- 3) Space charge Polarization หรือ Interfacial Polarization 4) Atomic หรือ Ionic Polarization



ภาพที่ 5.3 Schematic representation of different mechanism of polarization (จาก Ref. 1 หน้า 253)

1) **Electronic Polarization** คือ การที่ electron และ proton ของอะตอมของสารประกอบโยกตัวไปตามทิศทางของสนามไฟฟ้าที่มา apply ดังภาพที่ 5.3a และภาพ 5.4 เมื่อหยุด apply สนามไฟฟ้า electron กับ proton ก็จะกลับไปยังที่ตำแหน่งเดิมของมันเพื่อ balance ประจุ อาจจะเปรียบเทียบการโยกตัวไป-มาของ electron และ proton เมื่อ apply และหยุด apply สนามไฟฟ้ากับการที่วัสดุยืดตัวและหดตัวเมื่อเรา apply mechanical stress ลงบนวัสดุในช่วง Elastic deformation

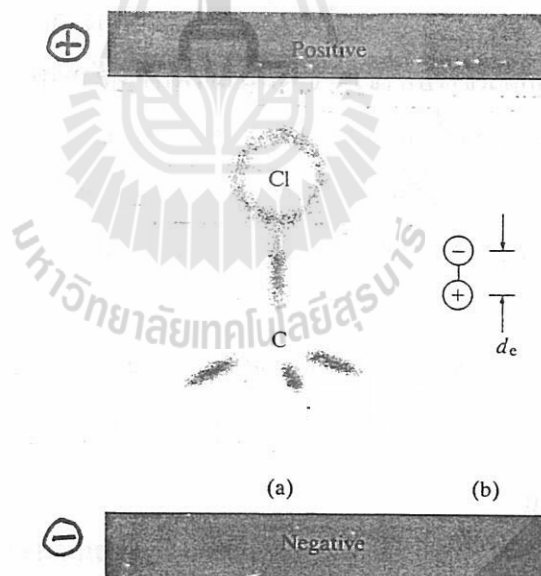
Polarization ชนิดนี้เป็น polarization เกิดได้ง่ายที่สุดเกิดกับสารประกอบทุกๆ ชนิด อย่างไรก็ตาม dipole moment ที่เกิดขึ้นจะมีค่าน้อยเมื่อเทียบกับ dipole moment ที่เกิดจาก polarization อย่างอื่นๆ



ภาพที่ 5.4 Electronic polarization (Schematic) (a) No external field. The electron are equally distributed around the nucleus in the shaded area. (b) External field. The positive nucleus shifts toward the negative electrode. The electron shift in the other direction to separate the center of negative charge $\ominus$ from the center of positive charge $\oplus$ by the distance d_e . (c) The dipole moment, p_e , is the product, Qd_e (Q being the charge) (จาก Ref. 14 หน้า 471)

2) Orientation หรือ Molecular Polarization คือ Polarization ที่เกิดในสารประกอบที่มีโมเลกุลซึ่งไม่สมมาตร (nonsymmetrical molecules) ตัวอย่างน้ำ (H_2O), HCl , CH_3Cl สารประกอบพวกนี้จะเป็นพวก polar molecule คือมีขั้วไฟฟ้าเล็กๆ อยู่ในตัวอยู่แล้ว ดังนั้นเมื่อเรา apply สนามไฟฟ้าใส่มันจึงจัดตัวใหม่หันขั้ว + ของตัวเองไปหาขั้ว - ของสนามไฟฟ้าและขั้ว - ของตัวเองไปหาขั้ว + ของสนามไฟฟ้าง

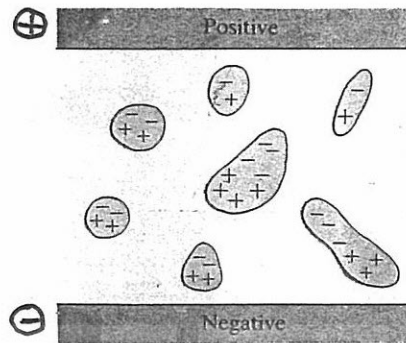
ภาพ ภาพ 5.3b และ 5.5 Polarization แบบนี้จะมี dipole moment มากกว่า Electronic polarization



ภาพที่ 5.5 Molecular Polarization (Schematic with CH_3Cl). Asymmetric molecules possess positive and negative ends and orient themselves in an electric field. (a) Electron regions are shaded. Hydrogen atoms are protons at the end of a covalent bond. (b) Electronic dipole. (Center of positive charge, $\oplus$; Negative charge, $\ominus$.) (จาก Ref. 14 หน้า 472)

3) Space charge Polarization คือ Polarization ที่เกิดขึ้นในสารประกอบ dielectric ที่มี impurity เจือปนอยู่เช่น Al_2O_3 ที่มี particles เล็กๆ ของโลหะ Al ปนอยู่ในตัวหรือ TiO_2 ที่มี Ti_2O_3 ปนเปื้อนในตัว

สารปนเปื้อนเหล่านี้ (Al หรือ Ti_2O_3) มี electron หรือ hole ที่นำไฟฟ้าได้ดีกว่า host (Al_2O_3 หรือ TiO_2) แต่สารปนเปื้อนพวกนี้ถูก Trap ไว้ในระหว่าง particles ของ host ในระหว่างการผลิตหรือเตรียมสารทำให้ electron หรือ hole ของมันไม่อาจจะวิ่งออกไปนอก particles ของ host ได้ เมื่อ apply สนามไฟฟ้าลงไปที่ particles ของ impurity เหล่านี้จึงจัดเรียงตัวได้ตามหัวของสนามไฟฟ้าที่ apply ดังภาพ 5.3c และ 5.6



ภาพที่ 5.6 Space charge polarization. When conducting particles are present with in a dielectric, polarization can occur. Each particle develops a positive side and a negative side in an electric field. (จาก Ref. 14 หน้า 473)

4) Atomic หรือ Ionic Polarization คือ Polarization ที่เกิดจากการจัดเรียงตัวของอะตอมหรือ ion ภายในโครงสร้างผลึกเมื่อเรา apply สนามไฟฟ้าลงไปตามแสดงโดยภาพ 5.3d

ตัวอย่างสารประกอบเซรามิกที่เกิด Polarization ชนิดนี้คือ BaTiO_3 ในสภาพปกติจะ (ยังไม่ถูกสนามไฟฟ้าเหนี่ยวนำ) BaTiO_3 มีโครงสร้างแบบ Perovskite ดังภาพที่ 5.7 Ba^{2+} อยู่ที่มุมทั้ง 4 ของ cube; ส่วน O^{2-} อยู่ที่ face ทั้ง 6 และ Ti^{4+} อยู่ใน Octahedral hole ตรงกลางของ cube เมื่อ apply สนามไฟฟ้าเข้าไป Ti^{4+} สามารถโยกตัวเข้าไปหาหัว - ของสนามไฟฟ้าได้ดังภาพ 5.8 ทำให้เกิด Polarization ขึ้น

Polarization ชนิดนี้สามารถก่อให้เกิด dipole moment สูงมากจึงมีการนำประโยชน์มาก การเกิด Polarization นี้เองทำให้สารประกอบเซรามิกสามารถแสดงคุณสมบัติเด่นๆ ที่สารประกอบชนิดอื่นแสดงไม่ได้ เช่นคุณสมบัติ Pyroelectricity; Piezoelectricity และ Ferroelectricity ซึ่งจะได้กล่าวถึงอีกต่อไป

Polarization รวมของสารประกอบเกิดจาก polarization ย่อยๆ ทั้ง 4 ชนิดรวมกันตามสมการ

$$P_{\text{total}} = P_e + P_o + P_s + P_i$$

Dielectric Constant

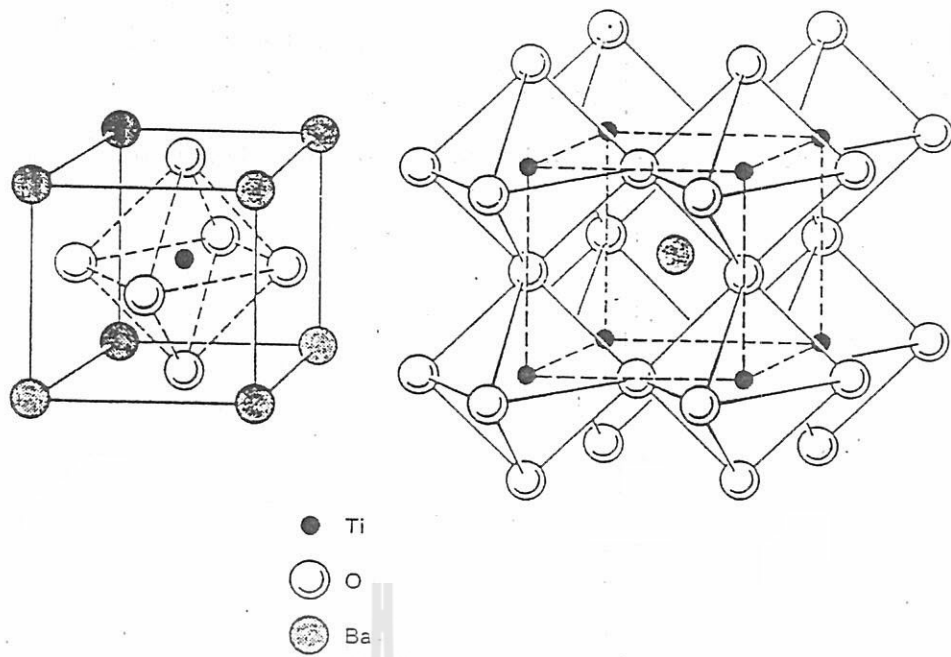
Dielectric constant (K) คือตัวเลขที่แสดงระดับการเกิด Polarization ของวัสดุหนึ่งๆ โดยนิยามแล้ว Dielectric constant (K) คือ ratio ของ Permittivity ของวัสดุต่อ Permittivity ของสุญญากาศ

$$K = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$$

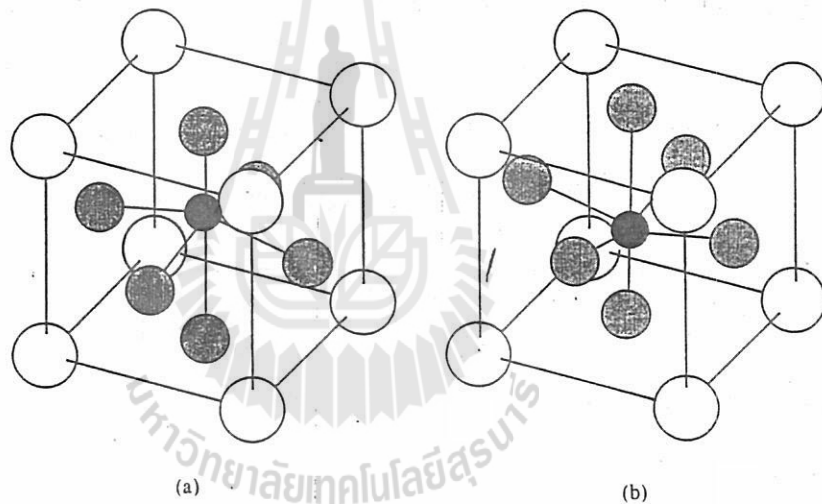
เมื่อ ϵ = Permittivity ของวัสดุ

$$\epsilon_0 = \text{Permittivity Vacuum} = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$$

จะหา Permittivity ของวัสดุใดๆ ได้จากการวัด Capacitance (C) ของวัสดุนั้นแล้วแทนค่าลงในสมการ



ภาพที่ 5.7 Schematic of perovskite structure of BaTiO_3 above 120°C (250°F) (จาก Ref. 1 หน้า 264)



ภาพที่ 5.8 Perovskite Crystal (BaTiO_3). (a) Normal structure (b) Reversed polarity. The Ti^{4+} ions displaced downward and O^{2-} ions are displaced upward. Either polarity is stable until reversed by an external field. (จาก Ref. 14 หน้า 484)

$$C = \frac{\epsilon A}{l}$$

_____ (ก)

เมื่อ A = surface area ของแผ่นวัสดุ ; l = ระยะห่างระหว่าง electrode

Capacitance (C) คือปริมาณประจุไฟฟ้าที่ถูกเหนี่ยวนำ-เก็บกักไว้ในตัววัสดุเมื่อเรา apply สนามไฟฟ้าใส่เข้า 1 Volt

ตัวอย่างวิธีการหา Dielectric constant ของวัสดุ M

1) นำแผ่นโลหะแบนๆ 2 แผ่น แต่ละแผ่นมีพื้นที่ A มาทำเป็น electrodes ของวงจรดังภาพที่ 5.9a ให้ electrodes ทั้งสองห่างกัน 1 แล้ววางวงจรไว้ใน vacuum จากนั้น apply สนามไฟฟ้า ขนาด V volt เข้าไป แล้ววัดปริมาณของประจุไฟฟ้าที่ถูกเหนี่ยวนำไว้ที่ electrodes ทั้ง 2 สมมติว่าวัดได้ Q

2) แทน Q และ V จากข้อ 1 ลงไปในนิยาม C (capacitance) = ปริมาณของประจุไฟฟ้าที่ถูกเหนี่ยวนำไว้ที่ Electrode ต่อ voltage ที่ apply ก็จะคำนวณหาค่า C ได้

$$C = \frac{Q}{V} \quad \text{_____ (ข)}$$

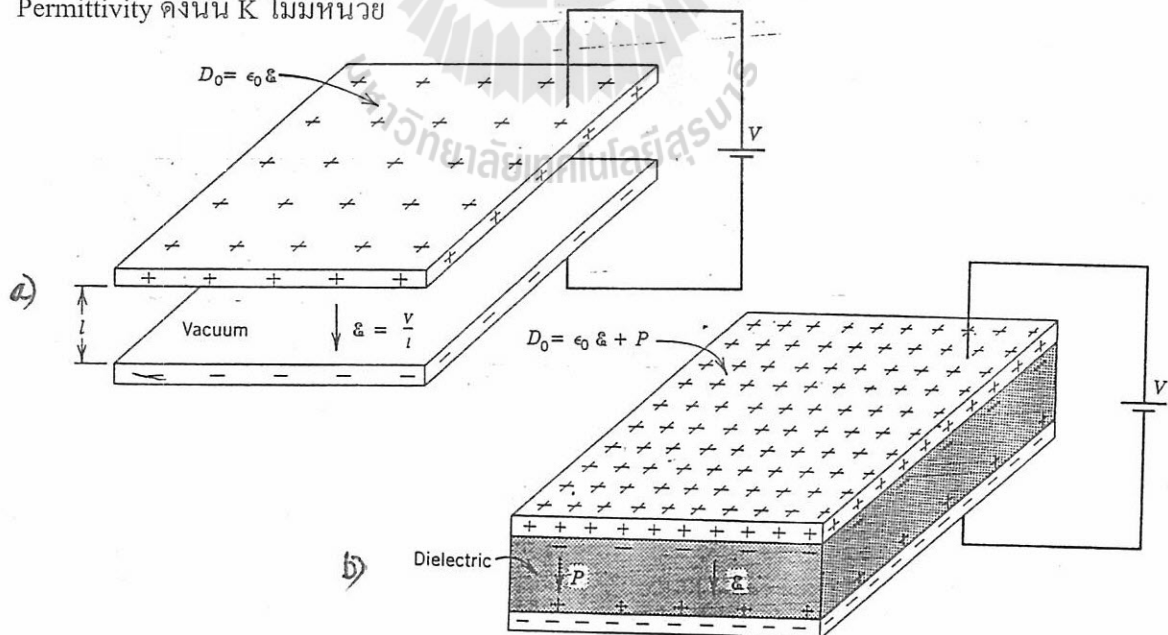
เมื่อ Q = ประจุที่ถูกเหนี่ยวนำบนแผ่น electrode และ V = Volt ที่ apply

3) สมมุติคำนวณ Capacitance จากสมการ (ข) ได้ = C

นำ C จากข้างต้น; A และ l จากข้อ 1 ไปแทนลงในสมการ (ก) จะสามารถคำนวณหา (Permittivity ของ vacuum) ได้ สมมติว่าคำนวณได้ ϵ_0

4) นำเอาวัสดุ M มาใส่ไว้ระหว่าง electrodes ดังภาพ 5.9b แล้ว apply voltage V volt เข้าไป ใหม่วัด Q แล้วคำนวณหาค่า C (capacitance) จาก $C = \frac{Q}{V}$ แล้วแทนค่า C ลงไปใน $C = \frac{\epsilon A}{l}$ ก็จะ สามารถหาค่า Permittivity (ϵ) ของแท่งวัสดุได้

5) เมื่อหาค่า ϵ_0 (Permittivity ของ vacuum) และ Permittivity ϵ ของแท่งวัสดุได้ ก็จะหาค่า ของ Dielectric constant (K) ได้จากนิยาม Dielectric constant (K) = $\frac{\epsilon}{\epsilon_0}$ และเนื่องจาก K เป็น ratio ของ Permittivity ดังนั้น K ไม่มีหน่วย



ภาพที่ 5.9 A parallel – plate capacitor (a) when a vacuum is present and (b) when a dielectric material is present. (จาก Ref. 4 หน้า 624)

นอกจากนี้ยังมี term อีกเทอมหนึ่งที่สำคัญๆ กับ K คือ Relative dielectric constant (K') ซึ่งมีค่าเท่ากับ ratio ของ K ของวัสดุหาร K ของ vacuum

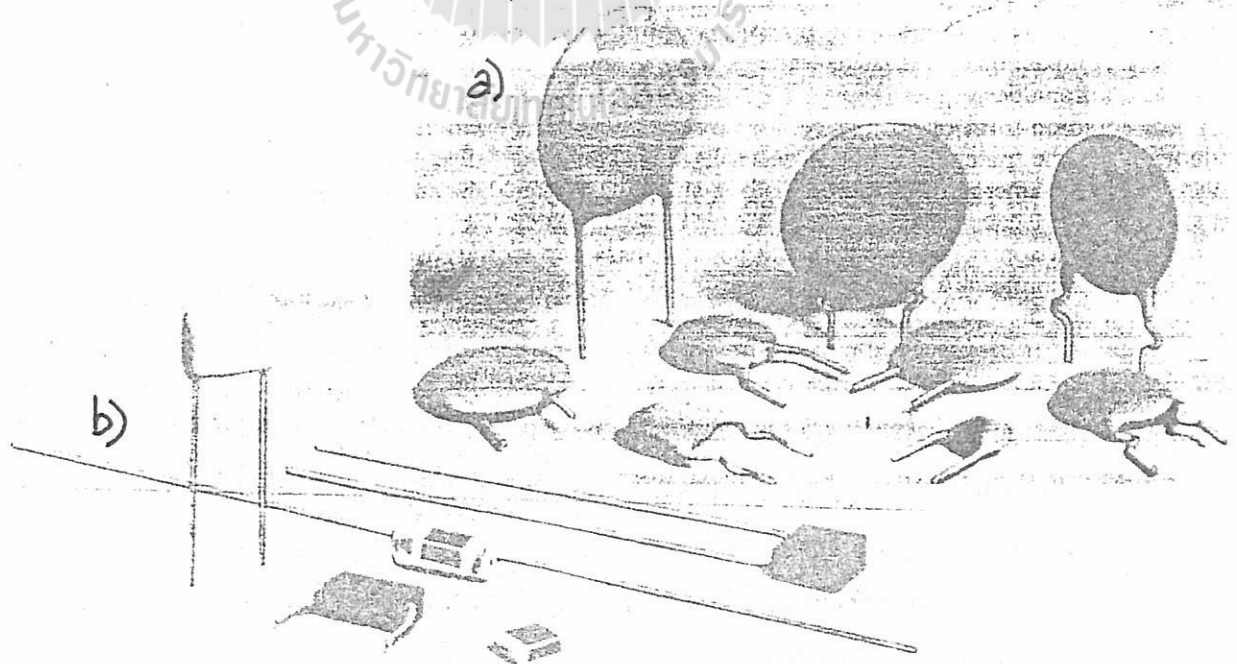
$$\text{Relative dielectric constant } (K') = \frac{K \text{ material}}{K \text{ vacuum}}$$

เนื่องจาก K_{vacuum} มีค่า = 1 ดังนั้นค่าของ Relative dielectric constant (K') จึง = Dielectric constant (K) ตารางที่ 5.1 แสดง K' ของวัสดุชนิดต่างๆ ที่อุณหภูมิห้อง

Table 5.1 Relative Dielectric Constant for a Variety of Materials at Room Temperature. (จาก Ref. 1 หน้า 256)

Material	K'	Material	K'
NaCl	5.9	Fused SiO_2	3.8
LiF	9.0	Steatite	5.5–7.5
KBr	4.9	High-lead glass	19.0
Mica	2.5–7.3	Soda-lime-silica glass	6.9
MgO	9.6	Zircon	8.8
BaO	34	BaTiO ₃	1600
BeO	6.5	BaTiO ₃ + 10% CaZrO ₃ + 1% MgZrO ₃	5000
Diamond	5.7	BaTiO ₃ + 10% CaZrO ₃ + 10% SrTiO ₃	9500
Al ₂ O ₃	8.6–10.6	Paraffin	2.0–2.5
Mullite	6.6	Beeswax	2.7–3.0
TiO ₂	15–170	Rubber, polystyrene,	
Cordierite	4.5–5.4	polyacrylates, polyethylene	2.0–3.5
Porcelain	6.0–8.0	Phenolic	–7.5
Forsterite (Mg ₂ SiO ₄)	6.2		

สารประกอบเซรามิกที่เป็น insulator ธรรมดา เช่น Porcelain, Mullite, Al₂O₃, BeO และ AlN มี K' ต่ำๆ เพราะว่าอนุภาคในโครงสร้างเกิด polarization ในตัวได้น้อย จึงใช้ทำเป็นฉนวนธรรมดา เช่น ลูกถ้วยไฟฟ้า แผ่น substrate (แผ่นรองในแผงวงจรไฟฟ้า) และฉนวนของหัวเทียนดังกล่าวในบทที่ 4 แต่สารประกอบเซรามิกที่เป็น insulator พิเศษมี K' สูงๆ เพราะเกิด polarization ได้มาก เช่น BaTiO₃ จะถูกใช้งานทาง electronic เช่นเป็นทำตัวเก็บประจุไฟฟ้า (capacitor) ดังภาพที่ 5.10



ภาพที่ 5.10 (a) Ceramic disk capacitors (b) Varieties of multilayer ceramic capacitors (จาก Ref 12 หน้า 85-87)

Dielectric constant ของวัสดุหนึ่งๆ จะเปลี่ยนแปลงได้กับ 1) Temp 2) Frequency ดังนี้

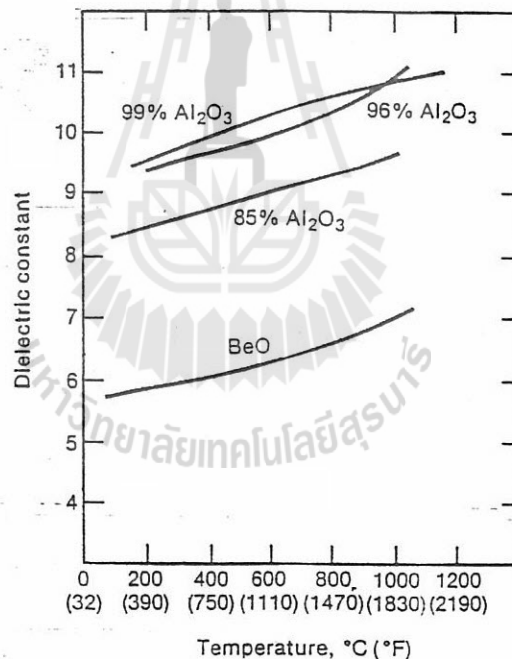
Temp Effect อุณหภูมิมี effect ต่อคุณสมบัติ dielectric constant โดยแยกย่อยตามชนิดของ polarization ที่เกิดขึ้นดังนี้

ก. Electronic polarization โดยทั่วไปอุณหภูมิมีผลต่อ polarization ชนิดนี้น้อยมาก เนื่องจาก polarization ชนิดนี้เกิดได้ง่ายโดยธรรมชาติอยู่แล้ว

ข. Orientation polarization โดยทั่วไปอุณหภูมิทำให้ molecule ของ polar molecule เคลื่อนไหวไปมา (ไม่นิ่ง) เพราะฉะนั้นการเพิ่มอุณหภูมิทำให้ polarization ชนิดนี้มีค่าน้อยลง

ค. Ionic polarization การเพิ่มอุณหภูมิทำให้แรงยึดระหว่าง ion หรืออะตอมในโครงสร้างผลึกอ่อนลง ดังนั้นการเพิ่มอุณหภูมิจึงทำให้ ion หรืออะตอมโยกตัวเข้าหาขั้วของของสนามไฟฟ้าได้มากขึ้น ดังนั้นการเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้ polarization ชนิดนี้มากขึ้น

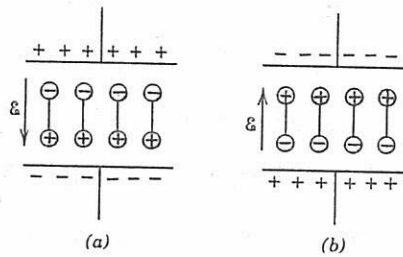
ภาพที่ 5.11 แสดงการเปลี่ยนแปลงของ K' ต่ออุณหภูมิของสารประกอบเซรามิกบางชนิด จะเห็นว่า K' ของสารประกอบเหล่านี้มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น แสดงว่า major polarization ของสารประกอบชนิดนี้เป็น polarization แบบใด ? _____



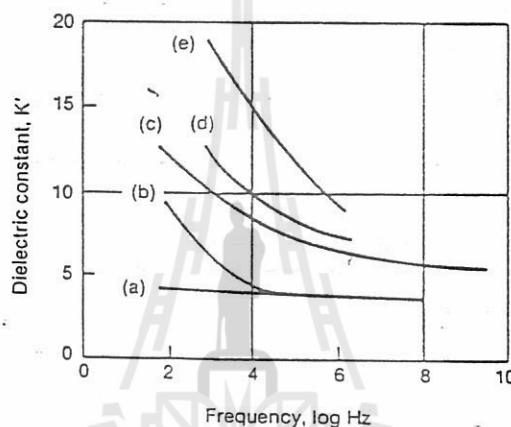
ภาพที่ 5.11 Relative dielectric constant VS. temperature of BeO- and Al₂O₃-based composition measurement at 4 GHz. (จาก Ref. 1 หน้า 257)

Frequency Effect หากเรา apply AC-current (กระแสไฟฟ้าสลับ) ลงบนวัสดุ dielectric อนุภาคเล็กๆ ที่มีขั้วในวัสดุก็จะกลับทิศทางขั้ว + และ - ของมันตามทิศทางของกระแสไฟฟ้าสลับที่เปลี่ยนทิศดังภาพที่ 5.12 อย่างไรก็ตามการกลับทิศทางขั้ว + และ - ของสารประกอบ dielectric ต้องใช้เวลา เรียกเศษส่วนกลับของเวลาน้อยที่สุดที่ต้องใช้ในการกลับขั้วของอนุภาคว่า “Relaxation frequency” (= Reciprocal of minimum relaxation time) ถ้าเรา apply AC ที่มีความถี่ต่ำกว่า Relaxation frequency อนุภาคของวัสดุก็จะสามารถกลับขั้วได้ทัน ดังนั้น polarization ก็ยังคงมีอยู่ต่อไป แต่ถ้าเรา apply AC ที่มี frequency ที่สูง

กว่า relaxation time อนุภาคก็ไม่สามารถกลับขั้วของตัวเองได้ทัน ทำให้เกิด polarization ไม่ได้อีกต่อไป ค่า dielectric constant ก็จะมีค่าต่ำลง ภาพที่ 5.13 แสดง dielectric constant ต่อ frequency ของสารประกอบ dielectric บางชนิด



ภาพที่ 5.12 Dipole orientation for (a) one polarity of an alternating electric field and (b) for the reversed polarity. (จาก Ref. 4 หน้า 630)



ภาพที่ 5.13 Dielectric constant versus frequency for various ceramic material. (a) Fused SiO_2 at 100°C (b) fused SiO_2 at 400°C (c) AlSiMag A-35 at 150°C . (d) ZrO_2 porcelain, and (e) Al_2O_3 . (จาก Ref. 1 หน้า 258)

Frequency มีผลต่อ polarization ชนิดต่างๆ ดังนี้

1. Electronic polarization เนื่องจากอนุภาคที่เคลื่อนไหวใน polarization ชนิดนี้เป็นอนุภาคเล็กๆ คือ electron และ proton ดังนั้นอนุภาคจึงมีความคล่องตัวสามารถสลับไปมาได้ตามการเปลี่ยนขั้วของสนามไฟฟ้าอย่างว่องไว ฉะนั้น frequency มีผลต่อ polarization ชนิดนี้น้อยที่สุด; relaxation frequency ของ polarization ชนิดนี้จึงมีค่าสูงสุด

2. Orientation หรือ Molecular polarization เป็นที่ทราบแล้วว่า polarization ชนิดนี้เกิดจากการกลับขั้วของ polar molecule เนื่องจากโมเลกุลเป็นอนุภาคมีขนาดใหญ่ การกลับตัวตามทิศของสนามไฟฟ้าที่ apply จึงทำได้ยาก ดังนั้น frequency จึงมีผลต่อการเกิด polarization แบบนี้ได้มากกว่า electronic polarization และ relaxation frequency ของ polarization ชนิดนี้จึงมีค่าต่ำกว่าของ electronic polarization

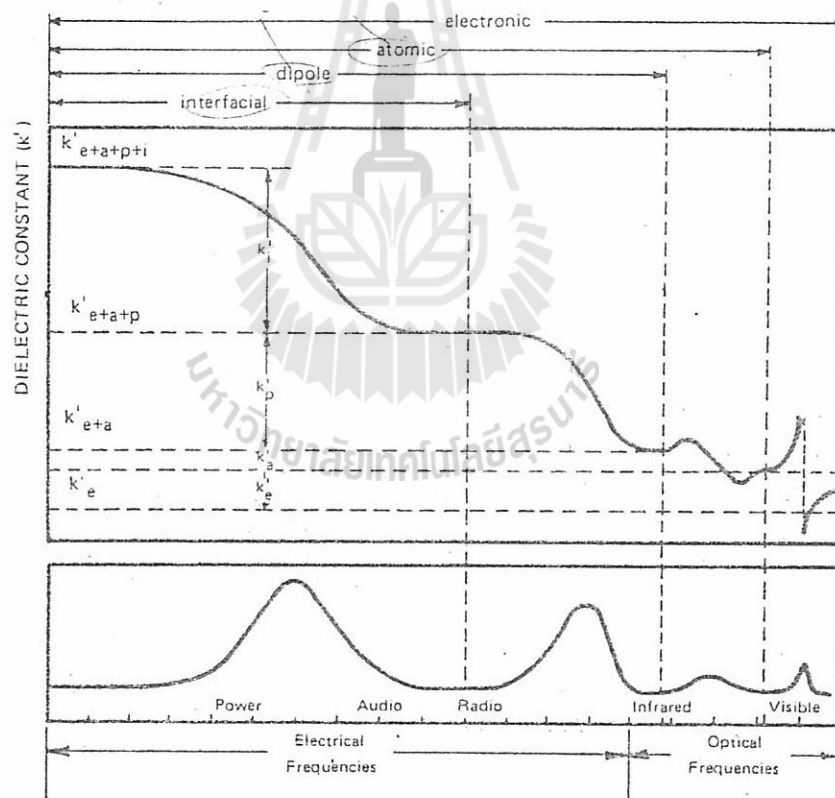
3. Ionic หรือ Atomic polarization ก็เป็นในทำนองเดียวกันกับ Orientation polarization ที่กล่าวมาแล้ว อย่างไรก็ตามการขยับตัวของ ion ใน ionic polarization มักจะเกิดได้คล่องแคล่วกว่า polar molecule ของ Orientation polarization ดังนั้น relaxation frequency ของ polarization ชนิดนี้จึงมีค่าสูงกว่าของ Orientation polarization

ภาพที่ 5.14 แสดง Polarization ต่อ frequency ของวัสดุ dielectric จากภาพจะเห็นว่าที่ frequency ต่ำๆ dielectric constant ของวัสดุจะมีค่าสูงสุดอยู่ เนื่องจากว่าวัสดุยังคงเกิด polarization ได้ครบทุกชนิด ดังนั้น

$$K'_{\text{รวม}} = K_e + K_a + K_p + K_i$$

(Dielectric constant = Electronic dielectric constant + Atomic หรือ Ionic dielectric constant + Orientated หรือ Molecular หรือ Dipole dielectric constant + Interfacial หรือ Space charge dielectric constant)

ต่อมาเมื่อเพิ่ม frequency ขึ้นถึง relaxation frequency ของ Interfacial หรือ Space charge polarization จะทำให้ polarization ชนิดนี้หมดไป $K_i = 0$ ดังนั้น Dielectric constant จะลดลง ; เมื่อเพิ่ม frequency ขึ้นไปอีกจนถึง relaxation frequency ของ Orientated หรือ Molecular หรือ Dipole polarization จะทำให้ polarization ชนิดนี้หมดไป $K_p = 0$ ดังนั้น Dielectric constant จะลดลงอีก ; เมื่อเพิ่ม frequency ต่อไปอีกถึง relaxation frequency ของ Atomic หรือ Ionic polarization ทำให้ polarization ชนิดนี้หมดไป $K_a = 0$ ดังนั้น Dielectric constant จะลดลงอีก ; สุดท้ายเมื่อเพิ่ม frequency จนถึง relaxation frequency ของ Electronic polarization ก็จะไม่มีการ polarization ชนิดใดเหลือในวัสดุอีก Dielectric constant จึงมีค่าลดลงจนเกือบเป็นศูนย์



ภาพที่ 5.14 Dielectric polarization mechanisms and their dependence. (จาก Ref. 12 หน้า 111)

Dielectric Strength

คือความสามารถในการทนต่อ volt ที่ apply โดยไม่เกิด Breakdown (Breakdown คือการที่แท่ง dielectric สูญเสียคุณสมบัติความเป็น insulator ขอมปล่อยให้กระแสไฟฟ้าไหลผ่านตัวไปได้เหมือนกับ ตัวเองเป็นตัวนำ) Dielectric Strength มีหน่วยเป็น Volt ต่อหน่วยความหนาของชิ้นวัสดุ เช่น Volt/mm

หรือที่ใช้กันมากอีกอย่างหนึ่งคือ Volt/mil (1 mil คือ 1/1000 นิ้ว) ตารางที่ 5.2 แสดง Dielectric strength ของวัสดุชนิดต่างๆ จากตารางจะเห็นว่าพวก polymer บางชนิดเช่น Phenolic resin มีค่า dielectric strength สูงมากคือ 2000 volt/mil นั้นหมายความว่าแผ่น phenolic resin ที่มีความหนาเพียง 0.001 นิ้ว จะสามารถทนความต่างศักย์ได้ถึง 2000 Volt

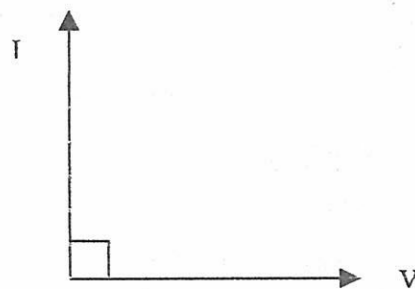
ที่น่าสนใจอีกตัวคือ Mica ซึ่งเป็น Silicate ชนิดหนึ่งเกิดขึ้นในธรรมชาติที่ลอกออกมาเป็นแผ่นๆ ได้มีค่า Dielectric strength สูงถึง 5000 volt/mil

Table 5.2 Dielectric strength of Various Materials. (จาก Ref. 1 หน้า 259)

Material	Dielectric strength, V/mil
Glass	
Fused silica	400, at 50°C
Borosilicate	
Soda-lime	
Soda-lead	
Ceramics	
Alumina	40–400
Beryllia	250–300
Rutile	50–300
Forsterite	Over 200
Cordierite	Over 200
Steatite	Over 200
Electrical porcelain	100–400
Zircon	Over 200
Titanates	100–300
Mica	125–5500
Organics	
Rubber	400–1200
Phenolic resin	2000

Dielectric Loss

ที่กล่าวมาแล้วข้างต้นจะสรุปว่า Dielectric material เป็นฉนวนชนิดหนึ่งที่มีความพิเศษกว่าฉนวนธรรมดาตรงที่ว่ามันสามารถเกิด polarization ได้ เมื่อเป็นฉนวนตามหลักแล้วจะไม่ยอมให้กระแสไฟฟ้าไหลผ่าน ดังนั้นถ้านำ Ideal dielectric material มาวางไว้ คั่นตรงกลางระหว่างขั้ว electrodes 2 ขั้วของสนามไฟฟ้า AC มันจะไม่ยอมให้ I ไหลผ่าน ดังนั้น Phase ของ I กับของ V จะทำมุม 90° ต่อกันดังภาพ 5.15 อย่างไรก็ตามในความเป็นจริงจะมีกระแสไฟฟ้าบางส่วน (ปริมาณนิดๆ) leak ไหลผ่านทะลุแผ่น



ภาพที่ 5.15 แผนภาพแสดงเฟสของ I และ V ของตัวเก็บประจุไฟฟ้าที่ไม่มีการสูญเสียพลังงาน (จาก Ref. 15 หน้า 108)

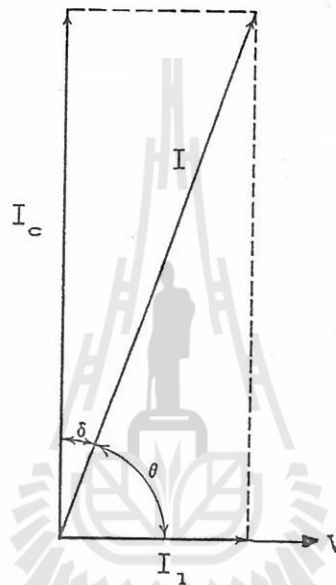
dielectric จากข้อหนึ่งไปยังอีกข้อหนึ่งของสนามไฟฟ้าได้ (โดย mechanism 3 อย่างที่จะพูดถึงอีกในหัวข้อต่อไป) การ leak เช่นนี้ทำให้เกิดการสูญเสียพลังงานเรียกว่า “เกิด Dielectric loss” ซึ่งจะทำให้มุมระหว่าง phase ของ I กับ V ทำมุม $\theta = 90 - \delta$ ดังภาพ 5.16 ยิ่งมุม δ (delta) มากแสดงว่า Loss ยิ่งมาก นิยมแสดง Dielectric loss ของวัสดุโดย $\tan \delta$ เรียกว่า “Loss Tangent” ค่าของ loss tangent หาได้จาก

$$\tan \delta = \frac{K''}{K'} = \frac{I_l}{I_c} = \text{Loss Tangent}$$

เมื่อ $K' = \text{Relative dielectric constant}$ และ $K'' = \text{Relative loss factor}$

$I_c = \text{กระแสไฟฟ้าที่เก็บไว้ในแผ่น dielectric ที่ทำหน้าที่เป็นตัวเก็บประจุ}$

$I_l = \text{กระแสไฟฟ้าที่สูญเสียในแผ่น dielectric}$



ภาพที่ 5.16 ภาพแสดงเฟสของ I และ V ของตัวเก็บประจุไฟฟ้าที่มีการสูญเสียพลังงานเกิดขึ้น (จาก Ref. 15 หน้า 108)

ตารางที่ 5.3 แสดง Dielectric loss ที่ 25°C ของ Ceramic ชนิดต่างๆ โดยทั่วไปถ้าเป็น

Polycrystalline crystal จะมี Loss tangent จะมากกว่า Single crystal จากตารางบอกได้ไหมว่าทำไมเขาไม่เอาแก้วมาทำ capacitor?

ตอบ

Mechanism ที่ทำให้เกิด Dielectric loss แบ่งสาเหตุที่ทำให้เกิด Dielectric loss ในวัสดุออกเป็น 3 อย่างคือ

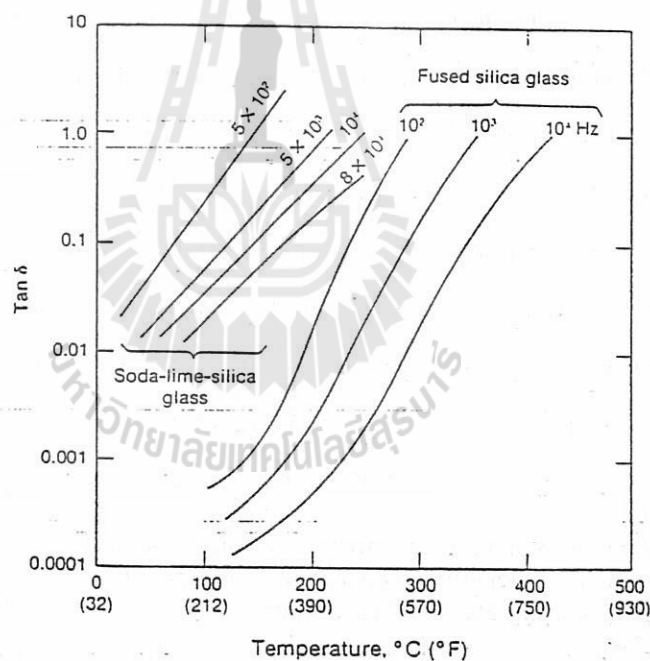
1. Ion migration คือการที่ ion บางตัวที่มี energy สูงพอเคลื่อนที่ในโครงสร้างของวัสดุได้
2. Ion Vibration & Deformation
3. Electronic Polarization

Ion migration เป็น mechanism ที่ทำให้เกิด loss สูงสุดในสารประกอบเซรามิก จากการศึกษาพบว่า $\tan \delta$ (Loss tangent) จะเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิของวัสดุและความถี่ของสนามไฟฟ้าที่ apply ด้วย ภาพ 5.17 แสดง Loss tangent ต่ออุณหภูมิของ Soda lime glass และ Fuse silica เมื่อ apply สนามไฟฟ้าที่

frequency ต่างๆ เข้าไป จากภาพจะเห็นว่า Loss tangent ของ glass ทั้งสองจะมีค่าสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น แต่ Loss tangent ของ glass ทั้งสองจะมีค่าต่ำลงเมื่อ frequency ที่ apply สูงขึ้น

Table 5.3 Dielectric loss for some ceramic crystals and glasses at 25 °C (75 °F) and 10⁶ Hz (จาก Ref. 1 หน้า 260)

Material	$\tan \delta = \frac{K''}{K'}$
LiF	0.0002
MgO	0.0003
KBr	0.0002
NaCl	0.0002
TiO ₂ (c axis)	0.0016
TiO ₂ (⊥ c axis)	0.0002
Al ₂ O ₃ (c axis)	0.0010
Al ₂ O ₃ (⊥ c axis)	0.0010
BaO	0.001
KCl	0.0001
Diamond	0.0002
Mullite	—
Mg ₂ SiO ₄ (forsterite)	0.0003
Fused silica glass	0.0001
Vycor (96 SiO ₂ -4 B ₂ O ₃) glass	0.0008
Soda-lime-silica glass	0.01
High-lead glass	0.0057



ภาพที่ 5.17 Effect of frequency and temperature on dielectric loss of fused silica and soda-lime-silica glass composition. (จาก Ref. 1 หน้า 261)

Capacitance (C)

Capacitance (C) คือปริมาณประจุที่แผ่น Dielectric สะสมไว้ต่อ voltage ที่เรา apply ลงไป จากภาพ 5.9 จะเห็นว่าเมื่อเราวางแผ่น Dielectric material ไว้ระหว่างขั้วทั้ง 2 ของสนามไฟฟ้า สนามไฟฟ้าจะเหนี่ยวนำทำให้เกิด polarization ขึ้น ทำให้เกิดประจุ 2 ชนิดแยกกันไว้คนละข้างของแผ่น dielectric

ตามนิยามอาจจะเขียนสมการคำนวณ capacitance ได้ว่า

$$\text{Capacitance}(C) = \frac{Q}{V}$$

C มีหน่วยเป็น coulomb/volt หรือ farad ; ตัวเก็บประจุ (capacitor) ที่มี capacitance (C) 1 farad คือ capacitor ที่เก็บประจุไฟฟ้าได้ 1 coulomb ภายใต้ความต่างศักย์หนึ่งยูนิต 1 Volt

Capacitance ของวัสดุจะขึ้นกับ relative dielectric constant และรูปร่างของวัสดุ สมการคำนวณ capacitance สำหรับ Parallel plate capacitor (ดังภาพที่ 5.9) คือ

$$\text{Capacitance}(C) = \frac{\epsilon_0 K' A}{t}$$

เมื่อ A = พื้นที่หน้าตัดของ electrode

ϵ_0 = Permittivity of Vacuum

t = ความหนาของ capacitor

K' = Relative dielectric constant

Capacitor เป็นอุปกรณ์ที่ใช้ทำตัวเก็บประจุในวงจรไฟฟ้า ตัวอย่างเช่นใช้ในหลอดไฟ Flash ถ่ายภาพ ในช่วงต้นๆ ของปี ค.ศ. 1900 วัสดุที่ใช้ทำเป็น capacitor มี relative dielectric constant (K') สูงสุดไม่เกิน 10 อย่างไรก็ตามในปี 1943 นักวิจัยได้ค้นพบว่า BaTiO₃ มี K' = 1200-1500 ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างมากในวงการ Electronic และต่อมาก็พบว่า การ dope impurity บางชนิดเข้าไปใน BaTiO₃ จะทำให้ K' สูงขึ้นได้ถึง 18000 ต่อมาก็พบวัสดุตัวใหม่คือพวก Lead Magnesium Niobate (PMN) มี K' สูงถึง 25000 และปัจจุบันด้วยเทคนิคใหม่ๆ สามารถทำให้วัสดุมี K' = 100000

การพัฒนาดังกล่าวทำให้โลก Electronic เปลี่ยนแปลงไปได้มากที่เห็นได้ชัด ตัวอย่างเช่นเมื่อก่อนในปี ค.ศ. 1930 หากจะทำ ตัวเก็บประจุที่สามารถเก็บประจุได้ 0.01 μf ที่มีรูปทรงเหมือนเหรียญที่มีความหนา 0.7785 มม. จาก Mica ซึ่งมี K = 7 จะต้องทำจากแผ่น Mica ที่มีเส้นผ่าศูนย์กลาง 40 cm. แต่ในปี ค.ศ. 1997 หากต้องการทำ capacitor ที่มีความจุเท่ากัน ด้วยวัสดุสมัยใหม่ PMN ที่มี K' = 25000 ซึ่งหนาเท่ากันปรากฏว่าต้องใช้แผ่น PMN ที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางเพียง 6.7 มม. (การบ้านให้ไปทดลองทำดู)

ตัวอย่างการคำนวณ คัดลอกจาก Ref 4 หน้า 628

Consider a parallel-plate capacitor having an area of 1 in.² ($6.45 \times 10^{-4} \text{ m}^2$) and a plate separation of 0.08 in. ($2 \times 10^{-3} \text{ m}$) across which a potential of 10 V is applied. If a material having a dielectric constant of 6.0 is positioned within the region between the plates, compute (a) The capacitance.

(b) The magnitude of the charge stored on each plate.

SOLUTION

(a) Capacitance is calculated using Equation 19.29; however, the permittivity ϵ of the dielectric medium must first be determined from Equation 19.30 as follows:

$$\begin{aligned}\epsilon &= \epsilon_r \epsilon_0 = (6.0)(8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}) \\ &= 5.31 \times 10^{-11} \text{ F/m}\end{aligned}$$

Thus, the capacitance is

$$\begin{aligned}C &= \epsilon \frac{A}{t} = (5.31 \times 10^{-11} \text{ F/m}) \left(\frac{6.45 \times 10^{-4} \text{ m}^2}{2 \times 10^{-3} \text{ m}} \right) \\ &= 1.71 \times 10^{-11} \text{ F}\end{aligned}$$

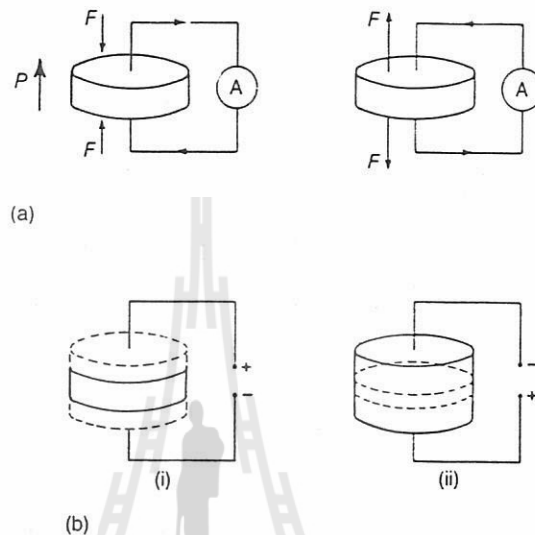
(b) Since the capacitance has been determined, the charge stored may be computed using Equation 19.27, according to

$$Q = CV = (1.71 \times 10^{-11} \text{ F})(10 \text{ V}) = 1.71 \times 10^{-10} \text{ C}$$

คิดเป็นค่าเป็นองศา

Piezoelectricity

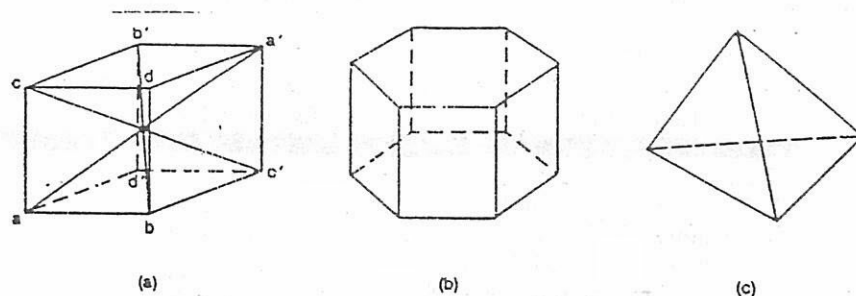
คือคุณสมบัติการเปลี่ยนแปลงพลังงานกลเป็นพลังงานไฟฟ้าหรือแปลงพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานกล Piezo มาจาก Pressure ส่วน Electric คือไฟฟ้า ดังนั้น Piezoelectric คือ การที่วัสดุสามารถเปลี่ยนแรงเชิงกล (mechanical pressure) ที่ apply บนมันให้เป็นกระแสไฟฟ้าออกมาได้ดังภาพที่ 5.8a จัดการแปลงแบบนี้เป็น Direct effect; ในทางตรงกันข้ามถ้า apply กระแสไฟฟ้าลงบนวัตถุนั้นก็สามารถเปลี่ยนกระแสไฟฟ้าเป็น mechanical deformation ได้ ดังภาพที่ 5.8b จัดการเปลี่ยนแปลงแบบนี้ว่าเป็น Indirect effect



ภาพที่ 5.18 (a) The direct and (b) the indirect piezoelectric effect; (i) contraction (ii) expansion. The broken lines indicate the origin dimensions. (จาก Ref. 8 หน้า 266)

หากมองในแง่ของ Dielectric properties อาจจะถือว่า Piezoelectric properties คือคุณสมบัติที่วัสดุเกิด polarization เมื่อถูกกระทำด้วย mechanical stress อาศัยคุณสมบัติพิเศษนี้เองนำวัสดุที่มีคุณสมบัตินี้ไปทำอุปกรณ์ต่างๆ ได้มากมาย ตัวอย่างเช่น microphone; ตัวผลิตคลื่นวิทยุ; transducer ฯลฯ

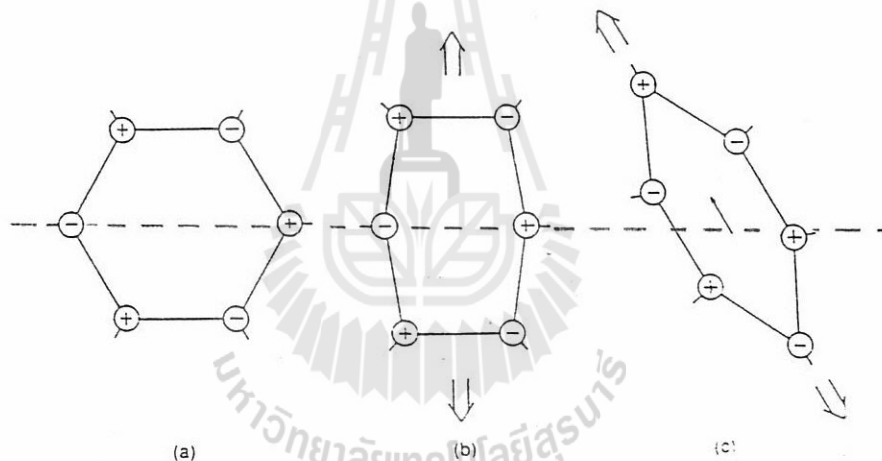
นักวิจัยศึกษาผลึกทั้งหมด 32 classes พบว่ามีผลึกถึง 20 classes ที่แสดงคุณสมบัติ piezoelectric และพบว่าผลึกเหล่านั้นล้วนมีคุณลักษณะที่เหมือนกันอย่างหนึ่งคือ ไม่มี center of symmetry เพื่อให้เห็นภาพพจน์ของการมีหรือไม่มี center of symmetry ขอดูภาพ 5.19 ภาพ a แสดงผลึก Simple cubic ถ้าลากเส้นต่อมุมตรงข้ามผลึก เช่น a-a'; b-b' และ c-c' จะเห็นว่าเส้นเหล่านี้จะตัดกันที่จุด



ภาพที่ 5.19 Example of a simple cube (a) and a simple hexagonal prism (b) with a center of system, and (c) a tetrahedron with no center of symmetry. (จาก Ref.1 หน้า 271)

เดียวกันจุดหนึ่งตรงกลางของผลึก แบบนี้ถือว่าผลึกมี center of symmetry; ภาพ b แสดงผลึก Simple hexagonal prism หากลากเส้นต่อระหว่างมุมตรงกันข้ามก็จะตัดกันที่จุดเดียวกันเหมือนกัน ดังนั้นถือว่า Hexagonal prism มี center of symmetry ต่อมาภาพ c ผลึก Tetrahedron เส้นที่ต่อระหว่างมุมตรงข้ามของผลึกจะไม่ตัดกันที่จุดกึ่งกลางจุดเดียว ฉะนั้นถือว่าผลึก tetrahedron ไม่มี center of symmetry ดังนั้นผลึก tetrahedron แสดงคุณสมบัติ Piezoelectric

อย่างไรก็ตาม เงื่อนไขการเกิด Piezoelectric ยังขึ้นกับทิศทางที่ออกแรงการทำงานบนผลึกด้วย ดังภาพ 5.20 ภาพ a เป็นภาพผลึกที่เริ่มต้นยังไม่ถูกแรงกระทำ ภาพ b แสดงภาพผลึกเมื่อถูกแรงกระทำตามแนวลูกศร ถ้าลากเส้นแบ่งกลางแนวเส้นประจะเห็นว่าปริมาณของ ion + กับ ion - ทั้ง 2 ข้างเท่ากัน ดังนั้นหาก apply แรงตามแนวลูกศรในภาพ b จึงไม่เกิด polarization วัสดุจะไม่แสดงคุณสมบัติ Piezoelectric แต่ถ้า apply แรงตามแนวลูกศรในภาพ c แล้วลองลากเส้นแบ่งครึ่งตามแนวเส้นประจะเห็นว่า ion + และ ion - ทั้ง 2 ข้างไม่เท่ากัน เพราะฉะนั้นการ apply แรงตามทิศนี้จะเกิด polarization ซึ่งทำให้เกิดคุณสมบัติ Piezoelectric ตัวอย่างผลึกธรรมชาติที่แสดงคุณสมบัติเช่นนี้ เช่น Quartz ถ้า apply แรง compressive ทิศ [100] จะเกิด polarization แต่ถ้า apply ในทิศ [001] จะไม่เกิด polarization



ภาพที่ 5.20 Direction of polarization in a piezoelectric material. (a) Unstressed material showing no polarization. (b) stressed material showing deformation but no polarization. (c) stressed material showing deformation plus polarization. (จาก Ref. 1 หน้า 271)

ในธรรมชาติมีผลึกหลายชนิดที่แสดงคุณสมบัติ Piezoelectric แม้แต่ผลึกน้ำตาลที่เรากินทุกวันก็ใช่ อย่างไรก็ตามมีผลึกน้อยชนิดที่เกิด polarization แรงพอที่จะนำไปใช้งานได้ ตารางที่ 5.4 แสดงตัวอย่างผลึกที่เกิดคุณสมบัตินี้

Table 5.4 Example of Crystals Which Exhibition Piezoelectricity. (จาก Ref. 1 หน้า 272)

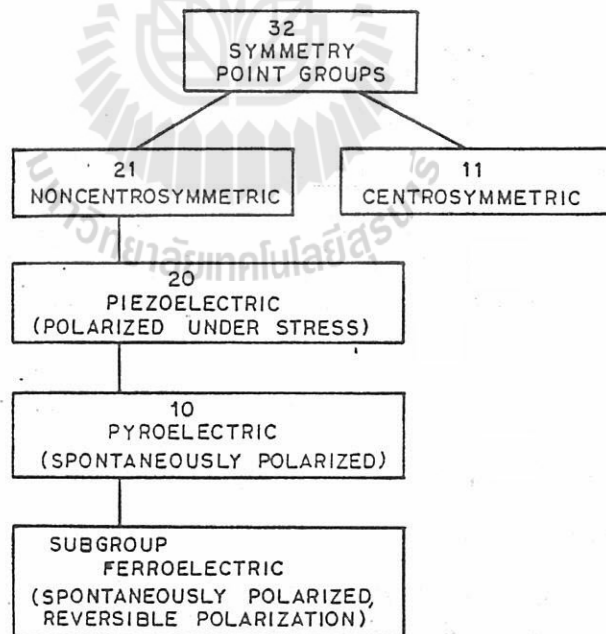
Quartz	LiNbO ₃
BaTiO ₃ , Pb(Zr,Ti)O ₃ , KNbO ₃	SbSI
Many other titanates, niobates, and tantalates with the [perovskite] structure	BaCoF ₄
Rochelle salt (NaKC ₄ H ₄ O ₆ · 4H ₂ O)	HCl
Guanidine aluminum sulfate hydrate [CN ₃ H ₆ Al(SO ₄) ₂ · 6H ₂ O]	NaNO ₂
NiSO ₃ · 6H ₂ O	Thiourea
ZnS, CdS	Triglycine sulfate
ZnO	Lithium sulfate
GaAs	Tourmaline
Bi ₂ WO ₆ , Bi ₃ TiNbO ₉	
KH ₂ PO ₄	

Pyroelectricity

Pyro มาจากภาษากรีก แปลว่า “Fire” ส่วน Electric ก็มาจากคำว่า “Electricity” แปลว่า ไฟฟ้า ดังนั้น Pyroelectricity จึงเป็นคุณสมบัติพิเศษที่สามารถเปลี่ยนความร้อนเป็นกระแสไฟฟ้า หรือในทางกลับกันก็สามารถเปลี่ยนกระแสไฟฟ้าเป็นความร้อน

สารประกอบที่มีคุณสมบัติ Pyroelectric ทุกตัวต้องมีคุณสมบัติ Piezoelectric แต่สารประกอบที่มีคุณสมบัติ Piezoelectric ทุกตัวไม่จำเป็นต้องมีคุณสมบัติ Pyroelectric ; สารประกอบ Piezoelectric ที่มีคุณสมบัติ Pyroelectric ต้องสามารถรักษา polarization ให้คงอยู่ในตัวของมันหลังจากหยุด apply สนามไฟฟ้าแล้ว หรืออาจจะกล่าวอีกอย่างว่าสารประกอบที่มีคุณสมบัติ Pyroelectric ต้องมี polarization ในตัวของมันเองอยู่แล้วอย่างน้อย 1 ทิศทาง ทั้งๆ ที่ไม่ถูกกระตุ้นจากสนามไฟฟ้าภายนอกก็ได้ (Preexisting spontaneous polarization along at least one crystallographic direction) ดังนั้นเมื่อสารประกอบพวกนี้ถูก heat ผลึกของมันจะขยายตัวทำให้เกิด mechanical deformation ซึ่งจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลง degree of polarization และเป็นผลให้มีกระแสไฟฟ้าปริมาณน้อยๆ ออกมา จึงนำผลึกพวกนี้ไปใช้งานต่างๆ เช่น ใช้ทำหัววัดอุณหภูมิที่อ่านค่าละเอียดได้ถึง 10^{-6}°C หรือใช้วัดรังสี Infrared ฯลฯ

ในบรรดาผลึกที่มีคุณสมบัติ Piezoelectric ทั้งหมด 20 classes จะมีเพียง 10 classes ที่มีคุณสมบัติ Pyroelectric ภาพที่ 5.21 แสดงให้เห็นว่าในบรรดาผลึกทั้งหมด 32 classes จะมีเพียง 20 classes ซึ่งไม่มี center of symmetry ที่มีคุณสมบัติ Piezoelectric และในบรรดาผลึก 20 classes ที่มีคุณสมบัติ Piezoelectric จะมีเพียง 10 classes เท่านั้นที่มี polarization ในตัวของมันเองโดยไม่ต้องถูกกระตุ้นจากภายนอก ซึ่งมีคุณสมบัติ Pyroelectric



ภาพที่ 5.21 Interrelationship of piezoelectric and subgroups on the basis of internal crystal symmetry. (จาก Ref.12 หน้า 133)

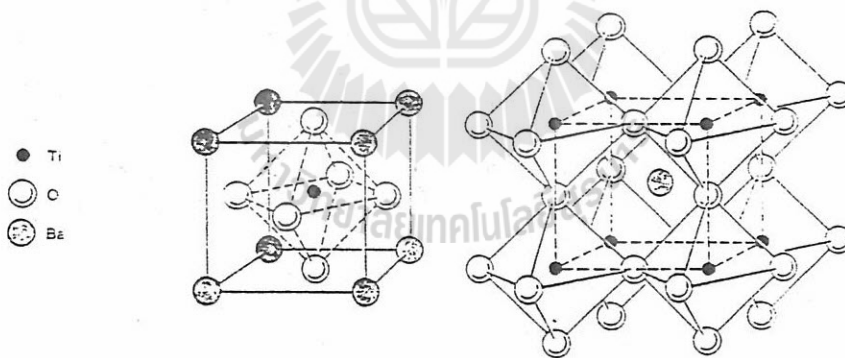
ตัวอย่างผลึกของสารประกอบที่มีคุณสมบัติ Pyroelectric ที่สำคัญคือ Wurtzite (Hexagonal ZnS), Tourmaline, BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr Ti})\text{O}_3$ และ LiTaO_3 etc ส่วนใหญ่ผลึกเหล่านี้จะเสียคุณสมบัติ Pyroelectric ที่

อุณหภูมิไม่กี่ยกของ $^{\circ}\text{C}$ ยกเว้น LiTaO_3 ที่พิเศษมากที่สามารถคงคุณสมบัตินี้ได้ที่อุณหภูมิสูงถึง 609°C จึงสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้มาก

Ferroelectricity

คือคุณสมบัติที่วัสดุนอกจากจะสามารถรักษา polarization ในตัวของมันไว้ได้เมื่อหยุด apply สนามไฟฟ้าแล้วยังจะต้องสามารถกลับขั้ว polarization ได้อย่างคล่องแคล่ว (Reversible polarization) เมื่อสลับทิศของสนามไฟฟ้าที่ apply บนตัวมัน สารประกอบที่มีคุณสมบัตินี้เป็น subclass ของสารประกอบที่มีคุณสมบัติ Pyroelectric กล่าวคือสารประกอบทุกตัวที่มีคุณสมบัติ Ferroelectric ต้องมีคุณสมบัติ Pyroelectric แต่สารประกอบที่มีคุณสมบัติ Pyroelectric ทุกตัวไม่จำเป็นต้องมีคุณสมบัติ Ferroelectric

ผลึกที่มีคุณสมบัติ Ferroelectric ที่สำคัญคือ BaTiO_3 ; BaTiO_3 มีโครงสร้างผลึกแบบ Cubic ที่อุณหภูมิ $>120^{\circ}\text{C}$ ดังภาพที่ 5.22 เนื่องจาก cubic เป็นผลึกที่มี center of symmetry ดังนั้นช่วงอุณหภูมินี้ BaTiO_3 จึงไม่มีคุณสมบัติ Piezoelectric ในช่วงอุณหภูมินี้ Ti^{4+} จะอยู่ที่กึ่งกลางของ Octahedral hole ตรงกลางของ cube ดังภาพที่ 5.22 ถึงแม้ว่าเมื่อมีสนามไฟฟ้าจากภายนอกเข้ามากระทำ Ti^{4+} จะ shift ไปหาขั้ว + ของสนามทำให้เกิด polarization ก็ตาม แต่เมื่อหยุด apply สนามไฟฟ้า Ti^{4+} ก็จะกลับมาอยู่ตรงกลางของ cube ตามเดิม ฉะนั้น polarization ที่เกิดขึ้นจึงเป็น polarization แบบไม่ถาวร จึงถือว่า BaTiO_3 ไม่มีคุณสมบัติ Ferroelectric ที่อุณหภูมิ $>120^{\circ}\text{C}$ เรียกคุณสมบัติ Non-ferroelectric ของ BaTiO_3 อีกอย่างหนึ่งว่า "Paraelectric"



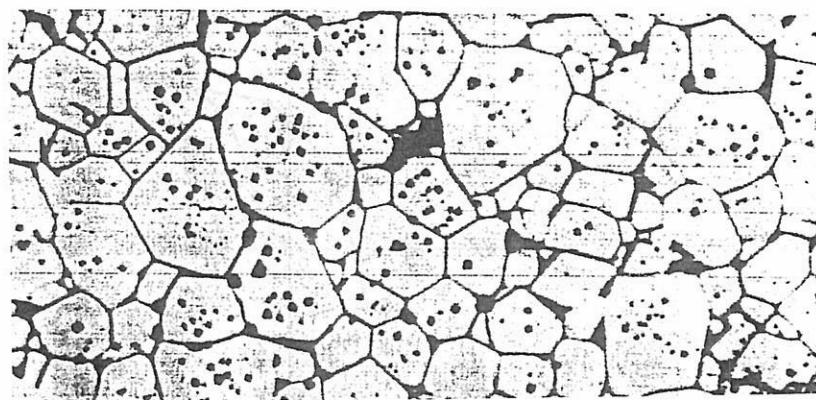
ภาพที่ 5.22 BaTiO_3 structure (จาก Ref 1 หน้า 264)

แต่ถ้า cool ผลึก BaTiO_3 ลงมาที่อุณหภูมิ $<120^{\circ}\text{C}$ ผลึกจะเกิด transform เปลี่ยนจาก Cubic เป็น Tetragonal ซึ่งมีด้าน c ยาว $4.010\text{-}4.022 \text{ \AA}$ และด้าน a, b ยาว $4.004\text{-}4.010 \text{ \AA}$ ในสภาพเช่นนี้เป็นการบีบบังคับให้ Ti^{4+} ที่เคยอยู่กึ่งกลางของ Octahedral hole ตรงกลาง cube ในภาพที่ 5.22 ให้มาอยู่ในตำแหน่ง ที่ขนานกันแกน c ของผลึก ซึ่งมีช่องว่างที่กว้างกว่า ลักษณะดังกล่าวทำให้ BaTiO_3 มี polarization แบบ Spontaneous polarization ในขณะนี้ Ti^{4+} ในโครงสร้างยังคงสามารถเคลื่อนที่ไปหาขั้ว + ที่ apply ได้อย่างคล่องแคล่ว (reversible polarization) จึงถือว่าตอนนี้ BaTiO_3 มีคุณสมบัติ Ferroelectric เพราะว่ามี spontaneous polarization และ polarization ที่เกิดขึ้นสามารถกลับทิศได้อย่างว่องไวตามการสลับทิศทางของกระแสไฟฟ้าสลับที่ apply บนมัน เรียกอุณหภูมิที่สารประกอบเปลี่ยนคุณสมบัติจาก

Paraelectric เป็น Ferroelectric ว่า “Curie Temperature” ดังนั้น Curie Temperature ของ $\text{BaTiO}_3 = 120^\circ\text{C}$ ถ้า cool BaTiO_3 โดยไม่ควบคุมอะไรจาก $\text{Temp} > 120^\circ\text{C}$ ลงมาจนถึงอุณหภูมิห้อง แล้วเอาก้อน Polycrystalline BaTiO_3 มาขีดใน resin แล้วผ่าครึ่งแล้วนำไปขัดกระดาษทราย-กัดกรด แล้วส่องกล้องขยายดูจะเห็นจุลโครงสร้าง (Microstructure) ของ Polycrystalline BaTiO_3 ดังภาพที่ 5.23 จากภาพเทียบกับ Microstructure ของสารประกอบทั่วไปซึ่งมักจะมี Microstructure ดังภาพที่ 5.24 จะเห็นว่า Microstructure ของ BaTiO_3 จะมีลักษณะพิเศษคือประกอบด้วยแถบเป็นเส้นต่างๆ ที่เรียกว่า “Domain” ซึ่งเกิดเนื่องจากการ cool โดยไม่ control อะไร ทำให้โอกาสที่ผลึก Cubic BaTiO_3 จะเปลี่ยนแกน X หรือ Y หรือ Z ของมันไปเป็นแกน c ของ Tetrahedral จึงมีเท่าๆ กัน ซึ่งส่วนใหญ่แล้วผลึกที่อยู่ติดๆ กัน มักจะเปลี่ยนแกนเดียวกันไปเป็นแกน c ทำให้ ions ในบริเวณนั้นจะตัวเป็นระเบียบในทิศเดียวกันจึงเกิดเป็นแถบเส้นต่างๆ ในทิศเดียวกัน อย่างไรก็ตามอะตอมในบริเวณใกล้เคียงไปอาจจะเปลี่ยนแกนอีกแกนหนึ่งของ Cubic ไปเป็นแกน c ของ Tetragonal จึงเกิดแถบ Domain เป็นลายในทิศทางอื่นออกมา เนื่องจากแกน a, b, และ c ของ Tetrahedral crystal ที่ได้ทำมุม 90° กัน ดังนั้นทิศทางการเรียงตัวของอะตอมใน domain เหล่านั้นจึงทำมุม 90° หรือ 180° ต่อกัน



ภาพที่ 5.23 Microstructure of barium titanate ceramic. Different ferroelectric domain orientations are brought out by etching (500x). (จาก Ref.16 หน้า 566)



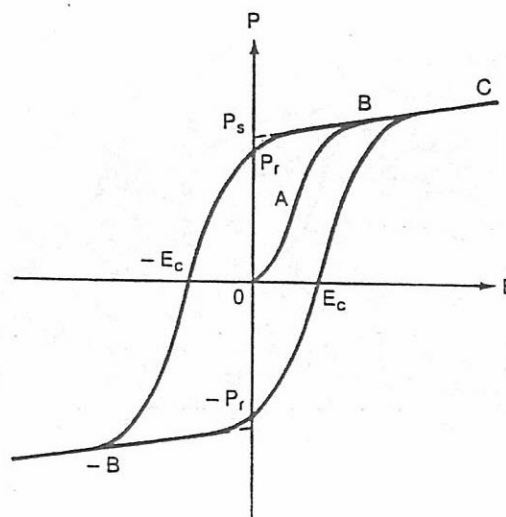
ภาพที่ 5.24 Microstructure ของวัสดุทั่วไป (จาก Ref.16 หน้า 567)

การ cool โดยไม่ได้ control อะไรข้างต้นจะได้ผลึกที่มี net polarization ไม่มาก เพราะการจัดทิศ

ของผลึกเป็นไปอย่าง random ดังนั้น polarization ที่เกิดขึ้นจึงไม่ได้ประสานแรงกันแต่กลับเกิดขึ้นคนละทิศคนละทางและอาจจะหักล้างกันเองด้วย ด้วยเหตุนี้ก่อนนำสารประกอบ Ferroelectric ไปใช้งานเขาจะต้องทำการ “Poling” เพื่อที่จะให้ dipole moment ในโครงสร้างเกิดขึ้นในทิศทางเดียวกัน polarization ที่เกิดขึ้นจะได้เกิดได้สูงสุด วิธีการทำ Poling ทำได้โดยนำแท่งวัสดุ Ferroelectric ไป heat ขึ้นไปเหนือ Curie temperature แล้ว apply สนามไฟฟ้าที่แรงพอเข้าไป คงสนามไฟฟ้านั้นไว้พร้อมๆ กับ cool วัสดุผ่าน Curie temperature ลงมา วิธีนี้ก็จะได้ polycrystalline BaTiO_3 ที่หันทิศของ Ti^{4+} ไปในทิศทางเดียวกันมากที่สุด ทำให้ polarization ที่เกิดขึ้นจึงสูงสุดไปด้วย

คุณลักษณะที่สำคัญประจำตัวของวัสดุที่มีคุณสมบัติ Ferroelectric คือเกิด **Hysteresis Loop** ดังแสดงในภาพ 5.25 ซึ่งเป็นผลมาจากการที่วัสดุสามารถรักษารูป polarization ไว้ได้ถึงแม้จะหยุด apply electric field แล้วและวัสดุสามารถกลับขั้ว polarization อย่างคล่องแคล่วตามการสลับทิศของไฟฟ้า กระแสสลับที่ apply ผู้สนใจเกี่ยวกับ electronic ceramic จำเป็นต้องทำความเข้าใจภาพ Hysteresis loop

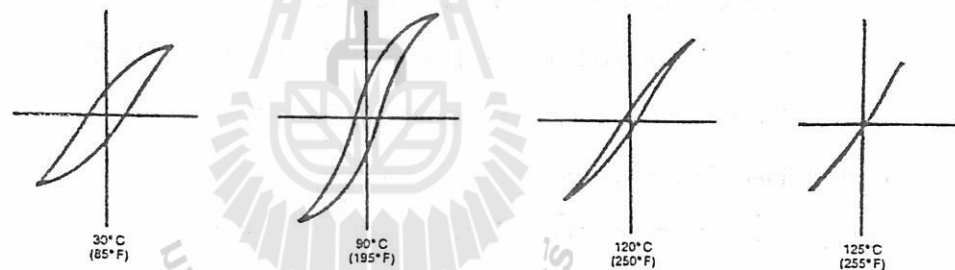
จากภาพ 5.25 แกน X ของกราฟแทนความเข้มสนามไฟฟ้าที่ apply หน่วยเป็น kV/cm ส่วนแกน Y แทน polarization ที่เกิดขึ้นหน่วยเป็น $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ เริ่มจาก BaTiO_3 ที่ยังไม่ผ่านการ Poling มาก่อน ดังนั้นจึงมี polarization (P) เป็น “ศูนย์” ที่จุด O ในกราฟ เมื่อเริ่ม apply สนามไฟฟ้า (E) เข้าไปทำให้ domain เริ่มเคลื่อนที่จัดตัวตามทิศของ E ทำให้ polarization (P) ของ BaTiO_3 เพิ่มขึ้นจึงได้เส้นกราฟเป็นเส้น OA ต่อมาเพิ่ม E ขึ้นไป P ก็จะยิ่งมากขึ้นตาม จนถึงจุดอิ่มตัว (Saturated) ที่ B ซึ่ง domain ทุก domain ได้จัดเรียงตัวตามทิศของ E แล้ว ดังนั้นการเพิ่ม E ขึ้นไปอีก จะทำให้ P เพิ่มขึ้นได้น้อยมากดังกราฟช่วง B-C จากนั้นค่อยๆ ลด E ลงไปเรื่อยๆ จะเห็นว่า P จะลดตาม แต่ P จะลดตามไม่มากเพราะ BaTiO_3 เป็นสารประกอบ Ferroelectric สามารถรักษารูป polarization ได้ถึงแม้ว่าจะหยุด apply สนามไฟฟ้าแล้ว ช่วงนี้มีกราฟเป็นเส้นจาก C ไป B และ B ไป P_r และเมื่อ $E = 0$ ปรากฏว่า P ไม่ได้ลดลงเหลือ 0 ตาม แต่กลับลดลงเหลือ P_r เรียก polarization ที่เหลืออยู่เมื่อ $E = 0$ ว่า “Remanent Polarization” คือ polarization ที่เหลืออยู่เมื่อไม่ได้ apply สนามไฟฟ้าแล้ว อนึ่งถ้าต่อเส้น BC จากจุด B ไปจะตัดแกน Y ที่จุด P_s เรียก polarization ที่จุด P_s ว่า “Spontaneous Polarization” คือ polarization ที่เกิดได้สูงสุดในสารประกอบ



ภาพที่ 5.25 Ferroelectric hysteresis loop between applied field E and polarization P . (จาก Ref. 1 หน้า 273)

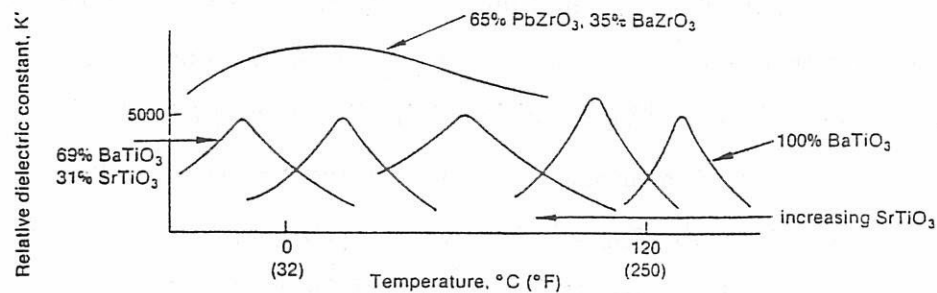
ต่อมากลับขั้วสนามไฟฟ้าที่ apply จาก + เป็น - และจาก - เป็น + จะพบว่า P_r ที่เหลือค้างอยู่ก่อนหน้านี้ค่อยๆ ลดลงๆ ไปตามเส้น P_r ถึง $-E_c$ เมื่อ E ที่ apply เท่ากับ $-E_c$ polarization ก็เหลือ “ศูนย์” เรียกความเข้มสนามไฟฟ้าที่ทำให้ Remanent polarization เหลือ “ศูนย์” ว่า “Coercive field” ($-E_c$) ถ้าเพิ่ม E ในทิศทางลบต่อไปจะเกิด P ในทางลบ ซึ่ง P จะค่อยๆ มากขึ้นดังเส้นกราฟ $-E_c$ ถึง $-B$ ที่จุด $-B$ polarization ในทางลบเกิดได้สูงสุด ไม่ว่าจะเพิ่ม $-E$ ต่อไปอย่างไร P ก็ไม่สามารถลดลงมากกว่านี้ ต่อมาค่อยๆ ลด E ในทางลบจะพบว่า P จะค่อยๆ ลดลงด้วยแต่น้อยลงไม่มาก และเมื่อ $E = 0$ polarization ในทางลบไม่ได้เหลือ “ศูนย์” ตามไปด้วยแต่จะเหลือเท่ากับ $-P_r$ (Remanent Polarization ในทางลบ) ต่อมาเมื่อเปลี่ยนทิศของสนามไฟฟ้า E จาก - เป็น + และจาก + เป็น - polarization ในทางลบที่เคยติดลบอยู่ $-P_r$ ก็จะค่อยๆ ลดลงจนกระทั่งเหลือศูนย์ที่จุด E_c (Coercive field) จาก E_c เมื่อเพิ่ม E ในทาง + ต่อไปอีก polarization จะค่อยๆ เพิ่มขึ้นจาก E_c จนกระทั่งไปบรรจบกับจุด C ครบเป็น Hysteresis loop

รูปร่างของ Hysteresis loop และ Curie temperature ของวัสดุจะเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิและ % การ dope ตัวอย่างเช่นภาพ 5.26 แสดงรูปร่างของ hysteresis loop ของ BaTiO_3 ที่อุณหภูมิ 30 90 120 และ 125°C จากภาพจะเห็นว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ hysteresis loop จะค่อยๆ ผอมลง จนกระทั่งเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า Curie temperature ซึ่งสารประกอบไม่แสดงความเป็น Ferroelectric อีกต่อไป Hysteresis loop จะเหลือเป็นเส้นๆ ซึ่งไม่ถือว่าเป็น loop อีกต่อไป



ภาพที่ 5.26 Change in the hysteresis loop shape for BaTiO_3 at various temperatures. (จาก Ref. 1 หน้า 270)

ส่วนภาพ 5.27 แสดงให้เห็นว่า Curie temperature ของ Sr-doped BaTiO_3 จะเปลี่ยนไปตาม % การ doped กล่าวคือ pure BaTiO_3 มี Curie temperature = 120°C แต่เมื่อ dope ด้วย SrTiO_3 Curie temperature จะต่ำลง



ภาพที่ 5.27 Broadening and shifting of the dielectric constant versus temperature behavior achieved through crystal chemical modifications of ferroelectric ceramics. (จาก Ref.1 หน้า 266)

Type of Ferroelectric Crystal แบ่งผลึก Ferroelectric ออกเป็น 2 ชนิดคือ Soft และ Hard

Ferroelectric

Soft Ferroelectric คือ Ferroelectric ที่สามารถละลายน้ำได้ ได้แก่พวก Rochelle salt ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), KDP (Potassium dihydrogen phosphate) etc พวกนี้จะมี Hydrogen bond ที่อุณหภูมิสูงกว่า T_c H^+ และ H-bond จะจัดเรียงตัวอย่าง random จึงไม่เกิด polarization แต่ที่อุณหภูมิต่ำกว่า T_c H^+ และ H-bond จะจัดเรียงเป็นระเบียบ วัสดุจึงแสดงคุณสมบัติ Ferroelectric ได้

Hard Ferroelectric คือ Ferroelectric ที่ไม่ละลายน้ำ ได้แก่ BaTiO_3 , KnbO_3 , CdNb_2O_6 , PbNb_2O_6 และ PbTa_2O_6 etc. พวกนี้มีลักษณะเหมือนกันคือ

- 1) มี Cation ที่มีขนาดเล็กๆ แต่มี Valency สูงๆ เช่น Ti^{4+} , Zr^{5+} , Nb^{5+} etc. และ cation พวกนี้อยู่ใน Octahedral hole เหมือนกับ Ti^{4+} ของ BaTiO_3
- 2) Cation อีกชนิดหนึ่งที่เหลือจะเป็น Asymmetry ion มี lone pair electron 1 คู่อยู่ถัดออกมาจากระดับพลังงานที่ d orbital ที่ถูก fill เต็ม เช่น Pb^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{2+} , Te^{4+} , I^{5+} { Ion ของ Pb(82) และ Bi(83) เป็น ion ที่มี electron 80 ตัวมีการ fill electron เป็น $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 4f^{14}, 5s^2, 5p^6, 5d^{10}$ และ $6s^2$ จัดว่า electron 2 ตัวที่อยู่ใน orbital 6s เป็น lone pair electron ; ส่วน Ion ของ Sn(50), Te(52) และ I(54) เป็น ion ที่มี electron 48 ตัว มีการ fill electron เป็น $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6, 4d^{10}$ และ $5s^2$ จัดว่า electron 2 ตัวที่อยู่ใน 5s เป็น lone pair electron } lone pair electron จะช่วยทำให้ bond ระหว่าง ion ในโครงสร้างเป็น directional bond (bond แบบมีทิศทาง) ทำให้สารประกอบมีความเป็น spontaneous polarization มากขึ้น

Application of Piezoelectric

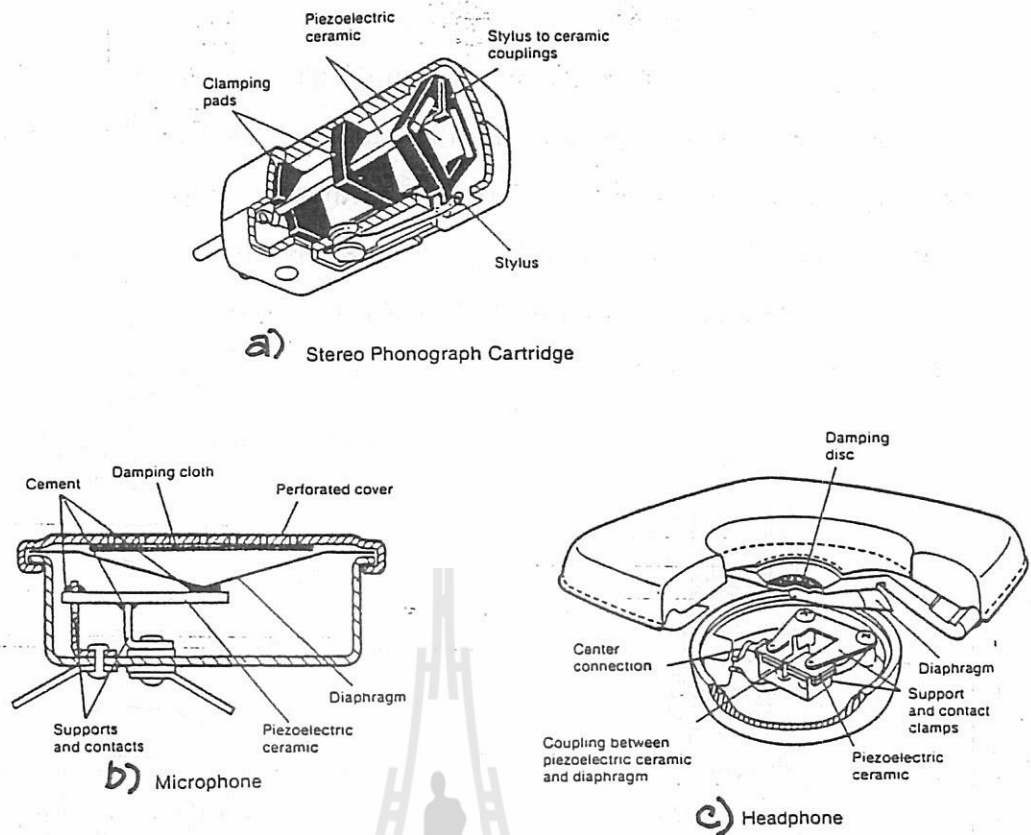
แบ่ง application ของ piezoelectric ออกเป็น 2 แบบ คือ

- I. ใช้เปลี่ยนพลังงานกลเป็นพลังงานไฟฟ้า (Direct)
- II. ใช้เปลี่ยนพลังงานกลเป็นพลังงานไฟฟ้า (Indirect)

I. ใช้งานเปลี่ยนพลังงานกลเป็นพลังงานไฟฟ้า

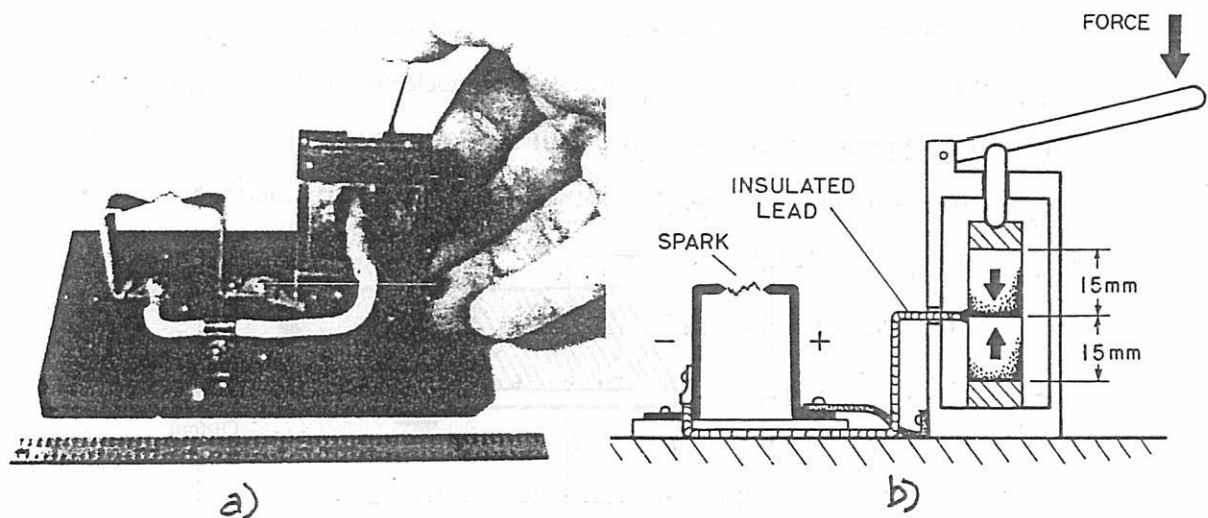
1) ใช้ทำหัวอ่านแผ่นเสียง Phonograph pickup : ทำงานโดยอาศัยหลักที่หัวเข็มของเครื่องเสียงเคลื่อนที่ขึ้นๆ ลงๆ ตามร่องของแผ่นเสียง การเคลื่อนที่ขึ้นๆ ลงๆ ทำให้เกิด mechanical stress ในชั้น Piezoelectric ที่ใช้ทำเป็นหัวอ่านแผ่นเสียง แล้วชั้น Piezoelectric จะเปลี่ยน mechanical stress เป็นสัญญาณไฟฟ้า จากนั้นจะส่งสัญญาณไฟฟ้าไปเครื่องขยายสัญญาณ amplifier แล้วแปลงเป็นสัญญาณเสียงออกมาเป็นเพลงให้ฟังได้ ภาพที่ 5.28a แสดงหัวอ่านแผ่นเสียง

2) ใช้ทำ Microphones / Headphone / Loudspeaker ; ทำงานโดย Piezoelectric ใน microphone จะเปลี่ยนเสียงคนพูดเป็นสัญญาณไฟฟ้าส่งไปยังลำโพง (Loudspeaker) หรือ Headphone แล้ว Piezoelectric ในลำโพง หรือ Headphone จะเปลี่ยนสัญญาณไฟฟ้ากลับให้เป็นสัญญาณเสียง ภาพที่ 5.28b แสดง microphone และภาพที่ 5.28c แสดง headphone ที่ทำจาก piezoelectric



ภาพที่ 5.28 Schematic of piezoelectric applications based on conversion of a mechanical force to an electric signal. (จาก Ref. 1 หน้า 729)

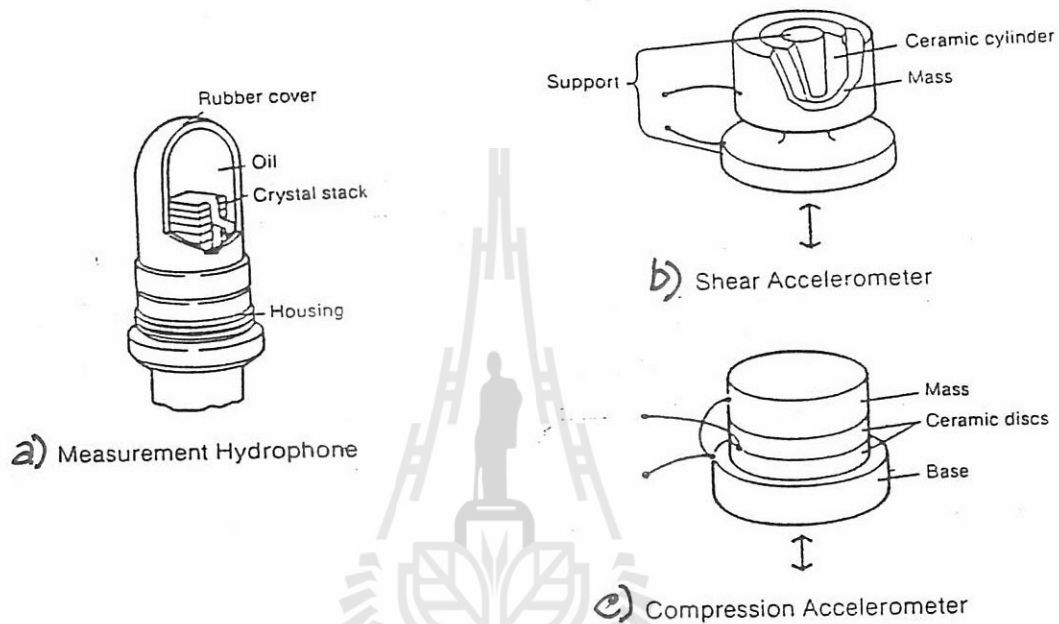
3) ใช้ทำ Gas Ignitors (หัวจุดแก๊ส) มีรูปดังภาพที่ 5.29 จากภาพเมื่อออกแรงกดที่สวิตช์จะทำให้วัสดุ Piezoelectric เปลี่ยนพลังงานที่เกิดให้เป็นกระแสไฟฟ้าออกมาเหนี่ยวนำให้ความต่างศักย์ที่ต่อระหว่างขั้ว + กับขั้ว - ซึ่งต่อกับ air gap ในภาพสูงขึ้น ทำให้เกิด spark ขึ้น สามารถนำหลักการนี้ไปใช้ทำที่จุดเตาแก๊สหรือที่จุดบุหรี่ก็ได้



ภาพที่ 5.29 (a) Lab model, squeeze-type spark igniter; (b) construction view of the device. (จาก Ref. 12 หน้า 191)

4) ใช้ทำ Hydrophone & Accelerometer ; Hydrophone เป็นเครื่องมือตรวจจับสัญญาณคลื่นเสียงในน้ำแล้วแปลงสัญญาณไฟฟ้าก่อนที่จะนำไปขยายและวิเคราะห์ต่อไป เป็นเครื่องมือที่สำคัญและเป็นประโยชน์มากเนื่องจากคลื่นวิทยุวิ่งผ่านตัวกลางที่เป็นน้ำไม่ได้ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องใช้คลื่นเสียง Acoustic wave ในการส่งสัญญาณแทน นักวิจัยนำวัสดุที่มีคุณสมบัติ Piezoelectric มาใช้ทำเป็นอุปกรณ์ดังภาพ 5.30a สำหรับเปลี่ยนคลื่นเสียงที่ส่งผ่านน้ำเข้ามาให้เป็นสัญญาณไฟฟ้า

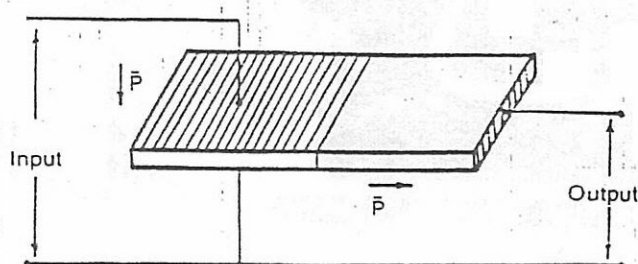
Accelerometer เป็นอุปกรณ์วัดการสั่นสะเทือนที่เกิดจากการเร่งเครื่องของเครื่องยนต์ใช้ติดกับเครื่องบิน จรวด และห้วงรบ (missile) มีรูปร่างดังภาพที่ 5.30b และ c



ภาพที่ 5.30 Schematic of a piezoelectric hydrophone and two types of piezoelectric accelerometers. (จาก Ref.1 หน้า 280)

5) ใช้ทำหม้อแปลงไฟฟ้าขนาดจิ๋ว มีลักษณะดังภาพที่ 5.31 จากภาพข้างซ้ายเป็น Input ส่วนข้างขวาเป็น Output ทั้ง 2 ข้างทำจาก BaTiO_3 แผ่นเดียวกัน แต่ถูก poling ให้เกิด domain เรียงตัวคนละทิศทาง เมื่อจ่ายความต่างศักย์ไฟฟ้า volt ต่ำๆ ที่ด้าน input จะได้ความต่างศักย์ไฟฟ้า volt สูงมากๆ ออกมาทาง output เช่น จ่าย input 10 V ได้ output 400 V ; หรือจ่าย input 30 V ได้ output 2400 V

หม้อแปลงแบบนี้มีขนาดเล็กมากเพราะแผ่น piezoelectric ที่ใช้มีขนาดเล็กมาก เช่น $7 \times 1 \times 2.5$ cm นอกจากนี้หม้อแปลงชนิดนี้ยังดีกว่าหม้อแปลงแบบขดลวดแม่เหล็ก เนื่องจากหม้อแปลงชนิดนี้จะไม่ถูกสนามแม่เหล็กที่อยู่ใกล้ๆ เหนี่ยวนา จึงเหมาะสมสำหรับใช้ในบริเวณที่มีสนามแม่เหล็กรบกวนมาก



ภาพที่ 5.31 Schematic of a piezoelectric step-up transformer. (จาก Ref. 1 หน้า 283)

II. ใช้งานเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานกล

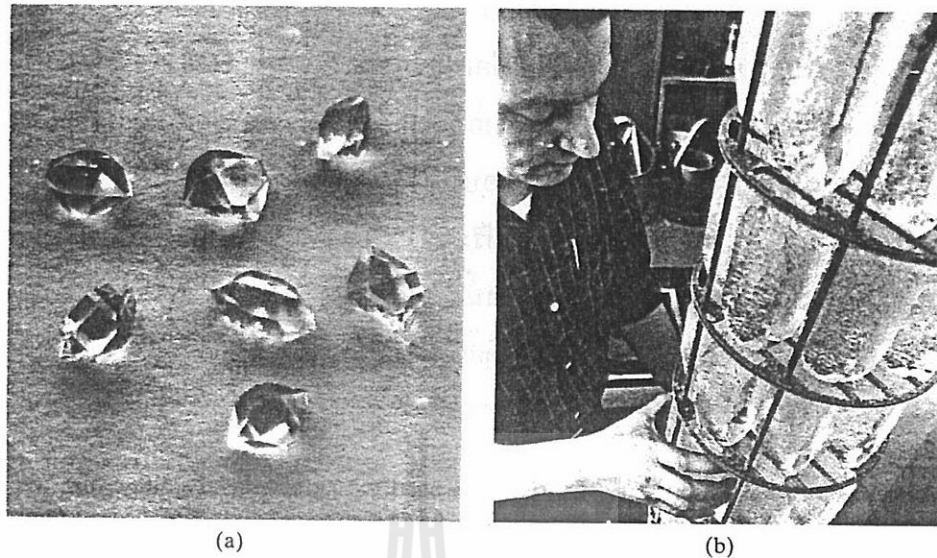
1) ใช้ทำ Actuator ; Actuator คือวัสดุที่ยอมให้โครงสร้างเกิดการเปลี่ยนแปลงเมื่อสิ่งแวดลอม เช่น อุณหภูมิ สนามแม่เหล็ก สนามไฟฟ้า ฯลฯ เปลี่ยนไป Actuator ที่ทำจาก Piezoelectric จะเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง (crystal structure) เมื่อสนามไฟฟ้าที่กระทำบนตัวมันเปลี่ยนแปลงไป actuator ชนิดนี้มีความพิเศษมากอยู่ 2 ประการคือ a) ตอบสนองการเปลี่ยนแปลงเร็วมาก บางครั้งเร็วระดับ 1/1000 วินาที b) มีความถูกต้องและแม่นยำในการตอบสนองสูงมาก กล่าวคือเมื่อถูกกระทำด้วยสนามไฟฟ้าขนาดหนึ่งๆ วัสดุจะเปลี่ยนแปลง size ตามปริมาณไฟฟ้าที่กระทำอย่างแม่นยำ ขนาดที่เปลี่ยนนี้จะมีขนาดถูกต้องแม่นยำระดับไมครอน (10^{-6} m) ดังนั้นจึงนำ piezoelectric ไปทำเป็น actuator ที่ต้องการให้มีการเปลี่ยนแปลงขนาดอย่างแม่นยำเมื่อ apply กระแสไฟฟ้าเข้าไป เช่นใช้ในอุปกรณ์ที่ดัดปรับ focus ของกล้องถ่ายภาพชนิด auto focus หรือการทำแผ่น semiconductor chip สำหรับควบคุมการทำงานของหุ่นยนต์ หรือใช้ในอุปกรณ์ของหัว dot matrix printer head หรือ ink-jet printer head ซึ่งต้องการความละเอียดเป็นระดับไมครอน (μ m)

2) ใช้ทำมีด Ultrasonic (Ultrasonic knife) ; มีด Ultrasonic เป็นมีดที่สามารถใช้ตัดงานซึ่งต้องการความคมมากเป็นพิเศษได้ เช่น ใช้ผ่าตัดในทางการแพทย์ ใช้ตัด composite material ที่แข็งและเหนียวเป็นพิเศษ ทำงานโดยอาศัยหลักที่ว่าเมื่อ apply กระแสไฟฟ้าสลับ (AC) เข้าไปใน piezoelectric ผลึกของมันก็จะเกิดการสั่น เราสามารถควบคุมทั้ง amplitude และความถี่ของการสั่นให้มากขึ้นน้อยตามความต้องการได้โดยคุมความถี่ของ AC ดังนั้นจึงสามารถควบคุมให้มีดสั่นด้วยความถี่สูงๆ จึงตัดวัสดุต่างๆ ได้ง่ายขึ้น

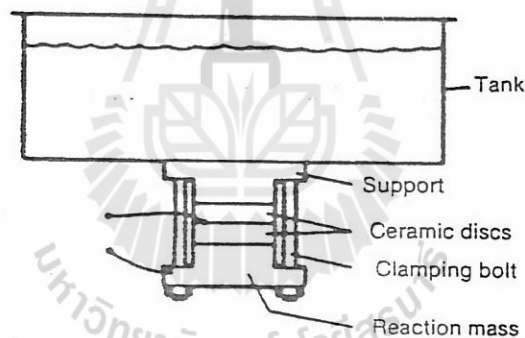
สารประกอบ piezoelectric ที่ถูกนำไปใช้งานด้านการเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานกลกำลังมีคู่แข่งคือ สารประกอบพวก Electrostrictive ceramic ซึ่งเกิด polarization เมื่อ apply สนามไฟฟ้าได้ เหมือนกับ piezoelectric แต่แตกต่างกันตรงที่ strain ของสารประกอบ electrostrictive ceramic จะแปรตาม E^2 (ส่วน strain ของ Piezoelectric แปรตาม E^1) ปกติแล้วผลึกของ Electrostrictive ceramic มี center of symmetry ดังนั้น strain ที่เกิดขึ้นจึงควรเป็น 0 (ศูนย์) แต่สำหรับสารตัวใหม่ที่ทำจาก Lead-Magnesium-Niobate กลับมี strain จึงเป็นคู่แข่งที่สำคัญของ Piezoelectric

3) ใช้ทำ Wave generator & Watch circuit & Alarm & Ultrasonic cleaner ; อาศัยหลักที่ว่า การสั่นตัวของวัสดุ piezoelectric เมื่อ apply กระแสไฟฟ้า AC เข้าไปมีความถูกต้องและแม่นยำสูงมาก จึงนำผลึก piezoelectric บางชนิด เช่น Quartz มาเป็นตัว generate คลื่นวิทยุได้ ภาพ 5.32 แสดงผลึกของ Quartz ที่ปลูกขึ้นมาเพื่อนำไปใช้การเครื่องมือสำหรับ generate คลื่นวิทยุ นอกจากนี้ Quartz ยังถูกนำมาใช้เป็นส่วนประกอบในวงจรของนาฬิกาข้อมืออีกด้วย

อาศัยหลักการเดียวกันสามารถนำ Piezoelectric ไป generate คลื่นเสียงเป็นสัญญาณเตือนภัย Alarm และถ้านำไป generate คลื่นที่มีความถี่ต่ำๆ ก็จะนำไปใช้ในเครื่อง Ultrasonic cleaner สำหรับทำความสะอาด contact lens อุปกรณ์การแพทย์ และชิ้นงานต่างๆ ตามต้องการได้ ภาพที่ 5.33 แสดง Ultrasonic cleaner



ภาพที่ 5.32 Quartz crystals (SiO_2). (a). Natural crystals. (b) Artificial crystal being removed from the hydrothermal cell. They will be used for the frequency controls of ration circuits. (จาก Ref. 14 หน้า 483)



ภาพที่ 5.33 Schematic of piezoelectric ceramic disks in an ultrasonic cleaner. (จาก Ref. 1 หน้า 284)

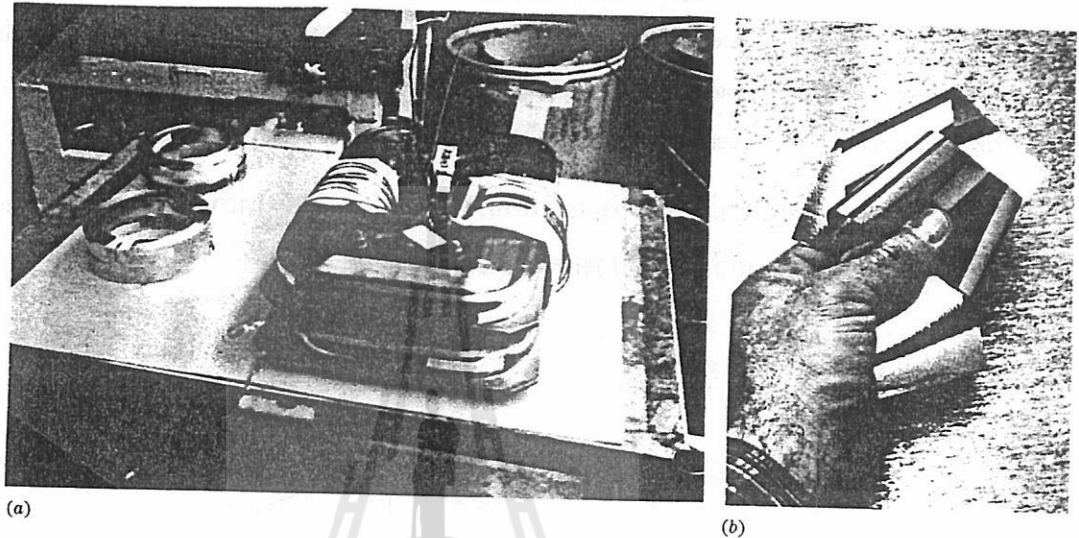
4) ใช้ทำ Sonar; Sonar เป็นอุปกรณ์ตรวจจับวัตถุใต้น้ำ ทำงานโดยอาศัย Piezoelectric ทำหน้าที่ generate คลื่นเสียงความถี่ต่ำออกจาก source ไปในทะเล เมื่อเสียงวิ่งไปในน้ำ ถ้ากระทบวัตถุใด ๆ ก็จะสะท้อนกลับมายัง source อาศัยคลื่นที่กลับมาก็จะคำนวณหาตำแหน่งวัตถุที่สะท้อนคลื่นได้ว่าอยู่ห่างไปเท่าไร Sonar ถูก apply ไปใช้หาฝูงปลา ความลึกของทะเล ตำแหน่งเรือดำน้ำของข้าศึก และหา defect เช่น crack ในวัสดุได้

โปรดอ่านเอกสารประกอบการสอนเรื่อง “อุตสาหกรรมเพียโซอิเล็กทริก เซรามิกส์” เขียนโดย ดร. สมนึก ศิริสุนทร พิมพ์ในวารสารเซรามิกส์ ปีที่ 3 ฉบับที่ 8 กันยายน-ธันวาคม 2540

บทที่ 6 Magnetic properties

แม่เหล็กเป็นวัสดุที่มีความสำคัญในชีวิตประจำวันอย่างหนึ่งโดยเฉพาะอย่างยิ่งในงานทางไฟฟ้า โดยทั่วไปแบ่งวัสดุที่มีคุณสมบัติแม่เหล็กออกเป็น 2 ชนิด คือ Hard และ Soft magnetic materials

Soft magnetic material คือ material ที่สามารถทำให้เป็นแม่เหล็ก (Magnetized) และกลับสภาพความเป็นแม่เหล็ก (Demagnetized) ได้ง่าย เช่น แกนของหม้อแปลงไฟฟ้า ดังภาพ 6.1 ส่วน Hard magnetic material คือ material ที่มีความเป็นแม่เหล็กถาวร เสื่อมสภาพความเป็นแม่เหล็ก (demagnetized) ได้ยาก เช่น แม่เหล็กที่ใช้ในลำโพง เป็นต้น



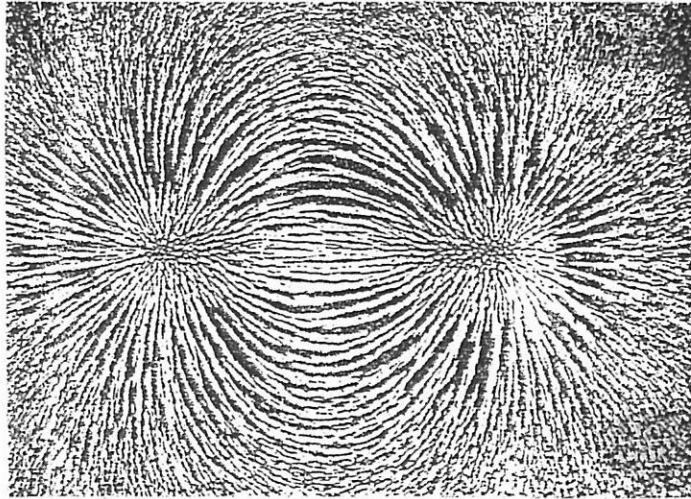
ภาพที่ 6.1 (a) A new magnetic material for engineering designs: metallic glass material is used for the magnetic cores of distribution electric power transformation. The use of highly magnetically soft amorphous metallic glass alloys for transformer cores reduces core energy losses by about 70 % compare with those made with conventional iron-silicon alloys. (จาก Ref. 17 หน้า 660)

ในบทนี้เราจะพูดถึงพื้นฐานของคุณสมบัติแม่เหล็กทั่วไปก่อน แล้วจึงกล่าวถึงวัสดุแม่เหล็ก Ceramic ที่เรียกว่า “Ferrite” ในตอนท้าย

สนามแม่เหล็ก (Magnetic field)

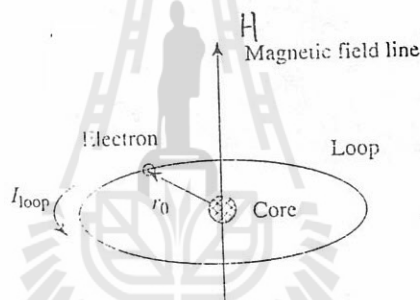
ในธรรมชาติมีโลหะ 3 ชนิด คือ Fe, Ni และ Co ที่เมื่อถูกเหนี่ยวนำให้เป็นแท่งแม่เหล็กสามารถปลดปล่อยสนามแม่เหล็กรอบ ๆ ตัวมันได้ รูปร่างของสนามแม่เหล็กที่โลหะเหล่านั้นปล่อยออกมารอบ ๆ ตัวดูได้โดยใช้ผงตะไบเหล็กโรยรอบ ๆ แท่งแม่เหล็กมีลักษณะดังภาพที่ 6.2 จากภาพจะเห็นว่าแท่งแม่เหล็กมีขั้วแม่เหล็ก 2 ขั้ว และเส้นแรงของสนามแม่เหล็กแผ่ออกรอบ ๆ ขั้วทั้ง 2 ขั้ว ในลักษณะเหมือนกับว่าแผ่จากขั้วหนึ่งไปสู่ขั้วหนึ่ง

ในธรรมชาติแม่เหล็กจะมี 2 ขั้วเสมอ ไม่มีแม่เหล็กใดในโลกที่มีเพียงขั้วเดียวสำคัญแต่ว่าขั้วทั้ง 2 จะอยู่ห่างกันมากหรือน้อยเท่านั้น Magnetic dipole ในแท่งแม่เหล็กใหญ่ๆ อาจจะอยู่ห่างกันมาก แต่ Magnetic dipole ในอนุภาคเล็กๆ อาจจะห่างกันน้อยๆ ในระดับอะตอมก็ได้



ภาพที่ 6.2 The magnetic field surrounding a bar magnet is revealed by the arrangement of Iron filling lying on a sheet of paper above the magnet. Note that the bar magnet is dipolar and that magnetic lines of force appear to leave one end of the magnet and return to the other. (จาก Ref. 17 หน้า 661)

สนามแม่เหล็กไม่ได้พบเฉพาะในแม่เหล็กถาวรเท่านั้น แต่สนามแม่เหล็กเกิดขึ้นได้จากการที่อนุภาคตัวนำ (charge carrier) เคลื่อนที่เป็นวงกลมก็ได้ ดังภาพที่ 6.3



ภาพที่ 6.3 A current loop forming a magnetic dipole. (จาก Ref. 18 หน้า 295)

จากภาพเมื่อ electron เคลื่อนที่เป็นวงกลมรัศมี r_0 จะเกิดสนามแม่เหล็ก H ตามกฎของ Ampere ซึ่งกล่าวว่า เมื่อกระแสไฟฟ้า I_{loop} เคลื่อนที่เป็นวงกลมด้วยรัศมี r_{loop} จะเกิดสนามแม่เหล็กที่มี Magnetic field intensity (H) ซึ่งมีหน่วยเป็น C / m.s. หรือ A / m. หรือ Oersteds (Oe)

$$H = \frac{I_{loop}}{2 r_{loop}}$$

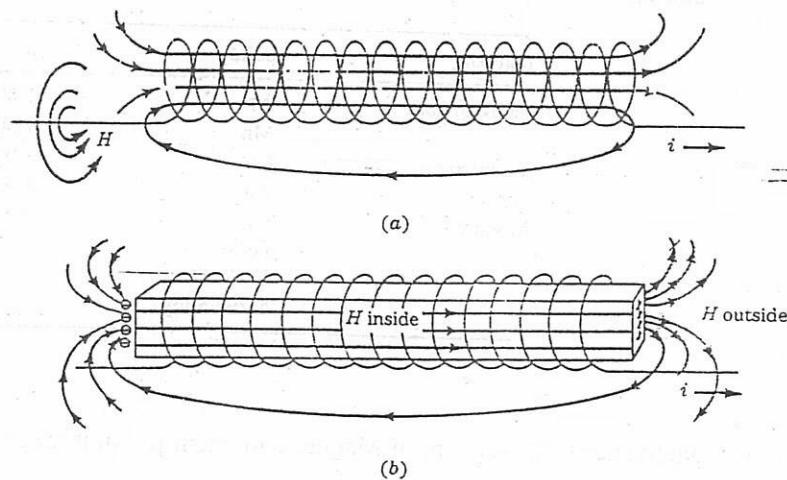
เมื่อ I_{loop} คือ กระแสไฟฟ้าที่เคลื่อนที่เป็นวงกลม r_{loop}

r_{loop} คือ รัศมีของเส้นรอบวงกลม

H คือ Magnetic field intensity

สังเกตเห็นว่าทิศทางของ H เป็นไปตามกฎมือขวา

เมื่อเรานำลวดตัวนำเส้นยาว ๆ มาขดเป็น Coil พันรอบ ๆ แท่งวัสดุที่ไม่มีสมบัติแม่เหล็ก เช่น ทองแดง แล้วจ่ายไฟฟ้า i ให้วิ่งในขดลวดจะทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของประจุเหมือนข้างต้น จึงทำให้เกิดสนามแม่เหล็กวิ่งผ่านจากปลายหนึ่งไปหาอีกปลายหนึ่งของแท่งทองแดง (Cu) ดังภาพคล้ายๆ กับภาพที่ 6.4 a



ภาพที่ 6.4 (a) Schematic illustration of a magnetic field created around a coil of copper wire called a solenoid, by the passage of current through the wire. (b) Schematic illustration of the increase in magnetic field around the solenoid and current when an iron bar is placed inside the solenoid and current is passed through the wire. (จาก Ref. 17 หน้า 661)

สนามแม่เหล็กบางส่วนจะทะลุเข้าไปในแท่ง Cu เราจะบอกจำนวนเส้นแรงแม่เหล็กที่ทะลุผ่านเข้าไปใน Cu ด้วย term ที่เรียกว่า “Magnetic induction” หรือ “Flux density (B)” ซึ่งหมายถึงจำนวนเส้นแรงแม่เหล็กที่วิ่งผ่านแท่งวัสดุใด ๆ

$$B = \mu H \quad \text{_____} \quad (a)$$

เมื่อ B = Magnetic induction มีหน่วยเป็น Weber / m² หรือ tesla

μ = Permeability of medium มีหน่วยเป็น tesla. m / A หรือ Henry / m

ต่อมานำวัสดุที่มีคุณสมบัติความเป็นแม่เหล็กได้ เช่น Iron ที่ยังไม่ได้ถูกเหนี่ยวนำเป็นแม่เหล็กใส่เข้าไปแทนทองแดงแล้ว apply กระแส i เข้าไปอีก คราวนี้พบว่าความเข้มของสนามเหล็ก (H) เพิ่มขึ้น ดังแสดงโดยภาพที่ 6.4 b ทั้งนี้เนื่องจากแท่งเหล็กเป็นวัสดุที่มีคุณสมบัติความเป็นแม่เหล็ก ดังนั้น Magnetic induction ในกรณีนี้จึงเป็น induction ที่เกิดจากการเหนี่ยวนำจากการเคลื่อนที่ของ charge เป็นวงกลมบวกกับ induction จากภายในแท่งวัสดุที่เป็นแม่เหล็กในตัวเองรวมกัน

$$B = \mu_0 H + \mu_0 M \quad \text{_____} \quad (b)$$

เมื่อ μ_0 = Permeability of free space = $4\pi \times 10^{-7}$ (T. A / m)

M = Intensity of Magnetization มีหน่วยเหมือนกับ H คือ A / m

เพื่อเป็นการเปรียบเทียบระหว่าง permeability ของวัสดุ (μ) กับ permeability ของ vacuum จึงนิยาม Relative permeability (μ_r) ว่า

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad \text{_____} \quad (c)$$

μ_r ไม่มีหน่วย

Table 6.1 Relative permeability of the different magnetic materials (จาก Ref. 18 หน้า 297)

Material	Solid	μ_r
Paramagnetic	Al	1.00002
	Mn	1.00098
Diamagnetic	Cu	1.00001
	Au	1.00004
Magnetic	Fe	2×10^2
	Fe/Si	1×10^3
	Co/Fe/B/Si	4×10^6
	Ni/Fe alloy	1×10^5

M (Magnetization) คือ Net sum of Magnetic moment per unit area อาจจะเทียบ Magnetization ของคุณสมบัติแม่เหล็กกับ Polarization ของคุณสมบัติ Dielectric จากสมการ (f) จะเห็นว่า M มีค่าไม่คงที่ แต่ vary ตามความเข้มสนามไฟฟ้า (H) ที่ apply ในทางปฏิบัติจะนิยม term ใหม่ขึ้นมาอีกเทอมหนึ่ง ชื่อว่า Magnetic Susceptibility (χ_m) ซึ่งเป็นค่าบอกอัตราส่วนระหว่าง M ต่อ H ที่ apply โดยที่

$$\chi_m = \frac{M}{H}$$

จาก (f) จะได้ว่า

$$\chi_m = \mu_r - 1$$

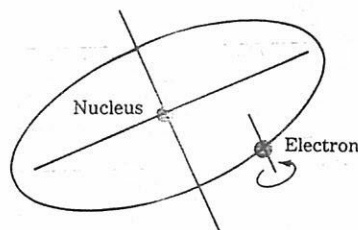
ตารางที่ 6.2 แสดง Parameter ต่าง ๆ ที่ใช้ในทางแม่เหล็กพร้อมหน่วย

Table 6.2 Magnetic Units and Conversion Factors for the SI and cgs-emu System. (จาก Ref. 4 หน้า 663)

Quantity	Symbol	SI Units		cgs-emu Unit	Conversion
		Derived	Primary		
Magnetic induction (flux density)	B	tesla (Wb/m ²) ^a	kg/s-C	gauss	1 Wb/m ² = 10 ⁴ gauss
Magnetic field strength	H	amp-turn/m	C/m-s	oersted	1 amp-turn/m = $4\pi \times 10^{-3}$ oersted
Magnetization	M (SI) I (cgs-emu)	amp-turn/m	C/m-s	maxwell/cm ²	1 amp-turn/m = 10 ⁻³ maxwell/cm ²
Permeability of a vacuum	μ_0	henry/m ^b	kg-m/C ²	Unitless (emu)	$4\pi \times 10^{-7}$ henry/m = 1 emu
Relative permeability	μ_r (SI) μ' (cgs-emu)	Unitless	Unitless	Unitless	$\mu_r = \mu'$
Susceptibility	χ_m (SI) χ'_m (cgs-emu)	Unitless	Unitless	Unitless	$\chi_m = 4\pi\chi'_m$

Type of Magnetism

ในธรรมชาติจะเห็นว่าวัสดุต่างชนิดกันมีคุณสมบัติความเป็นแม่เหล็กแตกต่างกันไป บางชนิดถูกเหนี่ยวนำให้เป็นแม่เหล็กได้ บางชนิดผลักกันสนามแม่เหล็กไม่ให้ผ่านเข้าไปในตัว บางชนิดเฉื่อยชาไม่ตอบสนองต่อสนามแม่เป็นต้น เนื้อหาในหัวข้อนี้จะอธิบายสาเหตุของเรื่องนี้ แรกสุดมาดูจุดกำเนิดของสนามแม่เหล็กในตัววัสดุก่อน สนามแม่เหล็กในตัววัสดุเกิดจากการเคลื่อนที่ของ electron ในอะตอม 2 ลักษณะ คือ 1. หมุนรอบ Nucleus 2. หมุนรอบตัวเอง ดังภาพที่ 6.6



ภาพที่ 6.6 Schematic drawing of the Bohr atom indicating an electron spinning on its own axis and revolving about its nucleus. The spin of the electron on its axis and its orbital motion around its nucleus are the origins of magnetism in materials. (จาก Ref. 17 หน้า 664)

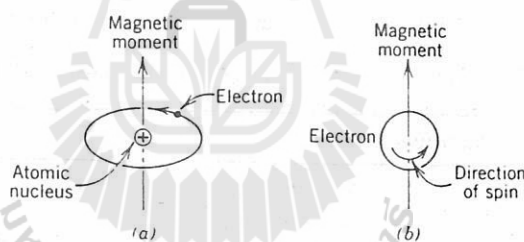
การเคลื่อนที่ทั้ง 2 ลักษณะทำให้เกิด Magnetic moment ขึ้นในทิศทางตามกฎมือขวาดังภาพ 6.7 Magnetic moment ที่เกิดจากการหมุนรอบตัวเอง (spin) ของ electron เรียกว่า “Bohr magneton” หาได้จาก

$$\text{Bohr Magnetron} = \frac{8h}{4\pi m_e} = 9.27 \times 10^{-24} \text{ A.m}^2$$

เมื่อ q = ประจุของ electron = 1.6×10^{-19} Coulomb

h = Plank constant = 6.625×10^{-34} J.S

m_e = mass ของ electron = 9.11×10^{-31} kg



ภาพที่ 6.7 Demonstration of the magnetic moment associated with

(a) an orbiting electron and (b) a spinning electron (จาก Ref. 4 หน้า 664)

ใน orbital หนึ่งจะมี electron 2 ตัว และ electron ใน orbital เดียวกันจะ spin ในทิศทางตรงกันข้าม ดังนั้น magnetic moment ที่เกิดขึ้นจึงมีทิศทางตรงกันข้ามและหักล้างกันเอง ดังนั้นธาตุที่จะแสดงคุณสมบัติทางแม่เหล็กได้ดีต้องเป็นธาตุที่มีการจัด electron configuration ที่มี half filled orbital จำนวนมาก ซึ่งได้แก่ ธาตุ Transition และ Rare earth บางตัว ตารางที่ 6.3 แสดงการจัด electron ของธาตุ Transition บางตัว การจัด electron นี้เองที่ทำให้ธาตุในธรรมชาติมีคุณสมบัติทางแม่เหล็กต่างกัน เราจำแนกสารประกอบตามคุณสมบัติทางแม่เหล็กออกเป็น 5 ชนิดด้วยกัน คือ

1. Diamagnetic
2. Antiferromagnetic
3. Paramagnetic
4. Ferrimagnetic
5. Ferromagnetic

Table 6.3 Magnetic moment of neutral atoms of 3d transition element. (จาก Ref. 17 หน้า 666)

Unpaired 3d electrons	Atom	Number of electrons	Electronic configuration 3d orbitals					4s electrons
3	V	23						2
5	Cr	24						1
5	Mn	25						2
4	Fe	26						2
3	Co	27						2
2	Ni	28						2
0	Cu	29						1

1) Diamagnetic

ความเป็นแม่เหล็กของสารประกอบชนิดนี้เกิดจาก orbital motion ของ electron สารประกอบชนิดนี้จะมีคุณสมบัติความเป็นแม่เหล็กที่อ่อนมาก เมื่อ apply magnetic field (H) จะทำให้การเคลื่อนที่แบบ orbital ของ electron เสียสมดุลไป ทำให้เกิด magnetic dipole ที่มีทิศทางตรงข้ามกับทิศทางของ apply field ดังนั้นสารประกอบพวกนี้จึงผลัดกับสนามแม่เหล็ก ในกรณีรุนแรงทำให้แม่เหล็กหลุดได้ ดังที่เกิดขึ้นใน superconductor

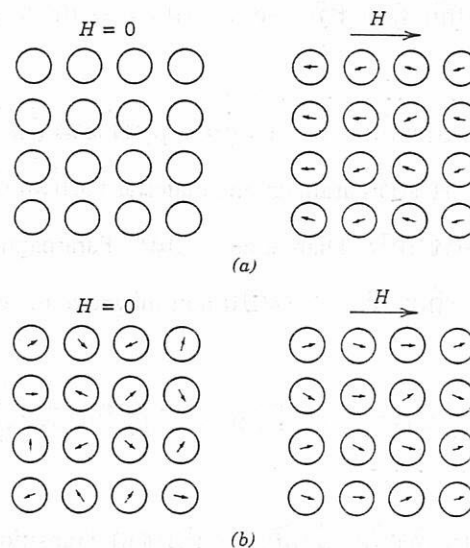
Magnetic dipole อ่อน ๆ ที่เกิดขึ้นนี้เป็นแบบไม่ถาวรเมื่อหยุด apply สนามแม่เหล็ก magnetic dipole ดังกล่าวจะหายไป โดยทั่วไป Relative magnetic permeability (μ_r) ของสารประกอบพวกนี้มีค่าต่ำมาก $\approx n \times 10^{-5}$ H/m ดังนั้น χ_m ซึ่ง $= \mu_r - 1$ ของสารประกอบพวกนี้จึงมีค่าติดลบนิดๆ ดังแสดงในตารางที่ 6.4

Table 6.4 Room-Temperature Magnetic Susceptibilities for Diamagnetic and Paramagnetic Materials. (จาก Ref. 4 หน้า 666)

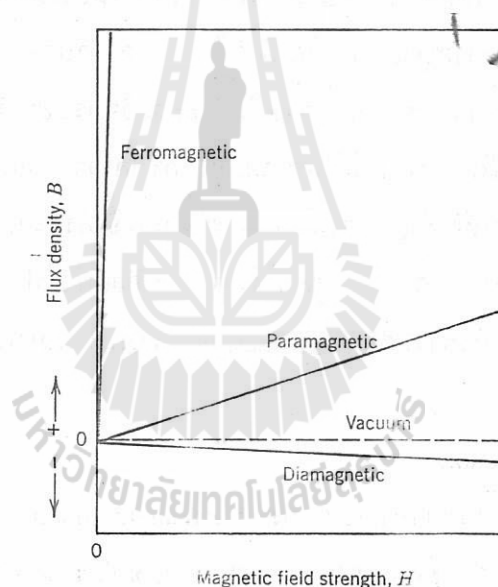
Diamagnetics		Paramagnetics	
Material	Susceptibility χ_m (volume) (SI units)	Material	Susceptibility χ_m (volume) (SI units)
Aluminum oxide	-1.81×10^{-5}	Aluminum	2.07×10^{-5}
Copper	-0.96×10^{-5}	Chromium	3.13×10^{-4}
Gold	-3.44×10^{-5}	Chromium chloride	1.51×10^{-3}
Mercury	-2.85×10^{-5}	Manganese sulfate	3.70×10^{-3}
Silicon	-0.41×10^{-5}	Molybdenum	1.19×10^{-4}
Silver	-2.38×10^{-5}	Sodium	8.48×10^{-6}
Sodium chloride	-1.41×10^{-5}	Titanium	1.81×10^{-4}
Zinc	-1.56×10^{-5}	Zirconium	1.09×10^{-4}

ภาพที่ 6.8a แสดง magnetic dipole ของสารประกอบพวกนี้ขณะที่ไม่ถูกเหนี่ยวนำ ($H = 0$) และเมื่อถูกเหนี่ยวนำแล้วจะเห็นว่า dipole moment ที่เกิดขึ้นในทิศทางตรงกันข้ามกับทิศทาง apply field

หากเขียนกราฟระหว่าง B (Magnetic Induction) ต่อ H (Magnetic Field Intensity) ของสารประกอบกลุ่มนี้จะได้เส้น Diamagnetic ในภาพที่ 6.9



ภาพที่ 6.8 (a) The atomic dipole configuration for a diamagnetic material with and without a magnetic field. In the absence of an external field, no dipoles exist; in the presence of field, dipoles are induced that are aligned opposite to the field direction. (b) Atom dipole configuration with and without an external magnetic field for a paramagnetic material. (จาก Ref 4 หน้า 665)



ภาพที่ 6.9 Schematic representation of the flux density B versus the magnetic field strength H for diamagnetic, paramagnetic, and ferromagnetic materials. (จาก Ref. 4 หน้า 665)

2) Paramagnetic

คือ สารประกอบที่ตอบสนองต่อสนามแม่เหล็กได้ในระดับ electron เช่นเดียวกับ Diamagnetic ดังนั้น magnetic moment ที่เกิดขึ้นจึงมีค่าน้อยมาก อย่างไรก็ตามสารประกอบพวกนี้ยังดีกว่าพวก Diamagnetic ตรงที่ว่าแต่ละอะตอมจะมี Permanent magnetic dipole ในตัวมันอยู่ แต่ในสถานะไม่ถูกเหนี่ยวนำ Dipole พวกนี้จะ random กันอยู่ไม่เป็นระเบียบ ฉะนั้นจึงไม่แสดงคุณสมบัติแม่เหล็กออกมา อย่างไรก็ตามเมื่อ apply H เข้าไป อะตอมก็จะพยายามจัดทิศทาง Dipole ให้เป็นไปตามทิศทางของสนามแม่เหล็กที่ apply คือ หันเข้า N ไปตาม

ทิศทาง N ของสนามแม่เหล็ก ดังภาพที่ 6.8b ฉะนั้นจึงแสดงความเป็นแม่เหล็กอ่อนๆ ออกมา (อ่อนจนตรวจจับไม่ได้)

μ_r ของสารประกอบชนิดนี้จะ > 1 อยู่ชนิด ๆ เพราะฉะนั้น χ_m จึงมีค่าเป็นบวกต่ำ ๆ ดังแสดงในตาราง 6.4 ภาพที่ 6.9 แสดง $B = H$ ของ Paramagnetic material จะเห็นว่ามีความมากกว่า vacuum ขึ้นมานิด ๆ

ในทางปฏิบัติเนื่องจากทั้ง Diamagnetic และ Paramagnetic ตอบสนองต่อสนามไฟฟ้าน้อยมากจนแทบ detect ไม่ได้จึงอาจจะถือว่าทั้ง 2 ชนิดเป็น non-magnetic material ก็ได้

3. Ferromagnetic

คือ material ที่สามารถถูกทำให้เป็นแม่เหล็กที่มีกำลังสูงได้ที่อุณหภูมิห้อง วัสดุพวกนี้มีค่า χ_m สูงมาก $\approx 10^6$ (ไม่มีหน่วย)

ธาตุที่แสดงคุณสมบัติชนิดนี้มีไม่กี่ชนิด เป็นธาตุ Transition 3 ตัว คือ Fe, Co และ Ni และ rare earth บางตัว เช่น Gd (gadolinium) สารพวกนี้จะมี permanent magnetic moment จับกันเป็นกลุ่ม ๆ เสมือนมีแท่งแม่เหล็กเล็กๆ (magnetic domains) อยู่ภายในมากมาย ก่อนที่สารพวกนี้จะถูกกระทำโดยสนามแม่เหล็ก แท่งแม่เหล็กเล็กๆ จะอยู่กระจัดกระจายไม่เป็นระเบียบทำให้อำนาจแม่เหล็กหักล้างกันไปหมดจึงไม่สามารถแสดงอำนาจแม่เหล็กออกมาสู่ภายนอก แต่เมื่อนำสารพวกนี้ไปไว้ในสนามแม่เหล็ก แท่งแม่เหล็กเล็กๆ ทุกตัวในสารก็จะจัดเรียงตัวตามทิศทางของสนามแม่เหล็ก ทำให้สารแสดงอำนาจแม่เหล็กได้ เมื่อนำสนามแม่เหล็กภายนอกออกไป แท่งแม่เหล็กเล็กๆ ในสารพวกนี้บางชนิดก็จะกระจัดกระจายตัวอย่างไม่เป็นระเบียบตามเดิม ทำให้ไม่แสดงคุณสมบัติแม่เหล็ก จัดสารชนิดนี้เป็นสารแม่เหล็กชั่วคราว ขณะที่แท่งแม่เหล็กเล็กๆ ในสารพวกนี้บางชนิดกลับยังคงเรียงเป็นระเบียบอยู่ สารแม่เหล็กชนิดหลังจึงยังคงแสดงอำนาจความเป็นแม่เหล็กได้ตามเดิม จัดสารชนิดหลังเป็น สารแม่เหล็กถาวร ซึ่งจะกล่าวรายละเอียดต่อไป

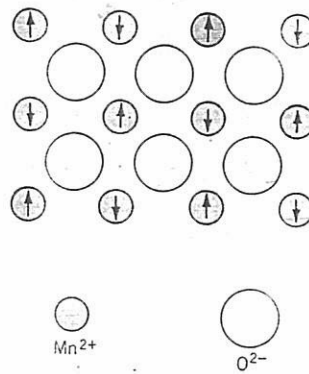
เส้นกราฟ $B : H$ ของสารพวก Ferromagnetic material ในภาพที่ 6.9 มี slope สูงมาก ๆ แสดงสารพวกนี้มีค่า μ สูงมากนั่นเอง

4. Antiferromagnetic

คือสารที่แต่ละหน่วยขององค์ประกอบมี permanent magnetic moment ขนาดใหญ่คล้ายกับของ Ferromagnetic ที่กล่าวมาแล้ว ซึ่งจะเกิดจากมี half fill d-orbital เช่นกัน แต่น่าเสียดายที่ว่า magnetic moment ขององค์ประกอบของสารที่อยู่ติดกันมีทิศทางตรงข้าม ดังนั้น total magnetic dipole ของสารประกอบพวกนี้จึงเป็น 0

ตัวอย่างสารประกอบพวกนี้ เช่น MnO ซึ่งประกอบด้วยองค์ประกอบเป็น Mn^{2+} กับ O^{2-} ; O^{2-} ไม่มี d-orbital จึงไม่แสดง magnetic moment ที่สำคัญออกมา แต่ Mn^{2+} มี half fill d-orbital อยู่ ดังนั้น Mn^{2+} แต่ละตัวจึงทำตัวเปรียบเสมือนแท่งแม่เหล็กเล็กๆ กระจายอยู่ในโครงสร้างผลึกของ MnO

โชคร้ายตรงที่ว่า Mn^{2+} ที่อยู่ในโครงสร้าง MnO จัดตัวเป็นดังภาพ 6.10 ซึ่งเห็นได้ว่า Mn^{2+} ที่อยู่ติดกันมี magnetic moment หันตรงข้ามกัน เพราะฉะนั้น magnetic moment จึงหักล้างกัน net moment = 0 สารประกอบพวกนี้จึงไม่แสดงอำนาจแม่เหล็กออกมาได้ กราฟ $B : H$ ของสารประกอบพวกนี้จึงเป็น 0 เป็นเส้นเดียวกับเส้น Vacuum ในภาพ 6.9

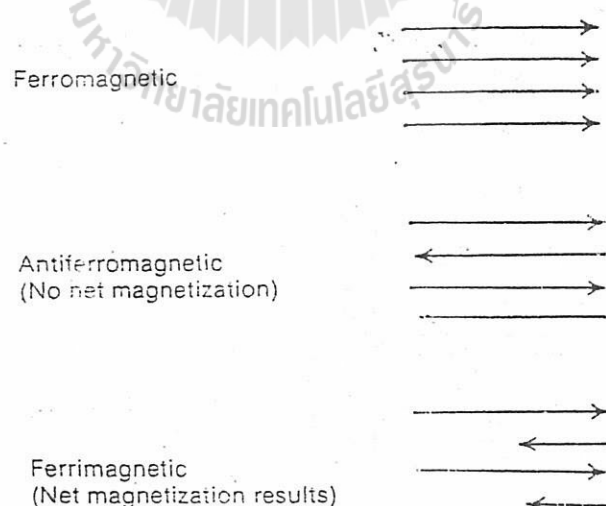


ภาพที่ 6.10 Schematic representation of antiparallel alignment of spin magnetic moments for antiferromagnetic manganese oxide (จาก Ref. 4 หน้า 668)

5. Ferrimagnetic

คือ สารประกอบที่อนุภาคในสารประกอบมี Magnetic moment ในทิศทางหักล้างกันคล้าย ๆ กับ Antiferromagnetic แต่โชคดีที่ magnetic moment ที่หักล้างกันมีจำนวนไม่เท่ากัน ดังนั้นเมื่อหักล้างกันแล้ว net magnetic moment $\neq 0$ ภาพที่แสดง definition ของสารประกอบนี้ได้คือ ภาพ 6.11 จากภาพจะเห็นว่า magnetic moment ทั้งหมดในสาร ferromagnetic หันไปทางเดียวกัน แต่ magnetic moment ของ antiferromagnetic จะมีทิศทางตรงข้ามกันจึงหักล้างกันหมด และสุดท้าย magnetic moment ในสาร ferrimagnetic จะหักล้างกันแต่ไม่หมด net magnetization $\neq 0$ ดังนั้นสารพวกนี้จึงยังคงแสดงความเป็นแม่เหล็กออกมาได้

สารประกอบเซรามิกที่มีคุณสมบัติแม่เหล็กส่วนใหญ่จัดเป็นพวกที่มีคุณสมบัติ Ferrimagnetic ซึ่งจะกล่าวในรายละเอียดต่อไป

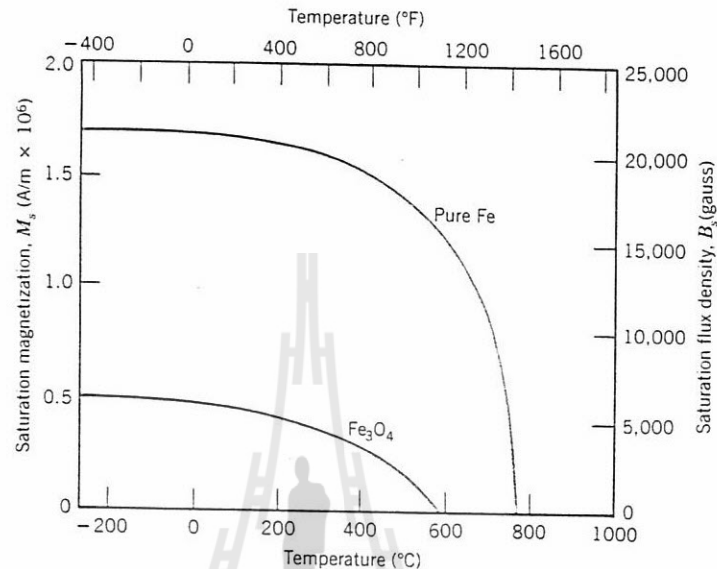


ภาพที่ 6.11 Definition of several terms that describe magnetic characteristic of a material. (จาก Ref. 1 หน้า 292)

Effect of Temperature on Magnetic Behavior

การเพิ่มอุณหภูมิทำให้อะตอมในโครงสร้างเกิดการ Vibrate ทำให้จัดระเบียบในโครงสร้างไม่ได้ ดังนั้นการเพิ่มอุณหภูมิจึงทำให้ Magnetization ของสารประกอบพวก Ferromagnetic, Antiferromagnetic และ

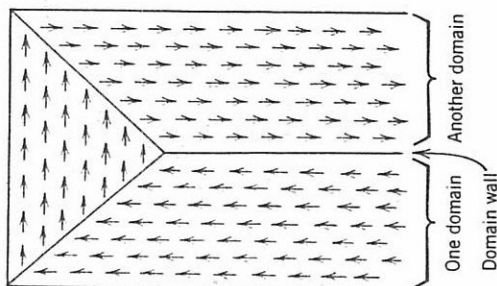
Ferrimagnetic มีค่าต่ำลง เมื่ออุณหภูมิสูงพอถึงระดับหนึ่ง Magnetization ของสารประกอบจะเหลือ “ศูนย์” เท่ากับว่าสารประกอบเหล่านั้นมีคุณสมบัติเปลี่ยนไปจาก Ferromagnetic, Ferrimagnetic หรือ Antiferromagnetic เป็น Paramagnetic ภาพที่ 6.12 แสดง magnetization ต่อ อุณหภูมิของ Fe_3O_4 และ Fe เรียกอุณหภูมิที่ทำให้สารประกอบพวก Ferromagnetic, Ferrimagnetic เปลี่ยนเป็น Paramagnetic ว่า “Curie Temperature” แต่เรียกอุณหภูมิที่ทำให้ Antiferromagnetic เปลี่ยนเป็น Paramagnetic ว่า “Neel Temperature”



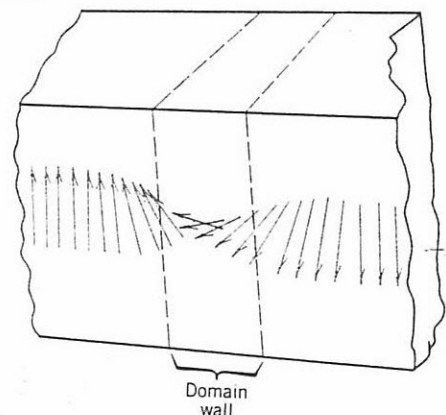
ภาพที่ 6.12 Plot of saturation magnetization as a function of temperature for iron and Fe_3O_4 . (จาก Ref 4 หน้า 672)

Domain and Hysteresis

ที่อุณหภูมิต่ำกว่า T_c สารประกอบพวก Ferromagnetic & Ferrimagnetic จะจัดโครงสร้างเป็นบริเวณเล็กๆ หลายๆ บริเวณ (many small volume regions) ที่ซึ่งบริเวณเดียวกันมีการเรียง magnetic dipole ไปทิศทางเดียวกันดังแสดงในภาพ 6.13a เรียกบริเวณเล็ก ๆ ที่ magnetic dipole จัดเรียงไปทิศทางเดียวกันข้างต้นว่า “Domain” รอยต่อระหว่าง domain หนึ่งกับอีก domain หนึ่ง คือ “Domain wall” จะเป็นบริเวณที่ magnetic dipole ค่อย ๆ เปลี่ยนจากทิศหนึ่งไปเป็นอีกทิศหนึ่งแสดงโดยภาพ 6.13b



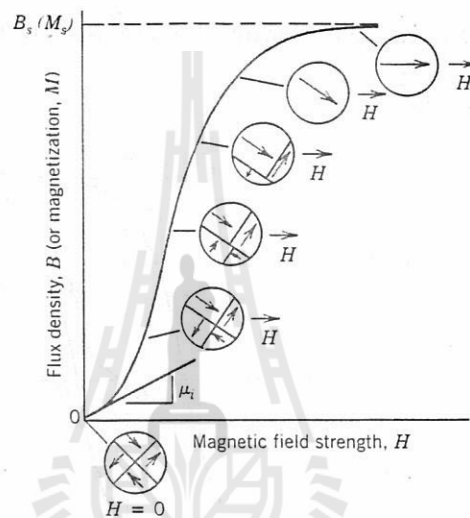
ภาพที่ 6.13a ภาพแสดง domains ในสาร ferromagnetic หรือ ferrimagnetic ; ลูกศรแสดงทิศของ magnetic dipoles สังเกตว่า dipole ใน domain เดียวกันจะเรียงไปในทิศเดียวกัน ขณะที่ dipole ในคนละ domain จะเรียงไปในคนละทิศ (จาก Ref. 4 หน้า 672)



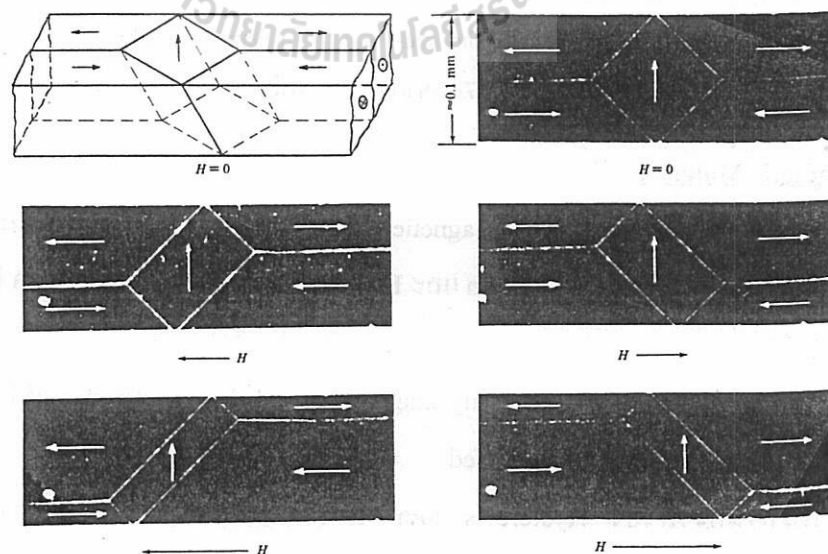
ภาพที่ 6.13b The gradual change in magnetic dipole orientation across a domain wall. (จาก Ref. 4 หน้า 673)

สารประกอบที่อยู่ในรูปของ polycrystalline ซึ่งประกอบไปด้วย grain เล็กๆ หลายๆ grain ภายใน grain หนึ่งอาจจะประกอบด้วย domain เดียวหรือหลาย domain ก็ได้ Magnetization ของแท่งแม่เหล็กหนึ่ง ๆ คือ ผลรวมของ magnetization จากทุกๆ domain ทั้งหมดรวมกัน

เมื่อ apply สนามแม่เหล็ก (H) จากภายนอกเข้าไปใส่แท่งแม่เหล็ก (Ferromagnetic หรือ Ferrimagnetic) อนุภาคภายในโครงสร้างก็จะพยายามจัดตัวตามทิศทางสนามแม่เหล็กที่ apply ทำให้ domain ที่เรียงตามทิศของสนามแม่เหล็กที่ apply มีขนาดใหญ่ขึ้น เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า “Domain Growth” ดังภาพที่ 6.14 และภาพที่ 6.15 ซึ่งแสดงภาพที่ถ่ายจาก Fe single crystal whisker จริงแสดง domain growth โดยอาศัย domain wall movement ทำให้ domain ที่มีทิศทางตาม H มีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อ H มีค่ามากขึ้น อย่างไรก็ตาม Flux density หรือ Magnetic Induction (B) ไม่ได้เพิ่มขึ้นเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณ H ที่เพิ่มขึ้น จากภาพ 6.14 จะเห็นว่าในช่วงแรก ๆ เมื่อเพิ่ม H ขึ้น B เพิ่มขึ้นอย่างช้า ๆ แต่ต่อมาจึงเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว และเมื่อ B มี



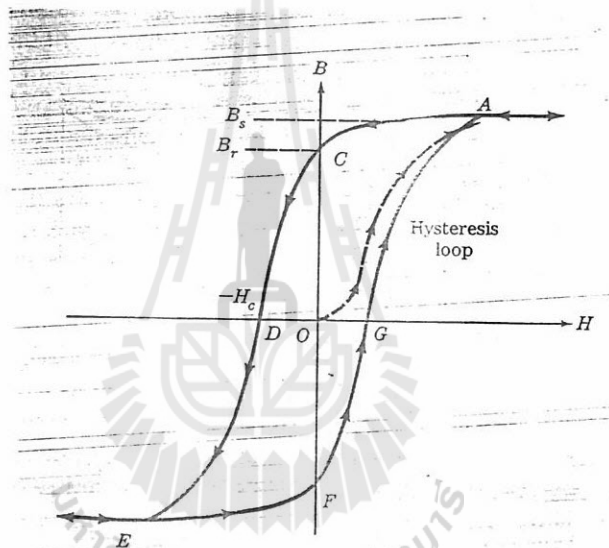
ภาพที่ 6.14 The B -versus- H behavior for a ferromagnetic or ferrimagnetic material that was initially unmagnetized. Domain configurations during several stages of magnetization are represented. Saturation flux density B_s , magnetization M_s , and initial permeability μ_i are also indicated. (จาก Ref.4 หน้า 673)



ภาพที่ 6.15 Movement of domain boundaries in on iron crystal produced by the application of an applied magnetic field. Note that as the applied field is increased, the domains with their dipoles in the direction of the field enlarge and those with their dipoles opposed get smaller. (จาก Ref. 17 หน้า 672)

สูงสุดแล้วก็จะไม่เพิ่มขึ้นอีกเลยไม่ว่าจะเพิ่ม H ขึ้นไปอีกเท่าใด เรียก B ที่มีค่าสูงที่สุดนั้นว่า “Saturated Flux Density (B_s)” อนึ่งสังเกตว่า slope ของกราฟ $B : H$ ซึ่งเท่ากับ Magnetic permeability (μ) มีค่าไม่คงที่ slope ในตอนต้นๆ จะต่ำเรียกว่า “Initial magnetic permeability (μ_i)”

สาร Ferromagnetic & Ferrimagnetic จะมีคุณสมบัติพิเศษกว่าสารแม่เหล็กอย่างอื่นคือ สามารถรักษา Magnetization (M) หรือ Flux density (B) ได้ถึงแม้ว่าจะหยุด apply สนามแม่เหล็กลงไปแล้ว ดังนั้นถ้า vary ค่าความเข้มและทิศทางสนามแม่เหล็กที่ apply บนสารทั้งสองชนิด แล้ว Plot กราฟ $B : H$ จะได้กราฟ “Hysteresis Loop” เหมือนกับที่ได้ในสาร Ferroelectric ภาพที่ 6.16 แสดง Hysteresis loop ในสาร Ferromagnetic จากภาพสังเกตว่า Term ต่าง ๆ ที่ใช้เรียกในกราฟก็คล้ายๆ กับที่ใช้เรียกใน Hysteresis loop ของ Ferroelectric เช่น B_r คือ Remanent flux density หรือ Remanent magnetic induction คือ B ที่เหลืออยู่เมื่อหยุด apply magnetic field ; B_s คือ Saturated flux density คือ maximum B ที่สามารถเกิดขึ้นได้ H_c = Coercive field คือ Magnetic field intensity ที่ต้องใช้ในการทำให้ B ที่เหลือค้างอยู่ B_r ให้เหลือ 0



ภาพที่ 6.16 Magnetic induction B versus applied field H hysteresis loop for a ferromagnetic material. The curve OA traces out the initial B versus H relationship for the magnetization a demagnetized sample. Cyclic magnetization to saturation induction traces out hysteresis loop $ACDEFGA$. (จาก Ref. 17 หน้า 678)

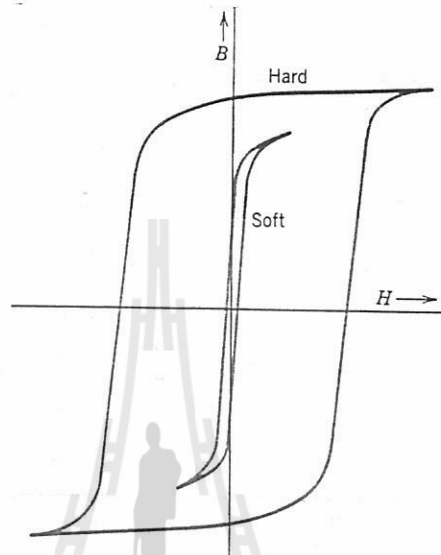
Soft Magnetic Material

แบ่งสารแม่เหล็กพวก Ferromagnetic และ Ferrimagnetic ตามความสามารถเหนี่ยวนำและทำลายสภาพความเป็นแม่เหล็ก (Magnetization และ Demagnetization) ออกเป็น 2 ชนิด คือ Soft และ Hard magnetic material

Soft magnetic material is easily magnetized and demagnetized ขณะที่ Hard magnetic material is difficult to magnetized and demagnetized

พื้นที่ในกราฟของ Hysteresis loop สามารถบอกระดับความยากง่ายในการ magnetized และ demagnetized เพราะพื้นที่บริเวณดังกล่าวแสดงพลังงานที่ต้องใช้ในการ magnetized หรือ พลังงานที่วัสดุจะคายออกมาเมื่อ demagnetized

Soft magnetic material is easy to magnetized and demagnetized ดังนั้น soft magnetic material จึงมีพื้นที่ใช้ของ Hysteresis loop เล็กกว่า Hard magnetic material ภาพที่ 6.17 แสดง Hysteresis loop ของ Hard และ Soft magnetic material จากภาพจะเห็นว่าพวก Soft magnetic จะมี initial magnetic permeability (μ_i) สูง และมี Coercive field (H_c) น้อย ซึ่งก็หมายความว่า เราสามารถเหนี่ยวนำให้สารแม่เหล็กพวกนี้ถึง Saturated Magnetization (M_s) ได้โดยใช้ Magnetic field ไม่มาก และเมื่อ demagnetized ก็คายพลังงานออกมาไม่มาก จึงนำ soft magnetic material ไปใช้ทำแม่เหล็กไฟฟ้าสำหรับหม้อแปลงไฟฟ้า เพราะว่าเวลาที่เกิดการคายพลังงานออกมาหม้อแปลงไม่เกิดความร้อนมากเกินไป



ภาพที่ 6.17 Hysteresis loop ของ soft and hard magnetic material. (จาก Ref 4 หน้า 676)

ในการใช้งานจริงปรากฏว่าพลังงานที่ loss ไม่ได้มาจากการ magnetized และ demagnetized อย่างเดียวเท่านั้น แต่ปรากฏว่าพลังงานที่ loss เกิดจากกระแสไฟฟ้าที่เรียกว่า eddy current ซึ่งเกิดจากการเหนี่ยวนำของสนามแม่เหล็กด้วย ทางที่จะลด eddy current ได้ คือ จะต้องทำให้แท่งแม่เหล็กมีค่าความต้านทานไฟฟ้า (Electrical resistivity) สูงๆ ซึ่งปรากฏว่าโดยธรรมชาติ ceramic มี resistivity สูงอยู่แล้วดังนั้นจึงมีการนำ ceramic ไปใช้งานทาง Soft magnetic material มาก ตารางที่ 6.5 แสดงตัวอย่างสารประกอบ Soft magnetic material ที่ใช้กันในการค้าและคุณสมบัติที่สำคัญของมัน

Table 6.5 Typical Properties for Several Soft Magnetic Materials. (จาก Ref. 4 หน้า 677)

Material	Composition (wt%)	Initial Relative Permeability μ_i	Saturation Flux Density B_s [tesla (gauss)]	Hysteresis Loss/Cycle [J/m ³ (erg/cm ³)]	Resistivity ρ (Ω -m)
Commercial iron ingot	99.95Fe	150	2.14 (21,400)	270 (2700)	1.0×10^{-7}
Silicon-iron (oriented)	97Fe, 3Si	1400	2.01 (20,100)	40 (400)	4.7×10^{-7}
45 Permalloy	55Fe, 45Ni	2500	1.60 (16,000)	120 (1200)	4.5×10^{-7}
Supermalloy	79Ni, 15Fe, 5Mo, 0.5Mn	75,000	0.80 (8000)	—	6.0×10^{-7}
Ferroxcube A	48MnFe ₂ O ₄ , 52ZnFe ₂ O ₄	1400	0.33 (3300)	~40 (~400)	2000
Ferroxcube B	36NiFe ₂ O ₄ , 64ZnFe ₂ O ₄	650	0.36 (3600)	~35 (~350)	10^7

Application ของ Soft magnetic material ที่สำคัญคือใช้ใน generator (เครื่องกำเนิดไฟฟ้า), motor, dynamo, transformer และ circuit switch

Hard Magnetic Material

Hard magnetic is material which is difficult to magnetized and demagnetized พวกนี้จะมี hysteresis loop ขนาดใหญ่ดังภาพที่ 6.17 ลักษณะเฉพาะตัวของ Hysteresis loop ของ Material พวกนี้ คือ high B_r , B_s , H_c , energy loss แต่ low initial permeability (μ_i) เนื่องจากพื้นที่ใน loop แสดงพลังงานในการ magnetized ดังนั้น อาจจะเปรียบเทียบวัสดุ 2 ชนิดว่าชนิดใด Hard กว่ากัน โดยดูจากผลคูณของ $B_r \times H_c$ ของวัสดุ ผลคูณของวัสดุใดมีค่ามากกว่าแสดงว่าวัสดุนั้น Hard กว่า

Domain wall ของวัสดุที่ Hard กว่าจะเคลื่อนที่ได้ยากกว่าของวัสดุที่ Soft กว่า ดังนั้นจึงอาศัยหลักนี้เอง ในการทำให้แม่เหล็ก Ferromagnetic steel มีความ hard ขึ้นโดยการเติมสารพวก W และ Cr เข้าไปในเนื้อ Steel โดย W และ Cr ที่เติมเข้าไปจะจับกับ C ใน Steel เกิดเป็น Carbide ตกผลึกอยู่ตาม domain wall ทำให้ Domain wall มีความ rigid เคลื่อนที่ได้ยากขึ้น ซึ่งก็จะทำให้แม่เหล็ก Hard ขึ้นไปด้วย

ตารางที่ 6.6 แสดง Composition ของ Hard magnetic material ที่ใช้ในเชิงการค้าและคุณสมบัติของมัน สารประกอบเซรามิกที่อยู่ในตารางนี้ คือ $\text{BaO-6 Fe}_2\text{O}_3$ ซึ่งเป็น Ferrite พวก Hexagonal Ferrite

Table 6.6 Typical Properties for Several Hard Magnetic Materials. (จาก Ref. 4 หน้า 678)

Material	Composition (wt%)	Remanence B_r [tesla (gauss)]	Coercivity H_c [amp-turn/m (oersted)]	$(BH)_{max}$ [J/m^3 (gauss-oersted)]	Curie Temperature T_c [$^{\circ}\text{C}$ ($^{\circ}\text{F}$)]	Resistivity ρ ($\Omega\text{-m}$)
Martensitic carbon steel	98.1Fe, 0.9C, 1Mn	0.95 (9500)	4000 (50)	1600 (0.20×10^6)	—	—
Tungsten steel	92.8Fe, 6W, 0.5Cr, 0.7C	0.95 (9500)	5900 (74)	2600 (0.33×10^6)	760 (1400)	3.0×10^{-7}
Cunife	20Fe, 20Ni, 60Cu	0.54 (5400)	44,000 (550)	12,000 (1.5×10^6)	410 (770)	1.8×10^{-7}
Cunico	29Co, 21Ni, 50Cu	0.34 (3400)	54,000 (680)	6400 (0.8×10^6)	860 (1580)	2.4×10^{-7}
Sintered Alnico 8	34Fe, 7Al, 15Ni, 35Co, 4Cu, 5Ti	0.76 (7600)	123,000 (1550)	36,000 (4.5×10^6)	860 (1580)	—
Ferroxdur (oriented)	$\text{BaO-6Fe}_2\text{O}_3$	0.32 (3200)	240,000 (3000)	20,000 (2.5×10^6)	450 (840)	$\sim 10^4$

Ferrite

คือ สารประกอบเซรามิกที่มีคุณสมบัติแม่เหล็ก สารประกอบพวกนี้เป็นวัสดุแม่เหล็กชนิด Ferrimagnetic (Magnetic dipole cancel กันเองแต่ไม่หมด) ส่วนใหญ่เป็น Oxide ซึ่งประกอบด้วย Oxygen ion ยึดกับ ion ของโลหะที่มี half filled d-orbital ตารางที่ 6.7 และภาพ 6.18 แสดงการจัดเรียง electron ใน ion ชนิดต่างๆ ที่ไม่มีและมี half fill d-orbital และแสดงจำนวน half fill d-orbital ของ ion ชนิดต่างๆ จากตารางจะเห็นว่า Mg^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} และ Ti^{4+} ไม่มี half fill d-orbital ดังนั้น ion เหล่านี้ไม่ส่วนในการทำให้เกิดคุณสมบัติความเป็นแม่เหล็ก

Table 6.7 Comparison of the Electron Configuration and Unpaired Electron for Various Ions. (จาก Ref. 1 หน้า 287)

Ion	Electron configuration	Number of unpaired electrons
Mg ²⁺	2p ⁶	0
Al ³⁺	2p ⁶	0
O ²⁺	2p ⁶	0
Sc ³⁺	3p ⁶	0
Ti ⁴⁺ (Ti ³⁺)	3p ⁶ (3d ¹)	0(1)
V ³⁺ (V ²⁺)	3d ² (3p ⁶)	2(0)
Cr ³⁺ (Cr ²⁺)	3d ³ (3d ⁴)	3(4)
Mn ²⁺ (Mn ³⁺)(Mn ⁴⁺)	3d ⁵ (3d ⁴)(3d ³)	5(4)(3)
Fe ²⁺	3d ⁶	4
Fe ³⁺	3d ⁵	5
Co ²⁺ (Co ³⁺)	3d ⁷ (3d ⁶)	3(4)
Ni ²⁺	3d ⁸	2
Cu ²⁺ (Cu ⁺)	3d ⁹ (3d ¹⁰)	1(0)
Zn ²⁺	3d ¹⁰	0
Cd ²⁺	4d ¹⁰	0

เนื่องจาก ferrite เป็นสารแม่เหล็กประเภท Ferrimagnetic ซึ่ง magnetic dipole ไม่ได้หันไปในทิศทางเดียวกันทั้งหมด ดังนั้นการมี half filled d-orbital อย่างเดียวไม่การันตีได้ว่าสารประกอบจะมีคุณสมบัติแม่เหล็ก ตัวอย่าง เช่น FeO มี Fe²⁺ เป็นส่วนผสม จากภาพ 6.18 จะเห็นว่า Fe²⁺ มี half field d-orbital ถึง 4 orbitals อย่างไรก็ตามเนื่องจาก electron ใน Fe²⁺ ion ที่อยู่ถัดจากกันในโครงสร้าง spin ในทิศทางตรงข้าม ดังนั้น magnetic moment จึง cancel กันเองเหลือ “ศูนย์” ฉะนั้น FeO จึงไม่แสดงคุณสมบัติแม่เหล็ก ไม่เป็น ferrite

Ion	Number of electrons	Electron configuration 3d orbitals					Ionic magnetic moment (Bohr magnetons)
Fe ³⁺	23						5
Mn ²⁺	23						5
Fe ²⁺	24						4
Co ²⁺	25						3
Ni ²⁺	26						2
Cu ²⁺	27						1
Zn ²⁺	28						0

ภาพที่ 6.18 Electronic configurations and ionic magnetic moments

for some 3d transition element ions. (จาก Ref. 17 หน้า 696)

แบ่งสารประกอบเซรามิกที่มีคุณสมบัติความเป็นแม่เหล็ก (Ferrite) ตาม crystal structure ออกเป็น 3 ชนิด คือ 1) Cubic Ferrite 2) Hexagonal Ferrite 3) Orthorhombic Ferrite

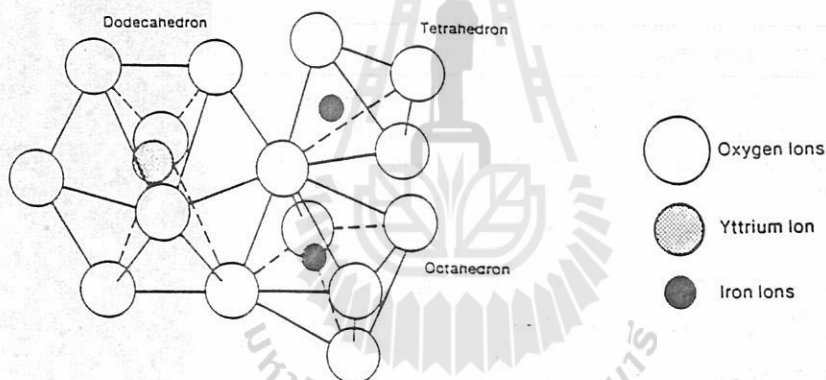
1) **Cubic Ferrite** คือ Ferrite ที่ Oxygen ion ซึ่งเป็น ion ขนาดใหญ่ในโครงสร้าง pack ตัวแบบ cubic close pack (FCC) แบ่งย่อยต่อไปอีกเป็น 2 กลุ่มย่อย คือ Spinel และ Garnet

1.1) Spinel Cubic Ferrite คือ Ferrite ที่มีสูตรเคมีเป็น MFe₂O₄ เมื่อ Fe ในสูตรเป็น Fe ที่มี valency 3+ ส่วน M เป็น ion ที่มี valency 2+ เช่น Fe²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Mg²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺ หรือ Co²⁺; อนึ่ง M ในที่นี้จะหมายถึง ion ชนิดเดียวในสูตร เช่น MnFe₂O₄, CrFe₂O₄ หรือเป็น ion หลากหลายตัวปนกัน เช่น Nickel-Zinc ferrite (Ni_{1-x}Zn_xFe_{2-y}O₄) หรือ Manganese-Zinc ferrite (Mn_{1-x}Zn_xFe_{2-y}O₄) ก็ได้

Table 6.8 The magnetic behavior of some Spinel cubic ferrite (จาก Ref. 1 หน้า 290)

Ferrite	Postulated ion distribution		Magnetic moment of tetrahedral ions	Magnetic moment of octahedral ions	Magnetic moment per molecule $M\text{Fe}_2\text{O}_4$	
	Tetrahedral ions	Octahedral ions			Theoretical	Experimental
MnFe_2O_4	$\text{Fe}_{0.5}^{2+} + \text{Mn}_{0.5}^{2+}$	$\text{Mn}_{0.5}^{2+} + \text{Fe}_{0.5}^{2+}$	5	5 + 5	5	4.6
Fe_3O_4	Fe^{2+}	$\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$	5	4 + 5	4	4.1
CoFe_2O_4	Fe^{3+}	$\text{Co}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$	5	3 + 5	3	3.7
NiFe_2O_4	Fe^{3+}	$\text{Ni}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$	5	2 + 5	2	2.3
CuFe_2O_4	Fe^{3+}	$\text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$	5	1 + 5	1	1.3
MgFe_2O_4	Fe^{3+}	$\text{Mg}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$	5	0 + 5	0	1.1
$\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$	Fe^{3+}	$\text{Li}_{0.5}^{+} + \text{Fe}_{1.5}^{3+}$	5	0 + 7.5	2.5	2.6

1.2) Garnet Cubic Ferrite ได้แก่ Ferrite ที่มีสูตรเคมีเป็น $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ เมื่อ R คือ ธาตุในกลุ่ม rare earth ที่ซึ่งไม่มีส่วนให้ magnetic moment มี valency 3+ เช่น Yttrium (Y), Gadolinium (Gd); ส่วน Fe คือ Fe^{3+} ปกติแล้ว 1 unit cell ของ Garnet structure ประกอบด้วย $\text{O}^{2-} = 96$ ตัว; $\text{Fe}^{3+} = 40$ ตัว และ $\text{R}^{3+} = 24$ ตัว รวมทั้งหมด 160 ตัว; Garnet cubic ferrite จัดโครงสร้างโดย R^{3+} จะอยู่ใน dodecahedral hole (รูป 12 เหลี่ยมด้านเท่าที่มี oxygen ion ล้อม 8 ions ดังภาพที่ 6.20) Fe^{3+} แบ่งเป็น 2 ส่วน อยู่ใน octahedral hole 16 ตัว และอยู่ใน tetrahedral hole 24 ตัว; Magnetic moment ของ Fe^{3+} ใน octahedral hole มีทิศทางตรงข้ามกับ magnetic



	Dodecahedron	Octahedron	Tetrahedron	Oxygen	Magnetic Moment (Gauss)
Approximate Radii	1 Å	0.7 Å	0.5 Å	1.3 Å	
YIG	Y_{24}^{3+} Nonmagnetic (Dielectric)	Fe_{16}^{3+}	Fe_{24}^{3+}	O_{96}^{2-}	1750
YAIG	Y_{24}^{3+}	Fe_{16}^{3+}	$\text{Al}_3^{3+} \text{ Fe}_{21}^{3+}$	O_{96}^{2-}	1200
YAIG	Y_{24}^{3+}	$\text{Al}_2^{3+} \text{ Fe}_{14}^{3+}$	$\text{Al}_8^{3+} \text{ Fe}_{16}^{3+}$	O_{96}^{2-}	200
YAG	Y_{24}^{3+}	Al_{16}^{3+}	Al_{24}^{3+}	O_{96}^{2-}	Nonmagnetic (Dielectric)

ภาพที่ 6.20 Schematic of the [garnet] structure ferrite and example of the effect of Al^{3+} substitutions on the magnetic behavior. (จาก Ref.1 หน้า 291)

moment ของ Fe^{3+} ใน tetrahedral hole ในทำนองเดียวกับ invert spinel ดังนั้น magnetic moment ของ $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ จึงได้จาก magnetic moment ของ Fe^{3+} 24 ตัวใน tetrahedral hole จึงหักล้างกับ magnetic moment ของ Fe^{3+} 16 ตัวใน octahedral hole จึงเหลือ magnetic moment ของ Fe^{3+} 8 ตัว / unit cell ซึ่งมีค่าเท่ากับ

$$= (5 \text{ Bohr magneton} / \text{Fe}^{3+} 1 \text{ ion}) \times 8(\text{Fe}^{3+} \text{ ion} / \text{unit cell})$$

$$= 40 \text{ Bohr magneton} / \text{unit cell}$$

เราสามารถปรับปรุงให้แม่เหล็กชนิดนี้มีกำลังขนาดต่างๆ ตามต้องการได้โดยการ dope impurity ไปแทนที่ Fe^{3+} ที่ตำแหน่งต่างๆ ในปริมาณต่างๆ ดังแสดงตารางได้ภาพ 6.20

Soft & Hard Ferrite

แบ่ง Ferrite ออกเป็น 2 ชนิดคือ เป็น Soft และ Hard ferrite; Soft ferrite เป็น ferrite ที่มีอำนาจแม่เหล็กไม่มาก แม่เหล็กพวกนี้มักมีโครงสร้างแบบ spinel structure เป็น Ferrite ที่ใช้กันมากที่สุดใช้เป็นส่วนประกอบต่าง ๆ ในวงจร electronic, วิทยุ, TV, โทรศัพท์ อุปกรณ์ High Frequency, memory core, recording head ภาพที่ 6.21 แสดง Soft ferrite ที่ใช้ในงานต่าง ๆ โดยมากทำมาจาก Mn-Zn Ferrite และ Ni-Zn Ferrite

Hard Ferrite คือ Ferrite ที่มี Hexagonal structure เช่น Barium Ferrite $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ ซึ่งค้นพบใน Netherlands อีกตัวที่สำคัญ คือ Strontium Ferrite $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ Ferrite ชนิดนี้มีข้อดีคือ ราคาถูก, น้ำหนักเบา, H_c สูง ใช้ทำเป็นแม่เหล็กถาวรติดในขอบตู้เย็น, ขอบประตู, ของเล่น etc.

Type	Industry where used	Composition
Soft	Entertainment electronics, radio communication, military electronics	Manganese, zinc, iron oxides Nickel, zinc, iron oxides
Square-Loop	Computers	Nickel, copper, zinc, iron oxides Manganese, magnesium, iron oxides
Microwave	Communications, military electronics	Cobalt, iron oxides Magnesium, manganese, iron oxides
Hard	Permanent magnet motors	Aluminum, nickel, zinc, iron oxides Barium, iron oxides Strontium, iron oxides Lead, iron oxides



ภาพที่ 6.21 Various soft ferrite parts which are used for many electrical and electronic applications. (จาก Ref. 17 หน้า 694)

ตารางที่ 6.9 แสดง Composition ของแม่เหล็กเซรามิกชนิดต่างๆ แบ่งตาม Crystal structure

Table 6.9 Compositions and Structure of Magnetic Ceramics

<u>Cubic ferrites</u>	
Spinel	General structure MFe_2O_4 , where Fe is trivalent and M is divalent Ni, Mn, Mg, Zn, Cu, Co, or a mixture.
Garnet	General structure $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, where Fe is trivalent and R is Y or a trivalent rare earth, typically Gd.
<u>Hexagonal ferrites</u>	
Various structures	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Ba}_2\text{MFe}_{12}\text{O}_{22}$, $\text{BaM}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$, $\text{Ba}_3\text{M}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$, $\text{Ba}_2\text{M}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$, $\text{Ba}_2\text{M}_2\text{Fe}_{30}\text{O}_{50}$, where M is divalent Ni, Co, Zn, or Mg, and Ba can be replaced by Sr and Pb.
<u>Orthorhombic ferrites</u>	
Perovskite	General structure RFeO_3 , where R is a trivalent rare earth and Fe is trivalent and can be partially replaced by trivalent Ni, Mn, Cr, Co, Al, Ca, or V^{5+} .

บทที่ 7 OPTICAL PROPERTIES

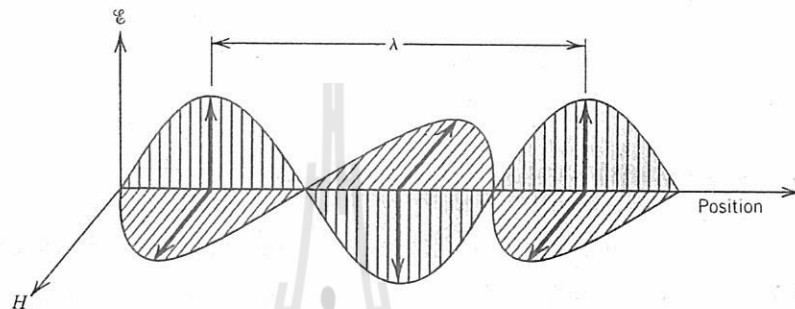
INTRODUCTION

คุณสมบัติเชิงแสงของวัสดุเป็นความสัมพันธ์ระหว่างวัสดุกับแสง เนื่องจากจัดแสงเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า Electromagnetic Wave ชนิดหนึ่งดังนั้นก่อนจะพูดถึงความสัมพันธ์นี้จึงขอเริ่มต้นจากความรู้เกี่ยวกับคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าก่อน

BASIC CONCEPTS

Electromagnetic Wave

คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าเป็นคลื่นที่ประกอบด้วย 2 ส่วนคือคลื่นแม่เหล็กกับคลื่นไฟฟ้า คลื่นทั้ง 2 ทำมุมตั้งฉากซึ่งกันและกัน และทำมุมตั้งฉากกับทิศทางการเคลื่อนที่ของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า ดังภาพ 7.1



ภาพที่ 7.1 An electromagnetic wave showing electric field and magnetic field H (จาก Ref. 4 หน้า 691)

จำแนกคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าตามความยาวคลื่นเป็นคลื่นชนิดต่างๆ ดังภาพที่ 7.2 จากภาพจะเห็นว่าคลื่นที่มีความยาวคลื่นน้อยที่สุดคือ γ -ray มี $\lambda = 10^{-12}$ ม. ถัดมาเป็น X-ray, UV, Visible light, IR, MW และสุดท้ายที่มีความยาวคลื่นมากที่สุดคือ TV และ Radio wave มี $\lambda = 0.1-10^5$ ม.

Visible light เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มี λ ในช่วง $0.4-0.7 \mu\text{m}$ แยกย่อยตาม λ เป็นแสงสีต่างๆ เช่น แสงสีม่วงมี $\lambda = 0.4 \mu\text{m}$ แสงสีเขียว $\lambda = 0.5 \mu\text{m}$ แสงสีแดง $\lambda = 0.65 \mu\text{m}$ ฯลฯ แสงอาทิตย์ (white light) เกิดจากการรวมของแสงเหล่านี้ทุกช่วงความยาวคลื่น

คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าทุกชนิดเคลื่อนที่ในสุญญากาศด้วยความเร็วเท่ากันคือ $C = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$ ซึ่งหาได้จากสมการ

$$C = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}}$$

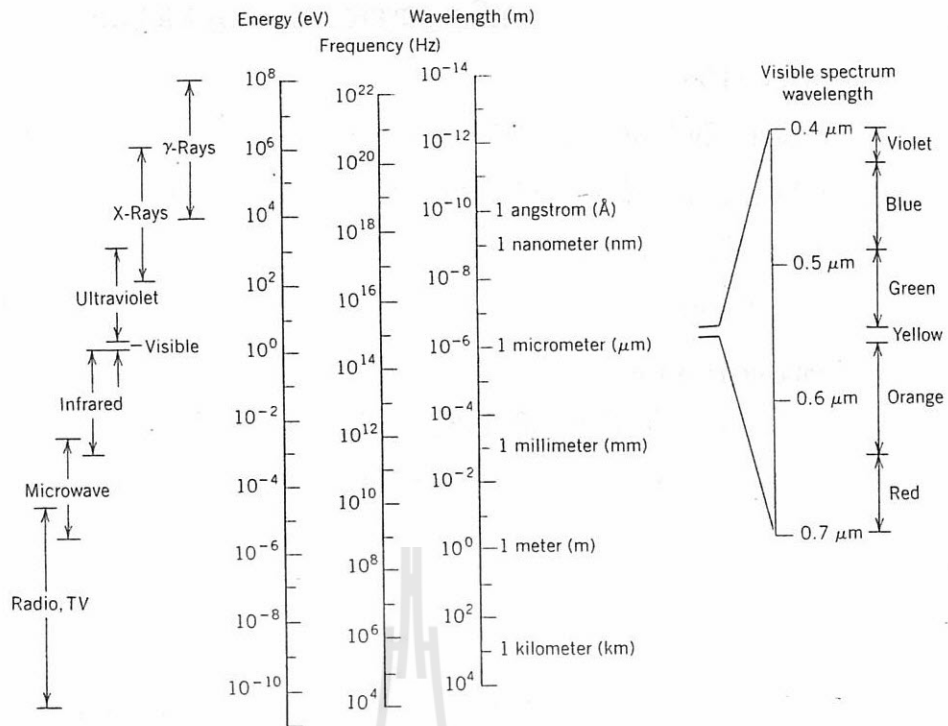
เมื่อ ϵ_0 และ μ_0 คือ Electrical permittivity และ Magnetic permeability ของ vacuum ความเร็วคลื่น (C) มีความสัมพันธ์กับความถี่ (frequency ν) และความยาวคลื่น (λ) ตามสมการ

$$C = \lambda \nu$$

แสงแสดงคุณสมบัติเป็นทั้งคลื่นและอนุภาค พร้อมกัน 2 อย่าง (ขณะเป็นอนุภาคถือว่าแสงเป็นก้อนพลังงานเรียกว่า "Photons") สมการความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานกับความถี่แสงเขียนได้ว่า

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

เมื่อ h = Planck's constant = $6.63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$ และ E = พลังงานของคลื่นหรือก้อนพลังงาน



ภาพที่ 7.2 The spectrum of electromagnetic radiation including wavelength ranges for the various colours in the visible spectrum. (จาก Ref. 4 หน้า 692)

Light Interaction with Solids

เมื่อแสงที่มีความเข้ม (intensity) = I_0 ตกกระทบบัวกลาง (medium) จะเกิดปรากฏการณ์ 3 อย่างคือ

- 1) แสงบางส่วนจะทะลุทะลวงผ่าน medium เรียกว่าเกิด "Transmission"
- 2) แสงบางส่วนจะถูก medium ดูดกลืนเอาไว้เรียกว่าเกิด "Absorption"
- 3) แสงบางส่วนจะสะท้อนออกไปจากผิว medium เรียกว่าเกิด "Reflection"

เนื่องจาก "พลังงานไม่สูญหาย" ดังนั้น

$$I_0 = I_T + I_A + I_R \quad \text{-----} \quad (a)$$

เมื่อ I_T , I_A และ I_R คือ Intensity ของแสงที่ Transmitted, Absorbed และ Reflected ตามลำดับ จาก (a) ถ้าเอา I_0 หารตลอดได้

$$1 = \frac{I_T}{I_0} + \frac{I_A}{I_0} + \frac{I_R}{I_0}$$

เรียก สัดส่วนของแสงที่ Transmitted I_T/I_0 ว่า "Transmissivity (T)"

สัดส่วนของแสงที่ Absorbed I_A/I_0 ว่า "Absorptivity (A)"

สัดส่วนของแสงที่ Reflected I_R/I_0 ว่า "Reflectivity (R)"

ดังนั้น

$$T + A + R = 1$$

วัสดุที่มี Transmissivity สูงๆ และ Absorptivity กับ Reflectivity ต่ำๆ เรียกว่า "วัสดุโปร่งใส Transparent"; วัสดุที่มี Transmissivity บ้างบางส่วน เรียกว่า "วัสดุโปร่งแสง Translucent" และสุดท้าย วัสดุที่มี Transmissivity = 0 และ Absorptivity + Reflectivity = 1 เรียกว่า "วัสดุทึบแสง Opaque"

Atomic & Electronic Interactions

ปรากฏการณ์ทางแสงต่างๆ ที่เกิดขึ้นเมื่อแสงตกกระทบวัสดุ มีต้นตอมาจากปฏิกิริยา (interactions) ระหว่างคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้ากับ atom, ion และ electron ของวัสดุทั้งสิ้น ในบรรดา interactions ที่เกิดทั้งหมด interaction ที่สำคัญที่สุดมี 2 อย่างคือ

- 1) Electronic polarization
- 2) Electron energy transition

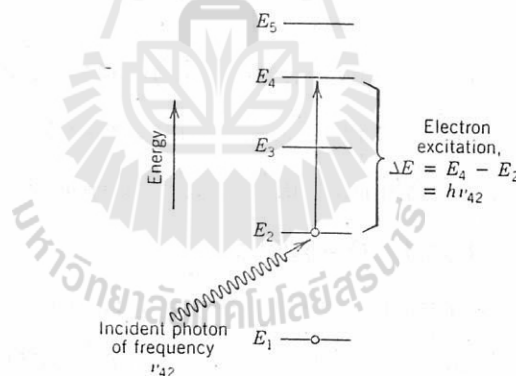
Electronic polarization เป็นปฏิกิริยาที่ส่วนที่เป็นคลื่นไฟฟ้า (Electric wave) ของแสงเหนี่ยวนำให้เกิด Electronic polarization บนวัสดุ ดังรายละเอียดที่ได้กล่าวไปแล้วในบทที่ 5 เรื่อง Dielectric Properties การเกิด Electronic polarization ดังกล่าวทำให้เกิดสิ่งตามมา 2 อย่างคือ

- 1) Radiation energy บางส่วนจะถูก absorbed
- 2) คลื่นแสงจะถูกหน่วงให้เคลื่อนที่ในแท่งวัสดุได้ช้าลงดังนั้นจึงเกิดการหักเห (Refraction)

Electron energy transition คือ ขบวนการ absorb energy จากแสงของ electron เริ่มจาก electron ในระดับ ground state ถูกแสงตกกระทบแล้ว electron จะ absorb พลังงานจากแสง แล้วเคลื่อนไปอยู่ในระดับ allow energy level ที่อยู่สูงถัดขึ้นไปดังภาพ 7.3 จากภาพจะเห็นว่า electron ที่ระดับพลังงาน E_2 รับพลังงานแล้วขยับไปอยู่ที่ระดับพลังงาน E_4 ในการนี้ electron จะดูดพลังงานจาก photon เท่ากับ

$$E_4 - E_2 = \Delta E = h\nu$$

Interaction นี้จะเกิดได้ต่อเมื่อ Photon ต้องมี energy อย่างน้อย ΔE



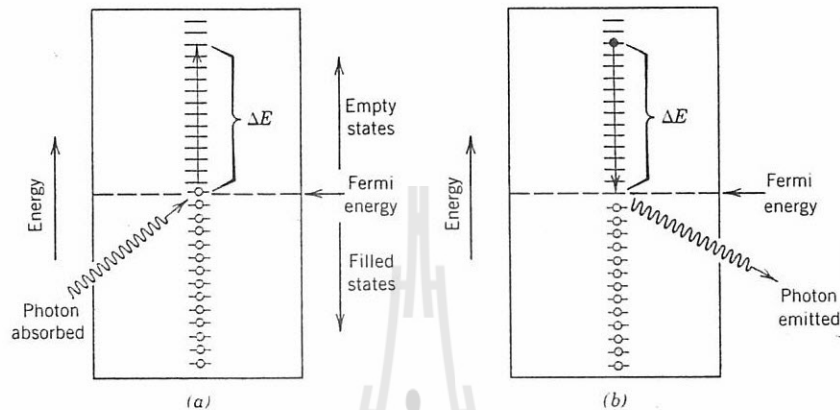
ภาพที่ 7.3 For an isolated atom, a schematic illustration of photon absorption by the excitation of an electron from one energy state to another. The energy of the photon ($h\nu_{42}$) must be exactly equal to the difference in energy between the two states ($E_4 - E_2$). (จาก Ref. 4 หน้า 694)

อนึ่งเนื่องจากธรรมชาติของ electron ที่ต้องการอยู่ในที่มีพลังงานต่ำๆ ดังนั้นเมื่ออยู่ที่ E_4 ได้ไม่นานมันก็จะคายพลังงาน Emission ที่ดูดเข้าไปออกมา แล้วกลับไปอยู่ที่ระดับพลังงานต่ำตามเดิม

OPTICAL PROPERTIES OF METALS

โลหะมีคุณสมบัติทางแสงคือทึบแสงและสะท้อนแสงได้ดีมาก เมื่อแสง visible light ตกกระทบโลหะ electron ใน valence band จะรับพลังงานจากแสง (photon) แล้วขยับไปอยู่ใน allow energy state ที่อยู่ถัดขึ้นไปซึ่งมีจำนวนมากดังภาพ 7.4 a) เนื่องจาก allow energy state อยู่ใกล้แค่เอื้อมไม่ต้องกระโดดข้าม

energy gap ประจวบกับพลังงานของแสงในช่วง visible light มีค่า match พอดีกับ allow energy state ของโลหะส่วนใหญ่ ดังนั้นโลหะจึง absorb photon ได้ดี โลหะจึงทึบแสงเพราะไม่ยอมให้แสงผ่านตัวมันไปได้ (แสงถูก absorbed จนหมด) ปรากฏการณ์การ absorption นี้เกิดที่ผิวๆ ของโลหะเท่านั้น (ลึกลงไปไม่เกิน $0.1\ \mu\text{m}$) เมื่อ absorbed แล้วภายในเวลาสั้นๆ โลหะก็จะ Reemit ปลดปล่อยพลังงานแสงออกไปคืนในรูปของ photon ตามเดิม ดังภาพ 7.4b ปรากฏว่าพลังงานที่คายออกมาคืนเป็นพลังงานในรูปของแสงถึง 90-95% มีส่วนน้อยเท่านั้นที่คายคืนออกมาในรูปของพลังงานความร้อน (heat) ดังนั้นจะเห็นว่าโลหะสะท้อนแสงได้ดี



ภาพที่ 7.4 (a) Schematic representation of the mechanism of photon absorption for metallic materials in which an electron is excited into a higher-energy unoccupied state. The change in energy of electron ΔE is equal to the energy of the photon. (b) Remission of a photon of light by the direct transition of an electron from high to a low energy state.

(จาก Ref. 4 หน้า 695)

ที่เห็นโลหะบางชนิด เช่น เงินและปรอทมีสีเงิน เพราะว่ามันสามารถ reflect visible light ทุกช่วง λ ในแถบ spectrum ของแสง และที่เห็นโลหะบางชนิด เช่น ทองแดง มีสีทองแดง หรือ ทองมีสีทองเพราะว่ามันไม่สามารถ reflect แสงที่มีความยาวคลื่นบางช่วงใน spectrum ออกมาได้

OPTICAL PROPERTIES OF NON-METALS

Non-metals มีคุณสมบัติที่เกี่ยวข้องกับแสง 4 ประการคือ (1) Refraction (การหักเหแสง) (2) Reflection (การสะท้อนแสง) (3) Absorption (การดูดกลืนแสง) และ (4) Transmission (การปล่อยให้แสงผ่าน) มีรายละเอียดดังนี้

การหักเหแสง (Refraction)

การหักเห เป็นปรากฏการณ์ที่เกิดเมื่อแสงเคลื่อนที่ผ่านตัวกลางที่มี density ไม่เท่ากัน ทำให้ความเร็วของแสงที่เคลื่อนที่ผ่านตัวกลางเปลี่ยนไป

ดัชนีหักเห (Index of Refraction, η) ของตัวกลางหรือวัสดุใดๆ คืออัตราส่วนความเร็วของแสงที่เคลื่อนที่ผ่าน vacuum ต่อความเร็วของแสงที่เคลื่อนที่ผ่านตัวกลางหรือวัสดุนั้น

$$\eta = \frac{C}{V}$$

เนื่องจากความเร็วของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่เคลื่อนที่ผ่านตัวกลาง หรือวัสดุใด ๆ เท่ากับ

$$V = \frac{1}{\sqrt{\epsilon \mu}}$$

เมื่อ V = ความเร็วของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่เคลื่อนที่ผ่านตัวกลางหรือวัสดุใดๆ

ϵ และ μ = Permittivity และ Permeability ของตัวกลางหรือวัสดุที่คลื่นเคลื่อนที่ผ่าน
เนื่องจาก

$$C = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}}$$

แทน V และ C ลงไปในสมการ η จะได้ว่า

$$\eta = \frac{C}{V} = \frac{\sqrt{\epsilon \mu}}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} = \sqrt{\epsilon_r \mu_r}$$

เมื่อ ϵ_r และ μ_r คือ Relative dielectric constant (K') และ Relative magnetic permeability ตามลำดับ เนื่องจากส่วนมากวัสดุที่โปร่งใสมี $\mu_r = 1$ ดังนั้นสำหรับวัสดุโปร่งใส

$$\eta \cong \sqrt{\epsilon_r}$$

จากสมการข้างต้นจะเห็นว่า ดัชนีหักเหแสงของวัสดุขึ้นกับ Relative dielectric constant (K') ของวัสดุ วัสดุที่มี K' สูงจะมีดัชนีหักเหสูงด้วย ตารางที่ 7.1 แสดง η และ K' ของแสงชนิดต่างๆ

นอกจากนี้ η ยังขึ้นกับ density ของวัสดุด้วย โดยทั่วไปสารประกอบที่มี density สูงกว่าจะมี η มากกว่าสารประกอบที่มี density ต่ำ เช่น ระหว่าง Quartz และ Fuse Silica ทั้ง 2 ประกอบด้วย SiO_2 เหมือนกันแต่ Quartz มี density = 2.65 g/cm^3 $\eta = 1.55$ ขณะที่ Fuse Silica มี density = 2.2 g/cm^3 $\eta = 1.458$ สาเหตุที่สารประกอบที่มี density สูงกว่ามี η มากกว่าอาจจะเป็นเพราะสารประกอบที่มี density มากกว่ามีจำนวน electron ที่จะเคลื่อนที่มากกว่า เมื่อแสงมาตกกระทบจึงเกิด Electronic polarization มากกว่า จึงมี η มากกว่า

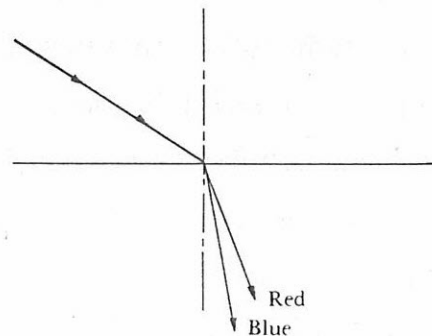
η ขึ้นกับขนาดของ atom ด้วย โดยทั่วไป atom ที่มีขนาดใหญ่จะเกิด Electronic polarization ได้มากกว่า atom ขนาดเล็ก atom ที่มีขนาดใหญ่จึงมี η มากกว่า atom ที่มีขนาดเล็ก ดังนั้นการเติม BaO หรือ PbO ซึ่งเป็นสารประกอบที่มี atom ขนาดใหญ่ (Ba และ Pb) ลงไปในส่วนผสมของ Soda-lime Glass จึงทำให้ Soda-lime Glass มี η มากขึ้น

η ของสารประกอบพวกที่เป็น single crystal แบบ cubic หรือที่เป็น polycrystalline ซึ่ง crystal เรียงตัวแบบ random และที่เป็น glass จะเท่ากันในทุกทิศทาง "Isotropic" แต่ η ของ Non-cubic single crystal จะไม่เท่ากันทุกทิศทาง เช่น ผลึก CaCO_3 ซึ่งมีการจัดโครงสร้างแบบ Hexagonal ทำให้มี Electronic polarization ใน plane ที่ขนานกับ (0001) มากกว่า ใน Plane ที่ตั้งฉากกับ (0001) ดังนั้น CaCO_3 จึงมี η ใน plane ที่ขนานกับ (0001) = 1.66 มากกว่า η ใน plane ที่ตั้งฉากกับ (0001) ซึ่ง = 1.49 เรียกปรากฏการณ์ที่ผลึกก้อนเดียวกันมีดัชนีหักเหแสงในทิศทางต่างกันไม่เท่ากันว่า "Birefringence"

เนื่องจาก Electronic polarization แปรตามความถี่ของแสงที่มาตกกระทบ ดังนั้น η ของวัสดุใดๆ จึงแปรตามความถี่ของแสงที่มาตกกระทบด้วย โดยแสงที่มีความถี่มากกว่าจะทำให้วัสดุเกิด Electronic polarization ได้มากกว่าจึงหักเหได้มากกว่า ดังนั้นแสงสีน้ำเงิน (ความถี่ $6.4 \times 10^{14} \text{ Hz}$) จึงหักเหมากกว่าแสงสีแดง (ความถี่ $4.6 \times 10^{14} \text{ Hz}$) ดังภาพที่ 7.5 เรียกปรากฏการณ์ที่วัสดุหักเหแสงที่มีความถี่ต่างกันไม่เท่ากันว่า "Dispersion" เป็นปรากฏการณ์ที่ทำให้วัสดุแยกแสงสีขาวออกเป็นสีรุ้ง 7 สี ปรากฏการณ์นี้ทำให้เรา

Table 7.1 Average Index of Refraction Values for Glass, Ceramic and Organic Compositions. (จาก Ref. 1 หน้า 306)

Material	K' dielectric constant	Average refractive index
Glass composition		
From orthoclase ($KAlSi_3O_8$)		1.51
From albite ($NaAlSi_3O_8$)		1.49
From nepheline syenite		1.50
Silica glass, SiO_2		1.458
Vycor glass (96% SiO_2)		1.458
Soda-lime-silica glass	6.9	1.51–1.52
Borosilicate (Pyrex) glass		1.47
Dense flint optical glasses		1.6–1.7
Arsenic trisulfide glass, As_2S_3		2.66
Crystals		
Silicon chloride, $SiCl_4$		1.412
Lithium fluoride, LiF		1.392
Sodium fluoride, NaF		1.326
Calcium fluoride, CaF_2		1.434
Corundum, Al_2O_3	8.6–10.6	1.76
Periclase, MgO	9.6	1.74
Quartz, SiO_2		1.55
Spinel, $MgAl_2O_4$		1.72
Zircon, $ZrSiO_4$		1.95
Orthoclase, $KAlSi_3O_8$		1.525
Albite, $NaAlSi_3O_8$		1.529
Anorthite, $CaAl_2Si_2O_8$		1.585
Sillimanite, $Al_2O_3 \cdot SiO_2$		1.65
Mullite, $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	6.6	1.64
Rutile, TiO_2	15–170	2.71
Silicon carbide, SiC		2.68
Litharge, PbO		2.61
Galena, PbS		3.912
Calcite, $CaCO_3$		1.65
Silicon, Si		3.49
Cadmium telluride, $CdTe$		2.74
Cadmium sulfide, CdS		2.50
Strontium titanate, $SrTiO_3$		2.49
Lithium niobate, $LiNbO_3$		2.31
Yttrium oxide, Y_2O_3		1.92
Zinc selenide, $ZnSe$		2.62
Barium titanate, $BaTiO_3$	1600	2.40
Organics		
Polyethylene, nylon	2.0–3.5	1.50–1.54
Epoxy		1.58
Polystyrene		1.59–1.60



ภาพที่ 7.5 Dispersion. The indices of refraction vary with the frequency (and wavelength) of light. Red light travels slightly faster than does light with a shorter wavelength; therefore, it has a lower index. (จาก Ref. 14 หน้า 488)

ไม่สามารถ focus ภาพจากเลนส์ได้ชัดเจน เพราะแสงแต่ละสีก็มีตำแหน่ง focus ไม่เท่ากัน อย่างไรก็ตาม บางกรณีเราต้องการให้วัสดุเกิด Dispersion มาก เช่น ในเพชร หากเกิด Dispersion มากก็จะทำให้เพชรแวววาว (Brilliance)

กฎของ Snell เมื่อแสงเดินทางจากตัวกลางที่ 1 ซึ่งมีดัชนีหักเห n_1 ไปยังตัวกลางที่ 2 ที่มีดัชนีหักเห n_2 แสงจะหักเห ดังภาพ 7.6ก และ ข การหักเหของแสงจะเป็นไปตามสมการของ Snell คือ

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{V_1}{V_2} = \frac{\sin \phi_1}{\sin \phi_2} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2}$$

เมื่อ ϕ_1 คือมุมตกกระทบเป็นมุมที่ลำแสงในตัวกลางที่ 1 ทำกับเส้นปกติ

ϕ_2 คือมุมหักเหเป็นมุมที่ลำแสงในตัวกลางที่ 2 ทำกับเส้นปกติ

V_1 และ V_2 คือความเร็วแสงในตัวกลางที่ 1 และตัวกลางที่ 2 ตามลำดับ

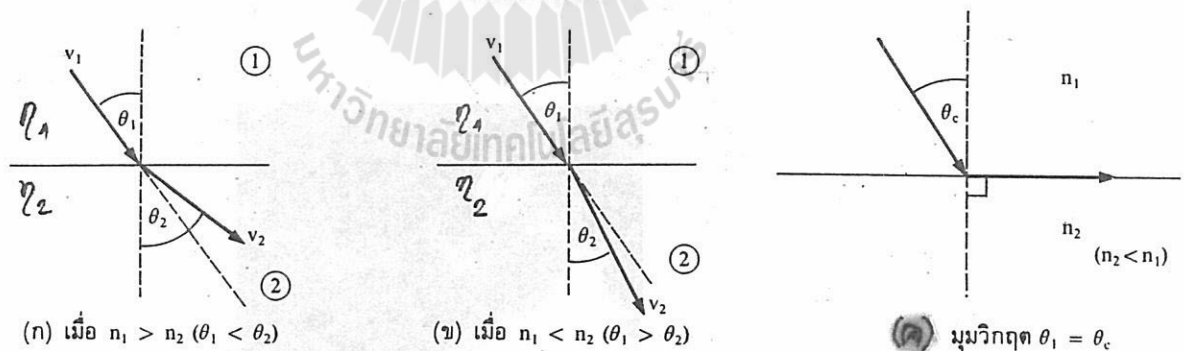
n_1 และ n_2 คือดัชนีหักเหแสงของตัวกลางที่ 1 และตัวกลางที่ 2 ตามลำดับ

แบ่งการหักเหแสงออกเป็น 2 แบบ ดังภาพที่ 7.6 ก และ ข

1) หักเหออกจากเส้นปกติ เป็นการหักเหที่เกิดขึ้นเมื่อแสงเคลื่อนที่จากตัวกลางที่มี n มากกว่าไปยังตัวกลางที่มี n น้อยกว่า เช่น แสงเคลื่อนที่จากน้ำไปยังอากาศ กรณีนี้มุมตกกระทบเล็กกว่ามุมหักเห

2) หักเหเข้าหาเส้นปกติ เป็นการหักเหที่เกิดขึ้นเมื่อแสงเคลื่อนที่จากตัวกลางที่มี n น้อยกว่าไปยังตัวกลางที่มี n มากกว่า เช่น แสงเคลื่อนที่จากอากาศไปยังน้ำ กรณีนี้มุมตกกระทบโตกว่ามุมหักเห

สำหรับการหักเหออกจากเส้นปกติถ้ามุมตกกระทบโตพอถึงระดับหนึ่งจะทำให้มุมหักเห $= 90^\circ$ ได้ ดังภาพที่ 7.6ค เรียกมุมตกกระทบที่ทำให้มุมหักเห $= 90^\circ$ ว่า “มุมวิกฤต Critical angle” เราสามารถนำเอาคุณสมบัติข้อนี้ไปออกแบบให้เกิดการ Reflect โดยที่แสงไม่มีการเคลื่อนที่ออกนอกตัวกลางดังภาพ 7.7b ซึ่งสามารถนำไปใช้ประโยชน์ในการส่งคลื่นโดย Optical fiber glass ดังภาพที่ 7.8

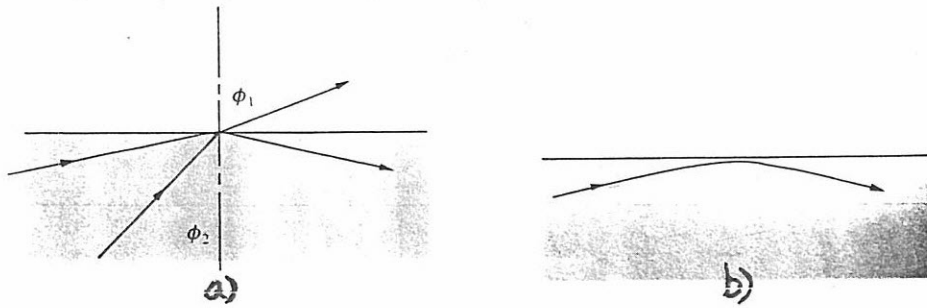


ภาพที่ 7.6 ก) การหักเหออกจากเส้นปกติ $n_1 > n_2$ ($\theta_1 < \theta_2$) ข) การหักเหเข้าหาเส้นปกติ

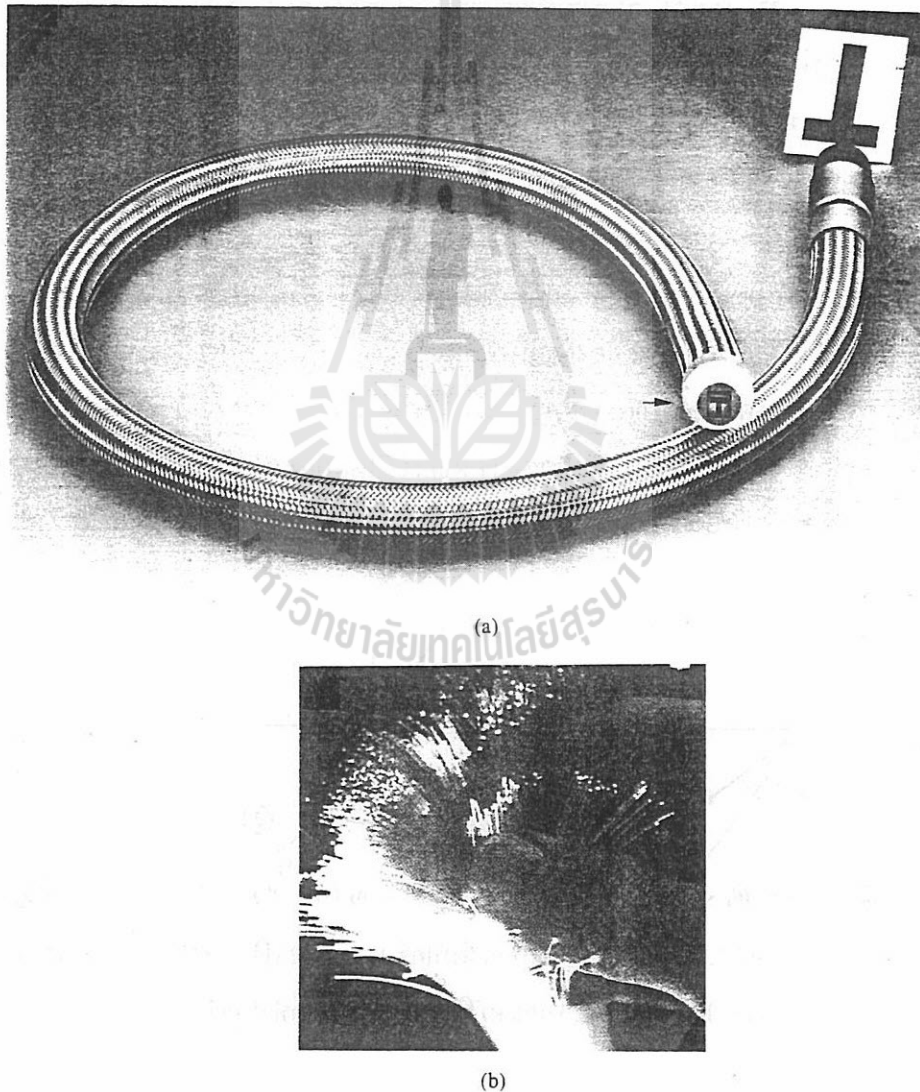
$n_1 < n_2$ ($\theta_1 > \theta_2$) และ ค) $\theta_1 = \theta_c$ มุมวิกฤตทำให้ $\theta_2 = 90^\circ$ (จาก Ref. 19 หน้า 443)

การสะท้อนแสง (Reflection)

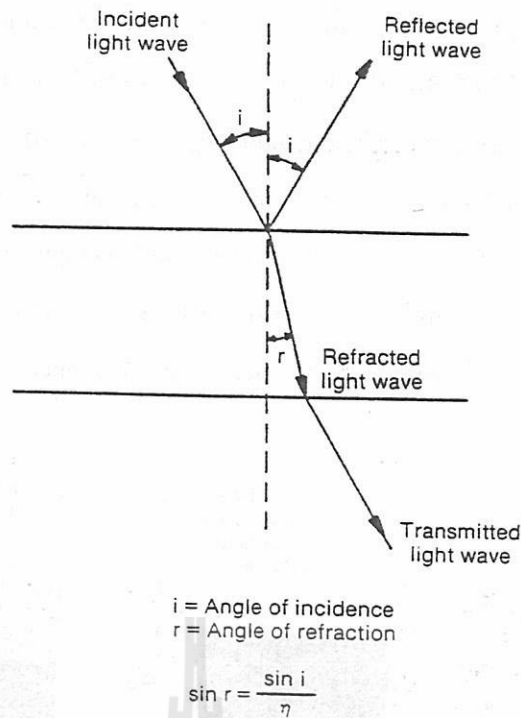
เมื่อส่องแสงไปยังตัวกลางประเภท Transparent Non-metal material จะพบว่าแสงบางส่วนจะหักเหเข้าไปใน material ขณะที่แสงบางส่วนจะสะท้อนออกมาจากผิวของ material ดังภาพ 7.9 กำหนดให้ Reflectivity (R) คือความเข้มขึ้นของแสงที่สะท้อน (I_R) ต่อดความเข้มของแสงที่ตกกระทบ (I_0)



ภาพที่ 7.7 Internal refraction. (a) As ϕ_2 exceed the critical angle that makes ϕ_1 equal to 90° , the light is internally refracted. (b) Graded index. A gradual change in composition at the surface, and therefore a change in the index of refraction can produce a gradual redirection of the internally reflection light. This procedure is used in fiber optics. (จาก Ref. 14 หน้า 490)



ภาพที่ 7.8 Glass-Fiber Optic. (a) Imagescope. The bundle of 27,000 glass fibers, each $60 \mu\text{m}$ in diameter, permit the viewing if inaccessible and hazardous location. (b) Optic waveguides. Optical fibers for communication systems require kilometers of transparency, plus coherent light signals. Thus, the material must have not only extremely high purity, but also a controlled profile for the index of refraction. (จาก Ref. 14 หน้า 491)



ภาพที่ 7.9 Primary refraction, reflection, and transmission for a plate of transparent material in air. (จาก Ref. 1 หน้า 307)

ดังนั้น

$$R = \frac{I_R}{I_o}$$

ถ้าค่าแสงตกกระทบเป็นมุมตั้งฉากกับรอยต่อของ plane จะหา R ได้จาก

$$R = \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2 \quad (\text{ก})$$

เมื่อ n_1 , n_2 เป็นดัชนีหักเหของตัวกลางที่ 1 และ 2 ตามลำดับ

ถ้าตัวกลางที่ 1 เป็น vacuum หรือ air ซึ่ง $n_1 = 1$ เขียนสมการ ก) ใหม่ได้ว่า

$$R = \left(\frac{n_2 - 1}{n_2 + 1} \right)^2 \quad (\text{ข})$$

Soda-lime glass มี $n = 1.51$ แทนค่า n ลงไปใน (ข) ได้ Reflectivity ของ Soda-lime glass = 0.041

; Polymethyl methacrylate ที่ใช้ทำเลนส์แว่นตา มี $n = 1.49$ แทนค่าลงไปใน (ข) ได้ Reflectivity = 0.039

ดังนั้นแว่นตาที่ใช้เลนส์ที่ทำจากกระจกจึงสะท้อนแสงมากกว่าแว่นตาที่ใช้เลนส์ที่ทำจากพลาสติก

จากข้างต้นจะเห็นว่ายิ่ง n มาก R ยิ่งมาก ดังนั้นจึงมีการเคลือบอุปกรณ์ optic ที่ไม่ต้องการให้สะท้อนแสง เช่น lens หรือแว่นตาชนิดเคลือบน้ำยากันสะท้อน ด้วยฟิล์มของ MgF_2 ซึ่งเป็นสารประกอบ dielectric ชนิดหนึ่งที่มี n น้อยกว่ากระจกหรือพลาสติกที่ใช้ทำเลนส์

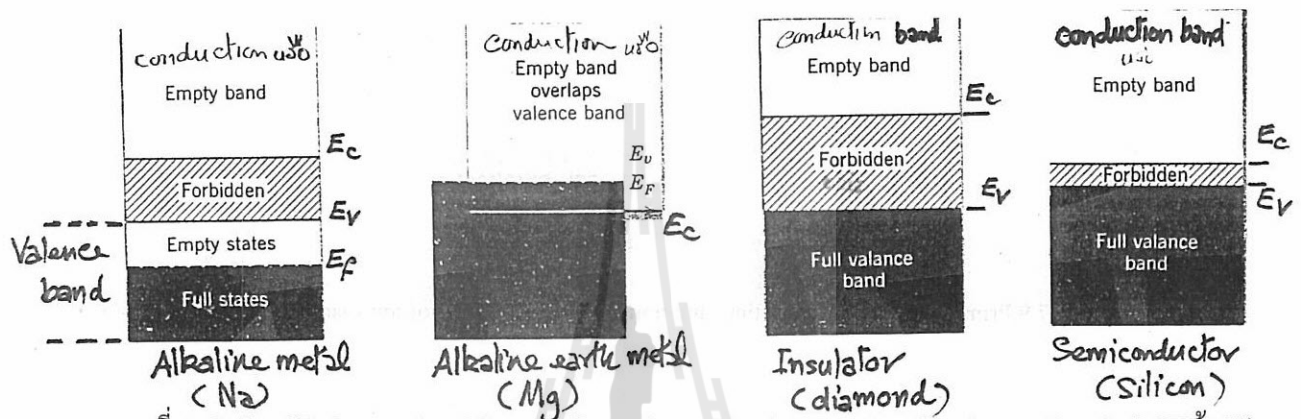
การดูดกลืนแสง (Absorption)

วัสดุ Non-metallic absorb แสงโดย mechanisms 3 อย่าง คือ

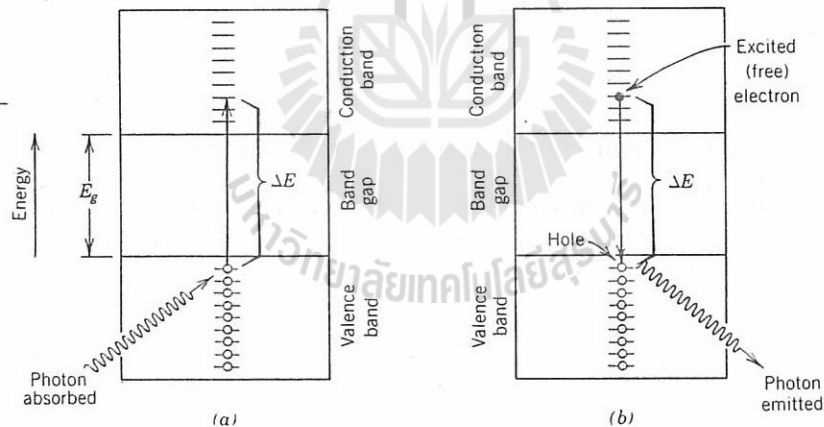
- 1) Electronic polarization
- 2) Election transition across the band gap
- 3) Electron transition to impurity or defect level

Electronic polarization ได้กล่าวถึง electronic polarization มาบ้างแล้ว อนึ่ง absorption mechanism นี้จะมีความสำคัญต่อเมื่อแสงมีความถี่ใกล้เคียงกับ Relaxation frequency ของอะตอมเท่านั้น

Electron transition across the band gap ภาพ 7.10 แสดงแถบพลังงานของวัสดุต่างๆ ตามทฤษฎี band theory ที่เคยกล่าวถึงแล้ว สำหรับ Non-metallic material ซึ่งส่วนใหญ่เป็น semiconductor และ insulator มีแถบพลังงานแบบ fully fill valence band กับ empty conduction band การ absorb แสง mechanism นี้เกิดเมื่อแสงตกกระทบบ electron ที่มีพลังงานสูงสุดใน valence band ถ้าแสงมีพลังงานสูงพอ electron ก็จะถูก excite ให้หลุดออกจาก valence band ข้าม energy gap เข้าไปอยู่ใน conduction band ได้ ดังภาพ 7.11a



ภาพที่ 7.10 Simplified energy band diagrams for conductors, insulators, and semiconductors. (จาก Ref. 6 หน้า 78)



ภาพที่ 7.11 (a) Mechanism of photon absorption for nonmetallic materials in which an electron is excited across the band gap, leaving behind a hole in the valence band. The energy of the photon absorbed is ΔE , which is necessarily greater than the band gap energy E_g . (b) Emission of a photon of light by a direct electron transition across the band gap. (จาก Ref. 4 หน้า 699)

การที่จะ Excite ให้ electron มีพลังงานสูงพอที่จะข้าม energy gap ได้แสง (Photon) ต้องมีพลังงานมากกว่า Energy gap (E_g) ดังนั้น

$$h\nu > E_g$$

เมื่อ h = Plank's constant = 4.13×10^{-15} eV.s สมการข้างต้นอาจจะเขียนอีกอย่างได้ว่า

$$\frac{hc}{\lambda} > E_g$$

นำสมการข้างต้นไปพิจารณา visible light ที่มีพลังงานมากที่สุดคือแสงสีม่วงซึ่งมี $\lambda = 4 \times 10^{-7} \text{ m}$ แทนค่า λ และ $C = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$ ในสมการ $E = hc/\lambda$

ได้
$$E = 3.1 \text{ eV}$$

ดังนั้นแสงสีม่วงสามารถ excite insulator หรือ semiconductor ที่อะตอมมี energy gap ระหว่าง valence band กับ conduction band ไม่เกิน 3.1 eV

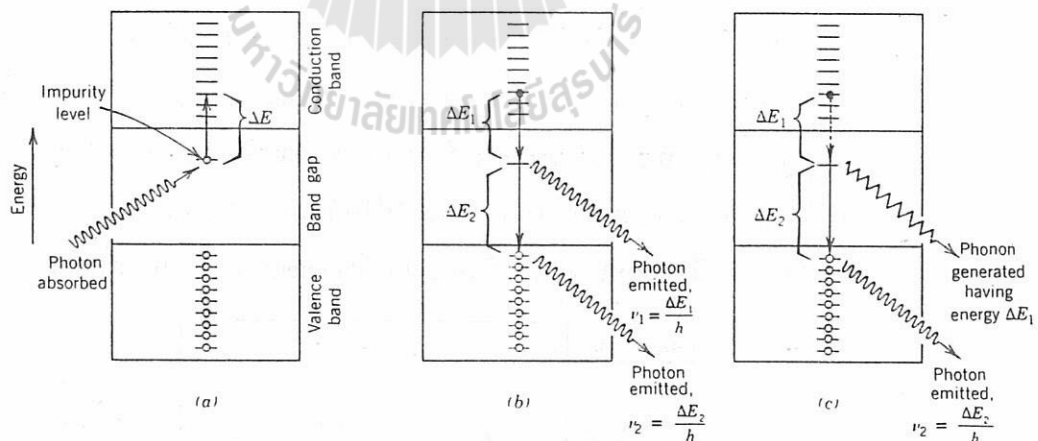
ในทำนองเดียวกันสำหรับแสง visible light ที่มีพลังงานต่ำที่สุดคือสีแดงที่มี $\lambda = 7 \times 10^{-7} \text{ m}$ แทนค่า λ และ $C = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$ ลงไปในสมการ $E = hc/\lambda$

ได้
$$E = 1.8 \text{ eV}$$

ดังนั้นแสงสีแดงสามารถ excite insulator หรือ semiconductor ที่อะตอมมี energy gap ระหว่าง valence band กับ conduction band ไม่เกิน 1.8 eV

เนื่องจาก visible light ประกอบด้วยแสงที่มีความยาวคลื่นในช่วงแสงสีแดงกับแสงสีม่วง ดังนั้น Non-metallic material ที่จะ absorb visible light ด้วย mechanism นี้ได้ทุกสีจะต้องมี $E_g < 1.8 \text{ eV}$ ซึ่งถ้ามัน absorb แสง visible light ทุกสีมันจะทึบแสง (Opaque) แต่ถ้ามันมี $1.8 < E_g < 3.1 \text{ eV}$ มันจะ absorb visible light ด้วย mechanism นี้ได้เฉพาะบางสี สีที่เหลือไม่ถูก absorb จะ Transmit ผ่านมันออกไปได้ พวกนี้จึงมีสี (Color) และสุดท้ายคือพวกที่มี $E_g > 3.1 \text{ eV}$ จะ absorb visible light ด้วย mechanism นี้ไม่ได้เลย ดังนั้นพวกนี้จะโปร่งใส (Transparent) และไม่มีสี (Colorless)

Electronic transition to impurity or defect level Mechanism นี้เกิดเนื่องจาก impurity ที่มีอยู่ในตัววัสดุ ทั้งโดยธรรมชาติหรือที่เราเติมลงไป จะทำให้เกิดแถบ donor หรือ acceptor level ขึ้นภายใน energy gap เมื่อ visible light ตกกระทบวัสดุ electron จะกระโดดออกจากแถบพลังงานของ impurity เข้าไปอยู่ใน conduction band ได้ดังภาพ 7.12a ทำให้เกิดการ absorption แสงด้วย mechanism นี้ได้ วัสดุจึงทึบแสง



ภาพที่ 7.12 (a) The mechanism of electron excitation from an impurity level that lies within the band gap by absorption of a photon of light. (b) Emission of two photons involving electron decay first into an impurity state and finally into the ground state. (c) Generation of both a phonon and a photon as an excited electron falls first into an impurity level and finally back to its ground state. (จาก Ref. 4 หน้า 700)

Electron ที่ได้รับ energy จะเข้าไปอยู่ใน conduction band ตาม mechanism ข้างต้นเป็นระยะสั้นๆ แล้วจะคายพลังงานออกมาเพื่อกลับไปอยู่ที่ระดับพลังงานต่ำๆ ตามเดิม mechanism ของการคายพลังงาน คือนอกจากทำได้หลายแบบ เช่น

1) คายพลังงานคืนแบบ Single step คือ การที่ electron ใน conduction band กระโดดกลับมารวมตัวกับ hole ใน valence band เกิด recombination reaction เป็น



วิธีนี้จะได้ photon ก้อนใหญ่ก้อนเดียวออกมา

2) คายพลังงานคืนแบบ Multi-step คือการที่ electron ใน conduction band คายพลังงานขั้วที่ 1. ออกมา แล้วมาพักที่ impurity level ก่อน แล้วจึงคายพลังงานขั้วที่ 2 จาก impurity level กลับไปสู่ valence band วิธีนี้จะได้ Photon 2 ก้อนเล็กมีพลังงานไม่เท่ากันออกมาดังภาพ 7.12b

3) คายพลังงานออกมาในรูปของ Photon และ Phonon คือการที่ electron คายพลังงานออกมาในรูปของทั้งที่เป็นแสง (Photon) และก้อน Phonon (vibration หรือ elastic energy) ออกมาดังภาพ 7.12c

ยิ่งแสงวิ่งผ่านวัตถุลึกเข้าไปเท่าใด แสงก็จะถูกดูดกลืนไปมากขึ้น ดังนั้นที่ระยะลึกเข้าไป intensity ของแสงที่วิ่งเข้าไปจึงลดลงๆ เราอาจจะหา intensity ของแสงที่ Transmitted เข้าไปที่ระยะใดๆ ได้จาก

$$I'_T = I'_0 e^{-\beta x}$$

เมื่อ I'_T = Intensity of transmitted or non-absorbed radiation (intensity ของแสงที่ในวัสดุที่ระยะใดๆ)

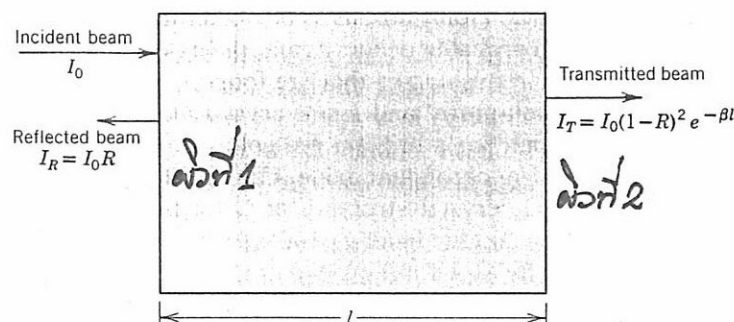
I'_0 = Intensity of the non-reflected incident radiation (intensity ของแสงที่ผ่านผิวเข้าไปในวัสดุ)

β = absorption coefficient (หน่วยเป็น 1/mm) สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงของวัสดุ

x = ระยะทางที่แสงเคลื่อนที่เข้าไปในวัสดุ

การปล่อยให้แสงผ่าน (Transmission)

เมื่อแสง Incident beam intensity (I_0) ตกกระทบเป็นมุมฉากบนผิวของวัสดุ Non-metallic materials แสงบางส่วนจะ reflect ออกมาเป็น Reflected beam (I_R) ที่มี intensity $I_R = I_0 R$ ดังภาพที่ 7.13 ขณะเดียวกันแสงบางส่วนจะทะลุผิวที่ 1 แล้ว transmit เข้าไปในวัสดุขณะที่ transmit อยู่ในเนื้อวัสดุแสงบางส่วนจะถูก absorb ทำให้ intensity ของแสงที่ transmit เข้าไปในวัสดุค่อยๆ ลดลง และเมื่อแสงเดินทางมาถึงผิวที่ 2 แสงจะ reflect อีกครั้งหนึ่ง ที่เหลือจะทะลุผิวที่ 2 ออกไป intensity ของแสงที่ทะลุผิวที่ 2 หาได้จากสมการ



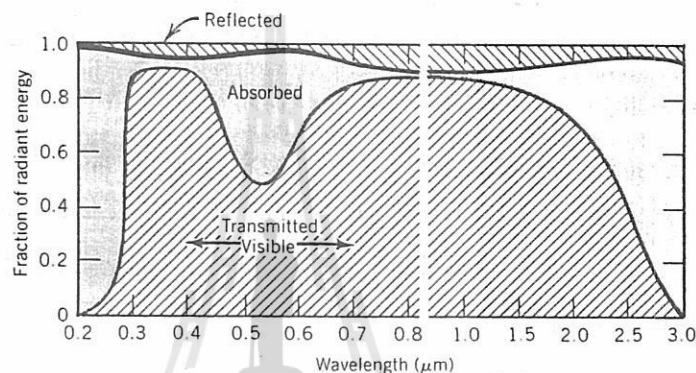
ภาพที่ 7.13 The transmission of light through a transparent medium for which there is reflection at front and back, as well as absorption within the medium. (จาก Ref. 4 หน้า 701)

$$I_T = I_0(1 - R)^2 e^{-\beta l}$$

เมื่อ R = Reflectivity = I_R/I_0 ; β = absorption coefficient ; l = Thickness or depth

จากข้างต้นจะเห็นว่าเมื่อส่องแสงบนวัสดุ Non-metallic แสงบางส่วนจะ reflect ; บางส่วนจะถูก absorb และ บางส่วนจะ transmit ผ่านวัสดุออกไป โดยที่ Reflectivity + Absorptivity + Transmissivity = 1

วัสดุต่างๆ จะมี Reflectivity(R), Absorptivity(A) และ Transmissivity(T) แตกต่างกัน นอกจากนี้ วัสดุเดียวกันก็ยังมีค่าดังกล่าวไม่เท่ากันถ้าแสงที่ตกกระทบมีความยาวคลื่นแตกต่างกัน ภาพที่ 7.14 แสดงค่า R, A, T ต่อของแก้วสีเขียวเมื่อส่องแสงที่มีความยาวคลื่น 0.2-3.0 μm ไปใส่แก้ว จากภาพจะเห็นว่าถ้าส่องแสงที่มี $\lambda = 0.4 \mu\text{m}$ ใส่แก้วสีเขียว แก้วจะมี Transmissivity = 0.9 มี Absorptivity และ Reflectivity เท่าๆ กันคือ 0.05 แต่ถ้าส่องแสงที่มี $\lambda = 0.55 \mu\text{m}$ ใส่ แก้วมี Transmissivity = 0.5; Absorptivity = 0.48 และ Reflectivity = 0.02



ภาพที่ 7.14 The variation with wavelength of the fractions of the incident light transmitted, absorbed, and reflected through a green glass. (จาก Ref. 4 หน้า 702)

Color

สีในวัสดุที่ transparent คือผลรวมของ visible light ที่ transmitted ผ่านตัววัสดุ เนื่องจาก visible light มีพลังงานในช่วง 1.8-3.1 eV ดังนั้นวัสดุที่มี $E_g > 3.1 \text{ eV}$ เช่น เพชร ($E_g = 5.6 \text{ eV}$) จึงไม่ absorb visible light เพชรจึงโปร่งใสและไม่มีสี ส่วนวัสดุที่มี $E_g < 1.8 \text{ eV}$ เช่น Si มี $E_g = 1.1 \text{ eV}$ จะ absorb visible light ทุก λ จึงทึบแสง และสุดท้ายวัสดุที่มี $1.8 < E_g < 3.1 \text{ eV}$ จะ absorb visible light บาง λ แล้ว transmit แสงที่เหลือออกไป จึงมีสีเหมือนแสงที่มัน transmit ออกไป เช่น CdS มี $E_g = 2.45 \text{ eV}$ จะ absorb แสงที่มีพลังงาน $> 2.4 \text{ eV}$ ซึ่งได้แก่แสงสีน้ำเงินและสีม่วง แล้วปล่อยให้แสงที่มีพลังงาน 1.8-2.4 eV ซึ่งเป็นแสงสีแดงจนถึงสีเหลืองผ่านตัวมันออกไป ทำให้ CdS มีสีเหลืองออกส้มๆ

ปกติแล้ววัสดุจะ transmit แสงสีที่ตรงกันข้ามกับสีที่มันดูดกลืนเช่น CdS ดูดกลืนแสงสีม่วงน้ำเงิน จึงมีสีเหลืองออกส้ม ตารางที่ 7.2 แสดงสีที่เป็นสีตรงกันข้ามกัน (คือเป็น Complementary ของกัน)

โดยทั่วไปวัสดุที่มีสี (Color) มักจะมีธาตุ transition ซึ่งมี electron ไม่เต็มใน d-orbital ตัวอย่างเช่น (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni และ Cu) หรือธาตุ rare earth ที่มี electron ไม่เต็มใน f-orbital เป็นส่วนประกอบ สำหรับวัสดุเซรามิกซึ่งส่วนใหญ่เป็น insulator มี energy gap กว้างๆ จึงมักไม่มีสี อย่างไรก็ตามเราสามารถทำให้ insulator มีสีได้หลายวิธี เช่น ก) เติม impurities ข) Heat ในบรรยากาศที่ควบคุมหรือฉายรังสีใส่

Table 7.2 The Spectral Colors. Their Wavelengths (λ), and Complementary Colors. (จาก Ref. 1 หน้า 301)

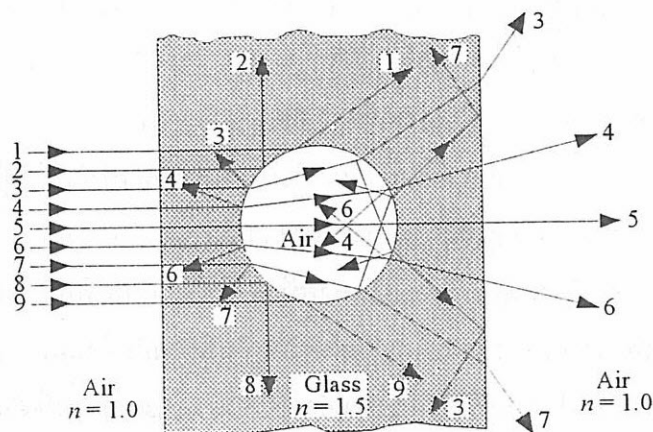
λ (nm)	Spectral color	Complementary color
410	Violet	Lemon-yellow
430	Indigo	Yellow
480	Blue	Orange
500	Blue-green	Red
530	Green	Purple
560	Lemon-yellow	Violet
580	Yellow	Indigo
610	Orange	Blue
680	Red	Blue-green

ตัวอย่างเช่น Alumina บริสุทธิ์หรือ Sapphire ปกติแล้วไม่มีสีแต่เราสามารถทำให้เป็นทึบทึบสีแดงได้โดยการเติม Cr_2O_3 ลงไป 0.5-2.0% Cr^{3+} จะเข้าไปแทนที่ Al^{3+} บาง site ในโครงสร้างทำให้เกิด impurities level ดังภาพที่ 7.12a energy gap ระหว่าง impurities กับ conduction band มีความเหมาะสมทำให้ Cr_2O_3 dope Al_2O_3 absorb แสงบาง λ มันจึงกลายเป็นทึบทึบสีแดง

อีกตัวอย่าง เช่น NaCl, KBr และ KCl ในธรรมชาติผลึกทั้ง 3 ไม่มีสี แต่ถ้าเรา heat ผลึกพวกนี้ ในบรรยากาศที่มีไอของ alkaline อยู่ด้วย หรือยิงรังสี X เข้าไปใส่ผลึกพวกนี้ จะทำให้เกิดความไม่สมบูรณ์ของผลึก เช่น anion vacancy ซึ่ง vacancy เหล่านี้จะมี electron อยู่ข้างใน เรียกว่า “Color Center” หรือ “F-Center” เมื่อส่องแสงเข้าไปกระทบวัสดุ electron ใน color center หรือ F-center เหล่านี้จะสามารถ absorb แสงบาง λ ทำให้วัสดุมีสีได้ เช่นทำให้ผลึก NaCl มีสีเหลือง KBr มีสีน้ำเงิน และ KCl มีสีม่วงแดง (Magenta) เป็นต้น

Opacity & Translucency in Insulators

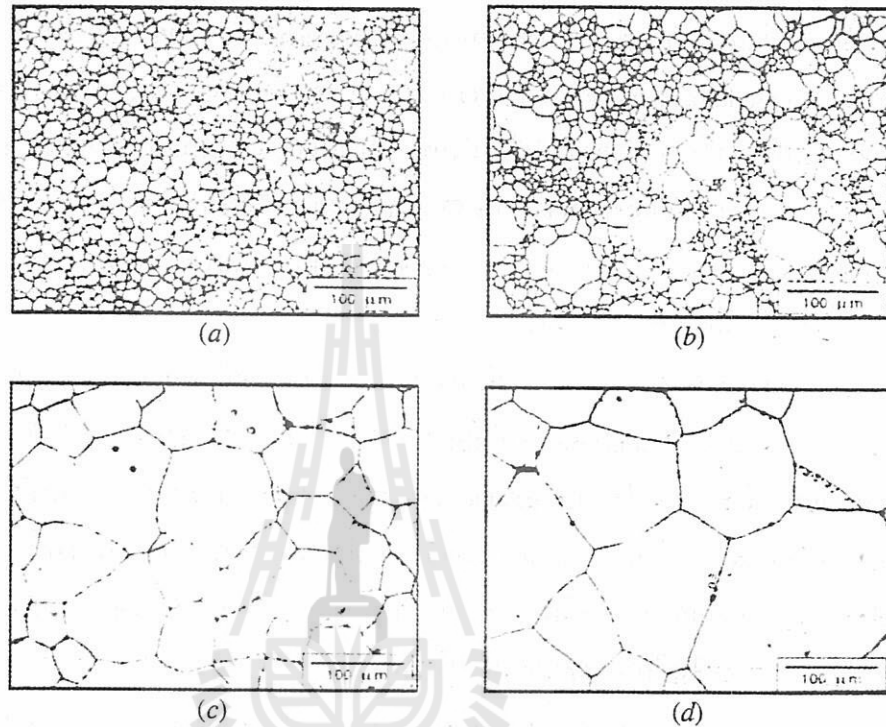
ในหัวข้อก่อนได้กล่าวว่า Opaque ของ Non-metallic เกิดจากการที่วัสดุ absorb แสงทุกๆ λ เนื่องจากมี $E_g < 1.8$ eV อย่างไรก็ตาม opaque เกิดได้จากสาเหตุอื่นได้ด้วย เช่น เกิดจากการสะท้อนและหักเหของแสงภายในแท่งวัสดุ (interior reflection and refraction) การสะท้อนและหักเหไปมาหลายครั้ง ทำให้สัดส่วนการ Transmitted น้อยลงๆ จนในที่สุดแสงไม่สามารถวิ่งผ่านแท่งวัสดุได้ เรียกปรากฏการณ์แบบนี้ว่า “Multiple Scattering” ดังภาพ 7.15



ภาพที่ 7.15 Light scattering by spherical pore in an otherwise homogeneous medium. (จาก Ref.20 หน้า 684)

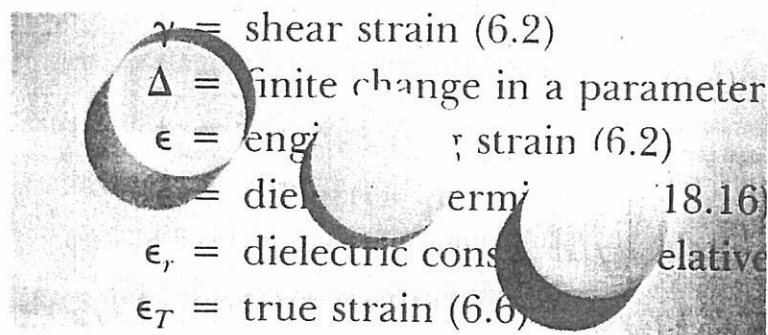
ต้นเหตุที่ทำให้เกิดการ scattering ในเนื้อสารมีหลายอย่าง เช่น

1. Grain boundary วัสดุที่เป็น polycrystalline จะประกอบด้วยผลึกที่มีขนาดเล็กๆ หลายๆ ผลึก ปั่นกันอยู่ ซึ่งมีขนาดเล็กลงเท่าไร grain boundary ก็ยิ่งมากขึ้นเท่านั้น ดังภาพ 7.16 และเนื่องจากทั้ง Reflection และ Refraction ของเนื้อวัสดุส่วนที่เป็น grain boundary ไม่เท่ากับส่วนที่เป็นใน grain ปกติ ดังนั้น grain boundary จึงทำให้เส้นทางเดินแสงในแท่งวัสดุเปลี่ยนไป เมื่อมี grain boundary มากพอแสง จึงไม่สามารถวิ่งผ่านแท่งวัสดุทำให้มองเห็นว่าวัสดุ opaque ทั้ง ๆ ที่ธรรมชาติภายในของแต่ละ grain อาจ จะ transparent ก็ได้



ภาพที่ 7.16 Microstructure of CsI different grain size (จาก Ref. 20 หน้า 362)

2) การ disperse ของ phase ชนิดหนึ่งใน phase อีกชนิดหนึ่ง บางครั้งภายในแท่งวัสดุประกอบด้วย phase 2 ชนิด disperse (กระจาย) ตัวปนกันอยู่และ phase ทั้ง 2 มีดัชนีหักเหไม่เท่ากัน ดังนั้นเมื่อแสงวิ่งเข้ามาในแท่งวัสดุจึงเกิดการหักเหไปมาอย่างไม่เป็นระเบียบ ทำให้ไม่สามารถวิ่งผ่านแท่งวัสดุได้ ตัวอย่างที่เห็นได้ชัดคือ Al_2O_3 ที่มีฟองอากาศเล็กๆ (pore) เป็น phase ที่ 2 ผสมอยู่ดังภาพที่ 7.17



ภาพที่ 7.17 ภาพซ้ายสุด ชิ้น Single Crystal Al_2O_3 ซึ่งไม่มีทั้ง grain boundary และ pore จึงโปร่งใส (Transparent); ภาพ กลาง Polycrystalline Al_2O_3 มีแต่ grain boundary ไม่มี pore จึงโปร่งแสงยอมให้แสงผ่านบางส่วน (Translucent); ภาพขวาสุด Polycrystalline Al_2O_3 ที่มีทั้ง grain boundary และ pore อยู่ 5% จึงทึบแสง (Opaque) (จาก Ref 20 หน้า 362)

Applications of Optical Phenomena

การเรืองแสง (Luminescence) คือ ปรากฏการณ์ที่วัสดุเมื่อ absorb พลังงานแล้วคาย (Reemit) พลังงานออกมาในรูปของ visible light ดังนั้น photon ที่ emitted ออกมาจากวัสดุจะต้องมีพลังงานในช่วง 1.8–3.1 eV. แต่พลังงานที่วัสดุ absorbed เข้าไปในตัวมันไม่จำเป็นต้องมี energy ในช่วงนี้ก็ได้ เรียกการ Luminescence เกิดขึ้นในช่วงเวลาสั้นๆ (ไม่ถึง 1 วินาที) หลังจากที่ได้รับพลังงานเข้าไปว่า “Fluorescence” และเรียก Luminescence ที่เกิดขึ้นในเวลานานกว่านั้นว่า “Phosphorescence”

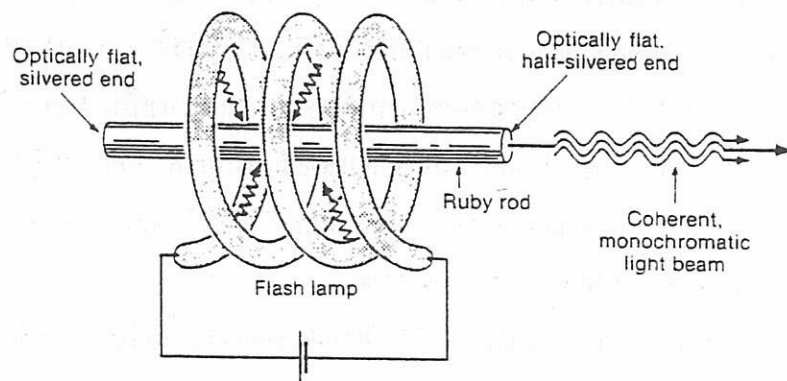
ปัจจุบันมีการนำปรากฏการณ์แบบนี้มาใช้มากในชีวิตประจำวัน ที่ใกล้ตัวมากที่สุดคือหลอด Fluorescent และ จอภาพ TV; ภายในหลอด Fluorescent บรรจุด้วยไอปรอทและก๊าซเฉื่อย ตัวหลอดเคลือบด้วย Ceramic Phosphors เช่น $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl}, \text{F})]$ หรือ $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl}, \text{F})$ dope ด้วย Sb, Mn เวลาใช้งานเราจะจ่ายไฟฟ้าเข้าไปในหลอดทำให้ไอปรอทปล่อยแสง UV ออกมา เมื่อแสงนี้กระทบ Ceramic Phosphors ก็จะเปล่งแสงสีนวลออกมา ในจอภาพ TV ก็เช่นกันจะเคลือบด้วยสาร Ceramic พวกร YVO_4 หรือ Y_2O_3 dope ด้วย Eu เวลาใช้งานก็จะยิงอนุภาค electron จากหลอดภาพ TV ไปกระทบบนสารเคลือบ แล้วสารเคลือบจะเรืองแสงให้ภาพออกมา

เลเซอร์ (Lasers) ในตอนต้นบทนี้ได้กล่าวแล้วว่าเมื่อส่องแสงกระทบวัสดุ electron ในวัสดุได้รับพลังงานเกิด electron transition ขึ้นไปสู่ระดับพลังงานที่สูงกว่า หลังจากนั้นไม่นานมันก็จะคายพลังงานคืนออกมาเพื่อกลับสู่สถานะ ground state เรียกการคายพลังงานคืนออกมานี้ว่า “Spontaneous emission” อย่างไรก็ตามหากปล่อยให้ electron ต่างตัวต่างปล่อยพลังงานออกมาไม่พร้อมกันและปล่อยให้พลังงานที่ electron ปล่อยออกมาเป็นคลื่นที่มี λ ต่างๆ กันหลายๆ ค่าแบบ random radiation พลังงานที่ปล่อยออกมาจะหักล้างกันเองไม่มีกำลังใช้ประโยชน์ไม่ได้

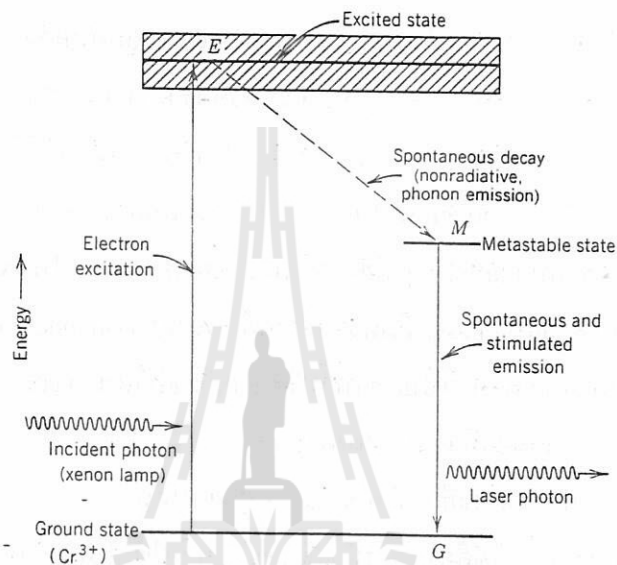
ปี 1960 T.H. Maiman จึงคิดผลิต laser ขึ้นมาโดยควบคุมให้แสงส่วนใหญ่ที่ electron ปล่อยออกมาให้มี λ เท่ากันและปล่อยออกมาในเวลาเดียวกัน เรียกแสงที่ปล่อยออกมาในลักษณะนี้ว่า “Laser” ภาพที่ 7.18 แสดงส่วนประกอบของเครื่องฉายแสง Lasers ของเขา ซึ่งประกอบด้วยส่วนประกอบที่สำคัญคือ

- 1) แท่ง Ruby rod ทำจาก Cr^{3+} dope Al_2O_3
- 2) Flash lamp ทำหน้าที่ฉายแสงกระตุ้นให้พลังงานแก่ electron ใน ion Cr^{3+} ให้เปลี่ยนจาก ground state ขึ้นไปอยู่ใน excite state
- 3) แหล่งจ่ายพลังงาน Battery
- 4) ด้านหัวและท้ายของ แท่ง Ruby rod ต้องเรียบและฉาบด้วยโลหะเงินฉาบไม่เท่ากัน กล่าวคือด้านหัวของแท่งฉาบ Silver แบบเต็ม (Fully Silver coated (100%)) แต่ด้านท้ายฉาบแบบไม่เต็ม (partially coated (60-90%))

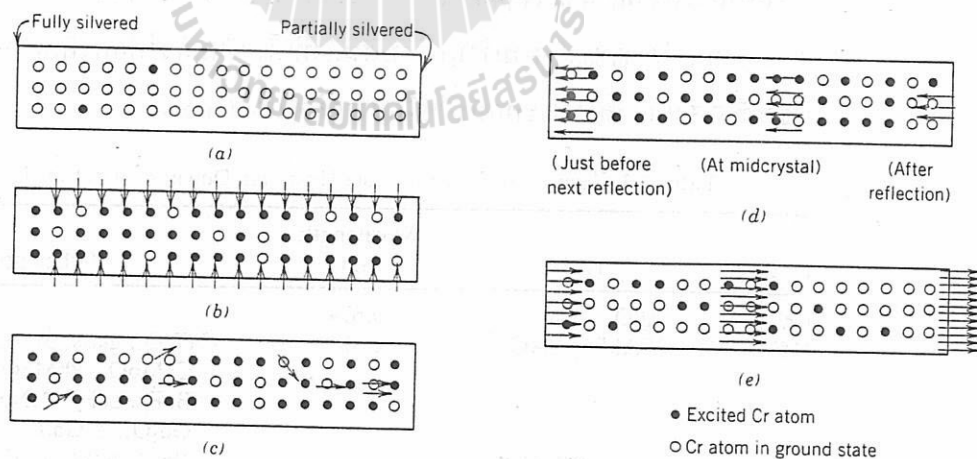
ภาพที่ 7.19–7.20 แสดงหลักการทำงาน แรกสุดจะ Flash lamp ฉายแสงที่มี $\lambda = 0.56 \mu\text{m}$ กระตุ้นให้ electron ใน Cr^{3+} มีพลังงานเพิ่มขึ้นจาก ground state ไปสู่ excite state ดังภาพที่ 7.19 และ 7.20b (ในภาพ 7.20 ○ แสดง ground state electron และ ● แสดง excite state electron) หลังจากนั้นไม่นาน electron จะคายพลังงานออกกลับสู่ ground state วิธีการคายพลังงานกลับสู่ ground state ทำได้ 2 วิธี



ภาพที่ 7.18 Schematic of a ruby laser. (จาก Ref. 1 หน้า 304)



ภาพที่ 7.19 Schematic energy diagram for the ruby laser, showing electron excitation and decay paths. (จาก Ref. 4 หน้า 707)



ภาพที่ 7.20 Schematic representation of the stimulated emission and light amplification for a ruby laser. (a) The chromium ions before excitation. (b) Electrons in some chromium atoms are excited into higher energy states by the xenon light flash. (c) Emission from metastable electron states is initiated or stimulated by photons that are spontaneously emitted. (d) Upon reflection from the silvered ends, the photons continue to stimulate emissions as they traverse the rod length. (e) The coherent and intense beam is finally emitted through the partially silvered ends. (จาก Ref. 4 หน้า 707)

คือ วิธีที่ 1) คายพลังงานทั้งหมดเป็นก้อนใหญ่ก้อนเดียว $\Delta E = E_{\text{excite}} - E_{\text{ground}}$ พลังงานที่คายออกมาในลักษณะนี้ไม่ใช่แสง Laser ไม่ได้นำไปใช้ วิธีที่ 2 คายพลังงานออกมาในรูป 2 ขั้ว ตามเส้นทาง EMG ในภาพ 7.19 กล่าวคือ ขั้วที่ 1 คายพลังงานจาก Excite state มาเป็น Metastable state (ระดับ M) ก่อนซึ่ง electron จะอยู่ที่ state นี้ในเวลาสั้นๆ 3 millisc ถึงแม้เวลา 3 m.s จะดูสั้นมากสำหรับเรา แต่สำหรับอนุภาควิวแบบ electron ถือว่า 3 m.s นานพอ สำหรับจะทำให้เกิดสภาพที่ electron จำนวนมาก มาออกตัวกันอยู่ที่ Metastable state ดังภาพ 7.20b

ต่อมา electron เหล่านั้นบางตัวก็เริ่ม Reemission ต่อไปอีกเพื่อจะหลุดจาก metastable state ไปสู่ ground state ตามเส้นทาง MG พลังงาน (Photon) ที่ electron เหล่านั้นปล่อยออกมาจะเป็นตัวกระตุ้น (tricker) ให้ electron อีกตัวอื่นๆ ใน metastable state ปล่อยพลังงานตามด้วย photon ที่ปล่อยออกมาจาก metastable อาจจะมีหลายทิศทางดังลูกศรในภาพ 7.20c บางลูกมีทิศตั้งฉากกับความยาวของ Rod พวกนี้จะสูญเสียเปล่าๆ ; บางลูกมีทิศทำมุมต่างๆ กับแกนยาวของ Rod และบางลูกจะมีทิศขนานกับความยาวของ Rod พวกสุดท้ายนี้จะวิ่งไปซึ่งมาระหว่างกระจกโลหะเงินที่ฉาบไว้ที่ด้านหัวและท้าย Rod ค่อยๆ เสริมแรงกันไปเรื่อยๆ จนในที่สุดเมื่อมีความแรงพอที่จะวิ่งทะลุกระจกโลหะเงินด้านที่ฉาบไว้ไม่ได้มันออกไป

ในขณะเดียวกัน Flash lamp ก็ยังกระตุ้น electron ใน Cr^{3+} ให้ excite ขึ้นไปอีกเหตุการณ์แบบนี้เกิดขึ้นแล้วเกิดอีก ทำให้ได้แสง Laser ที่มีความยาวคลื่น λ เดียว (monochrome) มีความเข้มสูง ไม่บานออก และส่องไปได้ไกล แสงเลเซอร์เป็นแสงที่นำไปใช้ประโยชน์ได้มาก เช่น

- 1) ใช้ในการตัดของแข็งๆ เช่นตัดเพชร
 - 2) ใช้ในการผ่าตัดเนื้อเยื่อที่สำคัญ เช่น ผ่าตัดเลนส์ตา
 - 3) ใช้ในการทหารใช้คือในการนำวิถีหาเป้า หรือใช้เป็นอาวุธเจาะเกราะ
 - 4) ใช้ในการเก็บข้อมูลใน Hard disc
 - 5) ใช้ในการพิมพ์เป็น laser printer
 - 6) ใช้ อ่านแกน bar code ตามร้านสรรพสินค้าที่เห็นเป็น ตัวให้แสงสีแดงๆ เป็นพวก Ruby laser
- ตารางที่ 7.3 แสดงสารประกอบที่ใช้ในการผลิตแสง Lasers

Table 7.3 Example of Ceramic Laser Hosts and Dopants. (จาก Ref. 1 หน้า 305)

Dopant	Host	Wavelength, μm	Other hosts
Cr^{3+}	Al_2O_3	0.694	
Nd^{3+}	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}(\text{YAG})$	1.06	CaWO_4 , glass, SrWO_4 , SrMoO_4 , CaMoO_4 , PbMoO_4 , CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , LaF_3 , CaNb_2O_6 , Y_2O_3 , Gd_2O_3 , $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, Na , $\text{Gd}(\text{WO}_4)_2$, CeF_3
Pr^{3+}	CaWO_4	1.047	CaNb_2O_6 , SrMoO_4
Pr^{3+}	LaF_3	0.599	
Eu^{3+}	Y_2O_3	0.611	
Ho^{3+}	CaWO_4	2.046	CaMoO_4 , CaNb_2O_6 , CaF_2 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, glass CaNb_2O_6 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, glass
Er^{3+}	CaWO_4	1.612	
Dy^{3+}	CaF_2	2.36	
U^{3+}	CaF_2	2.24	BaF_2 , SrF_2
Ni^{2+}	MgF_2	1.62	
Co^{2+}	MgF_2	1.75	ZnF_2

Electro-Optic คือคุณสมบัติที่เปลี่ยน Reflection index (η) ตามกระแสไฟฟ้าที่ป้อนเข้าไป สามารถนำสารเซรามิกพวกที่คุณสมบัตินี้ไปใช้ประโยชน์ได้มาก เช่น ใช้ทำหน้าฉากเชื่อมที่ปรับความเข้มของตัวเองได้หรือหน้าฉากนักบินรบดังภาพที่ 7.21



ภาพที่ 7.21 PLZT thermal / flash protective goggle developed by Sandia National Laboratories for U.S. Air Force. (จาก Ref.12 หน้า 199)

สารประกอบเซรามิกเปลี่ยน Reflection index (η) ตามความเข้มแสงที่ตกกระทบอย่างรวดเร็ว ทำให้ทำเป็นหน้าฉากที่ปรับความเข้มของตัวเองได้อย่างรวดเร็ว ทำให้นักบินตาไม่บอด เนื่องจากการยิงด้วยอาวุธทันสมัยบางครั้งเกิดการระเบิดที่ทำให้มีแสงจ้ามากออกมาอย่างรวดเร็ว ถ้าไม่มีเครื่องป้องกันชนิดนี้ แสงดังกล่าวจะทำให้นักบินตาบอดได้

หนังสืออ้างอิง

1. David W. Richerson, "Modern Ceramic Engineering," 2nd Edition, Marcel Dekker, Inc., 1992.
2. J.T. Jones and M.F. Berard, "Ceramics Industrial Processing and Testing," Iowa State University Press, 1972.
3. Michael F Ashby and David RH Jones, "Engineering Materials 1," Pergamon Press, 1980.
4. William D. Callister Jr., "Materials Science and Engineering An Introduction," 3rd Edition John Wiley & Sons Inc., 1994.
5. ชาดรี หลักทอง และคณะ, "วัสดุวิศวกรรมเบื้องต้น เล่ม 1," McGraw-Hill Inc., กทม., 2539.
6. Robert M. Rose, Lawrence A. Shepard and John Wulff, "Electronic Properties," 3rd Edition, Wiley Eastern Private Ltd., 1974.
7. ดร. ไพรัช รัชชพงษ์ & อ.สมเกียรติ สุภเดช, "อิเล็กทรอนิกส์ สารกึ่งตัวนำ," สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง, 2521.
8. A.J. Moulson & J.M. Herbert, "Electroceramics," Chapman & Hall Pub., Co. New York 1995.
9. รศ.ปรีดา พิมพ์ขาวขำ, "เซรามิกส์," สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, กทม, 2539.
10. เอกสารประกอบการสัมมนาเรื่อง Fabrication and Application of Advanced Structural Ceramics โดย Dr. David Richerson, ณ ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ, กทม, 19-20 พ.ย. 2540.
11. สมคิด วิริยประสิทธิ์ชัย, อรรถพล มณีโชติ, ธนรัตน์ ภมรรัชตพงษ์, "ความรู้เบื้องต้นทางอิเล็กทรอนิกส์," สำนักพิมพ์ฟิสิกส์เซ็นเตอร์.
12. Relva C. Buchanan, "Ceramic Materials for Electronics," 2nd Edition, Marcel Dekker Inc., New York, USA, 1991.
13. William F. Smith. "Principles of Materials Science and Engineering," 3rd Edition, McGraw-Hill, USA, 1996.
14. Lawrence H. Van Vlack, "Element of Materials Science and Engineering," 6th Edition, Addison-Wesley Pub.Com. 1989.
15. ผศ. ชิตพันธุ์ กว้างสุขสถิตย์, "คุณสมบัติเบื้องต้นของสารเซรามิก," คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
16. W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics," 2nd Edition, John Wiley & Sons, 1976.
17. William F. Smith, "Principles of Materials Science & Engineering," 3rd Edition, McGraw-Hill Inc., 1996.
18. H.L. Kwok. "Electronic Materials," Pws. Pub. Comp. 1997.
19. รศ.ธีระยุทธ์ สุวรรณประทีป และ ผศ.มนตรี พิรุณเกษตร, "พื้นฐานวิศวกรรม," บจม.ซีเอ็ดยูเคชั่น, กทม.
20. Michel Barsoum, "Fundamentals of Ceramics," McGraw-Hill Com. Inc., 1997.
21. ผศ. สุภสโรช หมั่นสิทธิ์ "วัสดุศาสตร์เชิงฟิสิกส์," บริษัทพิมพ์ดี จำกัด, กทม, 2538.