

เอกสารประกอบการสอนวิชา 506208 Ceramic Fundamentals

โดย

อาจารย์สุธรรม ศรีหล่มสัก

สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก

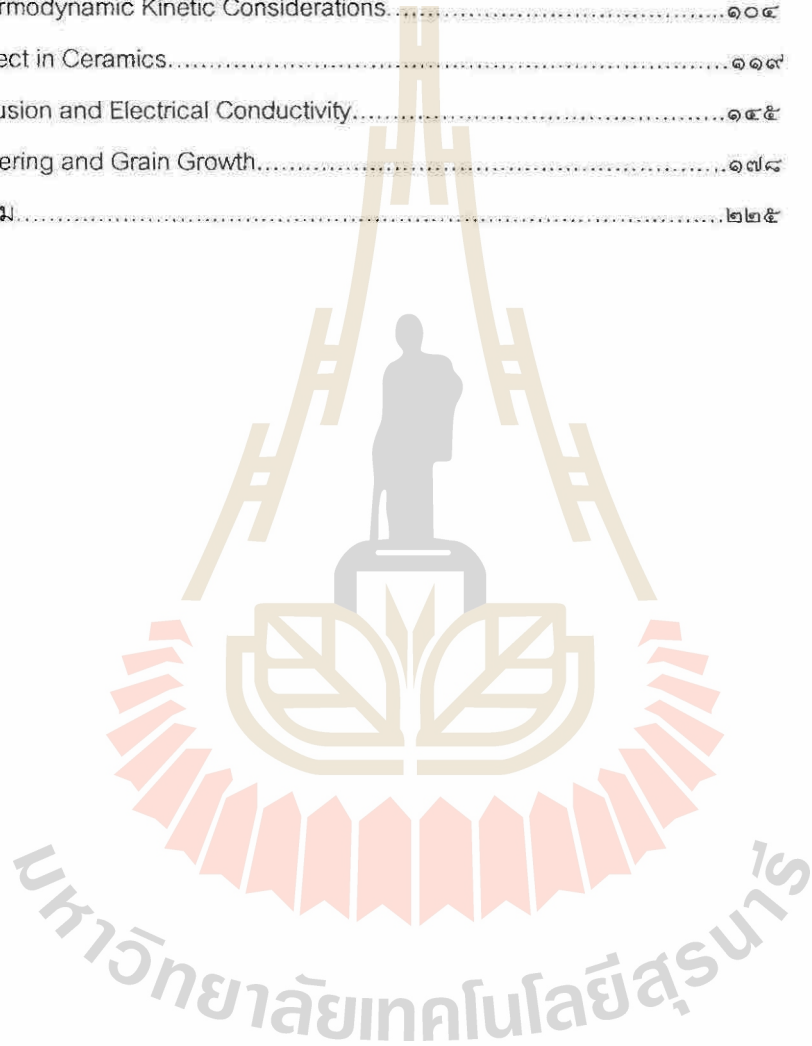
สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สงวนลิขสิทธิ์

สารบัญ

คำนำ.....	1
บทที่ 1 Introduction.....	๑
บทที่ 2 Bonding in Ceramic.....	๑๓
บทที่ 3 Structure of Ceramics.....	๕๓
บทที่ 4 Effect of Chemical Forces on Physical Properties.....	๘๖
บทที่ 5 Thermodynamic Kinetic Considerations.....	๑๐๔
บทที่ 6 Defect in Ceramics.....	๑๑๙
บทที่ 7 Diffusion and Electrical Conductivity.....	๑๔๕
บทที่ 8 Sintering and Grain Growth.....	๑๗๘
บรรณานุกรม.....	๒๒๕



คำนำ

หนังสือเล่มนี้จัดทำจากเอกสารประกอบการสอนวิชา Ceramic Fundamentals ที่มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีเป็นเวลา 2 ปี ได้จัดทำเป็นรูปเล่มขึ้นเพื่อความสะดวกแก่นักศึกษา และ ผู้สนใจ เนื่องจากมีประสบการณ์การสอนน้อยปี หนังสือจึงอาจจะมีข้อผิดพลาดบ้าง ซึ่งผู้เขียนต้องขออภัยในที่นี้และขอน้อมรับข้อเสนอแนะต่างๆ ด้วยความยินดี เพื่อจะได้นำไปปรับปรุงแก้ไขในการพิมพ์ครั้งต่อไป

ผู้เขียนขอขอบพระคุณผู้มีพระคุณแต่ผู้มีพระคุณทุกท่านที่มีส่วนช่วยให้ผู้เขียนได้มีโอกาส อุทิศเวลาให้กับงานได้อย่างเต็มที่ ได้แก่

- 1) พี่ๆ ของผู้เขียนทุกท่านที่ได้กรุณาทำงานในกิจการบริษัทฯ ของครอบครัวแทนผู้เขียน
- 2) รองศาสตราจารย์ ดร. จรัสศรี และ อาจารย์ ดร. วีระยุทธ ลอประยูร ผู้ได้กรุณาให้คำแนะนำตอบข้อซักถาม และเอื้อเฟื้อข้อมูล ท่านทั้งสองเป็นทั้งครูและผู้บังคับบัญชาที่ให้ความรู้, เอื้อเฟื้อและเอ็นดูแนะนำสั่งสอนแก่ผู้เขียนอย่างอบอุนที่สุดตลอดเวลาที่ผู้เขียนทำงานอยู่กับท่าน
- 3) เจ้าหน้าที่พิมพ์ดีดกลาง มหาวิทยาลัยฯ และคณะนักศึกษาสาขาวิศวกรรมเซรามิก รุ่น 2 และ 3 ที่ช่วยจัดพิมพ์ และเรียงเป็นรูปเล่ม

ผู้เขียนหวังว่าหนังสือเล่มนี้จะเป็นประโยชน์แก่นักศึกษาและผู้สนใจทุกท่าน และขอขอบคุณความดีทั้งหลายที่มีในหนังสือเล่มนี้แต่พี่ๆ ของผู้เขียน, รองศาสตราจารย์ ดร. จรัสศรี และ อาจารย์ ดร. วีระยุทธ ลอประยูร ผู้มีพระคุณกับผู้เขียนอย่างสูง

กันยายน 2542

สุธรรม ศรีหล่มลัก

สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก
สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สงวนลิขสิทธิ์

บทที่ 1 Introduction

บทนำ

ถ้าดูตารางธาตุจะสังเกตว่าเราอาจจัดหมวดหมู่ของธาตุได้เป็น 3 จำพวกคือ

1. พวกที่เป็น gas ที่ อุณหภูมิห้อง ได้แก่หมู่ 7 halide (เช่น F, Cl, Br... At) และ ธาตุหมู่ 8 gas เฉื่อย
2. พวกที่แสดงคุณสมบัติโลหะที่ อุณหภูมิห้อง ธาตุพวกนี้ส่วนใหญ่เป็นของแข็ง, ผิวมันวาว, นำไฟฟ้าและความร้อนได้ดี

3. Covalent bond Solid หรือเรียกอีกอย่างว่า nonmetallic elemental solids (NMES) พวกนี้คือพวกที่อะตอมของธาตุที่เมื่อเป็น Solid จะยึดกันด้วย Covalent bond แบ่งย่อยได้เป็น 2 กลุ่มย่อยคือ

- 3.1) พวก Semiconductor คือพวกแสดงคุณสมบัติสารกึ่งตัวนำเช่น Si, Ge
- 3.2) พวก Insulator คือพวกแสดงคุณสมบัติเป็นฉนวน ไม่นำไฟฟ้าเช่น B, P, S และ C

เมื่ออะตอมของธาตุต่างข้างกันจับยึดกันเป็นของแข็งอาจจะแบ่งของแข็งได้เป็น 4 ประเภทใหญ่ ๆ คือ

- 1) Metal
- 2) Polymer
- 3) Semiconductor
- 4) Ceramic

Metal คือของแข็งที่อะตอมยึดกันด้วย Metallic bond ที่มี free electron หรือ delocalized electron ทำหน้าที่สำคัญในการเชื่อมยึดอะตอมเข้าด้วยกัน free electron นี้เองเป็นตัวออกทำหน้าที่ในการนำไฟฟ้า, นำความร้อนซึ่งจะกล่าวในรายละเอียดต่อไป ทำให้โลหะมีคุณสมบัติโดดเด่นกว่าของแข็งชนิดอื่นในการนำไฟฟ้า, นำความร้อนตลอดจนการยืดหยุ่น (ductility), สะท้อนแสง ฯลฯ ซึ่งของแข็งชนิดอื่นไม่มี

Polymer คือของแข็งที่ประกอบด้วยธาตุคาร์บอน (C) หรือส่วนประกอบอื่นของสารอินทรีย์เป็นหลักเช่น (H, N, Cl, F) อะตอมยึดกันลักษณะเป็น Chain ขาว แรงยึดระหว่างอะตอมภายใน chain ส่วนใหญ่เป็น covalent bond ที่แข็งแรงแรงที่ยึดระหว่าง chain คือ chain เป็นพันธะที่ไม่แข็งแรง ดังนั้น Polymer ส่วนใหญ่จึงมี MP. ต่ำ, Thermal expansion Coefficient สูง, Stiffness ต่ำ

Stiffness คือการยืดหยุ่น ใน Engineering Material I ของ Michael F Ashby & David R.H Jones กล่าวว่า Stiffness = spring constant of the bond และให้ Stiffness (S_0) หาได้จาก

$$S_0 = \frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^3}$$

$\alpha = (n-1)$ เป็นค่าคงที่ขึ้นกับคู่อะตอมเช่น NaCl มี α ประมาณ 0.58 ; $q =$ ประจุ

$\epsilon_0 =$ Vacuum Permittivity ; $r_0 =$ ระยะห่างระหว่างอะตอม

Semiconductor คือ Solid ที่ภายในโครงสร้างยึดกันเป็น covalent bond ใน 3 ทิศทาง เช่น Si, Ge, GaAs, CdTe (Cadmium Telluride), InP (Indium Phosphide) พวกนี้มีคุณสมบัติทางกล (Mechanical Properties) เหมือน ๆ Ceramic

Ceramic คือของแข็งที่เกิดจาก

1. ธาตุกลุ่มโลหะ 1 ชนิด + ธาตุกลุ่ม NMES หรือกลุ่ม Gas 1 ชนิด เช่น MgO, TiC, ZrB₂
2. NMES 2 ชนิดขึ้นไปรวมกัน เช่น SiC
3. NMES 1 ชนิดขึ้นไปรวมกัน Gas 1 ชนิด เช่น SiO₂

สารประกอบ ceramic บางชนิด เกิดจากธาตุมากกว่า 2 ชนิด เช่น BaTiO₃, YBa₂Cu₃O₇, Ti₃SiC₂ สารประกอบจำพวก Oxide, Nitrides, Borides, Carbides และ Silicides ของโลหะทุกชนิดก็จัดว่าเป็นเซรามิก นอกจากนี้ Silicate ที่เป็น สารประกอบ ที่มีมากที่สุดในเปลือกโลกก็จัดว่าเป็นเซรามิก

Crystalline VS. Amorphous

ของแข็งที่อะตอมจัดตัวเป็นระเบียบแบบ long-range order จัดเป็น crystalline Solid ดัง Fig 1.1 a

ส่วนของแข็งที่อะตอมจัดเรียงเป็นระเบียบใน range ตื้นจัดเป็น amorphous or noncrystalline solid ดัง Fig 1.1b.

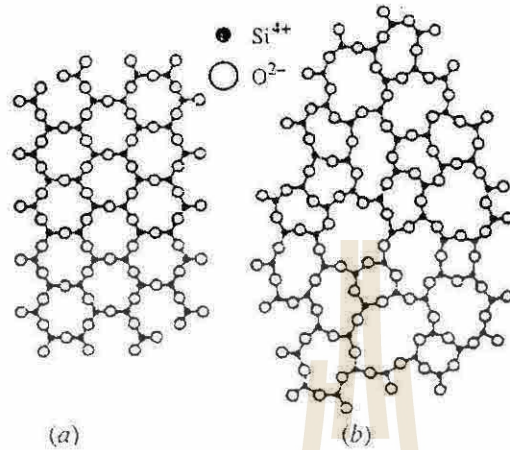


Fig1.1 (a) Long range order, (b) Short range order (P4 R1)

Crystallography

ถ้าแทนที่อะตอมในโครงสร้างผลึกใด ๆ ด้วย Fig 1.2a จุดต่าง ๆ ในโครงสร้างผลึกจะซ้ำ ๆ กัน ดังนั้นเราจึงอาจจะใช้ unit cell ที่เป็นหน่วยโครงสร้างที่เล็กที่สุด โครงสร้างผลึกได้ ดัง Fig 1.2b

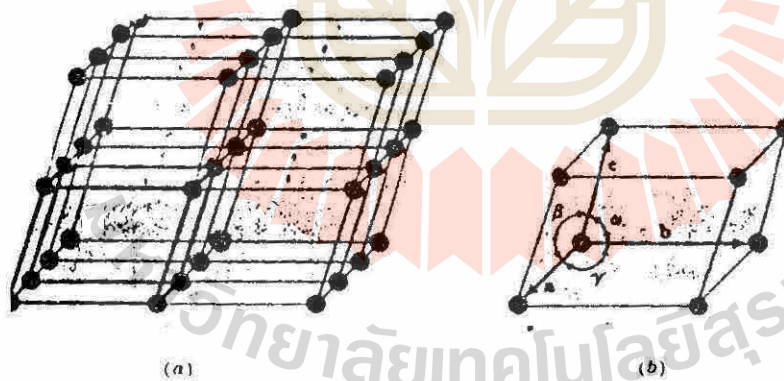


Fig1.2 (a) โครงร่างสามมิติของวัสดุที่มีรูปผลึกแบบอุดมคติ (b) unit cell แสดงค่าคงที่ของโครงร่าง (P60 R7)

ค่าต่าง ๆ ที่ใช้ในการบอกขนาดและมุมของ Unit Cell เรียกว่า lattice parameter หรือ lattice constant คือ a , b , c , α , β และ γ นักสรีกวิทยาใช้หลักคณิตศาสตร์ สลับค่า a , b , c , α , β และ γ ต่าง ๆ ดู จะเห็นว่ามี Unit Cell ได้ 7 ชนิด คือ

Cubic	$a = b = c$	และ	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
Rhombohedral	$a = b = c$	และ	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90$
Tetragonal	$a = b \neq c$	และ	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
Hexagonal	$a = b \neq c$	และ	$\alpha = \beta = 90; \gamma = 120$
Orthorhombic	$a \neq b \neq c$	และ	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
Monoclinic	$a \neq b \neq c$	และ	$\alpha = \gamma = 90 \neq \beta$
Triclinic	$a \neq b \neq c$	และ	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90$

นำอะตอมใส่ที่ตำแหน่งต่าง ๆ ใน Unit Cell ใส่ได้ 4 วิธี

1. ใส่ที่มุมทั้ง 8 เรียก Primitive (P)
2. ใส่ที่มุมทั้ง 8 และตรงกลางเรียก Body Center (I)
3. ใส่ที่มุมทั้ง 8 และกลาง face ทั้ง 6 เรียก Face Center (F)
4. ใส่ที่มุมทั้ง 8 และ face 2 face ตรงข้ามกันเรียก End Center หรือ base center (C)

จาก Unit Cell 7 ชนิดใส่อะตอม 4 วิธี ดังนั้นน่าจะมี lattice 28 แบบ แต่อย่างไรก็ตามบางแบบ ใส่เข้าไปแล้วซ้ำกันกับอย่างอื่น เช่นกรณี cubic ใส่อะตอมตามแบบ End Center จะได้ tetragonal ออกมา ดัง Fig 1.3 จึงต้องตัดออก สรุปแล้วจึงได้ออกมาเพียง 14 Bravais lattices ดัง Fig 1.4

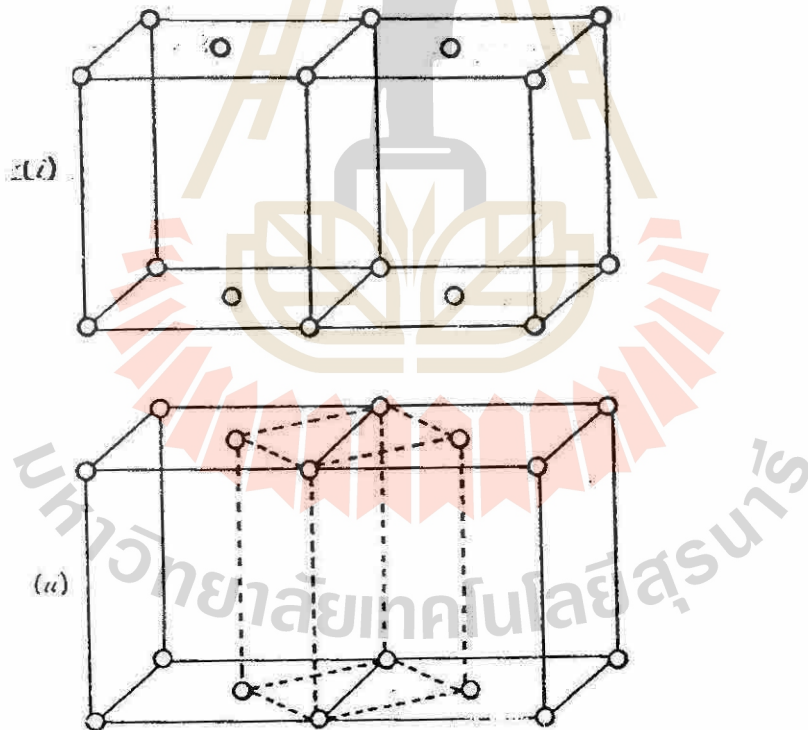


Fig 1.3 Correct choice of the unit cell (P23 R4)

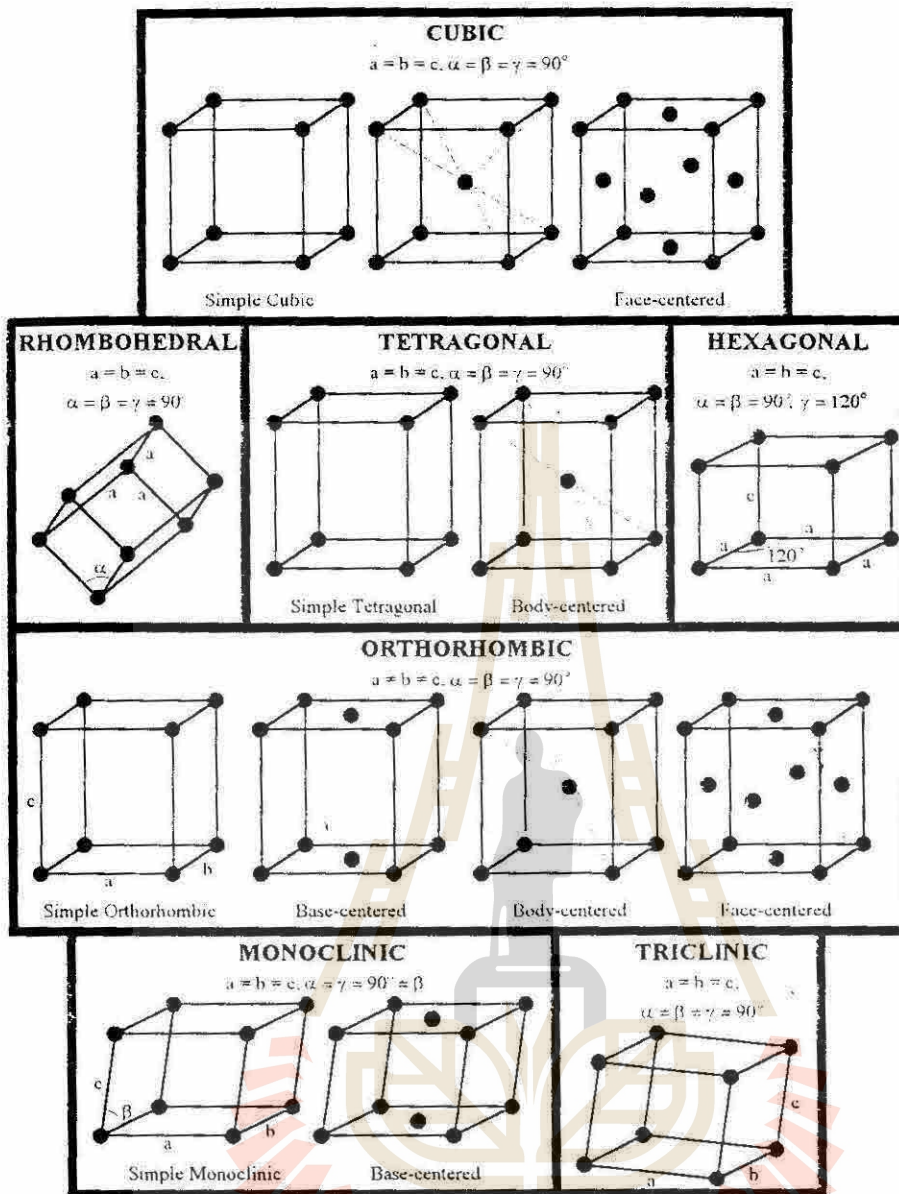


Fig 1.4 Geometric characteristic of the 7 crystal system and 14 Bravais lattices (P5 R1)

เมื่อนำเอา Bravais มาเรียกต่อกันอย่างเป็นระเบียบ 3 มิติเป็น lattice เราอาจจะแบ่ง lattice ที่เกิดขึ้นตาม Symmetry ของ Lattice ได้เป็น 32 แบบ เรียกว่า 32 Point group เพราะฉะนั้น crystal ที่เกิดขึ้นในธรรมชาติจึงมีได้ 32 crystal class แต่ละ class จะมี symmetry ไม่เท่ากันดัง ตารางที่ 1.1 ส่วนตารางที่ 1.2 แสดง minimum symmetry element ในแต่ละ Crystal System Fig1.5 แสดง Symmetry Operation ทั้ง 4 Operation

Microstructures

Crystalline Solid เกิดขึ้นได้ 2 รูปแบบคือ

- 1) Single crystal คือ crystal ที่อะตอมจัดเรียงตัวเป็นระเบียบในทิศทางเดียวกันตลอดก้อน Solid ทั้งก้อน ดัง Fig1.6

2) Polycrystalline crystal คือ crystal ที่ก้อน Solid ประกอบด้วย Single crystal หลาย ๆ ก้อนจัดเรียงต่อกัน ถ้าส่องดู Polycrystalline Solid ได้กล้องจุลทรรศน์ จะเห็นแบ่งย่อย ๆ เป็นดัง Fig 1.7 รูปเหลี่ยมแต่ละรูปคือ 1 grain อะตอมภายใน grain เดียวกันเรียงตัวเป็นระเบียบในทิศทางเดียวกันตลอดทั้ง grain จึงอาจจะถือว่าแต่ละ grain คือ 1 single crystal ที่รอยต่อระหว่าง grain อะตอมไม่ได้เรียงตัวตาม grain ใด grain หนึ่ง

Table 1.1 Crystal system and crystal classes (P15 R18)

Crystal system	Minimal symmetry†	Crystal classes
Triclinic	1 (or $\bar{1}$)	1, $\bar{1}$
Monoclinic	One 2 (or $\bar{2}$)	2, m , $\frac{2}{m}$
Orthorhombic	Three 2's (or $\bar{2}$)	222, 2mm, mmm
Tetragonal	One 4 (or $\bar{4}$)	4, $\bar{4}$, $\frac{4}{m}$, 422, 4mm, $\bar{4}2m$, $\frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$
Cubic (isometric)	Four 3's (or $\bar{3}$)	23, 432, $\frac{2}{m} \bar{3}$, $\bar{4}3m$, $\frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m}$
Hexagonal	One 3 or 6 (or $\bar{3}$ or $\bar{6}$)	3, $\bar{3}$, 32, 3m, $\bar{3} \frac{2}{m}$, 6, $\bar{6}$, 622, 6mm, $\bar{6}m2$, $\frac{6}{m} \frac{6}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$

† The symmetry elements shown in this column are the least symmetry that a crystal can have and still belong to the corresponding crystal system. In this sense, this column shows the diagnostic symmetry elements of each system.

Table 1.2 Symmetry Elements (P39 R5)

System	Minimum symmetry elements
Cubic	Four 3-fold rotation axes
Tetragonal	One 4-fold rotation (or rotation-inversion) axis
Orthorhombic	Three perpendicular 2-fold rotation (or rotation-inversion) axes
Rhombohedral	One 3-fold rotation (or rotation-inversion) axis
Hexagonal	One 6-fold rotation (or rotation-inversion) axis
Monoclinic	One 2-fold rotation (or rotation-inversion) axis
Triclinic	None

Traditional & New Ceramic

Traditional Ceramic คือ ceramic ทำจาก Silicate raw material เป็นส่วนใหญ่ วัสดุหลักคือ ดิน, หิน, ฟิล์ม และ SiO_2 ใช้ทำ Product ต่าง ๆ ได้ตั้งแต่ สุขภัณฑ์, กระเบื้อง, อาหาร, จนถึง ลูกถ้วยไฟฟ้า, แก้ว, porcelain ฯลฯ

ส่วน New Ceramic คือเซรามิกใหม่ที่ คุณสมบัติพิเศษใช้หลาย ๆ อย่าง เช่น

1) Ceramic Engine คือใช้ ceramic ทำส่วนประกอบหรือเคลือบบนชิ้นส่วนต่าง ๆ ของเครื่องยนต์ หรือใบพัด turbine เนื่องจาก ceramic เป็นสารทนความร้อน, ทนการขีดสี, ทนการกัดกร่อน จึงทำให้เครื่องยนต์ที่ทำจาก ceramic ไม่ต้องมีระบบ coolant, ทำให้เครื่องยนต์มีขนาดเล็กลงน้ำหนักเบาใช้เงินได้หลาย ชั่วโมง, ประสิทธิภาพสูง, ปัจจุบันได้มีการนำ เซรามิกไปใช้ทำส่วนประกอบหลายส่วนในเครื่องยนต์ เช่น ทำลูกสูบ, วาล์วไอดี, ไอดีเสีย ดัง Fig 1.8 ในอนาคต อาจจะพัฒนาให้ทำจาก Ceramic มากขึ้นไปเรื่อย ๆ และไม่แน่ว่าต่อไปในอนาคตเราอาจจะได้เห็นเครื่องยนต์จาก ceramic ที่ไม่ต้องมีระบบน้ำหล่อเย็นและระบบหล่อลื่นด้วยก็ได้

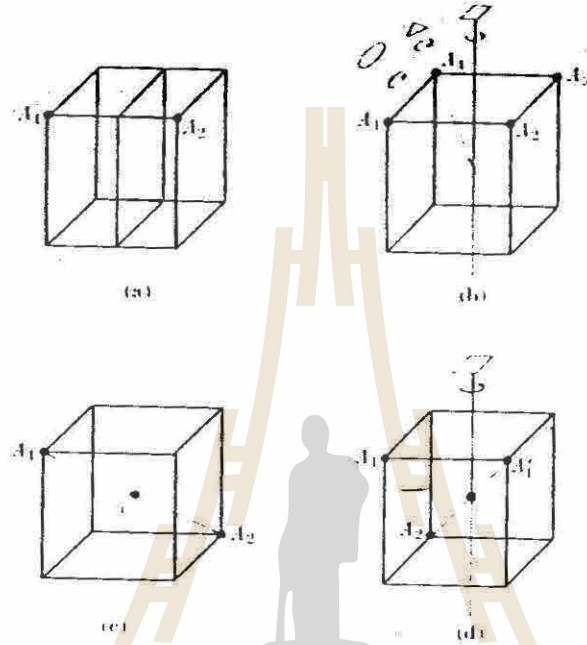


Fig 1.5 Some symmetry elements of the cubic (a) Reflection plane A_1 become A_2 (b) Rotation. 4-fold axis: A_1 become A_2 ; 3-fold axis; 2-fold axis: A_1 become A_4 (c) Inversion center. A_1 become A_2 . (d) Rotation-inversion axis. 4-fold axis A_1 become A'_1 ; inversion center: A'_2 (P38 R5)



Fig 1.6 Cleaving a crystal of rocksalt (P2 R6)

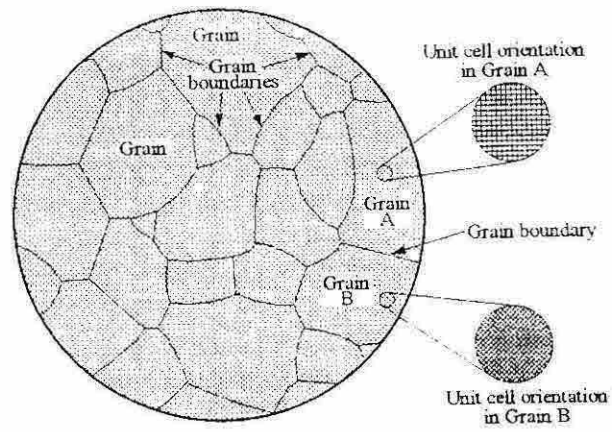


Fig 1.7 Schematic of a polycrystalline sample. A polycrystal is made up of many grains separated from one another by region of disorder known as grain boundaries. (P7 R.1)



Fig1.8 Silicon Nitride Automotive Components ; Norton Advance Ceramic (P203 R23)

2) Cutting tool, nozzle, valves และ ball bearing

ผลิตภัณฑ์เหล่านี้มีคุณสมบัติ hardness, corrosion resistance, และ Wear resistance ของ Ceramic ทำให้ cutting tool ชนิดต่างๆ เช่น เล็บใบเลื่อยใช้ตัดเหล็กหรือโลหะ, ทำให้ลูกปืน(Bearing) ซึ่ง ทนทานไม่ต้องเปลี่ยนบ่อย ๆ ลด down time ในโรงงาน

Fig1.9 แสดงการนำเซรามิกไปใช้ทำลูกปืน

Fig1.10 แสดงการนำเซรามิก ไปใช้เป็นเล็บใบเลื่อย หรือใบกัดโลหะ

3)Substrate material in electronic package อาศัยคุณสมบัติ Electrical insulator, loss Factor ต่ำ, และ environment stability ของเซรามิก ใช้เซรามิกทำแผ่น Substrate ในวงจรไฟฟ้าแบบต่าง ๆ

4)ใช้ทำ Capacitor ตัวเก็บประจุไฟฟ้า อาศัยคุณสมบัติ Dielectric constant ของเซรามิก ใช้เซรามิกทำต้องเก็บประจุไฟฟ้าที่มีความสามารถในการเก็บประจุได้มาก

5)ใช้คุณสมบัติ Piezoelectric ของเซรามิก นำ Ceramic มาใช้ทำเป็น Microphone/headphone, หม้อแปลงไฟฟ้า, actuator, ใบมีด Ultrasonic, Sonar ฯลฯ

6)ใช้คุณสมบัติ ionic conductivity ของเซรามิกทำ Oxygen Sensor, Fuel Cell, $SO_x - NO_x$ decomposition

7)กำลังมีการค้นคว้าเรื่อง Superconductor เพื่อนำไปใช้ Magnetically levitate train, สายลวดตัวนำ ความต้านทาน ศูนย์, link computer high speed, ตัวเก็บพลังงาน ฯลฯ

ตารางที่ 1.3 แสดงการนำ New Ceramic ไปใช้ในงานแบ่งตามคุณสมบัติต่าง ๆ ซึ่งมีรายละเอียดบอกวัสดุใดใช้ทำอะไร นักศึกษาควรที่จะรู้และจดจำได้

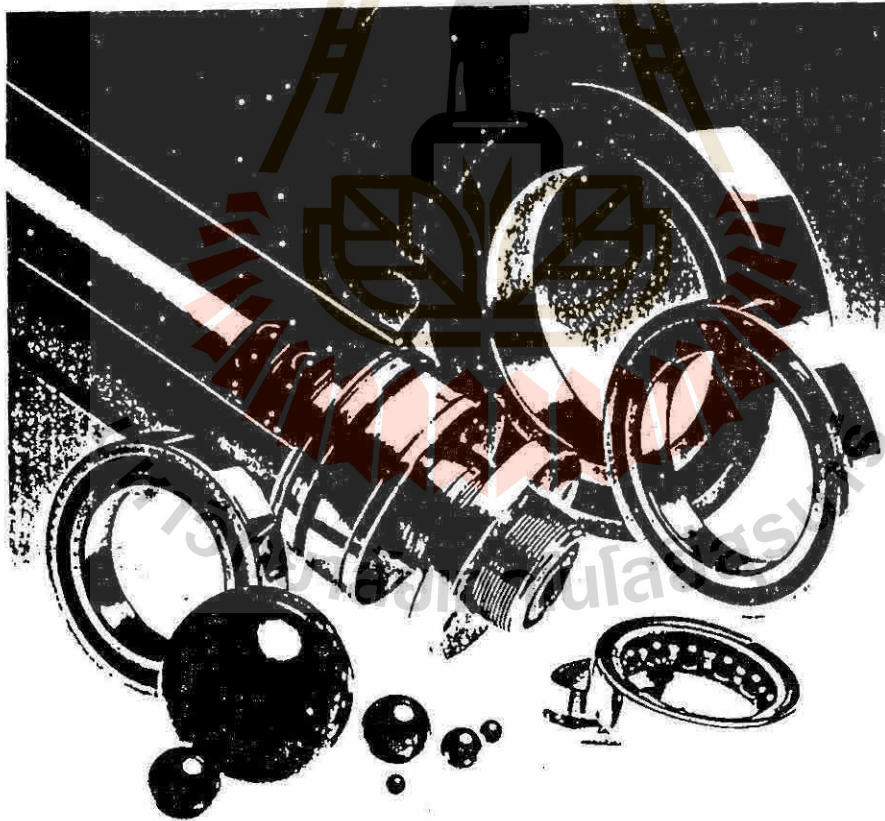


Fig 1.9. Silicon Nitride Hybrid Bearing (P198 R23)

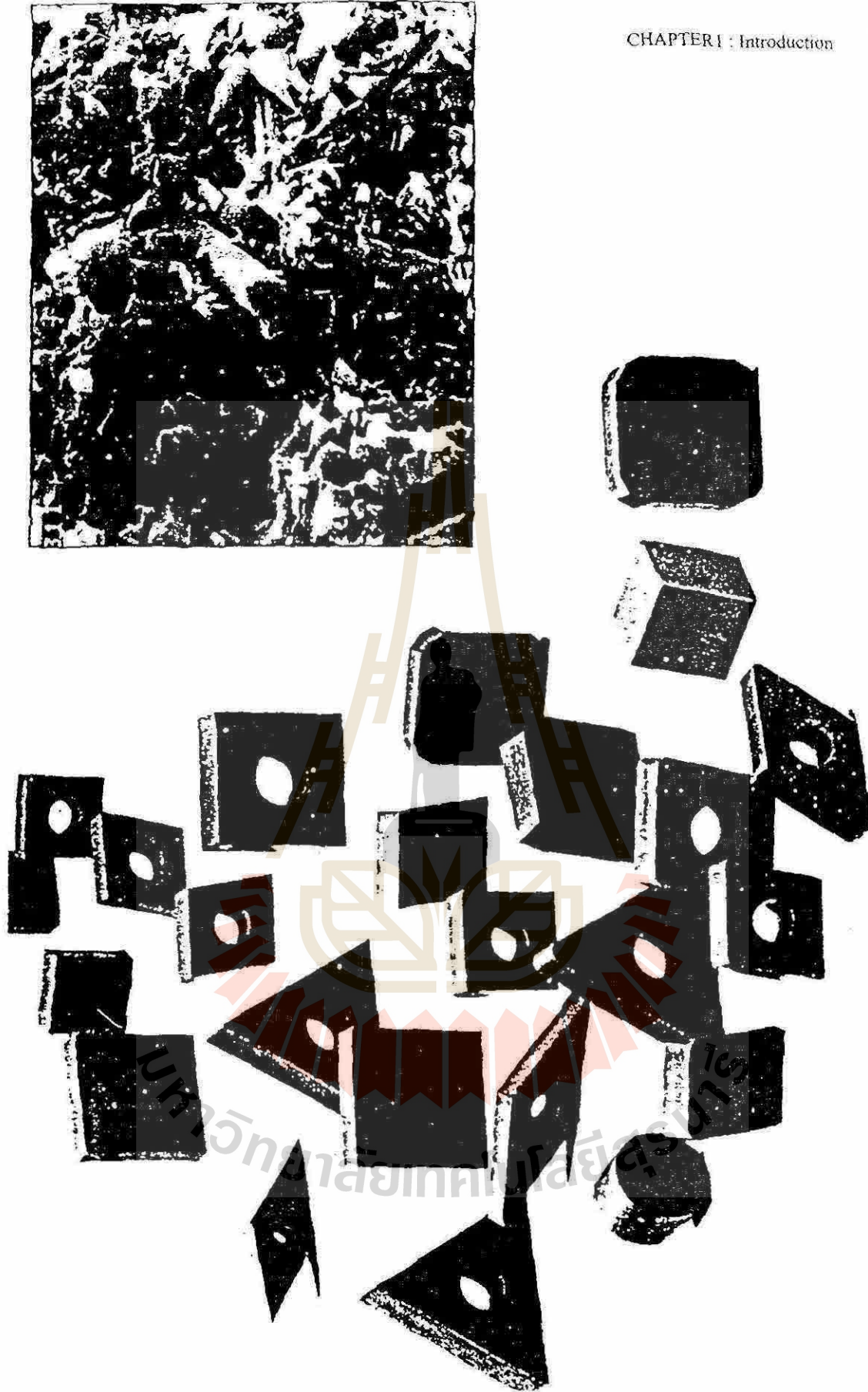


Fig 1.10 Silicon Nitride cutting tool inserts (P238 R23)

Table 1.3 Properties and applications of advance ceramic (P10 R1)

Property	Applications (examples)
Thermal	
Insulation	High-temperature furnace linings for insulation (oxide fibers such as silica, alumina, and zirconia)
Refractoriness	High-temperature furnace linings for insulation and containment of molten metals and slags
Thermal conductivity	Heat sinks for electronic packages (AlN)
Electrical and dielectric	
Conductivity	Heating elements for furnaces (SiC, ZrO ₂ , MoSi ₂)
Ferroelectricity	Capacitors (Ba-titanate-based materials)
Low-voltage insulators	Ceramic insulation (porcelain, steatite, forstente)
Insulators in electronic applications	Substrates for electronic packaging and electrical insulators in general (Al ₂ O ₃ , AlN)
Insulators in hostile environments	Spark plugs (Al ₂ O ₃)
Ion-conducting	Sensors, fuel cells, and solid electrolytes (ZrO ₂ , β-alumina, etc.)
Semiconducting	Thermistors and heating elements (oxides of Fe, Co, Mn)
Nonlinear I-V characteristics	Current surge protectors (Bi-doped ZnO, SiC)
Gas-sensitive conductivity	Gas sensors (SnO ₂ , ZnO)
Magnetic and superconductive	
Hard magnets	Ferrite magnets [(Ba, Sr)O · 6Fe ₂ O ₃]
Soft magnets	Transformer cores [(Zn, M)Fe ₂ O ₃ , with M = Mn, Co, Mg], magnetic tapes (rare-earth garnets)
Superconductivity	Wires and SQUID magnetometers (YBa ₂ Cu ₃ O ₇)
Optical	
Transparency	Windows (soda-lime glasses), cables for optical communication (ultra-pure silica)
Translucency and chemical inertness	Heat- and corrosion-resistant materials, usually for Na lamps (Al ₂ O ₃ , MgO)
Nonlinearity	Switching devices for optical computing (LiNbO ₃)
IR transparency	Infrared laser windows (CaF ₂ , SrF ₂ , NaCl)
Nuclear applications	
Fission	Nuclear fuel (UO ₂ , UC), fuel cladding (C, SiC), neutron moderators (C, BeO)
Fusion	Tritium breeder materials (zirconates and silicates of Li, Li ₂ O); fusion reactor lining (C, SiC, Si ₃ N ₄ , B ₄ C)
Chemical	
Catalysis	Filters (zeolites), purification of exhaust gases
Anticorrosion properties	Heat exchangers (SiC), chemical equipment in corrosive environments
Biocompatibility	Artificial joint prostheses (Al ₂ O ₃)
Mechanical	
Hardness	Cutting tools (SiC whisker-reinforced Al ₂ O ₃ , Si ₃ N ₄)
High-temperature strength retention	Stators and turbine blades, ceramic engines (Si ₃ N ₄)
Wear resistance	Bearings (Si ₃ N ₄)

1	1.008	H
2	6.941	Li
3	9.012	Na

PERIOD	1A	2A
2	3	4
3	11	12
4	19	20
5	37	38
6	55	56
7	87	88

(1) ชื่อธาตุ
 (2) เลขอะตอม
 (3) สัญลักษณ์ธาตุ

(4) หมู่ธาตุ
 (5) เลขคาบ
 (6) เลขอะตอมสัมพัทธ์

3B	4B	5B	6B	7B	8B	1B	2B
21	22	23	24	25	26	27	28
39	40	41	42	43	44	45	46
57	58	59	60	61	62	63	64
89	90	91	92	93	94	95	96

(7) หมู่ธาตุ
 (8) เลขคาบ
 (9) เลขอะตอมสัมพัทธ์

PERIOD	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A
1	3	4	5	6	7	8	9	10
2	11	12	13	14	15	16	17	18
3	19	20	21	22	23	24	25	26
4	37	38	39	40	41	42	43	44
5	55	56	57	58	59	60	61	62
6	87	88	89	90	91	92	93	94

PERIOD	6	7
6	65	66
7	71	72
8	79	80
9	87	88
10	95	96
11	103	104

6	12	16
6	12	16
6	12	16
6	12	16
6	12	16
6	12	16

KEY

Atomic Number: 6
 Electron Configuration: 1s² 2s² 2p²
 Boiling Point: 3627
 Melting Point: 3642
 First Ionization Energy (kJ/mol): 1086
 Electronegativity (Pauling): 2.5



ISBN 974 7675 46 3

Fullonkarn Weerawat
 100/31 ซอยสุขุมวิท 111
 กรุงเทพฯ 10110 โทร. 02-263-1111

บทที่ 2 Bonding in Ceramic

เราอาจจะแบ่ง Bond ที่ยึดระหว่างอะตอมในสารประกอบต่าง ๆ ได้เป็น 2 จำพวก คือ

1. Primary Bond
2. Secondary Bond

I Primary Bond คือ Bond ที่เป็นหลักแข็งแรงแบ่งย่อยได้ต่อเป็น 3 อย่างคือ

- 1.1 Covalent bond
- 1.2 Metallic bond
- 1.3 Ionic bond

2. Secondary Bond คือ bond ที่ค่อนข้าง weak เช่น Van der Waal และ hydrogen bond

แรงยึดเหนี่ยวใน ทั้ง Primary และ Secondary เกิดขึ้นจาก electrostatic interaction ระหว่างประจุบวกกับประจุลบ สารประกอบ Ceramic ส่วนใหญ่ยึดกันด้วย Bond ผสมระหว่าง Covalent และ Ionic Bond ในธรรมชาติไม่ค่อยพบ สารประกอบที่ยึดกันด้วย Pure ionic และ Pure Covalent Bond

STRUCTURE of ATOMS

อะตอมประกอบด้วย องค์ประกอบ 3 ส่วน คือ โปรตอน, นิวตรอน, และ electron โปรตรอนอะตอมร่วมกับนิวตรอน อยู่ตรงกลางเรียก นิวเคลียส มี electron วิ่งวนรอบ ๆ

อย่างไรก็ตาม electron ที่อยู่รอบ ๆ จะอยู่ภายใต้กฎ 3 ข้อคือ

1. electron วิ่งอยู่ในวงโคจร ที่มีพลังงานเฉพาะบางค่าซึ่งค่า Quantum level ที่ electron อยู่ได้จากการแก้สมการ Schrodinger ในสถานะปกติ electron จะ fill ลงบนสถานะพลังงาน (quantum level) มีพลังงานต่ำที่สุดก่อนจากนั้นจึงค่อย ๆ fill ระดับที่มีพลังงานสูงขึ้นมา ๆ ตามลำดับ

ตัวเลขที่ใช้แสดงสถานะพลังงานที่ electron อยู่ได้คือ Quantum number

2. electron แต่ละตัวจะมี Quantum number ทั้ง 4 เหมือนกันไม่ได้ ทั้งนี้เป็นไปตามกฎการปฏิเสธตัวของ Pauli ที่ว่า “No more than one electron can exist in any Quantum state” คือในระบบ atom ใด ๆ จะมี electron ที่มี Quantum number เหมือนกันทั้ง 4 ค่ามิได้

3. หลักความไม่แน่นอนของไฮเซนเบิร์ก (Heisenberg Uncertain Principle) ว่า “เราไม่สามารถหาตำแหน่งและ momentum ของอนุภาค electron ให้ถูกต้องพร้อมกันได้”

Hydrogen Atom

สมการ Schrodinger ที่ใช้เขียนแทน electron (ซึ่งถูกมองว่าเป็นคลื่น) ได้ว่า

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m_e}{h^2} (E_{tot} - E_{pot}) \psi = 0 \quad (2.1)$$

$$m_e = \text{mass of electron} = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg} \quad \psi = \text{Wave Function}$$

$$h = \text{Plank's Constant} = 6.625 \times 10^{-34} \text{ J.s}$$

$$E_{tot} = \text{พลังงานรวมของ electron} = \text{พลังงานจลน์(Kinetic)} + \text{พลังงานศักย์(Potential)}$$

$$E_{pot} = \text{คือพลังงานศักย์หาได้จาก Coulombic Attraction Force ระหว่าง electron กับ proton}$$

$$E_{pot} = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

- Z_1 คือ ประจุ electron กรณี Hydrogen = -1
 - Z_2 คือ ประจุ nucleus กรณี Hydrogen = +1
 - e คือ ประจุ *electron* = 1.6×10^{-19} Coulomb
 - ϵ_0 Vacuum permittivity = 8.85×10^{-12} C²/(J.m) หรือ F/m
 - r ระยะห่างระหว่าง electron ถึง nucleus
- กรณี Hydrogen atom แก๊สมการ (2.1) ได้เป็น

$$\psi = \exp(-C_0 r) \tag{2.4}$$

เมื่อ
$$C_0 = \frac{\pi m_e e^2}{\epsilon_0 h^2}$$

และ
$$E_{tot} = \frac{-m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} \tag{2.5}$$

ψ เลข ๆ ไม่ได้บอกอะไร แต่ $\psi^2 = Probability$ ที่จะพบ electron ที่จุด (x, y, z) ใดๆ
 เนื่องจากกรณี Hydrogen atom Orbital เป็นรูปทรงกลม ดังนั้น โอกาสพบ electron ตามบริเวณผิวทรงกลมหนา dr
 ใดๆ เปรียบโอกาสพบ electron ตามผิวรูปเปลือกส้มหนา dr ใดๆ คือ

$$\begin{aligned} \text{Probability distribution Function} = W &= \psi^2 \times \text{สูตรพื้นที่ผิวทรงกลม} \times dr \\ &= 4\pi r^2 \psi^2 dr \end{aligned}$$

Plot graph W ต่อ r จะได้กราฟ 2.1a จะเห็นว่า W มีค่า max ที่ $r = r_B$ เรียก r_B นี้ว่า Bohr radius

ในทางปฏิบัติไม่ต้อง Plot กราฟหา r_B เพราะ $r_B = \frac{1}{C_0}$

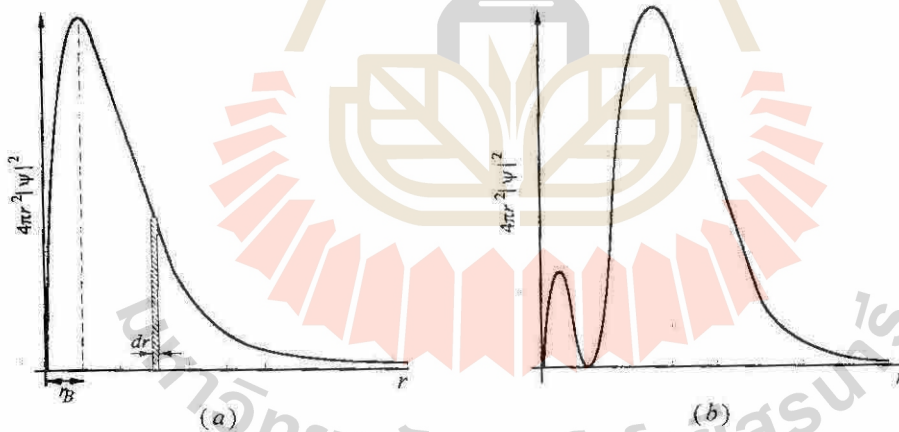


Fig 2.1 (a) Radial distribution function of 1s state electron. The crosshatched strip has a volume $4\pi r^2 dr$ which, when multiplied by ψ^2 , give the probability of finding the electron between r and $r + dr$. The probability of finding the electron very near or very far from the nucleus approaches zero. The most probable position for the electron is at a distance $r_B = 1/C_0$ (b) Radial distribution function for an electron in the 2s level. Energy of this electron is one-fourth that of the 1s state (P17 R1)

จาก (2.5) แทนค่าต่างๆ ลงไปหาพลังงานรวมของ electron ในอะตอม Hydrogen ได้เป็น

$$E_{tot} = \frac{-m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} = -13.6 \text{ eV}$$

สังเกตว่ามีค่าเป็นลบ แสดงความ stable เนื่องจากถูกยึดเหนี่ยวเข้ากับ proton

สำหรับ electron ที่อยู่ในระดับพลังงานสูงขึ้นไป เช่น 2S, ψ wave function ในสมการ (2.4) เขียนใหม่ได้เป็น

$$\psi(r) = A(1 + C_1 r) \exp\left(\frac{-rC_0}{2}\right) \quad (2.9)$$

และพลังงานรวมของ electron หาได้จาก

$$E_{tot} = \frac{-me^4}{8n^2\epsilon_0^2 h^2} = \frac{-13.6}{n^2} \text{ eV} \quad (2.10)$$

n เป็นเลขจำนวนเต็มบวก คือ 1, 2, 3, ... แทนค่า principle quantum number

ที่ระดับพลังงานที่ 2 ใช้ $n=2$ แทนค่าลงใน (2.10) ได้ $E_{tot} = -3.4 \text{ eV}$

หาค่า W (Probability Distribution function) ของระดับพลังงาน 2S ต่อ r แล้ว plot graph ความสัมพันธ์ระหว่าง W ต่อ r ได้รูป 2.1(b) จะเห็นว่าจะมีค่า = 0 ที่ r_B และจะมีค่า Max ที่ r หนึ่งถัดมา

Orbital shape and Quantum Numbers

เมื่อแก้สมการ Schrodinger จะได้ Quantum number (QN) เป็นเลขทะเบียนประจำตัว electron แต่ละตัวมี 4 ค่าคือ

1. Principal QN. (n) = 1, 2, 3, ... แสดงระดับพลังงาน electron
2. Orbital Angular Momentum QN. (ℓ) = 0, 1, 2, ... ($n - 1$)
3. Magnetic QN. (m_ℓ) = - ℓ ถึง + ℓ
4. Spin QN. (m_s) = $-\frac{1}{2}$, + $\frac{1}{2}$ บอกการหมุนของ electron ทวนเข็มนาฬิกา, ตามเข็มนาฬิกา

ตารางที่ 2.1 แสดง Orbital และ เลข QN สำหรับ Orbital ที่มี n ตั้งแต่ 1 ถึง $n=3$

Table 2.1 Summary of orbitals and their notation (P20 R1)

n	ℓ	Orbital name	No. of m_ℓ orbitals	Full designation of orbitals
1	0	1s	1	1s
2	0	2s	1	2s
	1	2p	3	$2p_x, 2p_y, 2p_z$
3	0	3s	1	3s
	1	3p	3	$3p_x, 3p_y, 3p_z$
	2	3d	5	$3d_{x^2-y^2}, 3d_{x^2-z^2}, 3d_{xy}, 3d_{yz}, 3d_{xz}$

โอกาสจะพบ electron ใน S-orbital มีลักษณะเป็น spherical symmetry หาได้จาก สมการข้างต้น อย่างไรก็ตาม สำหรับ electron ที่อยู่ใน orbital P ซึ่ง electron มี Angular Momentum $QN (\ell) = 1$ ทำให้ electron มีแรงเหวี่ยง electron จึงไม่สามารถเข้าใกล้ศูนย์กลางนิวเคลียสได้มากแล้ว ทำให้รูปร่างของ orbital P เป็นดังรูป dumbbell ดังแสดงในรูป 2.2a

จากรูป จะเห็นว่า P-orbital มีระนาบที่แบ่งการกระจาย electron เป็น 2 ส่วน รูปร่าง P-orbital มีการจัดเรียงในที่ว่าง 3 มิติ x, y, z ได้ 3 แบบเรียก P_x, P_y, P_z เมื่อ ℓ มีค่า = 1 และ M_ℓ (Magnetic QN.) มีค่า +1, 0, -1

ส่วน d-orbital ซึ่ง ℓ มีค่าเท่ากับ 2 ทำให้ M_ℓ มีได้ 5 ค่า คือ -2, -1, 0, 1, 2 ทำให้มี d-orbital 5 orbitals คือ $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ มีรูปร่างดัง แสดง โดยรูป 2.2b

จากภาพจะสังเกตว่า เลข Quantum ℓ มีความสัมพันธ์โดยตรงกับจำนวนระนาบที่ตัดผ่าน nucleus กรณี $\ell = 0$ คือ s-orbital จะไม่มีระนาบตัดผ่าน nucleus เลข ขณะที่ $\ell = 1$ คือ p-orbital จะมีระนาบผ่าน nucleus 1 ระนาบ ส่วน $\ell = 2$ คือ d-orbital จะมีระนาบตัดผ่าน nucleus 2 ระนาบ แบ่งกลุ่มหมอก electron ได้เป็น 4 ส่วน

กรณี f-orbital ยังจะมีรูปร่างซับซ้อนกันมากขึ้นดังรูป 2.3

(Recommend reading ให้อ่านรายละเอียดจาก ref 8 ผศ.ดร.ศักดา ไตรศักดิ์ “โครงสร้างอะตอมและพันธะเคมีบนพื้นฐานทฤษฎีควอนตัม,” Edition 2 ของ หน้า 22-34 ประกอบ)

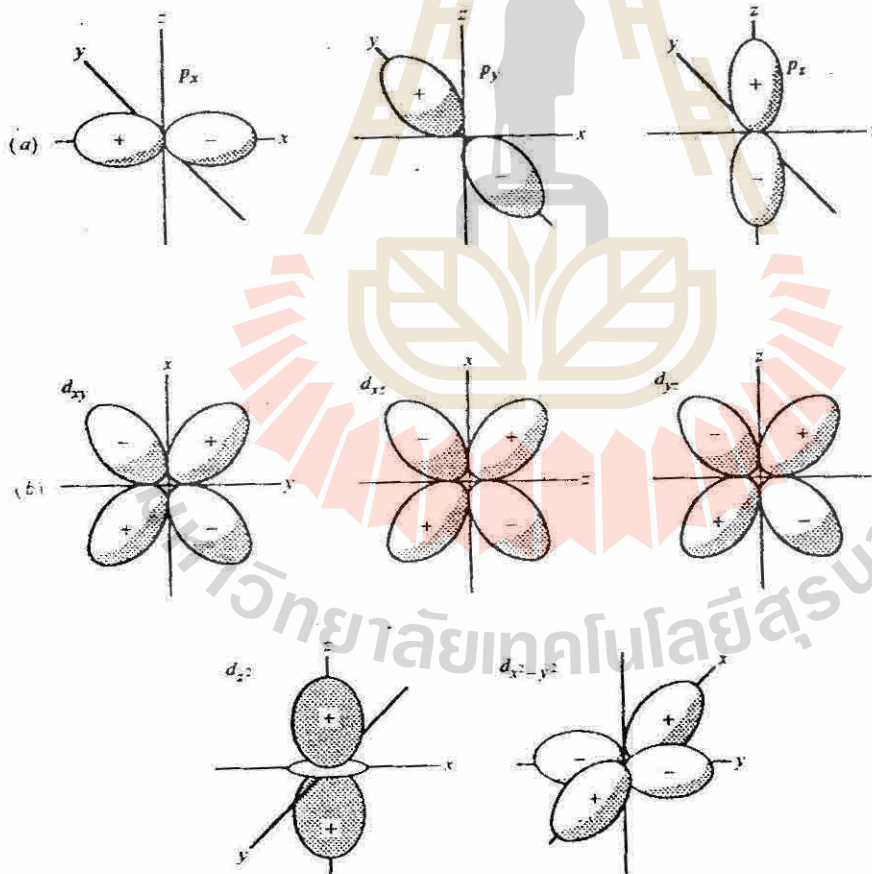


Fig 2.2 (a) Shape of p orbitals (top three) and (b) d orbitals (lower five) (P20 R1)

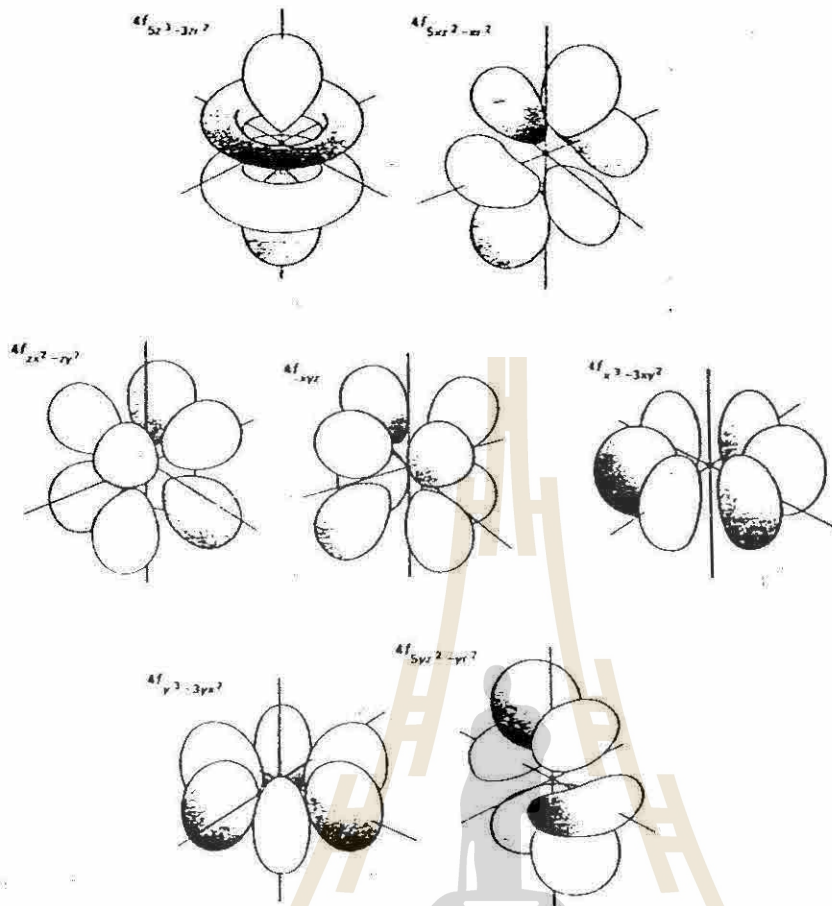


Fig 2.3 แสดงรูปร่างของ f orbitals (P34 R8)

Polyelectronic Atom

สมการ (2.10) สำหรับกรณีที่ Z_1 และ $Z_2 = 1$ คืออะตอมของ Hydrogen อย่างไรก็ตามสำหรับอะตอมของธาตุที่มี Atomic Number มากขึ้นสมการ (2.10) เขียนใหม่ได้เป็น

$$E_n = \frac{-13.6Z^2}{n^2} eV \tag{A}$$

นอกจากนี้หากมี electron มากกว่า 1 ตัวในอะตอม electron จะต้องผลักกันเองทำให้ความ stable ของ electron น้อยลงพลังงานรวมจึงมากขึ้น

ตัวอย่างเช่น He มี electron 2 ตัว อยู่ที่ระดับพลังงาน $n = 1$ ถ้าว่าตามสมการ (A) electron มีพลังงาน $\frac{-13.6 \times 4}{1} = -54.4 \text{ eV}$ ดังนั้นการที่จะดึง electron ออกจากอะตอมของ He ควรใช้พลังงาน 54.4 eV แต่พบว่าจริง ๆ แล้วการดึง electron ตัวแรก จากอะตอม He ใช้พลังงานเพียง 24.59 eV เท่านั้น (ดูตาราง 2.2) ทั้งนี้เนื่องจาก interaction ระหว่าง electron ทำให้ความ stable ของ electron น้อยลงนั่นเอง ; อย่างไรก็ตามพบว่าการดึง electron ตัวที่ 2 ออกจากอะตอม He ใช้พลังงาน 54.4 eV เท่ากับที่คำนวณพอดี

Table 2.2 Electronic configuration and first and second ionization energies of the elements (P22 R1)

Z	Atom	Orbital electronic configuration	First IE, eV	Second IE, eV
1	H	1s ¹	13.598	—
2	He	1s ²	24.587	54.416
3	Li	(He)2s ¹	5.392	75.638
4	Be	(He)2s ²	9.322	18.211
5	B	(He)2s ² 2p ¹	8.298	25.154
6	C	(He)2s ² 2p ²	11.260	24.383
7	N	(He)2s ² 2p ³	14.534	29.601
8	O	(He)2s ² 2p ⁴	13.618	35.116
9	F	(He)2s ² 2p ⁵	17.422	34.970
10	Ne	(He)2s ² 2p ⁶	21.564	40.962
11	Na	(Ne)3s ¹	5.139	47.286
12	Mg	(Ne)3s ²	7.646	15.035
13	Al	(Ne)3s ² 3p ¹	5.986	18.828
14	Si	(Ne)3s ² 3p ²	8.151	16.345
15	P	(Ne)3s ² 3p ³	10.486	19.725
16	S	(Ne)3s ² 3p ⁴	10.360	23.330
17	Cl	(Ne)3s ² 3p ⁵	12.967	23.810
18	Ar	(Ne)3s ² 3p ⁶	15.759	27.630
19	K	(Ar)4s ¹	4.340	31.625
20	Ca	(Ar)4s ²	6.113	11.871
21	Sc	(Ar)4s ² 3d ¹	6.540	12.800
22	Ti	(Ar)4s ² 3d ²	6.820	13.580
23	V	(Ar)4s ² 3d ³	6.740	14.650
24	Cr	(Ar)4s ¹ 3d ⁵	6.766	16.500
25	Mn	(Ar)4s ² 3d ⁵	7.435	15.640
26	Fe	(Ar)4s ² 3d ⁶	7.870	16.180
27	Co	(Ar)4s ² 3d ⁷	7.860	17.060
28	Ni	(Ar)4s ² 3d ⁸	7.635	18.168
29	Cu	(Ar)4s ¹ 3d ¹⁰	7.726	20.292
30	Zn	(Ar)4s ² 3d ¹⁰	9.394	17.964
31	Ga	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p ¹	5.999	20.510
32	Ge	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p ²	7.899	15.934
33	As	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p ³	9.810	18.633
34	Se	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁴	9.752	21.190
35	Br	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁵	11.814	21.800
36	Kr	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁶	13.999	24.359
37	Rb	(Kr)5s ¹	4.177	27.280
38	Sr	(Kr)5s ²	5.695	11.030
39	Y	(Kr)5s ² 4d ¹	6.380	12.240
40	Zr	(Kr)5s ² 4d ²	6.840	13.130
41	Nb	(Kr)5s ¹ 4d ⁴	6.880	14.320
42	Mo	(Kr)5s ¹ 4d ⁵	7.099	16.150

Table 2.2 (continued) Electronic configuration and first and second ionization energies of the elements (P23 R1)

Z	Atom	Orbital electronic configuration	First IE, eV	Second IE, eV
43	Tc	(Kr)5s ² 4d ⁵	7.280	15.260
44	Ru	(Kr)5s ¹ 4d ⁷	7.370	16.760
45	Rh	(Kr)5s ¹ 4d ⁸	7.460	18.080
46	Pd	(Kr)4d ¹⁰	8.340	19.430
47	Ag	(Kr)5s ¹ 4d ¹⁰	7.576	21.490
48	Cd	(Kr)5s ² 4d ¹⁰	8.993	16.908
49	In	(Kr)5s ² 4d ¹⁰ 5p ¹	5.786	18.869
50	Sn	(Kr)5s ² 4d ¹⁰ 5p ²	7.344	14.632
51	Sb	(Kr)5s ² 4d ¹⁰ 5p ³	8.641	16.530
52	Te	(Kr)5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁴	9.009	18.600
53	I	(Kr)5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁵	10.451	19.131
54	Xe	(Kr)5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁶	12.130	21.210
55	Cs	(Xe)6s ¹	3.894	25.100
56	Ba	(Xe)6s ²	5.212	10.004
57	La	(Xe)6s ² 5d ¹	5.577	11.060
58	Ce	(Xe)6s ² 4f ¹ 5d ¹	5.470	10.850
59	Pr	(Xe)6s ² 4f ³	5.420	10.560
60	Nd	(Xe)6s ² 4f ⁴	5.490	10.720
61	Pm	(Xe)6s ² 4f ⁵	5.550	10.900
62	Sm	(Xe)6s ² 4f ⁶	5.630	11.070
63	Eu	(Xe)6s ² 4f ⁷	5.670	11.250
64	Gd	(Xe)6s ² 4f ⁷ 5d ¹	5.426	13.900
65	Tb	(Xe)6s ² 4f ⁹	5.850	11.520
66	Dy	(Xe)6s ² 4f ¹⁰	5.930	11.670
67	Ho	(Xe)6s ² 4f ¹¹	6.020	11.800
68	Er	(Xe)6s ² 4f ¹²	6.100	11.930
69	Tm	(Xe)6s ² 4f ¹³	6.180	12.050
70	Yb	(Xe)6s ² 4f ¹⁴	6.254	12.170
71	Lu	(Xe)6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹	5.426	13.900
72	Hf	(Xe)6s ² 4f ¹⁴ 5d ²	7.000	14.900
73	Ta	(Xe)6s ² 4f ¹⁴ 5d ³	7.890	—
74	W	(Xe)6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁴	7.980	—
75	Re	(Xe)6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁵	7.880	—
76	Os	(Xe)6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁶	8.700	—
77	Ir	(Xe)6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁷	9.100	—
78	Pt	(Xe)6s ¹ 4f ¹⁴ 5d ⁹	9.000	—
79	Au	(Xe)6s ¹ 4f ¹⁴ 5d ¹⁰	9.225	—
80	Hg	(Xe)6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰	10.437	18.756
81	Tl	(Xe)6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ¹	6.108	20.428
82	Pb	(Xe)6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ²	7.416	15.032
83	Bi	(Xe)6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ³	7.289	16.600

Source. Adapted from J. Huheey, *Inorganic Chemistry*, 2d ed., Harper & Row, New York, 1978.

IONIC vs COVALENT BOND

Ionic bond เกิดเมื่อ ออก 2 ธาตุมี Electronegativity ต่างต่าง ๆ กันมาก มารวมกัน ธาตุที่มี electronegativity ต่ำกว่ามีแนวโน้มที่จะให้ electron แก่ ธาตุที่มี electronegativity สูงกว่า ตาราง 2.3 แสดง electronegativity ของธาตุต่าง ๆ

ส่วน covalent bond เกิดเมื่อธาตุ 2 ชนิดที่มี electronegativity ใกล้เคียงกันมารวมกัน โดยทั่วไป electron ของธาตุทั้ง 2 ควรมี energy ใกล้เคียงกันด้วย

Bond ที่เกิดในธรรมชาติอาจจะเกิดแบบกึ่ง ๆ ระหว่าง ionic กับ covalent bond เราไม่อาจจะระบุชัดเจนลงไปได้ว่า bond ระหว่างอะตอมคู่ใดเป็น ionic bond ระหว่างอะตอมคู่ใดเป็น covalent bond แต่เราก็อาจจะประมาณคร่าว ๆ โดยอาศัย ผลต่างระหว่าง electronegativity ของธาตุ 2 ชนิดที่มา form bond กัน กล่าวคือ ถ้าผลต่าง electronegativity มากกว่า 1.7 ถือว่า Bond ที่เกิดขึ้นเป็น ionic bond และถ้าผลต่าง electronegativity น้อยกว่า 1.7 ถือว่า Bond ที่เกิดขึ้นเป็น covalent bond

Table 2.3 Relative electronegativity scale of the elements (P26 R1)

Element	Electronegativity	Element	Electronegativity
1. H	2.20	42. Mo(II)	2.16
2. He		Mo(III)	2.19
3. Li	0.98	43. Tc	1.90
4. Be	1.57	44. Ru	2.20
5. B	2.04	45. Rh	2.28
6. C	2.55	46. Pd	2.20
7. N	3.04	47. Ag	1.93
8. O	3.44	48. Cd	1.69
9. F	3.98	49. In	1.78
10. Ne		50. Sn(II)	1.80
11. Na	0.93	Sn(IV)	1.96
12. Mg	1.31	51. Sb	2.05
13. Al	1.61	52. Te	2.10
14. Si	1.90	53. I	2.66
15. P	2.19	54. Xe	2.60
16. S	2.58	55. Cs	0.79
17. Cl	3.16	56. Ba	0.89
18. Ar		57. La	1.10
19. K	0.82	58. Ce	1.12
20. Ca	1.00	59. Pr	1.13
21. Sc	1.36	60. Nd	1.14
22. Ti(II)	1.54	62. Sm	1.17
23. V(II)	1.63	64. Gd	1.20
24. Cr(II)	1.66	66. Dy	1.22
25. Mn(II)	1.55	67. Ho	1.23
26. Fe(II)	1.83	68. Er	1.24
Fe(III)	1.96	69. Tm	1.25
27. Co(II)	1.88	71. Lu	1.27
28. Ni(II)	1.91	72. Hf	1.30
29. Cu(I)	1.90	73. Ta	1.50
Cu(II)	2.00	74. W	2.36
30. Zn(II)	1.65	75. Re	1.90
31. Ga(III)	1.81	76. Os	2.20
32. Ge(IV)	2.01	77. Ir	2.20
33. As(III)	2.18	78. Pt	2.28
34. Se	2.55	79. Au	2.54
35. Br	2.96	80. Hg	2.00
36. Kr	2.90	81. Tl(I)	1.62
37. Rb	0.82	82. Pb(II)	1.87
38. Sr	0.95	83. Bi	2.02
39. Y	1.22	90. Th	1.30
40. Zr(II)	1.33	92. U	1.70
41. Nb	1.60		

IONIC BOND

Ionic bond เป็นพันธะที่แข็งแรงในทุกทิศทางเป็น *nondirectional bond* ต่างจาก Covalent ที่มีลักษณะเป็น *directional bond* คือแข็งแรงบางทิศทาง ดังนั้น สารประกอบ ionic มักจะมี MP สูง, แข็งแต่เปราะ

เมื่อเกิดพันธะ ionic ขึ้นแรกสุดเริ่มจาก atom ที่มี electronegativity ต่ำกว่าให้ electron แก่อะตอมที่มี electronegativity สูงกว่า เช่น NaCl เริ่มจาก Na อะตอมให้ electron 1 ตัวแก่ Cl แล้ว Na อะตอมกลายเป็น Na^+ และ Cl อะตอมกลายเป็น Cl^- ขั้นที่สองคือ ย้าย ions ทั้ง 2 เข้ามาใกล้กัน เช่น สมมุติเดิม Na^+ และ Cl^- อยู่ห่างกัน ∞ ต่อมาย้ายให้มาใกล้กันให้ห่างกัน r ในขั้นนี้ต้องใช้พลังงานเท่ากับ

$$E_{\text{pot}} = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Z_1 = ประจุบวก กรณี NaCl ใช้ +1 แต่ กรณี Al_2O_3 ใช้ +3 (Al^{3+})

Z_2 = ประจุลบ กรณี NaCl ใช้ -1 แต่กรณี Al_2O_3 ใช้ -2 (O^{2-})

เนื่องจาก ประจุทั้ง 2 มีเครื่องหมายต่างกัน เพราะฉะนั้น E_{pot} เป็นค่าลบ หมายความว่า แทนที่ต้องใช้พลังงานในการดึง ions ทั้ง 2 ให้เข้าใกล้กันกลับจะได้พลังงานออกมาด้วยซ้ำเมื่อ ions ทั้งสองเข้ามาใกล้กัน เพราะ ions ทั้ง 2 มีความ stable มากขึ้น เส้น E_{pot} ในกราฟรูปที่ 2.4 แสดงพลังงานที่คายออกมาเมื่อนำ ion ทั้ง 2 เข้ามาใกล้กัน จากภาพแสดงให้เห็นว่า ยิ่งนำ ions ทั้ง 2 มาใกล้กันมากเท่าไร ions ทั้ง 2 ยิ่งคายพลังงานออกไปมากขึ้น

อย่างไรก็ตามเมื่อ ions ทั้ง 2 ใกล้กันถึงระดับหนึ่ง ประจุชนิดเดียวกันภายในตัวของ ions ทั้ง 2 เอง (เช่นประจุบวกที่ nucleus ของ ions Na^+ กับ Cl^-) ก็เริ่มเข้ามาใกล้กันจนเกิดแรงผลักรัน พลังงานที่เกิดจากประจุชนิดเดียวกันใน ions ทั้ง 2 ผลักกันเองหาได้จากสูตร

$$E_{\text{rep}} = \frac{B}{r^n}$$

B = เป็น constant บางทีเรียก Born exponent

n = ค่าคงที่ซึ่ง vary ในช่วง 6-12

r = ระยะระหว่าง ions ทั้ง 2

เส้น E_{rep} ในกราฟที่ 2.4a แสดงพลังงานผลักรันที่เกิดขึ้นเมื่อนำ ions เข้ามาใกล้กัน

พลังงาน Net เท่ากับพลังงานดูด ลบ พลังงานผลักรัน

$$E_{\text{net}} = \text{พลังงานดูด} - \text{พลังงานผลักรัน}$$

$$= E_{\text{pot}} - E_{\text{rep}}$$

$$E_{\text{net}} = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{B}{r^n} \quad (2.13)$$

เส้นประ Net energy ในภาพ 2.4a แสดง E_{net}

ที่จุดโค้งกลับของกราฟ E_{net} ค่า $\frac{dE_{\text{net}}}{dr} = 0$

ดังนั้นที่จุดนี้

$$\left. \frac{dE_{\text{net}}}{dr} \right|_{r=r_0} = \frac{-Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^2} - \frac{nB}{r_0^{n+1}} = 0 \quad (2.14)$$

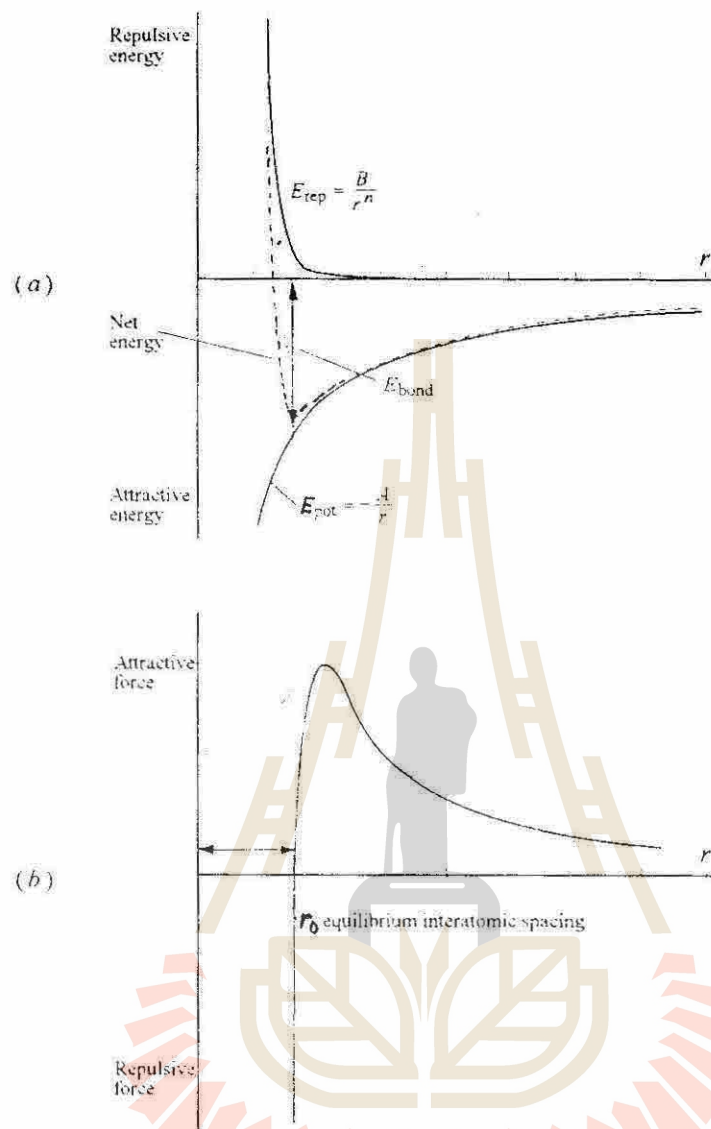


Fig 2.4 (a) Energy versus distance curves for an ionic bond. The net energy is the sum of attractive and repulsive energies, which give rise to an energy well. (b) Corresponding force versus distance curve. This curve is derivative of the net energy curve shown in (a). Note that when the energy is at a minimum, the net force is zero (P29 R1)

เรียก E_{net} ที่มีค่าต่ำที่สุดว่า E_{bond} จากรูปที่ 2.4 แสดงให้เห็นว่า E_{bond} เกิดที่ $r = r_0$

จาก (2.13) และ (2.14) แก่สมการ หา E_{bond} ได้เป็น

$$E_{bond} = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (2.15)$$

ที่จุด $r = r_0$ ถือเป็นจุดสมดุล (Equilibrium) ions ทั้ง 2 มีพลังงานต่ำสุด เพราะฉะนั้น stable สุด ในสภาวะปกติ ions ทั้ง 2 จะอยู่ห่างกันเท่ากับ r_0

จากนิยาม $F = \frac{dE}{dr}$ ดังนั้น

$$F = \frac{-Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} - \frac{nB}{r^{n+1}}$$

กราฟรูป 2.4b แสดง F ต่อ r จะเห็นว่า ที่จุดสมดุล $r = r_0$ นั้น $F = 0$ ค้วย แสดงว่าที่จุดนี้ แรงดูด = แรงผลัก
 จากกราฟ 2.4 a, b สรุปว่า ณ จุด *equilibrium atomic distance* $r = r_0$ *energy ของ ion minimum และ net force = 0*

IONICALLY BOND SOLIDS

ตอนที่ผ่านมาระเราได้รู้จักพลังงานพันธะ ionic ระหว่าง ion 2 ions คราวนี้มาคิดว่าเมื่อหลาย ๆ ions จับกันเป็นก้อน Solid พลังงานพันธะเป็นอย่างไร

เริ่มจาก NaCl - Structure ที่มีรูปร่างโครงสร้างดังรูป 2.5 a ions สีดำแทน Na^+ , สีขาวแทน Cl^-

ดูจาก Na^+ ที่อยู่กึ่งกลาง Structure ก่อน ดังภาพ 2.5b จะเห็น Na^+ ว่ามี 1st Neighbors เป็น Cl^- อยู่ 6 ions อยู่ห่างไป ระยะทางเท่ากับ r_0

ส่วน 2nd neighbor เป็น Na^+ ด้วยกันเอง 12 ions อยู่ห่างออกไป $\sqrt{2}r_0$ ดังภาพ 2.5c

และ 3rd neighbor เป็น Cl^- 8 ions อยู่ห่างออกไป $\sqrt{3}r_0$ ดังภาพ 2.5d

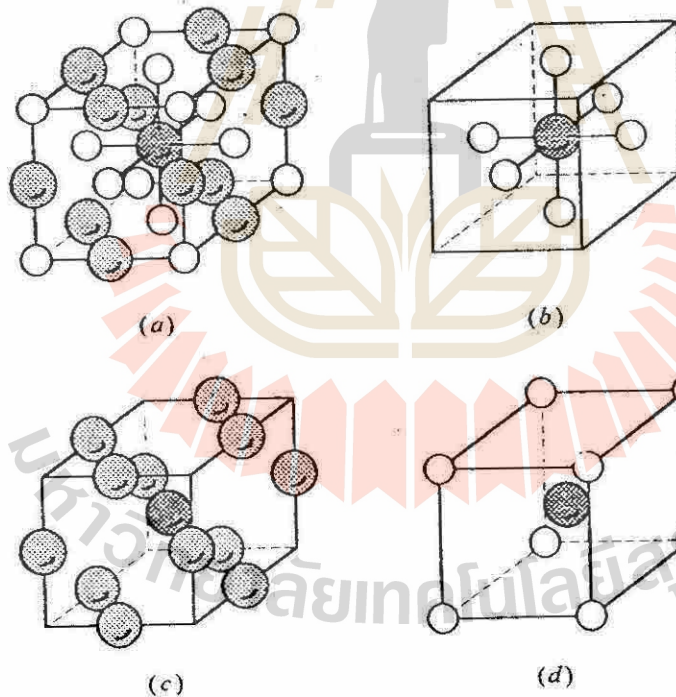


Fig 2.5

(a) Schematic of the NaCl Structure. (b) The first 6 nearest neighbors are attracted to the center cation, (c) the second 12 nearest neighbors at a distance $\sqrt{2}r_0$ are repelled, (d) the third 8 nearest neighbors are attracted, etc. (P31 R1)

ต่อเช่นนี้ไปเรื่อยๆ ดังนั้นจากสมการ (2.15) พลังงานพันธะที่ยึดระหว่าง Na อะตอม ตัวนี้กับ neighbors ทุกๆ ชั้น คือ

$$E_{sum} = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \left(\frac{6}{1} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \dots \right) \quad (2.17)$$

แทนเทอมใน วงเล็บหลังด้วย α (Madelung Constant) ได้

$$E_{sum} = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \alpha$$

ถ้ากำหนดให้ Lattice Energy (พลังงานพันธะของโครงสร้าง) คือพลังงานที่ยึดระหว่างอะตอมในสารประกอบ ionic 1 mole ดังนั้นจะได้ว่า

$$\text{Lattice Energy} = E_{latt} = \frac{N_{AV} Z_1 Z_2 e^2 \alpha}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \quad (2.18)$$

N_{av} = Avogadro number = 6.02×10^{23} อะตอม/mole

ค่า α Madelung Constant ของ Crystal structure แบบ ionic ชนิดต่างๆ หาได้จาก ตารางที่ 2.4

เรียก สมการ (2.18) ว่า Born-Landé equation

Table 2.4 Madelung constants for some common ceramic crystal structure (P32 RI)

Structure	Coordination number	α^\dagger	α_{conv}^\ddagger
NaCl	6:6	1.7475	1.7475
CsCl	8:8	1.7626	1.7626
Zinc blende	4:4	1.6381	1.6381
Wurtzite	4:4	1.6410	1.6410
Fluorite	8:4	2.5190	5.0387
Rutile	6:3	2.4080 [§]	4.1860 [§]
Corundum	6:4	4.1719 [§]	25.0312 [§]

[†] Does not include charges on ions; i.e., assumes structure is made of isocharged ions that factor out.

[‡] The problem of structures with more than one charge, such as Al_2O_3 , can be addressed by making use of the relationship

ตัวอย่าง กำหนดให้ n ของ NaCl = 8 และ Ionic radius ของ Na^+ = 116 pm, Cl^- = 167 pm ค่า α ดูในตาราง 2.4 จงคำนวณ lattice energy ของ NaCl

วิธีทำ จาก (2.18)

$$\begin{aligned} E_{latt} &= \frac{(6.02 \times 10^{23})(-1 \times 1)(1.6 \times 10^{-19})^2 (1.748)}{4\pi \times (8.85 \times 10^{-12}) \{ (116 + 167) \times 10^{-12} \}} \left(1 - \frac{1}{8} \right) \\ &= -750 \text{ kJ / mole} \end{aligned}$$

ในทางปฏิบัติค่า α และ r_0 หาได้จาก X-ray diffraction ส่วนค่า n ดังกล่าวก่อนนี้ว่า มีค่าระหว่าง 6-12 หาได้จาก compressibility data ซึ่งมีผลทำให้ $E_{lattice}$ เปลี่ยนไปมากนักไม่ว่าจะเป็นค่าใดๆ ในระหว่าง 6 ถึง 12 สมการ (2.18) เป็นสมการโดยประมาณเท่านั้น ในทางที่ถูกต้องโดยละเอียดค่า lattice energy ต้องหาจาก

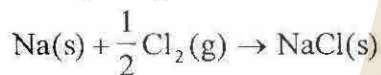
$$E_{lattice} = \frac{-A}{r_0} + \frac{B}{r_0^n} - \left(\frac{C}{r_0^6} + \frac{D}{r_0^8} \right) + \frac{9}{4} h\nu_{max} \quad (2.19)$$

2 terms แรกของสมการ (2.19) คือสมการ (2.18) เติมในวงเล็บคือ dipole-dipole และ dipole- quadrupole interaction ระหว่าง ion และเทอมสุดท้ายคือ Zero-point correction เมื่อ ν_{max} คือ Frequency สูงสุดของ lattice vibration mode

สมการที่ (2.19) จะใช้ได้กับ Solid ที่ Bond กันด้วยพันธะที่มี Degree ความเป็น Ionic Bond สูง เท่านั้น จะใช้กับ Solid ที่มี Degree ความเป็น Covalent Bond สูง ไม่ได้

Born-Haber Cycle

Lattice energy หาได้จาก (2.18) เป็น lattice energy จากการคำนวณ ในทางปฏิบัติเราไม่สามารถวัด lattice energy เพื่อตรวจสอบว่า ค่าที่ผลการคำนวณถูกต้องหรือไม่ แต่เราสามารถเปรียบเทียบค่าที่ได้จากการคำนวณเทียบกับ Energy ที่ได้จากการ Balance Energy ในปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้น ดังตัวอย่างเช่น สมการการเกิด NaCl (s) ซึ่งเราเขียนสมการได้เป็น



เราสามารถวัดพลังงานความร้อนที่คายออกมาจากปฏิกิริยาข้างต้นได้เป็น ΔH_{form} (Total Thermal energy of formation) = -411 kJ/mole และเราอาจจะเขียนสมการการเกิดปฏิกิริยาข้างต้นเป็นสมการย่อยได้เป็น 5 ขั้นตอนดังนี้คือ

1. Na (s) \longrightarrow Na (g)
2. $\frac{1}{2} \text{Cl}_2$ (g) \longrightarrow Cl (g)
3. Na (g) \longrightarrow Na⁺ (g) + e⁻
4. Cl (g) + e⁻ \longrightarrow Cl⁻ (g)
5. Na⁺ (g) + Cl⁻ (g) \longrightarrow NaCl (s)

หรือเขียนเป็นแผนภาพได้แผนภาพดัง ภาพ 2.6 เรียก Born-Haber Cycle

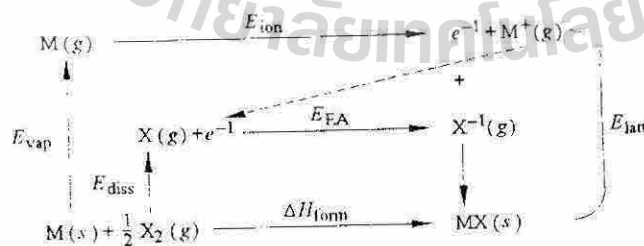


Fig 2.6 The Born-Haber cycle. (P33 R1)

อธิบายการเปลี่ยนแปลงพลังงานในแต่ละขั้นตอนได้ดังนี้

สมการ 1 ต้องดูดพลังงาน (Endothermic) เท่ากับ Latent heat of Vaporization E_{vap} จากตารางข้อมูล Thermodynamic E_{vap} กรณี Sodium = 107.3 kJ/mole

สมการ 2 ต้องดูดพลังงานเข้าไปเพื่อแยก Molecule Cl_2 ครึ่ง Mole $\frac{1}{2} \text{Cl}_2$ ให้เป็น Cl อะตอม เท่ากับ Dissociation Energy $E_{\text{diss}} = 121 \text{ kJ / mole}$

สมการ 3 ต้องดูดพลังงานในการดึง electron 1 ตัวออกจาก Na (g) 1 อะตอม เท่ากับ Ionization Energy $E_{\text{ion}} = 495.8 \text{ kJ/mole}$ จากตาราง 2.2

สมการ 4 เมื่อ Cl (g) อะตอมรับ electron จะคายพลังงาน (Exothermic) ออกมาเท่ากับ Electron affinity Energy = -348.7 kJ/mole ดูข้อมูลจาก ตาราง 2.5

สมการ 5 คือการที่ $\text{Na}^+ (\text{g}) + \text{Cl}^- (\text{g}) \rightarrow \text{NaCl} (\text{s})$ หากเป็นการเปลี่ยนสถานะจาก gas ไปเป็น Solid ทำให้เกิด stable มากขึ้นหมายความว่าปฏิกิริยานี้จะคายพลังงานออกมา พลังงานที่คายออกมา เท่ากับ Lattice Energy ของโครงสร้างผลึก

Table 2.5 Electron affinities[†] of select nonmetals at 0 K (P35 R1)

Element	EA (kJ/mol)	Element	EA (kJ/mol)
$\text{O} \rightarrow \text{O}^-$	141 (exo)	$\text{Se} \rightarrow \text{Se}^-$	195 (exo)
$\text{O}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$	780 (endo)	$\text{Se}^- \rightarrow \text{Se}^{2-}$	420 (endo)
$\text{F} \rightarrow \text{F}^-$	322 (exo)	$\text{Br} \rightarrow \text{Br}^-$	324.5 (exo)
$\text{S} \rightarrow \text{S}^-$	200 (exo)	$\text{I} \rightarrow \text{I}^-$	295 (exo)
$\text{S}^- \rightarrow \text{S}^{2-}$	590 (endo)	$\text{Te} \rightarrow \text{Te}^-$	190.1 (exo)
$\text{Cl} \rightarrow \text{Cl}^-$	348.7 (exo)		

[†] Electron affinity is usually defined as the energy *released* when an electron is added to the valence shell of an atom. This can be quite confusing. To avoid any confusion, the values listed in this table clearly indicate whether the addition of the electron is endo- or exothermic.

อาศัยหลักการ balance ของพลังงาน $\Delta H_{\text{form}} =$ ผลรวมของพลังงานย่อย ๆ ที่เกิดขึ้น กล่าวคือ

$$\Delta H_{\text{form}} = E_{\text{vap}} + E_{\text{Diss}} + E_{\text{ion}} + E_{\text{EA}} + E_{\text{latt}}$$

แทนค่า พลังงานที่เกิดขึ้นที่รู้ค่าลงไป

$$-411 = 107.3 + 121 + 495.8 - 348.7 + E_{\text{latt}}$$

แก้สมการ ได้

$$E_{\text{latt}} = -787 \text{ kJ / mole}$$

ซึ่งใกล้เคียงกับที่คำนวณได้ในตัวอย่างที่ผ่านมา แสดงว่า Model ของ Ionic bond ที่กล่าวมาก่อนนี้ใช้ได้ และแสดงว่า NaCl bond กันด้วยเกือบจะ purely Ionic bond

COVALENT BOND FORMATION

เป็น bond ที่เกิดจากธาตุที่มี electronegativity ใกล้เคียงกันมารวมกันจึงมีการ form bond โดย share electron กัน ทฤษฎีสำคัญที่ใช้อธิบาย Covalent bond คือ ทฤษฎี Molecular Orbital ของ Robert Mulliken และ ทฤษฎี Valence Bond Theory แต่ในที่นี้เราจะพูดถึง Molecular Orbital Theory เท่านั้น ส่วนทฤษฎี Valence Bond ผู้ที่สนใจให้ไปอ่านได้จาก Ref 8 ผศ.ดร. ศักดา ไตรภักดิ์, “โครงสร้างอะตอม & พันธะเคมี บนพื้นฐานทฤษฎีควอนตัม”

Molecular Orbital Theory

หลักการของทฤษฎีนี้คือเมื่ออะตอม 2 อะตอม เข้าไปมา form bond กัน จะจัด Orbital ขึ้นมาใหม่เรียกว่า Molecular Orbital (MO) Molecular Orbital มีชื่อเรียกว่า σ (sigma) π (pi) และ δ (delta) ทำนองเดียวกันกับ atomic orbital ที่เรียกชื่อว่า s, p, d, f orbitals

หลักการของการเกิด MO มีอยู่ว่า

- 1) MO ที่เกิดขึ้นเท่ากับจำนวน atomic orbitals ของอะตอมที่มารวมกัน
- 2) 1 MO มี electron อยู่ได้ 2 ตัวเหมือนกับใน 1 atomic orbital
- 3) การ fill electrons เข้าไปใน MO จะถือหลัก electrons จะ fill ใน MO ที่มีพลังงานต่ำสุดก่อน แล้วจึง Fill ใน MO ที่มีพลังงานสูงขึ้นถัดมา
- 4) Not necessary to have electron Fill ในทุก ๆ MO ที่เกิดขึ้น

จาก Schrodinger เราทราบว่า electron เปรียบได้กับคลื่น ในฐานะที่เป็นคลื่น electron จึงต้องมี amplitude ทั้งส่วนที่ + และ - ดังภาพ 2.7 ดังนั้นเมื่อคลื่น 2 ลูกมารวมกันจึงอาจเกิดการแทรกสอดได้ 2 แบบ คือ

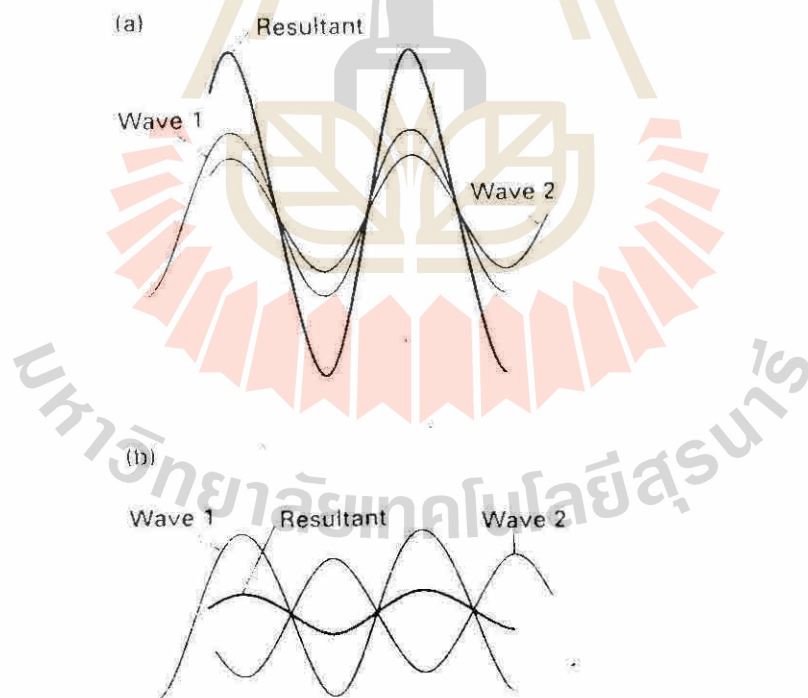


Fig 2.7 แสดงการแทรกสอดของฟังก์ชันคลื่นทั้งแบบเสริม (a) และแบบทำลายล้าง (b) (P24 R8)

1) แบบเสริมกัน (เมื่อส่วนของคลื่นที่มีเครื่องหมายเดียวกันมารวมกัน) ภาพ 2.7a

2) แบบหักล้างกัน (เมื่อส่วนของคลื่นที่มีเครื่องหมายต่างกันมารวมกัน) ภาพ 2.7b

ถ้าให้ ψ_A และ ψ_B เป็น Atomic Orbital ของอะตอม A กับ B ที่มารวมกัน และ ψ_b กับ ψ_a เป็น MO ของโมเลกุลที่เกิดขึ้น ภาพที่ 2.8 แสดง ψ_A , ψ_B , ψ_b และ ψ_a

เรียก MO ที่เกิดจากการแทรกสอดแบบเสริมแรงว่า Bonding MO = $\psi_b = \psi_A + \psi_B$

เรียก MO ที่เกิดจากการแทรกสอดแบบหักล้างว่า Antibonding MO = $\psi_a = \psi_A - \psi_B$

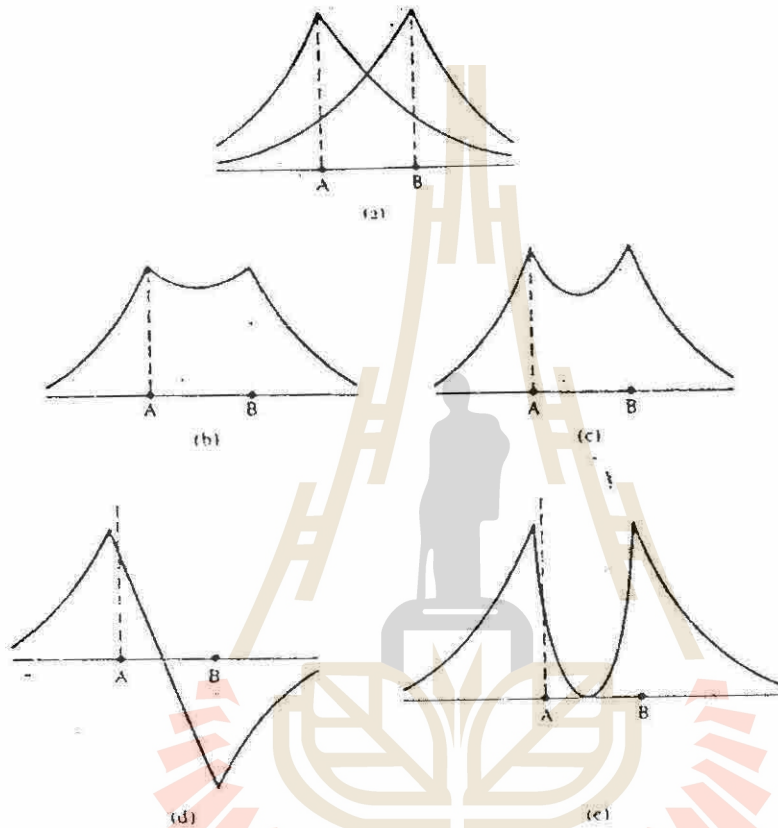


Fig 2.8 (P90-91 R8)

(a) ψ_A และ ψ_B เมื่ออยู่เป็นอิสระกัน

(b) ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลแบบสร้างพันธะ $\psi_b = \psi_A + \psi_B$

(c) โอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนในออร์บิทัลเชิงโมเลกุลแบบสร้างพันธะ ψ_b^2

(d) ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลแบบต้านการสร้างพันธะ $\psi_a = \psi_A - \psi_B$

(e) โอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนในออร์บิทัลเชิงโมเลกุลแบบต้านพันธะ ψ_a^2

ภาพ 2.8a แสดง ψ_A กับ ψ_B ที่ยังไม่รวมกัน

ภาพ 2.8b แสดง ψ_b ที่เกิดจาก $\psi_A + \psi_B$

ภาพ 2.8c แสดง ψ_b^2 คือโอกาสที่จะพบ electron ใน Bonding MO

ภาพ 2.8d แสดง ψ_a ที่เกิดจาก $\psi_A - \psi_B$

ภาพ 2.8e แสดง ψ_a^2 คือโอกาสที่จะพบ electron ใน Antibonding MO

ψ_b เป็น MO ที่เกิดจากการแทรกสอดแบบเสริมแรงระหว่าง ψ_A กับ ψ_B ทำให้โอกาสที่จะพบ electron ระหว่างนิวเคลียสของอะตอม A และ B จึงสูง แต่ ψ_a เป็น MO ที่เกิดจากการแทรกสอดแบบหักล้างทำให้โอกาสที่จะพบ electron ระหว่างนิวเคลียสของอะตอม A และ B จึงต่ำ

ดังนั้นหากเขียนแผนผังระดับพลังงานของอะตอม และระดับพลังงานของ ψ_a กับ ψ_b จึงเขียนได้เป็น ดังรูป 2.9

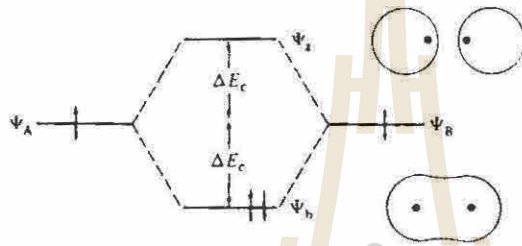


Fig 2.9 แสดงระดับพลังงานในโมเลกุล H_2 (P91 R8)

ในทางปฏิบัตินักเคมีเรียก ψ_b ของโมเลกุลไฮโดรเจนที่เกิดจาก 1s atomic orbital ของอะตอมไฮโดรเจน 2 อะตอม มารวมกันว่า σ_{1s} และเรียก ψ_a ว่า σ_{1s}^* ภาพที่ 2.10 แสดงรูปร่างหน้าตาของ σ_{1s} กับ σ_{1s}^* ของโมเลกุล Hydrogen

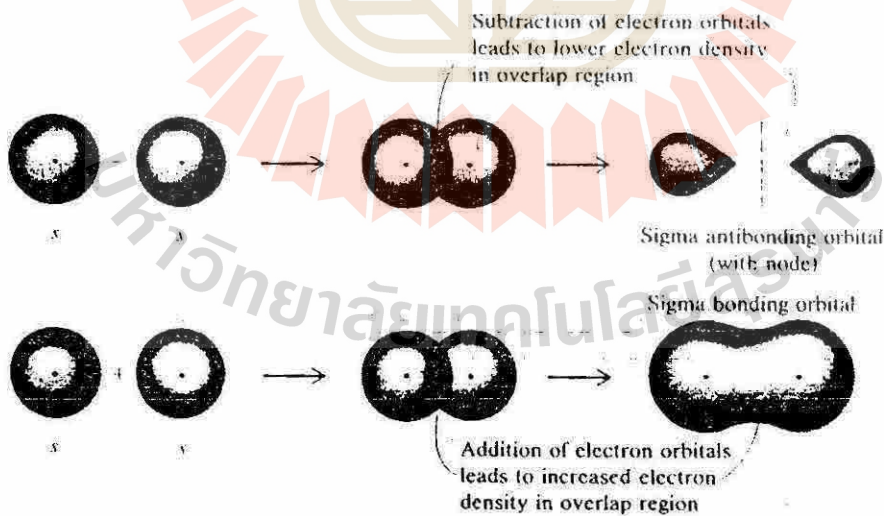


Fig 2.10 แสดงออร์บิทัลเชิงโมเลกุล σ_{1s} และ σ_{1s}^* ของโมเลกุล H_2 (P95 R8)

สำหรับ H_2^+ ที่มี electron 1 ตัวเดียว และ H_2 ที่มี electron 2 ตัว electron จะเลือกไป fill ใน σ_{1s} เพราะมีพลังงานต่ำกว่า แต่สำหรับ H_2^- ที่มี electron 3 ตัว electron ตัวที่ 3 ต้องไป fill ใน σ_{1s}^*

สำหรับโมเลกุลที่มี Atomic number สูงขึ้นมาเช่น Li ($Z=3$), Be ($Z=4$) ซึ่ง electron ของอะตอมยังคงอยู่ใน 1S และ 2S ที่มีรูปร่าง orbital เป็นทรงกลมเหมือนเดิมอยู่ Bonding จะเกิดจากการ share 2s electron กัน ดังนั้น MO ที่เกิดขึ้นจึงเป็น σ_{2s} และ σ_{2s}^* มีรูปร่างเหมือนกับ σ_{1s} และ σ_{1s}^* ของไฮโดรเจนที่พูดไปแล้ว

แต่สำหรับอะตอมที่มี Atomic Number มากขึ้น valence electron ของอะตอมอยู่ในชั้น atomic orbital P เมื่อมา share กัน จะได้รูปร่างแปลกออกไป ดังแสดงในภาพ 2.11 เวลาเขียนภาพเขามักจะยึดแกน z ให้เป็น แกนที่ atomic orbital เข้าทำปฏิกริยากัน

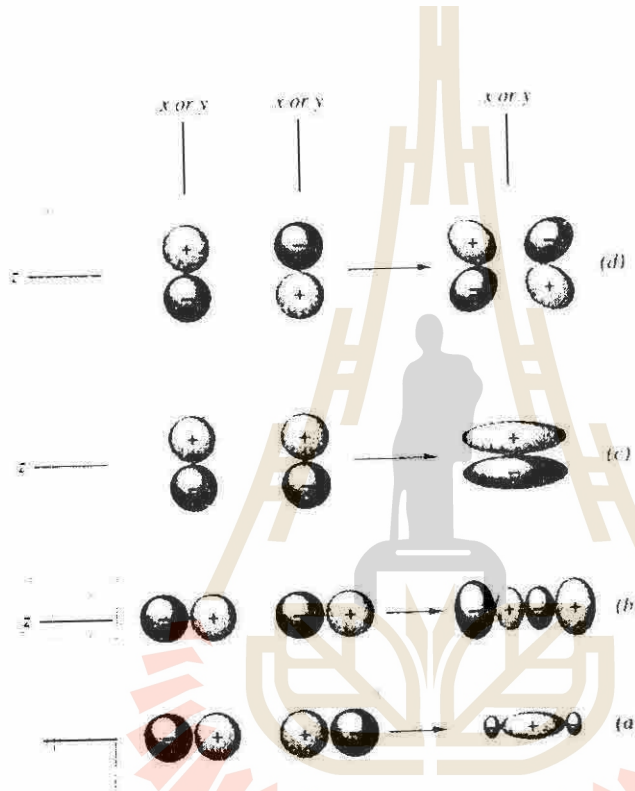


Fig 2.11 แสดงการรวมเชิงเส้นของออร์บิทัล 2p (P96 R8)

- (a) ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลแบบสร้างพันธะ σ_{2p}
- (b) ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลแบบต้านการสร้างพันธะ σ_{2p}^*
- (c) ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลแบบสร้างพันธะ π_{2p}
- (d) ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลแบบต้านการสร้างพันธะ π_{2p}^*

- ภาพ 2.11 a) เป็น MO ที่เกิดจาก $2P_z$ จำนวน 2 orbitals มาแทรกสอดแบบเสริมแรงเรียกว่า $\sigma_2 p_z$
 2.11b) เป็น MO ที่เกิดจาก $2P_z$ จำนวน 2 orbitals มาแทรกสอดแบบหักล้างเรียกว่า $\sigma_2 p_z^*$
 2.11c) เป็น MO ที่เกิดจาก $2P_x$ หรือ $2P_y$ orbitals มาแทรกสอดแบบเสริมแรง เรียกว่า $\pi_2 p_x, \pi_2 p_y$
 2.11d) เป็น MO ที่เกิดจาก $2P_x$ หรือ $2P_y$ orbitals มาแทรกสอดแบบหักล้าง เรียกว่า $\pi_2 p_x^*, \pi_2 p_y^*$

วิธีดูว่า MO แบบไหนเรียก σ แบบไหนเรียก π ให้ถือหลักสมมาตรรอบแกน Z กล่าวคือ เมื่อหมุน MO 180° รอบแกน Z แล้ว ถ้าทำให้เครื่องหมาย (+, -) ของ MO เหมือนเดิมให้เรียก MO นั้นว่า σ แต่ถ้าหมุน 180° แล้วเครื่องหมายของ MO เปลี่ยนไปเรียก MO นั้นว่า π

ในการทำงานเกี่ยวกับ Atomic orbital ของ atom ซึ่งมีการเรียงระดับพลังงานของ orbital จากน้อยไปหามากเป็น $1S < 2S < 2P \dots$ สำหรับ MO ก็มีการเรียงลำดับระดับพลังงานของ MO จากน้อยไปหามาก ดังนี้

- 1) สำหรับธาตุที่ atomic no ≥ 8

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_{2p_z} < \pi_{2p_x} = \pi_{2p_y} < \pi_{2p_x}^* = \pi_{2p_y}^* < \sigma_{2p_z}^*$$
- 2) สำหรับธาตุที่ atomic no ≤ 7

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_{2p_x} = \pi_{2p_y} < \sigma_{2p_z} < \pi_{2p_x}^* = \pi_{2p_y}^* < \sigma_{2p_z}^*$$

ภาพที่ 2.12a แสดงแผนผังระดับพลังงานของ MO ของธาตุที่มี $Z \leq 7$ เช่น B_2

ภาพที่ 2.12b แสดงแผนผังระดับพลังงานของ MO ของธาตุที่มี $Z \geq 8$ เช่น O_2

การบ้านจงเขียนแผนผังแสดงระดับพลังงานของ โมเลกุล N_2 และ F_2

การนำทฤษฎี MO Theory มาอธิบายโมเลกุลที่ประกอบด้วยอะตอม 2 ชนิด

จะยกตัวอย่าง 2 กรณี

1) กรณีที่อะตอมทั้ง 2 ที่มี form เป็น โมเลกุล มีพลังงานของ Atomic Orbital ต่างกันไม่มาก เช่น โมเลกุลของ Carbon Monoxide (CO)

2) กรณีที่อะตอมทั้ง 2 ที่มี form เป็น โมเลกุล มีพลังงานของ Atomic Orbital ต่างกันมาก เช่น โมเลกุลของ Hydrogen Fluoride (HF)

1) กรณี...แตกต่างกันไม่มาก

กรณีนี้ระดับพลังงานของ MO ที่เกิดใหม่จะมีพลังงานแตกต่างจากระดับพลังงานเดิมไม่มากนัก เช่น โมเลกุลของ CO ที่เกิดจาก C และ O มารวมกัน

ก่อนมารวมกัน อะตอม C มีการจัดเรียง atomic Orbital เป็น $1S^2 2S^2 2P^2$

ส่วนอะตอม O มีการจัดเรียง atomic Orbital เป็น $1S^2 2S^2 2P^4$

เมื่อมารวมกัน ระดับพลังงาน 2p จำนวน 3 orbitals ของทั้ง 2 อะตอมก็จะมารวมกันจะเกิด MO ใหม่ขึ้นมา 6 Orbitals ดังภาพ 2.13 ซึ่ง จะเห็นว่า MO ที่เกิดขึ้นใหม่ เรียงตามระดับพลังงานจากน้อยไปมาก คือ

$$\pi_2 p_x = \pi_2 p_y < \sigma_2 p_z < \pi_2 p_x^* = \pi_2 p_y^* < \sigma_2 p_z^*$$

นอกจากนี้ 2S-orbital ของทั้ง 2 อะตอมที่มีระดับพลังงานใกล้เคียงกันก็จะมารวมกันเกิดเป็น MO ขึ้นมาใหม่เช่นกัน ดังแสดงในภาพ 2.13 จากภาพจะเห็นว่า MO ที่เกิดขึ้นใหม่คือ σ_{2s} และ σ_{2s}^*

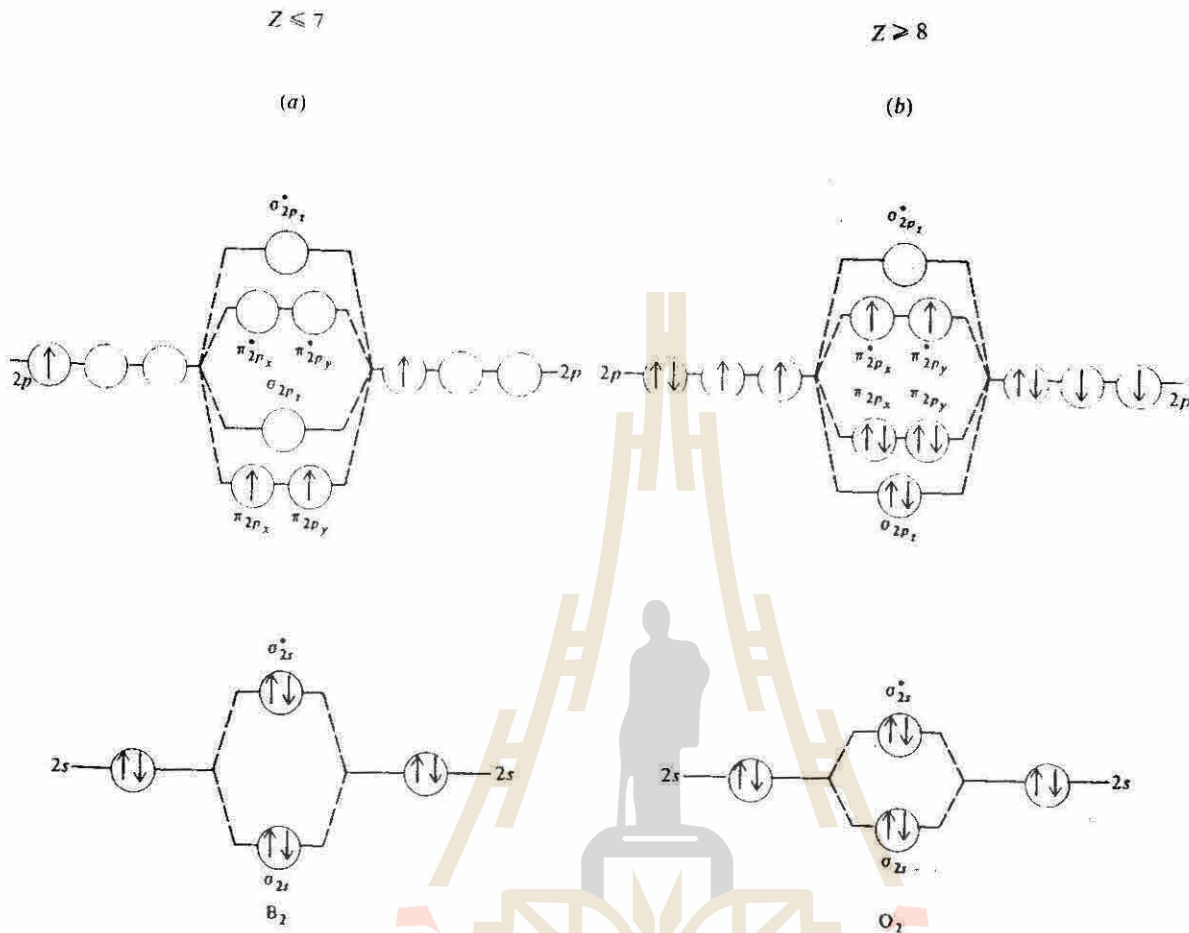


Fig 2.12 แสดงแผนผังระดับพลังงานทั้งสองแบบ (P100 R8)

- (a) โมเลกุลของธาตุที่มีเลขอะตอม ≤ 7
- (b) โมเลกุลของธาตุที่มีเลขอะตอม ≥ 8

2)กรณี...แตกต่างกันมาก

กรณีนี้ระดับพลังงานของ MO ที่เกิดใหม่จะมีพลังงานแตกต่างจากระดับพลังงานเดิมมาก เช่น โมเลกุลของ HF ที่เกิดจาก H และ F มารวมกัน

ก่อนมารวมกัน H มีการจัดเรียง atomic Orbital เป็น $1S^1$

F มีการจัดเรียง atomic Orbital เป็น $1S^1 2S^2 1P^5$

ระดับพลังงาน 1S และ 2S ของ F จะมีพลังงานต่ำกว่า 1S ของ H มากจนไม่เกิดการซ้อนทับกัน แต่ระดับพลังงาน 1S ของ H จะมีพลังงานใกล้เคียงกับระดับพลังงานของ 2P ของ F จึงเกิดการซ้อนทับกัน อย่างไรก็ตามการซ้อนทับของ 1S ของ H กับ $2p_x$ และ $2p_y$ ของ F จะได้ผลค่าการซ้อนทับเป็นศูนย์เนื่องจากมีทั้งส่วนที่มีเครื่องหมายเหมือนกัน และส่วนที่มีเครื่องหมายต่างกัน ทำให้หักล้างกันหมด ดังแสดงในรูป 2.14

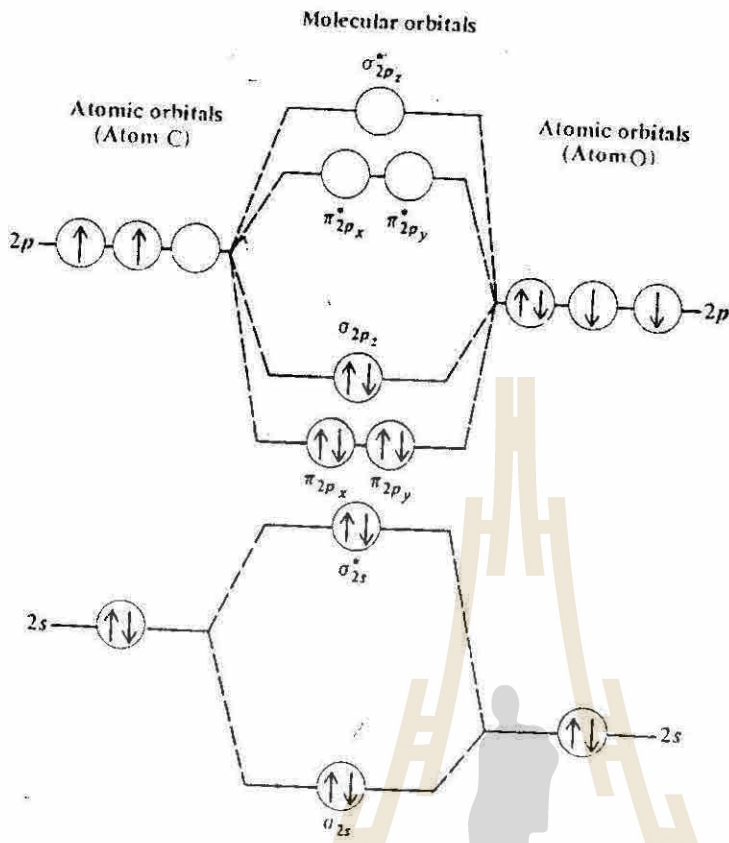


Fig 2.13 แสดงโครงสร้างแบบอเล็กตรอนของโมเลกุล CO (P103 R8)

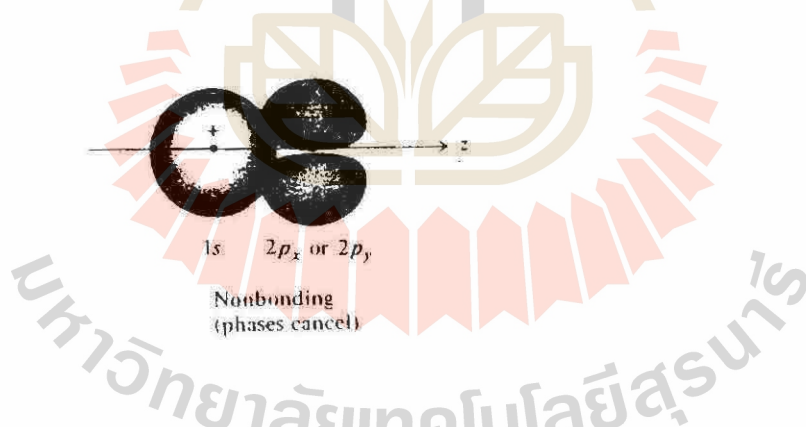


Fig 2.14 รูปแสดงการซ้อนทับของออร์บิทัล 1s จาก H กับ $2p_x$ หรือ $2p_y$ จาก F (P104 R8)

แต่การทับกันระหว่าง Orbital 1s ของ H กับ $2p_x$ ของ F จะเกิด MO ขึ้นมาได้ เป็น σ และ σ^* ดังภาพ 2.15

เราอาจจะแสดงแผนผังระดับพลังงานของ HF ได้เป็นภาพ 2.16 จากภาพจะเห็นว่า 2s, $2p_x$ และ $2p_y$ ของ F ไม่ได้เกิดพันธะใด ๆ กับ 1s ของ H ดังนั้นระดับพลังงานไม่เปลี่ยนแปลง และ σ orbital ที่เกิดขึ้นมาใหม่ได้รับ electron มาจาก 1s orbital ของ H กับ $2p_z$ orbital ของ F อย่างไม่ละ 1 ตัว

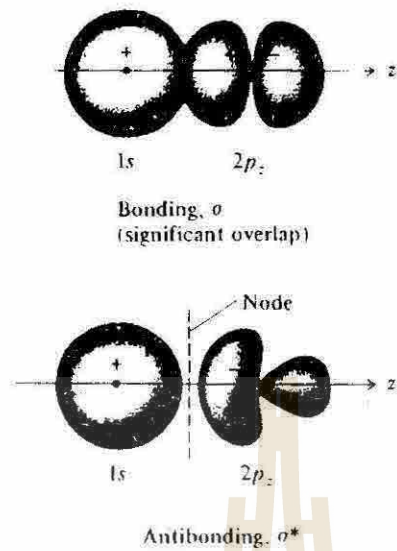


Fig 2.15 แสดงออร์บิทัลเชิงโมเลกุลแบบ σ ที่เกิดจากการซ้อนทับของออร์บิทัล $1s$ ของ H กับ $2p_z$ ของ F (P104 R8)

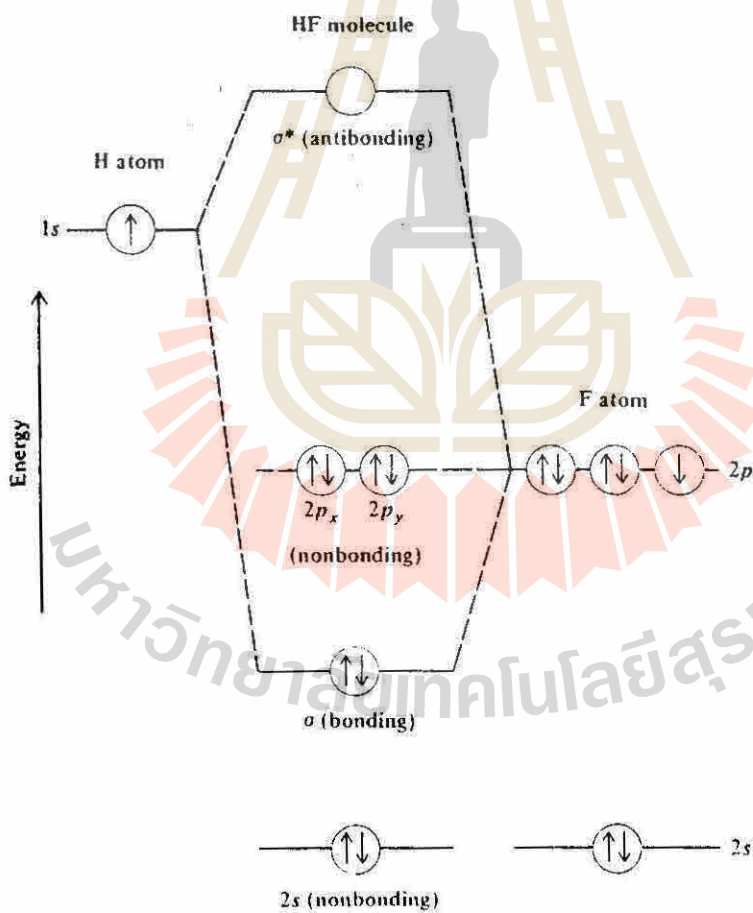


Fig 2.16 แสดงระดับพลังงานของโมเลกุล HF (P105 R8)

เราจะเขียน MO ของ HF ได้เป็น $(1s_f)^2 (2s_f)^2 (2p_f)^4 (\sigma)^2$

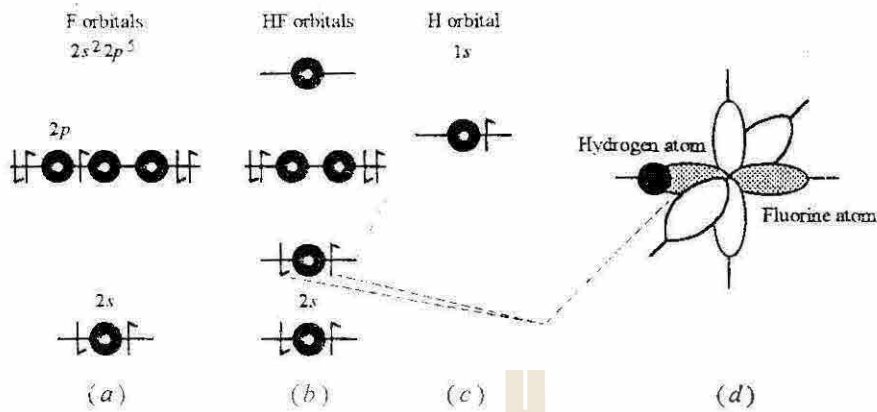


Fig 2.17 (a) The F atomic orbital. (b) The HF molecular orbitals. (c) The H atomic orbital. (d) Interaction of H 1s orbital with one of the fluorine p orbitals. The overlap of these two orbitals results in a lowering of the energy of the system. The dotted lines joining (b) to (d) emphasize that it is only the fluorine p orbital which overlaps with the H orbitals that has a lower energy. The two pairs of unpaired electrons (unshaded lobes) have the same energy in the molecule that they did on the F atom, since these so-called lone pairs are unperturbed by the presence of the H atom.

(P38 R1)

COVALENT BOND SOLID

กรณี HF ถึงแม้พันธะยึดเหนี่ยว H กับ F แข็งแรง แต่ทั้งอะตอม H และ F ต่างไม่มีพันธะที่จะเป็น form bond กับอะตอมอื่นได้อีก ดังนั้น HF จึง stable ในรูปของ Gas เท่านั้น

คราวนี้มาดู covalent bond ใน Solid บ้างซึ่ง Solid ที่ bond ด้วย Covalent bond ที่สำคัญคือ Si

Si มี atomic number = 14 มีการจัด Atomic Orbital เป็น $1S^2, 2S^2, 2P^6, 3S^2, 3P^2$ ที่ $0^\circ K$ ระดับพลังงานของ Valence electron แสดงได้ ดังภาพ 2.18a ดูเห็น ๆ อาจจะเข้าใจผิดว่า Si Atom form bond โดย share 3p orbital กันแต่ในความจริงแล้ว 3s orbital จำนวน 1 orbital กับ 3p orbital จำนวน 3 orbitals จะมารวมกันเป็น Hybrid มีชื่อว่า sp^3 ดังแสดงในภาพ 2.18b มีรูปร่างเป็น tetrahedral ดังภาพ 2.18c

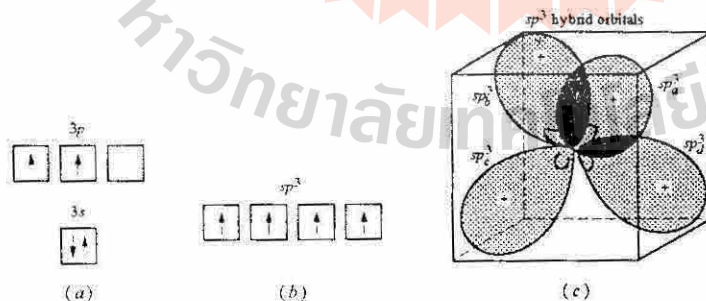


Fig 2.18 (a) Ground state of Si atom

(b) Electron configuration after hybridization

(c) Direction of sp^3 bonds. Note that each bond lobe contains one electron, and thus the atom can form four covalent bonds with other atoms. (P40 R1)

Hybrid Orbital ของแต่ละอะตอมมี electron อยู่ 1 ตัว ดังนั้นอะตอม Si 1 อะตอมจึงสามารถ form bond กับ อะตอมของ Si อะตอมอื่นได้ 4 อะตอม โดยสานต่อกัน ได้โครงสร้าง 3 มิติดังแสดงโดยภาพ 2.19

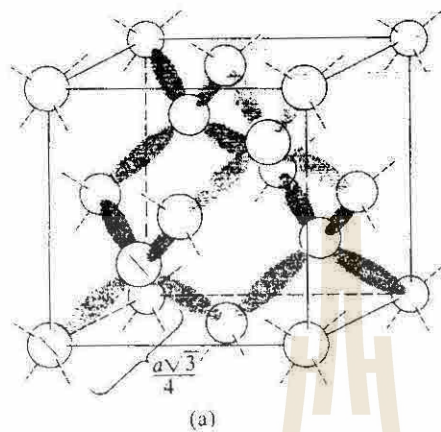








Fig 2.19 Crystal Structures of Silicon, Germanium, Gray tin. All atoms have CN = 4. There are average of four valence electrons per atom ,and two electrons per bond (P410 R9)

ในสารประกอบ Covalent bond ชนิดอื่น ๆ ก็สามารถ เกิด hybrid bond ได้เช่นกัน hybrid bond แต่ละชนิดจะมีรูปร่างพิเศษของตัวเอง ดังแสดงโดยตาราง 2.6

ทฤษฎี MO สามารถอธิบาย Covalent bond ระหว่างโมเลกุลขนาดเล็กๆ หรือระหว่างโมเลกุลขนาดใหญ่ที่มีม็องค์ประกอบไม่มากได้ดี อย่างไรก็ตามทฤษฎีนี้ไม่สามารถนำไปอธิบายสารประกอบที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ หรือสารประกอบม็องค์ประกอบหลายชนิดได้ เพราะจะเกิดความ complicate ในการ Overlap ของออร์บิทัลของอะตอมหลายๆ อะตอม หรืออะตอมหลายๆ ชนิดทำให้เกิดความยุ่งยากในการอธิบาย

Table 2.6 Hybrid orbital แบบต่างๆที่พบเสมอกับรูปร่าง โมเลกุลหรือ ไอออน (P129 R10)

ไฮบริดออร์บิทัล	จำนวนพันธะ	รูปร่าง	ตัวอย่าง
sp	2	แนวเส้นตรง 	BeCl ₂ , HgCl ₂
sp ²	3	ระนาบสามเหลี่ยม 	BF ₃ , NO ₃ ⁻
sp ³	4	ทรงสี่หน้า 	CH ₄ , CCl ₄ , SiF ₄ , NH ₄ ⁺ , SO ₄ ²⁻
sp ² d	4	ระนาบจัตุรัส 	[Ni(CN) ₄] ²⁻ , [Cu(NH ₃) ₄] ²⁺
sp ³ d	5	พีระมิดคู่ทรงสามเหลี่ยม 	PCl ₅ , MoCl ₅
sp ³ d ²	6	ทรงแปดหน้า 	SF ₆ , [Cr(NH ₃) ₆] ²⁺ , [CrCl ₆] ³⁻

BAND THEORY OF SOLIDS

Band Theory เป็นทฤษฎีที่ใช้อธิบายคุณสมบัติการนำไฟฟ้า, การนำความร้อน และคุณสมบัติทางแสงของโลหะ, สารกึ่งตัวนำ และฉนวน ได้อย่างดี

ตามทฤษฎีนี้เมื่อนำอะตอมของธาตุชนิดเดียวกัน 2 อะตอมให้เข้ามาอยู่ใกล้กัน แรกๆ ขณะที่ electron ของ อะตอม ทั้งสองอยู่ห่างกันมาก ๆ จะยังไม่เกิดปฏิกิริยาต่อกัน ดังภาพ 2.20

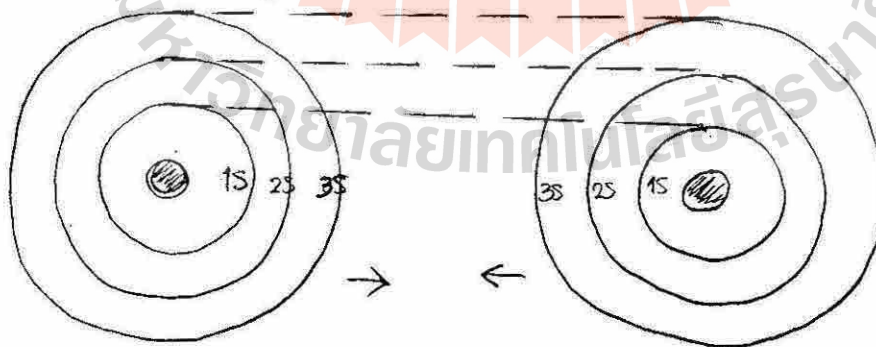


Fig 2.20 แสดงว่าขณะที่ อะตอมของสารประกอบอยู่ห่างกันมากๆ ยังไม่เกิดปฏิกิริยาระหว่าง electrons ของ อะตอม

ต่อมาเมื่ออะตอมทั้ง 2 เข้ามาอยู่ใกล้กันมากเข้าจนกระทั่ง Valance electrons (Electron ในวงนอกสุด) เริ่มสัมผัสกัน จะเกิดปฏิกิริยาคู่กัน ตามหลักของ Pauli กล่าวว่า ไม่มี electrons 2 ตัวในระบบใดที่จะมี Quantum State (ระดับพลังงาน) เท่ากัน หมดทุกประการได้

ดังนั้น จึงเกิดการแยกของระดับพลังงานของ Valance electrons ที่มี electron อยู่ได้ เป็น 2 แฉก ดังภาพ 2.21

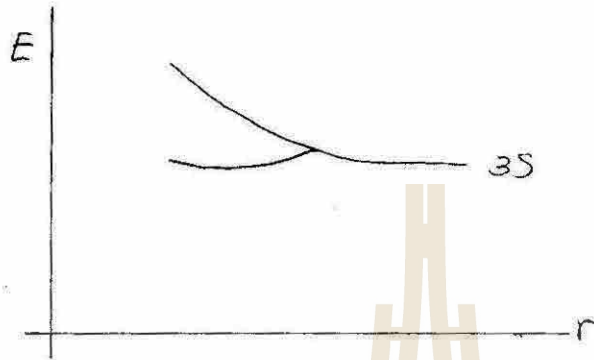


Fig 2.21 ภาพแสดง ระดับพลังงานของ Valance electron ของอะตอมที่มาวมกันแยกเป็น 2 แฉก

ถ้าเรายังคงบังคับอะตอมทั้ง 2 ให้ใกล้กันมากยิ่งขึ้น electrons ในระดับพลังงานที่อยู่ลึกเข้าไป ของอะตอมที่มาวมกันก็จะแยกเป็น 2 แฉกด้วย ดังภาพ 2.22

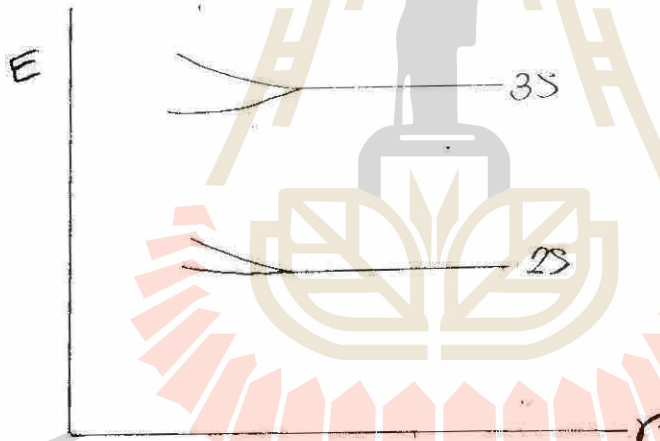


Fig 2.22 แสดงว่าระดับพลังงานของ electrons ของอะตอมที่มาวมกันก็แยกเป็นแฉกด้วยเมื่ออะตอมทั้ง 2 ให้ใกล้กันยิ่งขึ้น

ถ้านำอะตอม 6 ตัวมาใกล้กันคงจะได้แฉกพลังงาน 6 แฉกดังภาพ ภาพ 2.23

เมื่อพิจารณาอะตอมของๆ แข็งทั่วไป เช่น Cu มี density 8.92 g/cm^3 Cu มี atomic weight = 63.54 g/mole

$$\begin{aligned} \text{Cu } 1 \text{ cm}^3 \text{ มีอะตอมทั้งหมด} &= \frac{8.92}{63.54} \times 6.02 \times 10^{23} \\ &= 8.45 \times 10^{22} \text{ atom/cm}^3 \end{aligned}$$

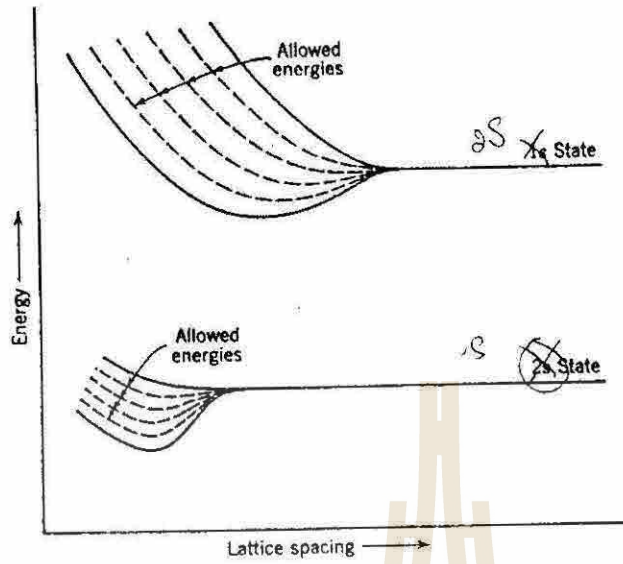


Fig 2.23 As six atoms of hydrogen are brought together to form a linear molecule, the coupling between atoms increases and the energy levels split as shown (P9 R11)

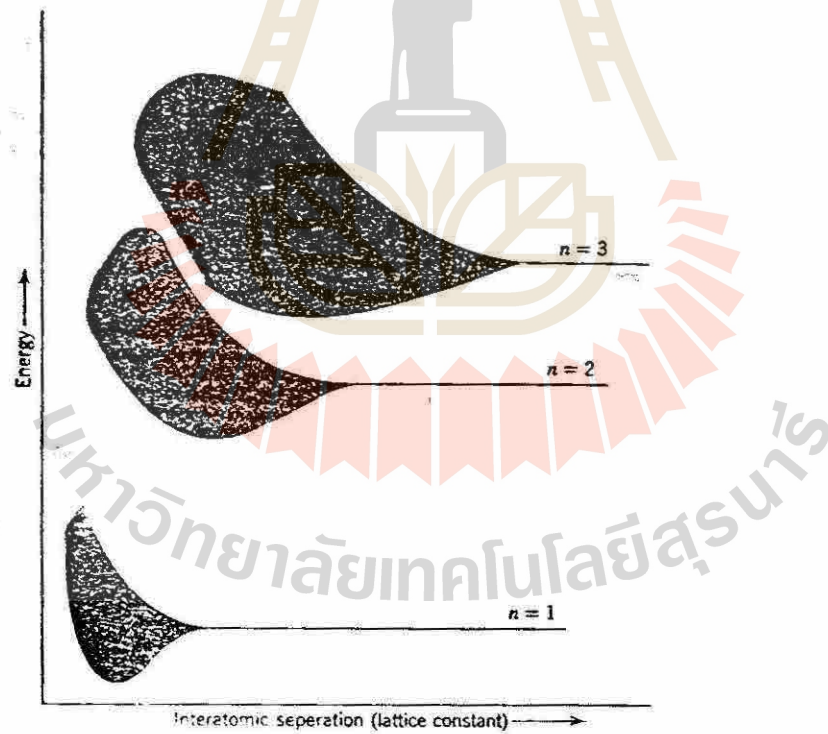


Fig 2.24 The energy levels for solid hydrogen as a function of interatomic distance. The atomic level can be considered to have broadened into bands of allowed energy. Note the higher levels split first (P10 R11)

จะเห็นว่าของ Cu มีอะตอมถึง 8.45×10^{22} atom/cm³ ของแข็งชนิดอื่นก็ไม่แตกต่างกันมาก ดังนั้นในแท่งของแข็ง 1 cm³ จะมีเส้นพลังงานแตกออกเป็นหลายล้านแถบ จนต้องแสดงด้วยแถบแรงแสดงภาพ 2.24 บริเวณแรงแสดงคือบริเวณที่ electrons อยู่ได้เรียก allow bands บริเวณไม่แรงแสดงคือ บริเวณที่ไม่มี allow energy state ดังนั้นจึงแถบที่ไม่มี electrons อยู่ เรียกว่า Forbidden bands เพื่อให้ง่ายต่อการทราบที่ไปที่มาของแถบ Allow band แต่ละแถบ เรามักจะเรียกชื่อแถบ Allow band ที่เกิดจากการรวมกันของระดับพลังงานใด ตามชื่อระดับพลังงานนั้น เช่น เรียกแถบ Allow band ที่เกิดจาก ระดับพลังงาน Is ของอะตอมหลายล้านอะตอมที่มารวมกันว่า Is allow band

ในทางปฏิบัติจะพบว่า forbidden band ของระดับพลังงานสูง ๆ มักจะแคบ จึงมักจะเกิดการ Overlap ของแถบ Allow Band ที่มีพลังงานสูง ๆ เสมอ ดังภาพ 2.25

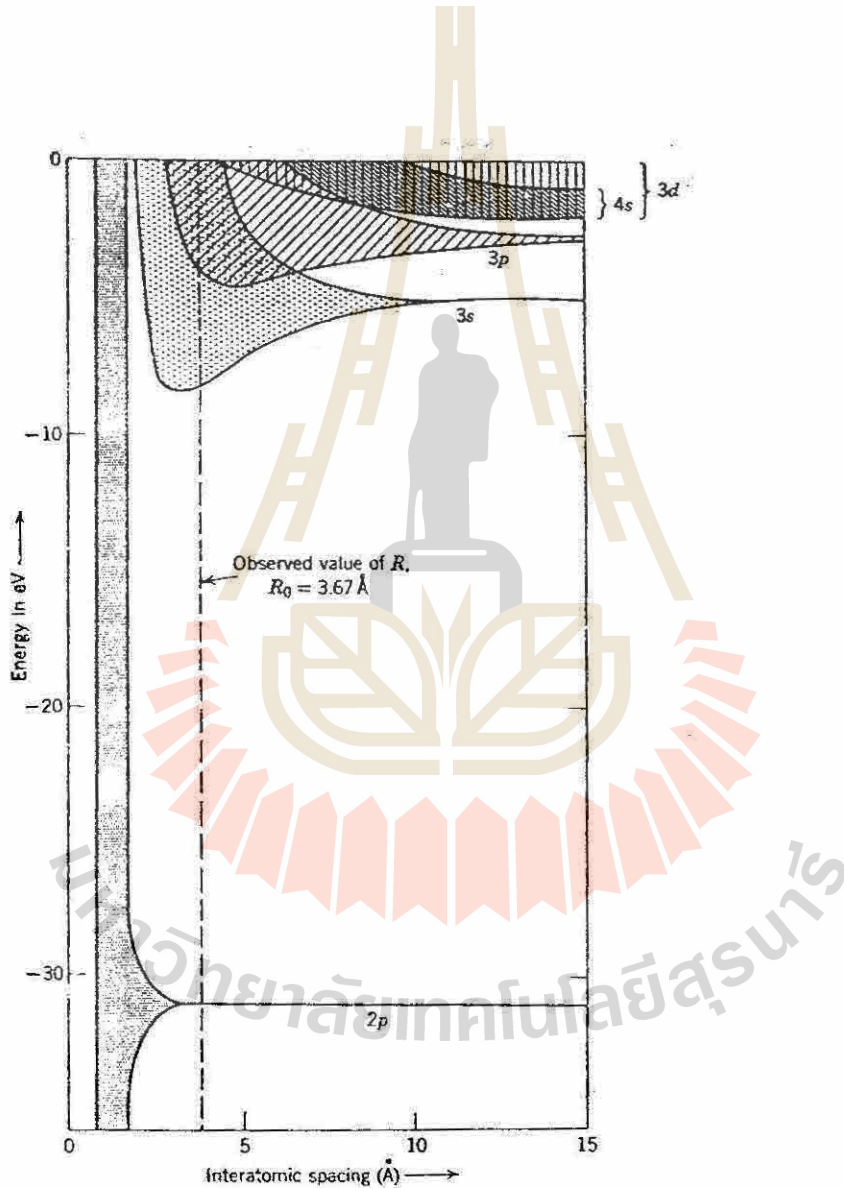


Fig 2.25 Energy bands in sodium metal. (P10 R11)

การ Fill electron ลงไปในแถบ allow band จะ fill ตามลำดับจากระดับพลังงานต่ำไปหาระดับพลังงานสูง ตัวอย่างเช่น Na แต่ละอะตอมมี electron 11 ตัว จัดเรียงในรูป $1S^2, 2S^2, 2P^6$ และ $3S^1$ ดังนั้นเมื่อนำ Na 1000 atoms มารวมกัน Na อะตอม 1000 ตัว ซึ่งมี electron = 11×1000 ตัว จะ form allow bands ขึ้นมาแล้ว fill electron 11000 ตัวดังนี้

1S allow band = 2000 ตัว	2P allow band = 6000 ตัว
2S allow band = 2000 ตัว	3S allow band = 1000 ตัว

ดังแสดงโดยภาพ 2.26 ก. จากภาพจะเห็นว่าแถบ 3S allow band มี electron fill ลงไปเพียงครึ่งเดียวนี้เป็นลักษณะเฉพาะตัวของโลหะในกลุ่ม Alkaline ส่วนโลหะในกลุ่ม Alkaline earth เช่น Mg มี electron 12 ตัว/1 อะตอม การ fill electron ในแถบ 3S allow band จึง fill เต็ม อย่างไรก็ตามทฤษฎีนี้อธิบายว่า สำหรับ โลหะพวก Alkaline earth จะมีการ Overlap ของ 3S กับ 3P allow band ดังนั้นภาพของแถบพลังงานจึง มีลักษณะดังภาพ 2.26 ข

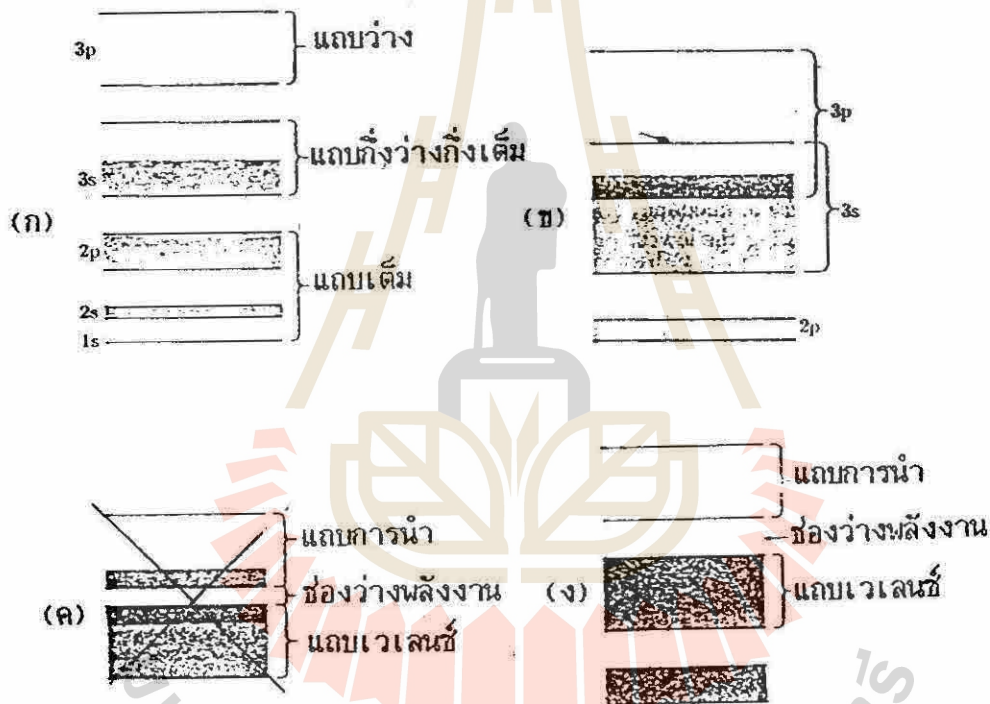


Fig 2.26 แสดงโครงสร้างของแถบพลังงานใน (ก) และ (ข) ตัวนำ (ค) สารกึ่งตัวนำ และ (ง) ฉนวน (P137 R20)

ส่วนสารประกอบ Semiconductor เช่น Silicon ที่ได้กล่าวมาแล้วใน ทฤษฎี MO ว่า แต่ละอะตอมจะ form SP^3 hybrid ออกมา 4 orbitals ในแต่ละ 1 orbital จะมี electron อยู่ 1 ตัว เมื่อ Si atom หลายๆ อะตอมมา form bond กัน SP^3 hybrid ของแต่ละอะตอมที่อยู่ติดกันจะจับกันเป็น Molecular Orbital 2 orbitals คือ σ (bonding orbital) กับ σ^* (antibonding orbital) ดังภาพ 2.27c ทั้ง σ และ σ^* ต่างรับ electron ได้ 2 ตัวเท่ากัน แต่เนื่องจากธรรมชาติ ของ electron ชอบอยู่ในที่มี energy ต่ำๆ ดังนั้น electrons จึง fill ใน σ เต็ม 2 ตัว โดยที่ไม่ไป fill ใน σ^* เลขดังภาพ 2.27d

ดังนั้น σ -allow band ของ Si จึง fully fill ขณะที่ σ^* -allow band ก็ fully empty ในสภาวะปกติ

สมมุติว่าก่อน Si ก้อนหนึ่งมีอะตอมของ Si อยู่ 10^{23} อะตอม ดังนั้นใน Si ก้อนนั้นจะมี _____ hybrid orbitals ซึ่งเกิด มาจาก 3P และ 3S atomic orbitals จำนวน _____ และ _____ orbitals ตามลำดับ เมื่อ Si 10^{23} อะตอม form band กันเป็นของแข็ง Si ที่อยู่ติดกันก็จะนำ sp^3 hybrid มา share กันเป็นได้ 2 bands คือ σ band ภายในจะมี MO orbital = _____ orbitals และ σ^* band ภายในจะมี MO orbital = _____ orbitals แล้ว electron จะเข้าไป fill ในแต่ละ Band ทั้ง 2 โดย fill เข้าไปใน orbital ของ σ band orbital ละ = _____ ตัว และใน orbital ของ σ^* band orbital ละ = _____ ตัว

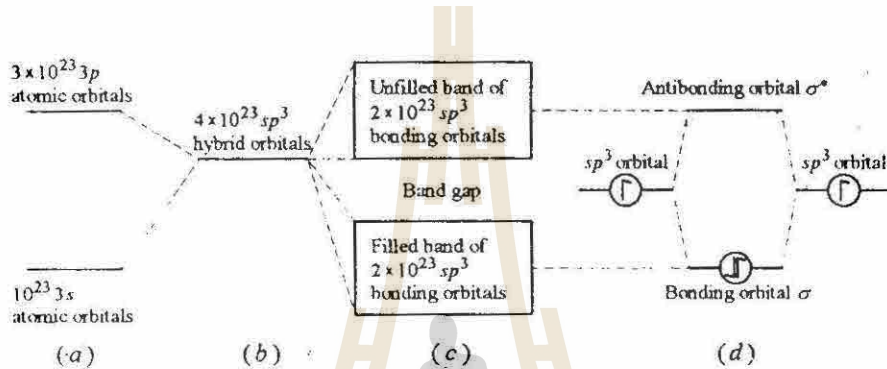


Fig 2.27 (P42 R1)

(a) Ground state of Si atoms (b) The sp^3 orbitals (c) Interaction of sp^3 orbitals to the energy bands (d) Localized orbital energy levels between two Si atoms to form an Si_2 molecule.

เราอาจจะเขียนภาพแถบพลังงานของสารประกอบ Semiconductor ได้ด้วย ถ้าคิดที่ 4 นับจากซ้ายไปขวาใน ภาพ 2.28 จากภาพจะเห็นว่าจะมีแถบหนึ่งมี electrons fill เต็ม ถัดมาคือช่องว่าง (energy gap) ถัดขึ้นไปเป็น แถบว่างที่ไม่มี electron อยู่เลย พวกจนวนนี้ มีแถบพลังงานคล้ายๆ แบบนี้ ดังแสดงในภาพลำดับที่ 3 แต่ต่างตรงที่ว่า energy gap จะกว้างกว่า

เราจะเรียกแถบ allow band ที่มีพลังงานสูงสุด ที่มี electron เข้าไปอยู่ว่า Valence band และเรียกแถบ allow band ที่อยู่ถัดขึ้นมาว่า Conduction band ส่วน forbidden band คือ energy gap ที่คั่นกลางระหว่าง Valence band กับ Conduction band

ภาพ 2.28 แสดงแถบพลังงานของแข็ง 4 ชนิด สังเกตว่าในภาพยังได้แสดง fermi-energy level ของวัสดุด้วย โดย นิยามแล้ว fermi energy level is the top most filled level in the ground state คือ Energy state ที่มีพลังงานสูงสุดที่มี electron เข้าไปอยู่ในสภาวะ 0 องศา K

ตารางที่ 2.7 และ ตารางที่ 2.8 แสดง Energy gap ของ สาขาเซรามิกชนิดต่าง ๆ ที่มีความเป็น Semiconductor จาก ตารางทั้งสอง C (เพชร) มี energy gap = 5.33 eV ; Ge มี energy gap ~ 0.7 eV และ Si มี energy gap = 1.17 eV การจัดเรียง electron ของอะตอมเดี่ยวๆ ของธาตุทั้ง 3 เป็น

C มี $Z = 6$ electron configuration = $1S^2, 2S^2, 2P^2$
 Si มี $Z = 14$ electron configuration = $1S^2, 2S^2, 2P^6, 3S^2, 3P^2$
 Ge มี $Z = 32$ electron configuration = $1S^2, 2S^2, 2P^6, 3S^2, 3P^6, 3d^{10}, 4S^2, 4P^2$
 จะเห็นว่า ในกรณี C เกิดการแยกเป็น Valence band กับ Conduction Band ที่ $n = 2$
 “ Si “ “ $n = 3$
 “ Ge “ “ $n = 4$

ที่ n สูง ๆ orbital เกิด ปฏิกริยา ได้มากกว่าทำให้ได้ allow band กว้างและผลที่ตามมาคือ energy gap จะแคบลง

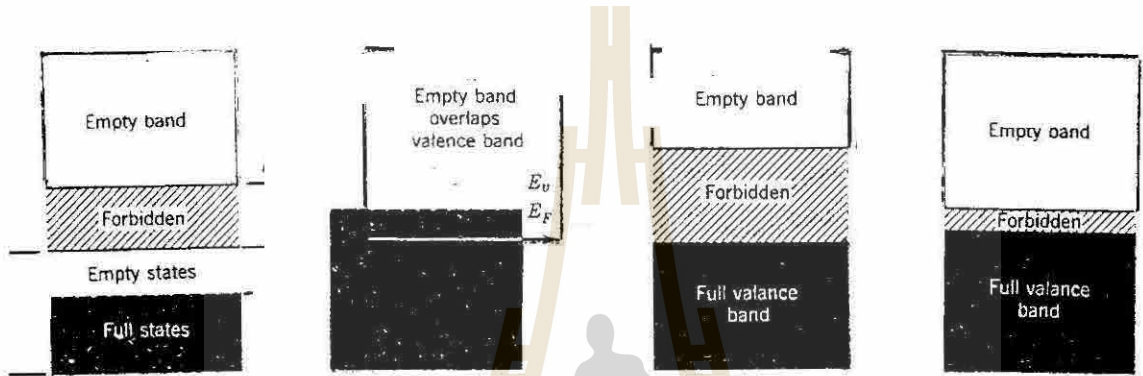


Fig 2.28 Simplified energy band diagrams for conductors, insulators and semiconductors (P78 R11)

โดยสรุปแล้วทฤษฎี Band Theory อธิบายว่า 1) อะตอมที่มารวมกันเป็นก้อน Solid จะนำ allow energy state (orbital) ของตัวมารวมกันเมื่อ bond เป็นก้อน solid แล้ว allow energy state ที่มีระดับพลังงานใกล้เคียงกันก็จะรวมกันเป็น allow band (แถบพลังงาน) ขึ้นมา 2) บริเวณที่ไม่มี allow band เกิดขึ้นจะเป็นบริเวณที่ electron อยู่ไม่ได้เรียกว่า Forbidden band 3) Allow band แต่ละ allow band ที่เกิดขึ้นจะสามารถบรรจุ electrons ได้สูงสุดเท่ากับจำนวน allow energy state (orbitals) ที่มารวมกัน 4) การ fill electrons เข้าไปใน allow bands โดยปกติแล้วจะ fill จาก allow band ที่มีระดับพลังงานต่ำสุดเข้าไปก่อน 5) เรียก allow band ที่มี energy สูงสุดที่มี electron เข้าไป fill อยู่ในสภาพปกติว่า “Valence band” และเรียก allow band ที่อยู่ถัดขึ้นไปอีก 1 ชั้นว่า “Conduction band”

ภาพ 2.28 แสดงแถบพลังงานของ แฉ่งที่ 4 ชนิด จากภาพจะสังเกตุว่าสำหรับโลหะทั้ง 2 ประเภท จะมี ระดับพลังงาน (allow energy state) ที่พร้อมจะรับ electrons จาก fill state ที่อยู่ได้ลงมาเสมอ กล่าวคือเมื่อได้รับพลังงานเพียงจากภายนอก electrons จาก fill state สามารถเคลื่อนที่จาก fill state ขึ้น ไปอยู่ allow energy state ที่อยู่ถัดขึ้นไป ได้โดยไม่ต้องข้าม energy gap ใดๆ (อย่างสะดวกโยธิน) ดังนั้นโลหะจึงนำความร้อน, นำไฟฟ้า และมีคุณสมบัติทางแสงเช่นสะท้อนแสงได้ดี เรียก electrons ที่เคลื่อนที่เมื่อถูกกระตุ้นในการนี้ว่า Conductive electron หรือ Free electron

ส่วน Insulator มี energy gap กว้างกัน ดังนั้นเมื่อ ได้รับพลังงานจากภายนอก electrons จาก Valence band ของมัน จึงข้าม Forbidden band ไปอยู่ใน Conduction band ไม่ได้ดังนั้น ฉนวนจึงไม่นำไฟฟ้า

ขณะที่ Semiconductor มี band gap แคบ ไม่เกิน 3eV เมื่อได้รับพลังงานมากพอ electrons ใน Valence band จึงสามารถข้ามไปอยู่ Conduction band ทำหน้าที่ นำไฟฟ้าได้

Table 2.7 Summary of band gaps for various ceramics (P43 R1)

Material	Band gap, eV	Material	Band gap, eV
Halides			
AgBr	2.80	MgF ₂	11.00
BaF ₂	8.85	MnF ₂	15.50
CaF ₂	12.00	NaCl	7.30
KBr	0.18	NaF	6.70
KCl	7.00	SrF ₂	9.50
LiF	12.00	TlBr	2.50
Binary oxides, carbides, and nitrides			
AlN	6.2	Ga ₂ O ₃	4.60
Al ₂ O ₃ parallel	8.8	MgO (pericalse)	7.7
Al ₂ O ₃ perpendicular	8.85	SiC (α)	2.60 – 3.20
BN	4.8	SiO ₂ (fused silica)	8.3
C (diamond)	5.33	UO ₂	5.20
CdO	2.1		
Transition metal oxides			
Binaries		Ternaries	
CoO	4.0	BaTiO ₃	2.8 – 3.2
CrO ₃	2.0	KNbO ₃	3.3
Cr ₂ O ₃	3.3	LiNbO ₃	3.8
CuO	1.4	LiTaO ₃	3.8
Cu ₂ O	2.1	MgTiO ₃	3.7
FeO	2.4	NaTaO ₃	3.8
Fe ₂ O ₃	3.1	SrTiO ₃	3.4
MnO	3.6	SrZrO ₃	5.4
MoO ₃	3.0	Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	3.0
Nb ₂ O ₅	3.9		
NiO	4.2		
Ta ₂ O ₅	4.2		
TiO ₂ (rutile)	3.0 – 3.4		
V ₂ O ₅	2.2		
WO ₃	2.6		
Y ₂ O ₃	5.5		
ZnO	3.2		

Table 2.8 แสดงค่า Energy gap ในสารกึ่งตัวนำบางชนิด (P142 R20)

สารกึ่งตัวนำ	ช่องว่างพลังงาน (อิเล็กตรอนโวลต์)		สารกึ่งตัวนำ	ช่องว่างพลังงาน (อิเล็กตรอนโวลต์)	
	0°K	300°K		0°K	300°K
Si	1.17	1.14	PbSe	0.17	0.27
Ge	0.74	0.67	PbTe	0.19	0.30
Te	0.33	-	CdS	2.58	2.42
InSb	0.23	0.18	CdSe	1.84	1.74
InAs	0.36	0.35	CdTe	1.61	1.45
InP	1.29	1.35	CdO	-	2.1
GaP	2.32	2.26	ZnSb	0.56	0.56
GaAs	1.52	1.43	ZnO	3.44	3.2
GaSb	0.81	0.78	ZnS	3.91	3.6
Ga ₂ O ₃	-	4.6	ZnSe	-	2.6
AlSb	1.65	1.52	SnTe	0.3	0.18
Al ₂ O ₃	-	> 8	AgCl	-	3.2
α-SiC	-	2.8-3	AgI	-	2.8
PbS	0.29	0.34-0.37	Cu ₂ O	2.17	-
			TiO ₂	3.03	-
			Fe ₂ O ₃	-	3.1
			KCl	-	7
			MgO	-	>7.8
			CaF ₂	-	12
			BN	-	4.8
			LiF	-	12
			CoO	-	4
			BaTiO ₃	-	2.5-3.2

Kronig-Penney Model

ตามทฤษฎีของ Quantum Physic จะมองภาพว่า electron เป็นคลื่น แต่ไม่ใช่คลื่นทั่วไปเป็นคลื่นนิ่ง (Standing Wave) ที่เคลื่อนที่อยู่ภายใต้พลังงานศักย์ยึดเหนี่ยวระหว่าง electron กับ proton

ภาพ 2.29 แสดง Standing wave ที่อยู่ในบ่อพลังงานศักย์ (Potential Energy Well) ใด ๆ Wave Function(ψ) I wave function(ψ) แทนที่ electron หนึ่งตัว จากภาพจะเห็นว่า ψ ที่แทน electron ที่ $n=1$ มี frequency ต่ำสุด และมีพลังงาน ต่ำสุดด้วย (พลังงานของคลื่นแปรตาม frequency ถ้า frequency มาก energy ก็มากด้วย)

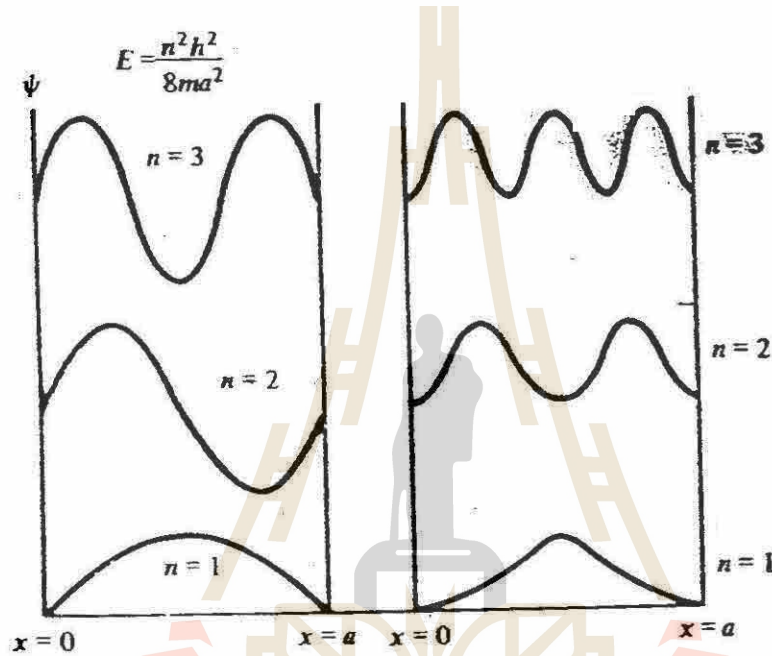


Fig 2.29 Variations of Ψ and Ψ^2 along the well for different values of n . (P12 R21)

อาจจะเขียนกราฟแสดงระดับพลังงานคลื่นนิ่ง electron นี้ด้วยระดับพลังงานในบ่อพลังงานศักย์ด้วยภาพง่าย ๆ 2 มิติ คิงภาพ 2.30

เขียนภาพบ่อพลังงานศักย์ของ H ให้ถูกต้องตามความเป็นจริง จะได้ภาพ 2.31ก แต่เนื่องโครงสร้างอะตอมของของแข็งไม่ได้ประกอบด้วยอะตอมเดี่ยวคั้งนั้นบ่อพลังงานศักย์ของโครงสร้างของของแข็งจึงแสดงได้โดยภาพ 2.32 จากภาพจะเห็นว่าบ่อพลังงานศักย์ของ electron มีความซับซ้อนทำให้ต้องใช้สมการทางคณิตศาสตร์ที่ซับซ้อนมากในการคำนวณ เพื่อให้ง่ายต่อการคำนวณขึ้นจึงจำลองภาพ 2.32 ให้ง่ายๆ ลงไปอีกหน่อย ได้ภาพ 2.33a โดยกลม ๆ แรเงาในภาพคือ อะตอมใน lattice ส่วน a คือระยะห่างระหว่างอะตอม E_0 คือความลึกของบ่อพลังงานศักย์ W คือความกว้างของขอบบ่อพลังงานศักย์

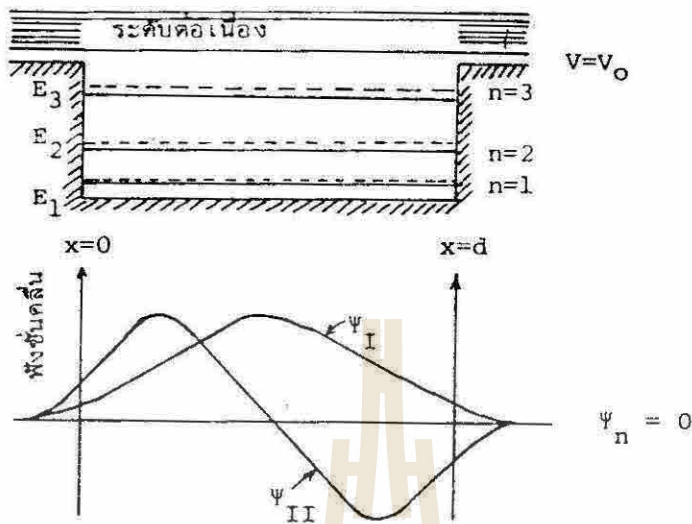


Fig 2.30 แสดงระดับพลังงานและฟังก์ชันคลื่นของอนุภาคภายในบ่อศักย์ 1 มิติ โดยกำหนดค่าแกมมาศักย์มีค่าเป็นนันต์ (P59 R22)

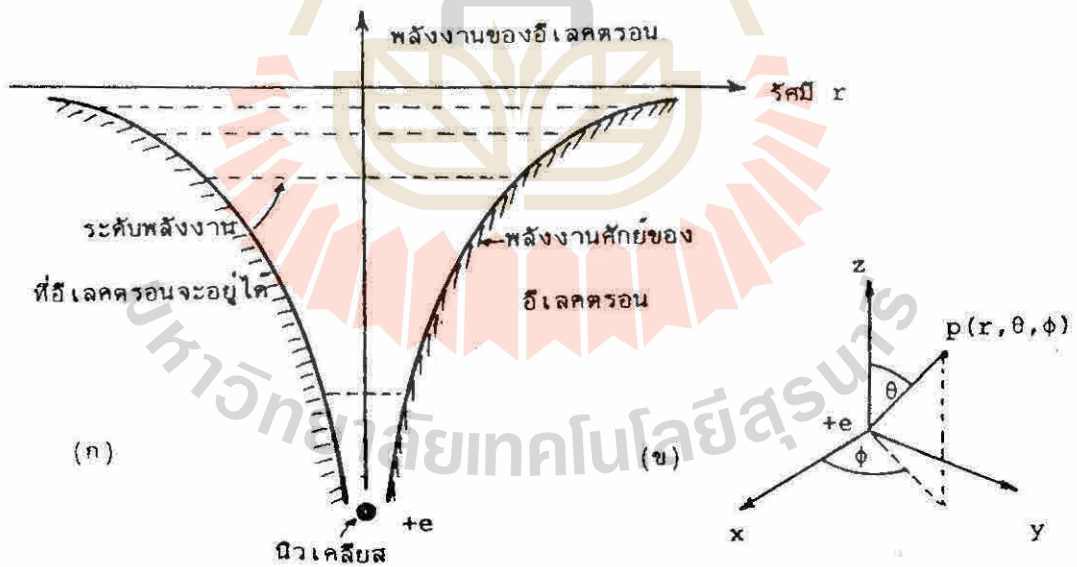


Fig 2.31 (P60 R22)

- ก. แสดงภาพตัดขวางของกำแพงศักย์ภายในอะตอมไฮโดรเจน
- ข. แสดงพิกัดทรงกลม (Spherical polar coordinates)

จากสมการ Schrodinger

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m_e}{h^2} [E_{tot} - E_{pot}(x)] \psi = 0$$

แก้สมการได้เป็น

$$\cos ka = P \frac{\sin \phi a}{\phi a} + \cos \phi a \tag{2.22}$$

โดยที่ $P = \frac{4\pi^2 m_e a}{h^2} E_0 w$ (2.23)

(E_0 คือความลึกของบ่อพลังงานในภาพ 2.32a)

$$\phi = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2m_e E_{tot}} \tag{2.24}$$

และ $k = \frac{2\pi}{\lambda} = \text{wave number}$

เขียนกราฟ ϕa ต่อ $\frac{P \sin \phi a}{\phi a} + \cos \phi a$ (ซึ่งจาก 2.22 เท่ากับ $\cos ka$) ได้กราฟ 2.33b

จากหลักที่ว่า cosine ของมุมใด ๆ มีค่าได้เฉพาะ -1 ถึง 1

∴ $\cos ka$ ในสมการ (2.22) ก็มีค่าเฉพาะ -1 ถึง 1 เท่านั้น

∴ $\frac{P \sin \phi a}{\phi a} + \cos \phi a$ ก็มีค่าได้เฉพาะ -1 ถึง 1 เท่านั้น

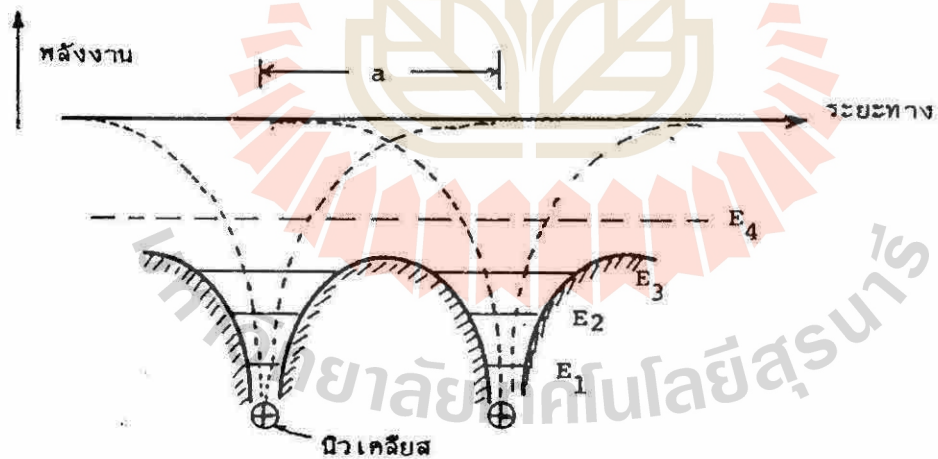


Fig 2.32 แสดงพลังงานศักย์และระดับพลังงานของอะตอมข้างเคียงภายในผลึกโลหะ (P 87 R22)

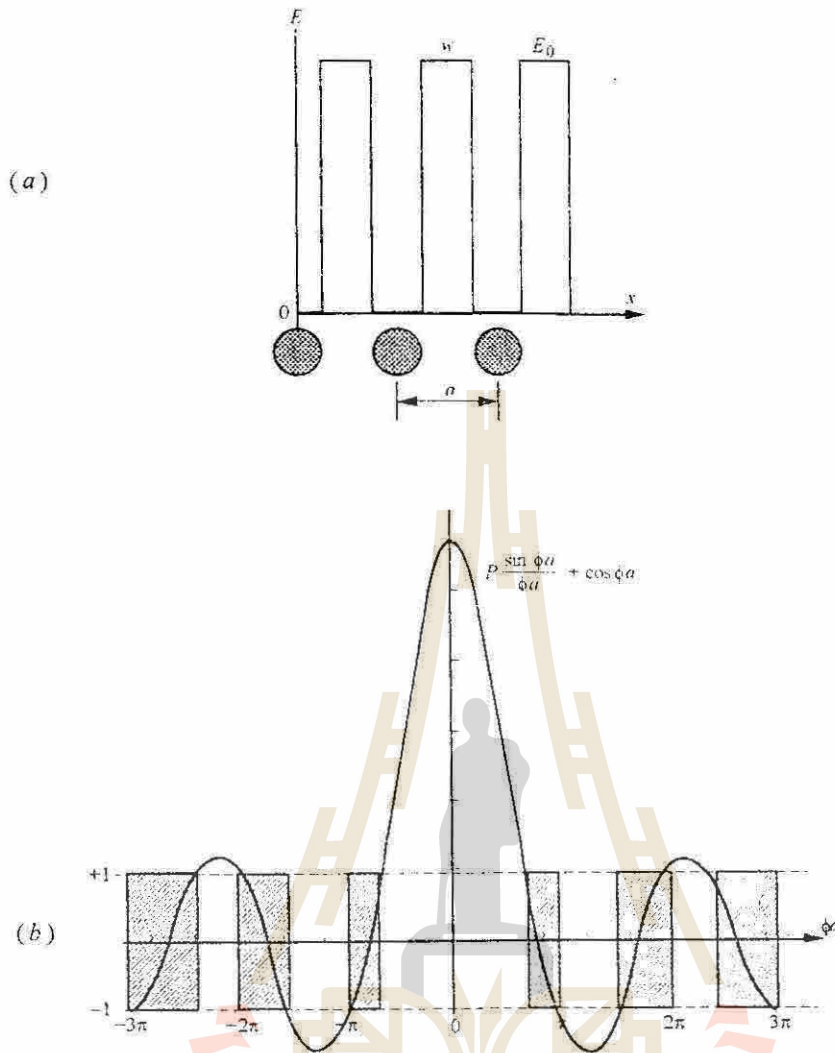


Fig 2.32 (P46 R1)

(a) Approximation of periodic potential that an electron is subjected to in a one dimensional crystal of periodicity a . Here w is the width of the barrier, and E_0 is the depth of the energy well.

(b) A plot of the right hand side of Eq. (2.22) versus ϕa . The x axis is the proportional to the energy of the electron, and the crosshatched areas denote energies that are permissible, whereas the energies between the crosshatched areas are not permissible.

จากภาพ 2.33b แสดงว่า ϕa มีค่าที่ใช้ได้เฉพาะในช่วงที่แรงๆ ซึ่ง $\frac{P \sin \phi a}{\phi a} + \cos \phi a$ มีค่าในช่วง -1 ถึง 1

เนื่องจาก ϕ มีความสัมพันธ์กับ E_{tot} (สมการ 2.24) การที่ ϕ มีได้เฉพาะบางค่าเท่านั้นแสดงว่า electron มีพลังงาน E_{tot} ได้แต่เฉพาะบางค่าเท่านั้นด้วย นี่เองทำให้แถบพลังงานของ electron มีบางส่วนเป็น allow band บางส่วนเป็น forbidden band

ที่บริเวณ allow band คือบริเวณที่ $\cos ka$ มีค่าในช่วง -1 ถึง $+1$ นั่นเอง

$$\text{ค่า } k \text{ ที่ทำให้ } \cos ka = -1 \text{ คือ } k = \frac{-n\pi}{a} \quad n = 1, 2, 3$$

$$\text{ค่า } k \text{ ที่ทำให้ } \cos ka = 1 \text{ คือ } k = \frac{n\pi}{a} \quad n = 1, 2, 3$$

n คือ ระดับพลังงาน electron ดังนั้น สำหรับ electron ที่อยู่ในระดับพลังงานที่ 1 ($n = 1$) จะมีค่า wave number (k) ในช่วง $-\frac{\pi}{a} < k < \frac{\pi}{a}$

Electron ที่อยู่ในระดับพลังงานที่ 2 ($n = 2$) นี้ มีค่า wave number $-\frac{2\pi}{a} < k < \frac{2\pi}{a}$

ที่ระดับพลังงานต่ำ ๆ electron มีพลังงานน้อย (คือติดลบมาก) \therefore บ่อพลังงาน E_0 ลึก กรณีนี้จะทำให้ wE_0 มีค่ามาก ๆ จะทำให้ P ในสมการ (2.23) มากด้วย ซึ่งก็จะเป็นบริเวณที่กราฟ $\frac{P \sin \phi a}{\phi a} + \cos \phi a$ มี Slope ชัน ๆ ใกล้เคียง ๆ กลาง ๆ ภาพ 2.33b จะเห็นว่าแถบพลังงานบริเวณนี้จะมี allow band แคบ แต่ forbidden band กว้าง ในทางตรงกันข้ามที่ระดับพลังงานสูง ๆ (n มีค่ามาก) แถบ allow band จะกว้าง ดังนั้น allow band ที่ระดับพลังงานสูง ๆ จึงมัก overlap กัน

กรณี Free Electron electron ใน valence band ของโลหะจะประพฤติตัวเป็น free electron คือไม่ถูกจับในบ่อพลังงาน $\therefore E_0 w = 0$ จึงทำให้ $P = 0$ ด้วย

แทนค่า $P = 0$ ลงในสมการ (2.22) ได้ $\cos ka = \cos \phi a$

$$\therefore k = \phi = \text{wave number}$$

แทน k ลงใน (2.24) ได้

$$k = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2mE_{tot}} \quad \text{แก้สมการหา } E_{tot}$$

$$\therefore \boxed{E_{tot} = \frac{h^2 k^2}{8\pi^2 m}} = \text{Energy of free electron}$$

กรณี completely bound electron P เข้าใกล้ infinite ดังนั้นตามสมการ (2.22) ได้

$$\sin \phi a = 0$$

นำไปแก้สมการได้

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8ma^2} \quad \text{Energy of completely bound electron}$$

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

จากทั้งหมด นี้เอาไปเขียนกราฟความสัมพันธ์ E ต่อ k ได้ดังภาพ 2.34

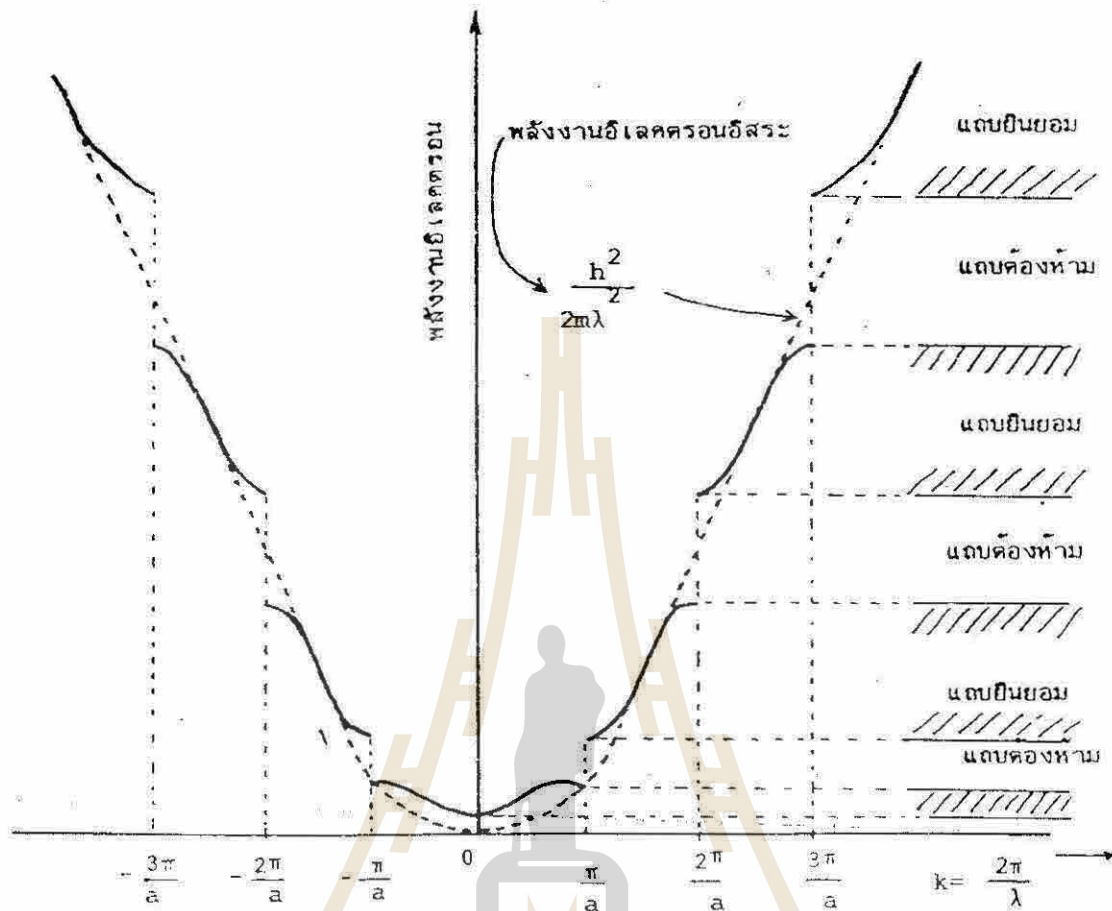


Fig 2.34 แสดงค่าพลังงานซึ่งเกี่ยวข้องกับควมยาวคลื่นและแสดงลักษณะแถบพลังงานของของแข็ง(P116 R22)

สรุป

1. electron เป็นคลื่นนิ่งที่เคลื่อนที่ไปมาในบ่อพลังงานศักย์ของ nucleus การที่คลื่นนิ่งจะอยู่อย่าง stable ในบ่อพลังงานศักย์ใด ๆ ได้ แสดงว่า λ ของคลื่นต้อง match กับความกว้างของบ่อพลังงานฯ ดังภาพ 2.35

λ สัมพันธ์กับ f จาก ($f = \frac{c}{\lambda}$) และ f สัมพันธ์กับพลังงานของคลื่น

ดังนั้น electron ที่อยู่ในบ่อพลังงานได้ต้องมีพลังงานเฉพาะบางค่าที่ทำให้คลื่นมี λ match กับความกว้างของบ่อพลังงาน

2. โอกาสที่จะพบ electron ขึ้นกับพลังงานของ electron และ orbital ของ electron
3. โอกาสที่จะพบ electron ใน orbital S เป็นรูปทรงกลมและ โอกาสของ electron ใน orbital P เป็นรูป dumbbell
4. Ionic bond เกิดจากธาตุที่มี electronegativity ต่ำให้ electron แก่ธาตุที่มี electronegativity สูง เมื่อจับ ion ทั้ง 2 ชนิด (+, -) เข้าใกล้กัน ion จะคายพลังงานที่เกิดจาก coulombic attraction force และเมื่อ ion ทั้ง 2 เข้ามาอยู่ใกล้กับที่ระยะหนึ่ง จะเริ่มเกิดแรงผลักระหว่างประจุชนิดเดียวใน ion ทั้ง 2 นี้ ที่ระยะ r_0 (equilibrium distance) แรงดูดจะเท่ากับแรงผลักรวมของ ion จะมีค่าต่ำสุด

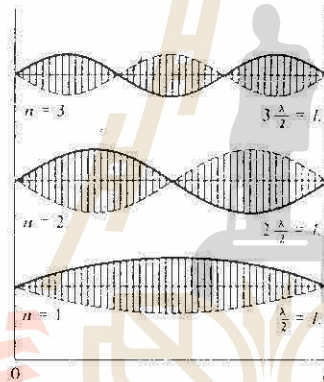
5. การ Share electron ใน covalent bond คือการ Overlap กับของ ψ wave function

6. อะตอมของธาตุบางชนิดจะเกิด hybridization ของ orbital ของ electron ใน valence band เช่น sp^3 hybrid มีรูปของ Silicon มีรูปร่างเป็น Tetrahedral

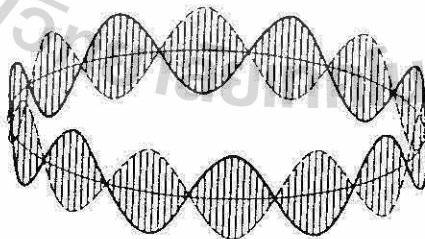
7. Energy band เกิดจากการ interaction และการ Overlap ของ ψ Allow band ที่ electron ซึ่งมี energy สูงสุดเข้าไป Fill ที่ $T = 0^\circ \text{K}$ เรียกว่า Valance band ส่วน Conduction band คือ แถบยินยอมที่อยู่ถัดขึ้นไป 1 แถบ และ Forbidden band คือ Energy gap ที่ คั่นระหว่าง Valance band กับ Conduction band

8. โลหะแตกต่างจากฉนวนและสารกึ่งตัวนำตรงที่โลหะมีระดับพลังงานที่ electron อยู่ได้ ถัดขึ้นไปจาก filled energy level เพียงนิดเดียว ทำให้เมื่อได้รับการกระตุ้น เล็กน้อย electron สามารถหลุดจากระดับพลังงานที่อยู่ ไปยังระดับพลังงานที่อยู่ถัดขึ้นไปได้ง่าย จึงไปทำหน้าที่ นำไฟฟ้า, ความร้อน ฯลฯ เรียก electron ตัวนี้ว่า free electron หรือ delocalized electron

9. สำหรับฉนวนและสารกึ่งตัวนำ ที่ T ต่ำ ๆ อะตอมใน lattice ไม่ vibrate ทำให้โอกาสที่ electron หลุดออกไปได้น้อย แต่ที่ T สูง อะตอมใน lattice vibrate มาก ดังนั้นโอกาสที่ electron หลุดออกไปจึงมาก ดังนั้นฉนวนและสารกึ่งตัวนำจึงนำไฟฟ้าได้มากขึ้นเมื่อ Temp สูงขึ้น ขณะที่โลหะมี free electron อยู่แล้ว ไม่จำเป็นต้องมี Vibration ก็นำไฟฟ้าได้ดี การเพิ่ม Temp กลับจะทำให้ Mobility ของ electron ต่ำลง ดังนั้นสำหรับ โลหะการเพิ่ม Temp จะทำให้การนำไฟฟ้าน้อยลง



(a) คลื่นที่เกิดขึ้นในเส้นลวดที่มีความยาว = L และปลายทั้งสองถูกยึดไว้ โดยมีค่า $n = 1$, 2 และ 3



(b) คลื่นยืนเคลื่อนที่เป็นวงกลมที่มีค่า $n = 7$

Fig 2.35 (P18 R8)

(a) คลื่นที่เกิดขึ้นในเส้นลวดที่มีความยาว = L และปลายทั้งสองถูกยึดไว้ โดยมีค่า $n = 1, 2$ และ 3

(b) คลื่นยืนเคลื่อนที่เป็นวงกลมที่มีค่า $n = 7$

บทที่ 3

Structure of Ceramics

3.1 Introduction

ในบทที่แล้วเราพูดถึงถึง bond ระหว่าง atom คือ atom หรือ Ion ต่อ Ion ถึงบทนี้เราจะพูดถึง การจัดเรียงของ atom หรือ ion เป็น โครงสร้างผลึก (Crystal structure) แบบต่าง ๆ

เนื่องจากคุณสมบัติต่าง ๆ ของวัสดุ ไม่ว่าจะเป็นคุณสมบัติด้านความร้อน, ด้านการนำไฟฟ้า, ด้านแม่เหล็ก, ด้านแสง ฯลฯ มีความเกี่ยวข้องกับ Crystal structure ของวัสดุอย่างละเอียด ดังนั้นถ้าเราเข้าใจ Crystal structure ของวัสดุเราก็จะเข้าใจคุณสมบัติของวัสดุได้อย่างง่ายขึ้น

โลหะประกอบด้วยธาตุชนิดเดียวในเนื้อของแข็ง ดังนั้น โครงสร้างผลึกของโลหะจึงเป็นโครงสร้างง่าย ๆ มีเพียงไม่กี่อย่างเช่น FCC (face center cubic closest pack), BCC (body center cubic) และ HCP (hexagonal closest pack)

เซรามิกประกอบด้วยอะตอมของธาตุตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไปมารวมกัน ดังนั้นเซรามิกจึงมี Crystal structure ที่ซับซ้อนกว่าโลหะมาก ตัวอย่าง Crystal structure ของ ceramic แสดงในภาพ 3.1

- | | | |
|--------------|---------------------|----------------|
| a) rock salt | b) cesium chloride | c) zinc blende |
| d) wurtzite | e) calcium fluoride | f) rutile |

ถ้าเราให้ A และ B แทนอะตอมของธาตุโลหะซึ่งส่วนใหญ่จะทำตัวเป็น cation และ X แทนอะตอมของธาตุอโลหะซึ่งส่วนใหญ่ทำตัวเป็น anion เราอาจจะแบ่งสารประกอบที่เกิดจาก ธาตุโลหะ(A หรือ B) และธาตุอโลหะ(X) ที่มารวมกันตามสัดส่วนผสมได้เป็น 3 ชนิดคือ

1. AX-type
2. AX₂-type
3. A_mB_nX_p-type

I. AX-type

เกิดจากธาตุโลหะ และธาตุอโลหะที่มี valency เท่ากันมารวมกันเช่น NaCl ถ้าเราให้นิยามว่า Coordination number (CN) คือจำนวน neighbor ที่อยู่ใกล้มากที่สุด เราอาจจะแบ่ง โครงสร้างผลึกของสารประกอบในกลุ่ม AX-type ได้ ออกเป็นชนิดย่อย ๆ ที่สำคัญ 3 ชนิดคือ

1.1 พวกที่ทั้ง cation และ anion ต่างมี CN = 6 เท่ากัน พวกนี้จะมี Crystal structure แบบ Rock salt ดังแสดงในรูป 3.1 a ซึ่งเป็น Crystal structure ที่พบมากที่สุด ใน สารประกอบ ที่มีสูตรเคมีเป็น AX

1.2 พวกที่ cation และ anion ต่างมี CN = 8 เท่ากัน พวกนี้จะมี Crystal structure แบบ Cesium-chloride structure ดังแสดงในรูป 3.1 b

1.3 พวกที่ cation และ anion มี CN = 4 เท่ากัน ได้แก่พวกที่มี Crystal structure แบบ a) Zinc blend ดังภาพ 3.1 c หรือแบบ b) Wurtzite ดังแสดงในภาพที่ 3.1 d

สังเกตว่า สารประกอบ ZnS เกิด Crystal structure ได้ 2 polymorphs คือแบบ Zinc blende และ Wurtzite ทั้ง 2 polymorphs ต่างมี CN = 4 เท่ากัน แต่จะแตกต่างกันในรายละเอียด ซึ่งจะพูดถึงอีกทีต่อไป

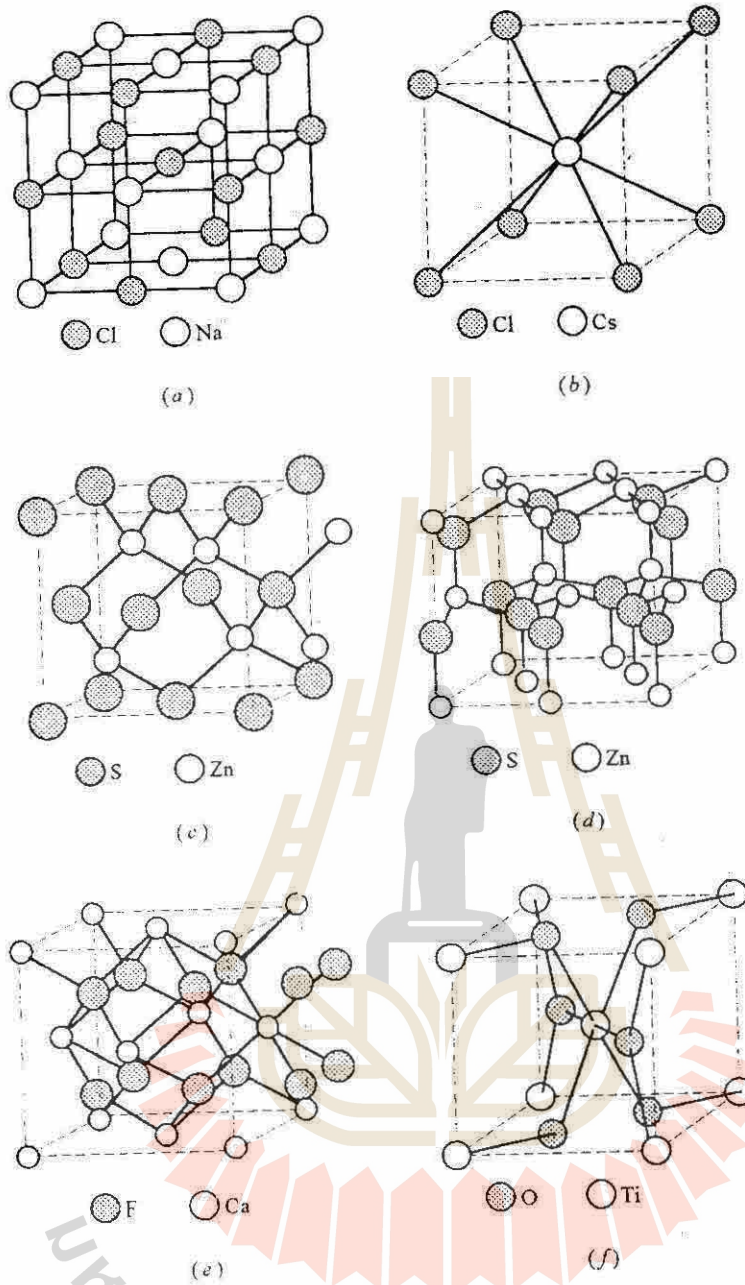


Fig 3.1 Some common ceramic structure: (a) rock salt, (b) cesium chloride, (c) zinc blende, (d) wurtzite, (e) calcium fluoride, (f) rutile (from Ref 1 Page 57)

II. AX_2 -type

ได้แก่พวกที่เกิดจาก cation ที่มี valency มากกว่า anion 2 เท่า มารวมกัน เช่น CaF_2 หรือ TiO_2 ตัวอย่าง Crystal structure ของ สารประกอบ type นี้เช่น Crystal structure แบบ fluorite และแบบ rutile structure ดังแสดงในภาพ 3.1 e, f ตามลำดับ

III. $A_m B_n X_p$ -type

ได้แก่ พวกที่เกิดจาก cation มากกว่า 1 ชนิด ตัวอย่าง Crystal structure ของสารประกอบ type นี้ที่สำคัญคือ Spinel structure ดังภาพ 3.2 และ Perovskite structure ดังภาพ 3.3 ซึ่งจะพูดในรายละเอียดของโครงสร้างเหล่านี้ใน ตอนต่อไป

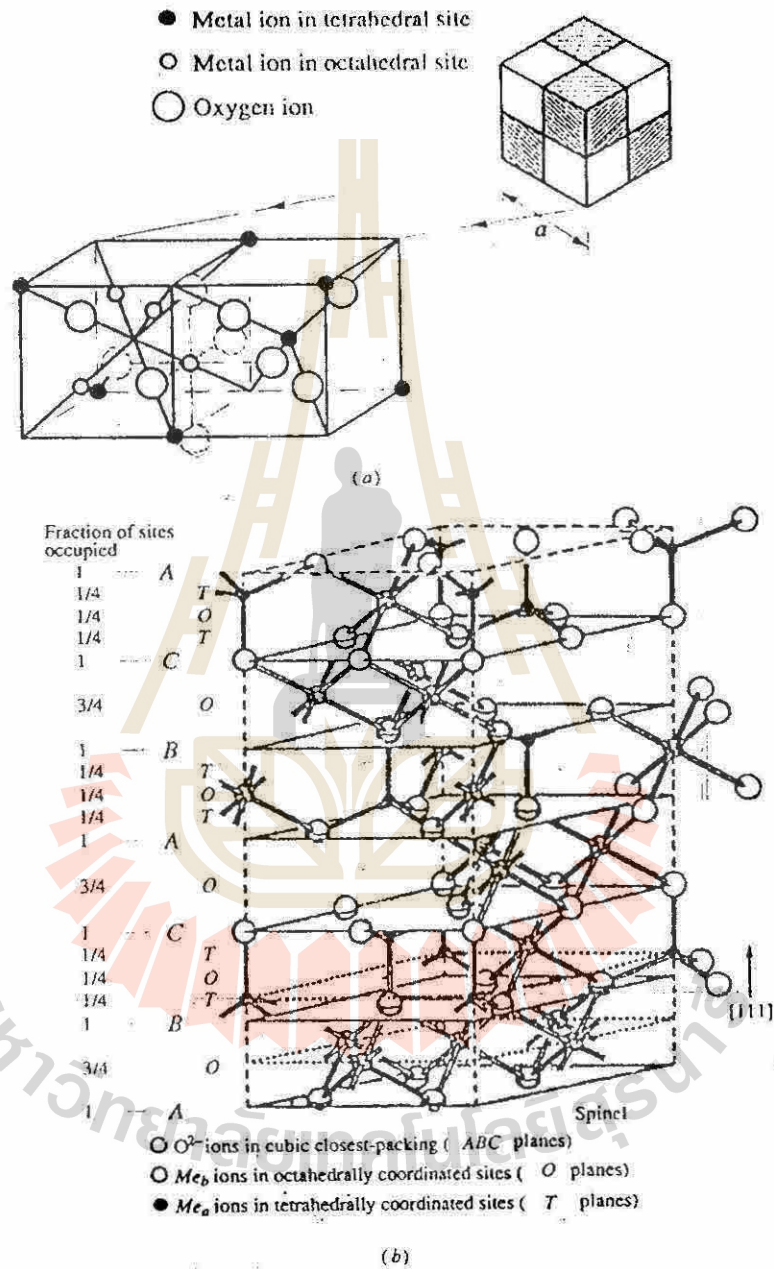


Fig 3.2 (a) Two octants of the spinel structure . (b) Spinel Structure viewed by stacking the oxygen in close packing. (from Ref 1 Page 72)

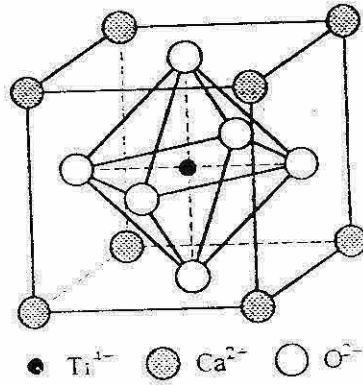


Fig 3.3 The perovskite structure centered on the Ti^{4+} ion (from Ref 1 Page 71)

3.2 CERAMIC STRUCTURES

3.2.1) Factors Affecting Structure

ปัจจัยที่มีผลในการกำหนดชนิดของโครงสร้างของ สารประกอบ เซรามิก มี 3 ประการคือ

1. Crystal Stoichiometry
2. Radius Ratio (= cation radius / anion radius)
3. Propensity for covalency and tetrahedral coordination

1. Crystal Stoichiometry

การที่ สารประกอบ ต้องรักษาความเป็นกลางทางไฟฟ้าของตัวมัน ดังนั้น เมื่อ cation กับ anion มารวมกันเป็น สารประกอบ ใด ๆ ผลรวมของประจุ + ต้องเท่ากับ ผลรวม ประจุ - ตัวอย่างเช่น Al มี Valency 3+ เมื่อรวมกับ O ซึ่งมี Valency 2- จะเกิด สารประกอบ สูตรเคมี Al_2O_3

หรือ อีกตัวอย่างหนึ่ง Boron Carbide ซึ่งเกิดจาก B และ C มารวมกัน B มี atomic number 5 จัด electron เป็น $1S^2 2S^2 2P^1$ และมี electronegativity น้อยกว่านิดๆ เมื่อ form bond กับ Carbon จึงมีแนวโน้มที่จะให้ electron ออกไป 1 ตัวเพื่อที่จะครบ octate (คือ มี electron ใน shell นอกสุด = 2 หรือ 8) ส่วน C มี atomic number 6 จัด electron เป็น $1S^2 2S^2 2P^2$ และมี electronegativity มากกว่านิดๆ เมื่อ form bond กับ B อะตอม C จึงต้องรับ electron มาอีก 4 ตัวเพื่อจะได้ครบ octate

ดังนั้น สารประกอบ Boron-Carbide จึงมีสูตรเคมีเป็น B_4C

2. Radius Ratio

1. โดยปกติแล้ว anion มักมีขนาดใหญ่กว่า cation ดังนั้นเมื่อเอาทั้ง 2 ชนิดมาจับกันเป็น ionic bond Anion มัก form ตัวเป็น โครงสร้างหลักเป็น close pack structure แล้ว cation ก็เข้าไปอยู่ใน hole ต่าง ๆ ของ close pack structure นั้น

2. ในการจับกันของ ion เป็น structure ใดๆ ion จะพยายามจับกันด้วยหลัก 2 ประการคือ

- 2.1) ให้ ion ชนิดเดียวกันอยู่ห่างจากกันมากที่สุด
- 2.2) ให้ ion ต่างชนิดกันอยู่ชิดกันให้มากที่สุด

ดังนั้นหาก ions จับตัวในลักษณะภาพ 3.4a โครงสร้างจะ stable เพราะ anion ชิดกับ cation ขณะเดียวกัน anion กับ anion ก็อยู่ห่างกัน แต่หากจับกันดังรูป 3.4b โครงสร้างจะ unstable เพราะว่า anion จะชิดกับ anion ขณะเดียวกัน anion จะอยู่ห่างจาก cation ในกรณีเช่นนี้มันจึงเลือกไปจับกันแบบ 3.4c จะ stable กว่าเพราะจะทำให้ anion ชิดกับ cation ขณะเดียวกัน anion กับ anion ก็อยู่ห่างกัน

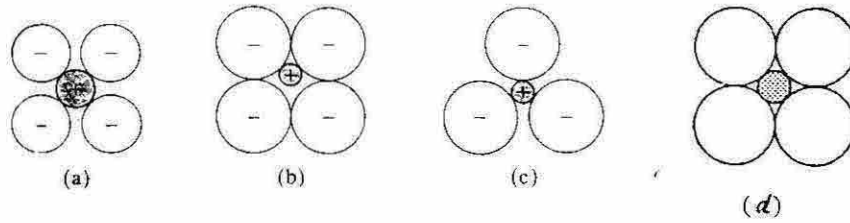


Fig 3.4 Stability criteria used to determine critical radius ratios (P41 R9) + (P59 R1)

จากภาพ 3.4a-c จะเห็นว่ามี Ratio ระหว่าง cation ต่อ anion radius ต่ำที่สุดค่าหนึ่งที่ ions ทั้งสองจะอยู่กันอย่าง stable ได้สำหรับโครงสร้างหนึ่งๆ ที่จุดนี้ cation กับ anion จะอยู่ชิดกันพอดี ดังภาพ 3.4d เรียก Ratio ระหว่าง Cation radius (r_c) กับ Anion radius (r_a) ที่จุดนี้ว่า Critical radius ratio หมายความว่าถ้า Cation ต่อ Anion radius ratio ของ ions คูใด มีค่ามากกว่าค่า Critical radius ratio ของโครงสร้างใด ions ทั้งสองก็จะไม่สามารถอยู่อย่าง stable แบบโครงสร้างนั้นได้

ในทางปฏิบัติเราสามารถนำหลักคณิตศาสตร์ทั่วไปไปคำนวณหา Critical radius ratio ของโครงสร้างใดๆ ได้ ตัวอย่าง เช่น Critical radius ratio ของโครงสร้างที่ cation เข้าไปอยู่ใน Octahedral hole ของ anion หาได้โดยการคำนวณจากภาพที่ 3.5(a) โดยใช้ ทฤษฎีบทที่ 29 ว่า $R^2 + R^2 = (R+r)^2$ แล้วแก้สมการจะได้ว่า $r/R = 0.4142$ หรือในทำนองเดียวกันใช้ตรีโกณ ก็จะสามารถหา Critical radius ratio ของโครงสร้างที่ Cation เข้าไปอยู่ในช่องว่างที่อยู่ระหว่าง anions 3 ตัวได้ $r/R = 0.15$



Fig 3.5 Maximum r_c/r_a Calculation. (a) for Octahedral coordination (b) for triangle coordination (P42 R9)

ดังนั้นเราจึงสรุปได้ว่าสำหรับ $\frac{r_c}{r_a}$ ในช่วงใด anion ควรจะอยู่รอบๆ cation เป็นแบบใดดังนี้

- $0 < \frac{r_c}{r_a} < 0.155$ anion ล้อมรอบ cation เป็นรูป Linear
- $0.155 < \frac{r_c}{r_a} < 0.225$ "-----" Triangle
- $0.225 < \frac{r_c}{r_a} < 0.414$ "-----" Tetrahedron
- $0.414 < \frac{r_c}{r_a} < 0.732$ "-----" Octahedron
- $0.732 < \frac{r_c}{r_a} < 1.0$ "-----" Cubic
- $\frac{r_c}{r_a} > 1.0$ "-----" Cuboctahedron

ภาพที่ 3.6 แสดง Critical radius ของ coordination แบบต่างๆ

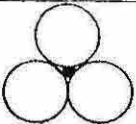
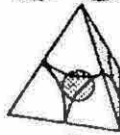
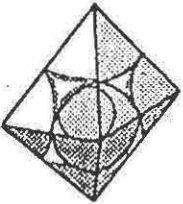
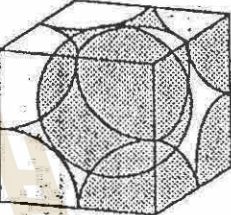
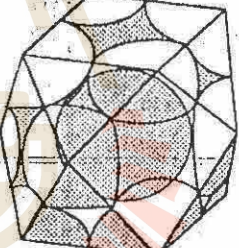
Coordination number	Arrangement of ions around central ion	Range of cation/anion ratios	Structure
3	corners of a triangle	≥ 0.155	
4	corners of a tetrahedron	≥ 0.225	
6	corners of a octahedron	≥ 0.414	
8	corners of a cube	≥ 0.732	
12	corners of a cuboctahedron	≈ 1.000	

Fig 3.6 Critical radius ratios for various coordination numbers. The most stable structure is usually the one with the maximum coordination allowed by the radius ratio (P60 R1)

3. Propensity for convalency and tetrahedral coordination

Bond ระหว่างคู่อะตอมหรือ ion ใดๆ ซึ่งมีคุณสมบัติต่อไปนี้ มีแนวโน้มเป็น covalent bond และรูปร่างและทิศทางของ bond เป็น Tetrahedral Coordination

1. Atom ที่มี atomic orbital มีการจัดเรียงกันแบบอย่างที่ทำให้เกิด SP^3 hybrid ได้ง่ายเช่น atom ของ Si, Ge, C
2. Ion ซึ่งมี ลักษณะ ดังต่อไปนี้
 - 2.1) cation ที่มี Polarizing Power สูง ๆ เช่น Zn^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Hg^{2+} ฯลฯ
 - 2.2) anion ที่ polarize ได้ง่าย เช่น I^- , S^{2-} , Se^{2-}

จะพบรายละเอียดเกี่ยวกับข้อ 2 อีกทีเมื่อพูดถึง Polarizability อีกครั้งในบทที่ 4

3.2.2 Prediction Structures

จาก 3.2.1 ถ้ามี สารประกอบชนิดหนึ่งเกิดจากอะตอมของธาตุ 2 ชนิดมารวมกันเราอาจจะทำนายได้ว่า bond ระหว่างอะตอมทั้ง 2 ชนิดเป็น bond แบบใด, รูปร่างใด ถ้าเรารู้ค่า $\frac{r_c}{r_a}$ ของสารประกอบนั้น

ตัวอย่างเช่น สารประกอบ SiO_2 Si^{4+} มี $r_c = 40 \text{ pm}$ และ O^{2-} มี $r_a = 121 \text{ pm}$ $\frac{r_c}{r_a} = 0.33$ จากตาราง $\frac{r_c}{r_a}$ เราทำนายได้ว่าควรมี anion ล้อมรอบ cation เป็นรูป tetrahedron หรือ SnO_2 Sn^{4+} มี $r_c = 69 \text{ pm}$ และ O^{2-} มี $r_a = 121 \text{ pm}$ $\frac{r_c}{r_a} = 0.57$ ดังนั้นควรมี anion ล้อมรอบ cation เป็นรูป octahedron

อย่างไรก็ตาม ในบางกรณี อาจจะใช้หลักดังกล่าวไม่ได้ เช่น กรณี GeO_2 ตามหลักแล้ว $\frac{r_c}{r_a} = 0.42$ ควร form octahedron แต่ในความเป็นจริง พบว่า anion ล้อม cation แบบ tetrahedron

Ionic Radius

ธาตุชนิดเดียวกันเมื่อ ionize ให้หรือรับ electron ไม่เท่ากันจะมี ionic radius ไม่เท่ากัน หรือบางที ionize ให้ประจุเท่ากันแต่มี Coordination number (CN) ไม่เท่ากันก็จะมี ionic radius ไม่เท่ากันด้วย ตารางที่ 3.1 แสดง Effective ionic radii โดยละเอียดของ ion ชนิดต่าง ๆ ณ สภาพที่มี CN และ Valency ต่าง ๆ เช่น Si^{4+} ที่ CN = 4 มี radius = 40 pm Si^{4+} ที่ CN = 6 มี radius = 54 pm หรือ Se^{4+} CN = 6 มี radius = 64 pm Se^{6+} CN = 4 มี radius = 56 pm เป็นต้น

Table 3.1 Effective ionic radii of the elements (P85-89 R1)

Coordination			Coordination			Coordination		
Ion	no.	pm	Ion	no.	pm	Ion	no.	pm
Ac^{3+}	4	126.0	Ag^{2+}	6	108.0	Am^{3+}	6	111.5
Ag^+	2	81.0	Ag^{3+}	4 SQ	81.0	Am^{4+}	8	123.0
	4	114.0		6	89.0	Am^{4+}	6	99.0
	4 SQ	116.0	Al^{3+}	4	53.0		8	109.0
	5	123.0		5	62.0	As^{3+}	6	72.0
	6	129.0		6	67.5	As^{5+}	4	47.5
	7	136.0	Am^{2+}	7	135.0		6	60.0
	8	142.0		8	140.0	At^{7+}	7	76.0
Ag^{2+}	4 SQ	93.0		9	145.0	Au^+	6	151.0

Table 3.1 (Continue) Effective ionic radii of the elements (P85-89 RI)

Coordination			Coordination			Coordination		
Ion	no.	pm	Ion	no.	pm	Ion	no.	pm
Au ³⁺	4 SQ	82.0	Cd ²⁺	6	109.0	Cr ²⁺	6	63.0
	6	99.0		7	117.0		8	71.0
Au ⁵⁺	6	71.0		8	124.0	Cr ³⁺	4	40.0
				12	145.0		6	58.0
B ³⁺	3	15.0	Ce ³⁺	6	115.0	Cs ⁺	6	181.0
	4	25.0		7	121.0		8	138.0
Ba ²⁺	6 ⁴	41.0		8	128.3		9	192.0
	6	149.0		9	133.6		10	195.0
	7	152.0	Ce ⁴⁺	10	139.0		11	199.0
	8	156.0		12	148.0		12	202.0
	9	161.0	Ce ⁴⁺	6	101.0	Cu ⁺	2	60.0
	10	166.0		8	111.0		4	74.0
	11	171.0		10	121.0	Cu ²⁺	6	91.0
	12	175.0		12	128.0		4	71.0
Fe ²⁺	3	30.0	Cl ³⁺	6	109.0	4 SQ	71.0	
	4	41.0		Cl ⁴⁺	6		96.1	5
Bi ³⁺	6	59.0			8	106.0	6	87.0
	5	110.0		Cl ⁻	6	167.0		6 LS
	6	117.0	Cl ³⁺		3PY	26.0	D ²⁺	
	8	131.0		Cl ⁷⁺	4	22.0		6
Bi ⁵⁺	6	90.0			6	41.0	7	
Bk ³⁺	6	110.0		Cm ³⁺	6	111.0		8
	Bk ⁴⁺	6	97.0		Cm ⁴⁺	6	99.0	
		8	107.0			8	109.0	7
Br ⁻	6	182.0	Co ³⁺		1 HS b	72.0	8	
Br ³⁺	4 SQ	73.0		5	81.0	9		123.5
Br ⁵⁺	3PY	45.0	6 LS c		79.0		Er ³⁺	6
Br ⁷⁺	4	39.0		HS	88.5	7		108.5
	6	53.0	8		104.0		8	114.4
C ⁴⁺	3	6.0		Co ³⁺	6 LS	68.5		Eu ²⁺
	4	29.0	HS		75.0	6	131.0	
Ca ²⁺	6	30.0		Co ⁴⁺	4		54.0	7
	6	114.0	6 HS		67.0	8	139.0	
	7	120.0		Cr ²⁺	6 LS		87.0	9
	8	126.0	HS		94.0	10	149.0	
	9	132.0		Cr ³⁺	6		75.5	Eu ³⁺
	10	137.0	Cr ⁴⁺		4	55.0	7	
	12	148.0		6	69.0	8		120.6
Ce ²⁺	4	92.0	Cr ⁵⁺		4		48.5	9
	5	101.0						

Table 3.1 (Continue) Effective ionic radii of the elements (P85-89 R1)

Coordination			Coordination			Coordination		
Ion	no.	pm	Ion	no.	pm	Ion	no.	pm
F ⁻	2	114.0	Hg ²⁺	8	128.0	Mn ²⁺	5 HS	89.0
	3	116.0	Ho ³⁺	6	104.1	6 LS	81.0	
	4	117.0	8	115.5	HS	97.0		
	6	119.0	9	121.2	7 HS	104.0		
F ⁷⁺	6	22.0	10	126.0	8	110.0		
Fe ²⁺	4 HS	77.0	I ⁻	6	206.0	Mn ³⁺	5	72.0
	4 SQ HS	78.0	I ⁵⁻	3PY	58.0	6 LS	72.0	
	6 LS	75.0	6	109.0	HS	78.5		
	HS	92.0	I ⁷⁺	4	56.0	Mn ⁴⁺	4	53.0
Fe ³⁺	8 HS	106.0	6	67.0	6	67.0		
	4 HS	63.0	In ³⁺	4	76.0	Mn ⁵⁺	4	47.0
	5	72.0	6	94.0	Mn ⁶⁺	4	39.5	
	6 LS	69.0	8	106.0	Mn ⁷⁺	4	39.0	
Fe ⁴⁺	HS	78.5	Ir ³⁺	6	82.0	6	60.0	
	8 HS	92.0	Ir ⁴⁺	6	76.5	Mo ³⁺	6	83.0
	6	72.5	Ir ⁵⁺	6	71.0	Mo ⁴⁺	6	79.0
	Fe ⁶⁺	4	39.0	K ⁺	4	151.0	Mo ⁵⁺	4
Sr ²⁺	6	194.0	6	152.0	6	75.0		
	4	61.0	7	160.0	Mo ⁶⁺	4	55.0	
	5	69.0	8	165.0	5	64.0		
	6	76.0	9	169.0	6	73.0		
Gd ³⁺	6	107.8	10	173.0	7	87.0		
	7	114.0	12	178.0	N ³⁻	4	132.0	
	8	119.3	La ³⁺	6	117.2	N ³⁺	6	30.0
	9	124.7	7	124.0	N ⁵⁺	3	4.4	
Ge ²⁺	6	87.0	8	130.0	6	27.0		
	Ge ⁴⁺	4	53.0	6	135.6	Na ⁺	4	113.0
H ⁺	6	67.0	10	141.0	5	114.0		
	1	-24.0	12	150.0	6	116.0		
	2	-40.0	Li ⁺	4	73.0	7	126.0	
	Hf ⁴⁺	4	4.0	6	90.0	8	132.0	
6		85.0	8	106.0	9	138.0		
7		90.0	Lu ³⁺	6	100.1	12	153.0	
8		97.0	8	111.7	Nb ³⁺	6	86.0	
Hg ⁺	3	111.0	Mg ²⁺	4	71.0	Nb ⁴⁺	6	82.0
	6	133.0	5	80.0	8	93.0		
Hg ²⁺	2	83.0	6	86.0	Nb ⁵⁺	4	62.0	
	4	110.0	8	103.0	6	78.0		
	6	116.0	Mn ²⁺	4 HS	80.0	7	83.0	

Table 3.1 (Continue) Effective ionic radii of the elements (P85-89 R1)

Coordination			Coordination			Coordination		
Ion	no.	pm	Ion	no.	pm	Ion	no.	pm
Nb ⁵⁺	8	88.0	P ⁵⁺	5	43.0	Pt ⁵⁺	6	71.0
Nd ²⁺	8	143.0		6	52.0	Pu ³⁺	6	114.0
	9	149.0	Pa ³⁺	6	118.0	Pu ⁴⁺	6	100.0
Nd ³⁺	6	112.3	Pa ⁴⁺	6	104.0		8	110.0
	8	124.9		8	115.0	Pu ⁵⁺	6	88.0
	9	130.3	Pa ⁵⁺	6	92.0	Pu ⁶⁺	6	85.0
	12	141.0		8	105.0	Ra ²⁺	8	162.0
Ni ²⁺	4	69.0		9	109.0		12	184.0
	4 SQ	63.0	Pb ²⁺	4 PY	112.0	Rb ⁺	6	166.0
	5	77.0		6	133.0		7	170.0
	6	83.0		7	137.0		8	175.0
Ni ³⁺	6 LS	70.0		8	143.0		9	177.0
	HS	74.0		9	149.0		10	180.0
Ni ⁴⁺	6 LS	62.0		10	154.0		11	183.0
No ²⁺	6	124.0		11	159.0		12	186.0
Np ²⁺	6	124.0		12	163.0		14	197.0
Np ³⁺	6	115.0	Pb ⁴⁺	4	79.0	Re ⁴⁺	6	77.0
Np ⁴⁺	6	101.0		5	87.0	Re ⁵⁺	6	72.0
	8	112.0		6	91.5	Re ⁶⁺	6	69.0
Np ⁵⁺	6	89.0		8	108.0	Re ⁷⁺	4	52.0
Np ⁶⁺	6	86.0	Pd ⁺	2	73.0		6	67.0
Np ⁷⁺	6	85.0	Pd ²⁺	4 SQ	78.0	Rh ³⁺	6	80.5
O ²⁻	2	121.0		6	100.0	Rh ⁴⁺	6	74.0
	3	122.0	Pd ³⁺	6	90.0	Rh ⁵⁺	6	69.0
	4	124.0	Pd ⁴⁺	6	75.5	Ru ⁴⁺	6	82.0
	6	126.0	Pm ³⁺	6	111.0	Ru ³⁺	6	76.0
	8	128.0		8	123.3	Ru ⁵⁺	6	70.5
OH ⁻	2	118.0		9	128.4	Ru ⁷⁺	4	52.0
	3	120.0	Po ⁴⁺	6	108.0	Ru ⁸⁺	4	50.0
	4	121.0		8	122.0	S ²⁻	6	170.0
	6	123.0	Po ²⁺	6	81.0	S ⁴⁺	6	51.0
Os ⁴⁺	6	77.0	Pr ³⁺	6	113.0	S ⁶⁺	4	26.0
Os ⁵⁺	6	71.5		8	126.6		6	43.0
Os ⁶⁺	5	63.0		9	131.9	Sb ³⁺	4 PY	90.0
	6	65.5	Pr ⁴⁺	6	99.0		5	94.0
Os ⁷⁺	6	66.5		8	110.0		6	90.0
Os ⁸⁺	4	53.0	Pt ²⁺	4 SQ	74.0	Sb ⁵⁺	6	74.0
P ³⁺	6	58.0		6	94.0	Sc ³⁺	6	88.5
P ⁵⁺	4	31.0	Pt ⁴⁺	6	76.5		8	101.0

Table 3.1 (Continue) Effective ionic radii of the elements (P85-89 R1)

Coordination			Coordination			Coordination		
Ion	no.	pm	Ion	no.	pm	Ion	no.	pm
Se ²⁻	6	184.0	Tc ⁷⁺	6	70.0	U ⁶⁺	4	66.0
Se ⁴⁺	6	64.0	Te ²⁻	6	207.0		6	87.0
Se ⁶⁺	4	42.0	Te ⁴⁺	3	66.0		7	95.0
	6	56.0		4	80.0		8	100.0
Si ⁴⁺	4	40.0		6	111.0	V ²⁺	6	93.0
	6	54.0	Te ⁶⁺	4	57.0	V ³⁺	6	78.0
Sm ²⁺	7	136.0		6	70.0	V ⁴⁺	5	67.0
	8	141.0	Th ⁴⁺	6	108.0		6	72.0
	9	146.0		8	119.0		8	86.0
Sm ³⁺	6	109.8		9	123.0	V ⁵⁺	4	49.5
	7	116.0		10	127.0		5	60.0
	8	121.9		11	132.0		6	68.0
	9	127.2		12	135.0	W ⁴⁺	6	80.0
	12	138.0	Ti ²⁺	6	100.0	W ⁵⁺	6	76.0
Sn ⁴⁺	4	69.0	Ti ³⁺	6	81.0	W ⁶⁺	4	56.0
	5	76.0	Ti ⁴⁺	4	56.0		5	65.0
	6	83.0		5	65.0		6	74.0
	7	89.0		6	74.5	Xe ⁸⁺	4	54.0
	8	95.0		8	88.0		6	62.0
St ²⁺	6	132.0	Tl ⁺	6	164.0	Y ³⁺	6	104.0
	7	135.0		8	173.0		7	110.0
	8	140.0		12	184.0		8	115.9
	9	145.0	Pt ³⁺	4	89.0		9	121.5
	10	150.0		6	102.5	Yb ²⁺	6	116.0
	12	158.0		8	112.0		7	122.0
Ta ³⁺	6	86.0	Tm ²⁺	6	117.0		8	128.0
Ta ⁴⁺	6	82.0		7	123.0	Yb ³⁺	6	100.8
Ta ⁵⁺	6	78.0	Tm ³⁺	6	102.0		7	106.5
	7	83.0		8	113.4		8	112.5
	8	88.0		9	119.2		9	118.2
Tb ³⁺	6	106.3	U ³⁺	6	116.5	Zn ²⁺	4	74.0
	7	112.0	U ⁴⁺	6	103.0		5	82.0
	8	118.0		7	109.0		6	88.0
	9	123.5		8	114.0		8	104.0
Tb ⁴⁺	6	90.0		9	119.0	Zr ⁴⁺	4	73.0
	8	102.0		12	131.0		5	80.0
Tc ⁴⁺	6	78.5	U ⁵⁺	6	90.0		6	86.0
Tc ⁵⁺	6	74.0		7	98.0		7	92.0
Tc ⁷⁺	4	51.0	U ⁶⁺	2	59.0		8	98.0
							9	103.0

ตาราง 3.1 ข้างต้นเป็นผลงานคำนวณของ Shannon & Prewitt ตีพิมพ์ปี 1976 ค่าที่แสดงในตาราง 3.1 โกล้เคียงกับค่าที่ได้จากการวัดด้วยวิธี X-ray diffraction ดังแสดงในตารางที่ 3.2

Table 3.2 Comparison of the ionic radii with those measured from X-ray diffraction (P62 R1)

Crystal	r_{M-X}	Distance of minimum electron density from X-ray, pm	Pauling radii, pm	Shannon and Prewitt radii, pm
LiF	201	$r_{Li} = 92$ $r_F = 109$	$r_{Li} = 60$ $r_F = 136$	$r_{Li} = 90$ $r_F = 119$
NaCl	281	$r_{Na} = 117$ $r_{Cl} = 164$	$r_{Na} = 95$ $r_{Cl} = 181$	$r_{Na} = 116$ $r_{Cl} = 167$
KCl	314	$r_K = 144$ $r_{Cl} = 170$	$r_K = 133$ $r_{Cl} = 181$	$r_K = 152$ $r_{Cl} = 167$
KBr	330	$r_K = 157$ $r_{Br} = 173$	$r_K = 133$ $r_{Br} = 195$	$r_K = 152$ $r_{Br} = 182$

หากเรามี สารประกอบ ระหว่าง ion คู่ใด ๆ อาศัยข้อมูลจกตาราง 3.1 หา r_+/r_- เรา ก็จะสามารถทำนายได้ว่า สารประกอบ ของ ion คู่ นั้น จะมี anion ล้อมรอบ cation เป็นรูปใด

3.3 BINARY IONIC COMPOUNDS

Closest pack structure ที่ ions ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่า form ขึ้นมามีหลายชนิด แต่ที่สำคัญมี 2 ชนิดคือ Hexagonal closest pack (HCP) ที่เกิดเมื่อ stacking กันแบบ ABABAB... และ Face center cubic closest pack (FCC) ที่เกิดเมื่อ stacking ABCABCABC...

Unit cell ของ closest pack structure ทั้ง 2 จะมี hole หรือ interstitial 2 ชนิด คือ

- 1) Tetrahedral hole คือ hole ที่ถูกล้อมรอบโดย อะตอมที่ form เป็น closest pack 4 อะตอม มีอยู่ ทั้งสิ้น 8 holes ต่อ 1 unit cell
- 2) Octahedral hole คือ hole ที่ถูกล้อมรอบโดยอะตอมที่ form เป็น closest pack 6 อะตอม มีอยู่ ทั้งสิ้น 4 holes ต่อ 1 unit cell

ภาพ 3.7 b แสดงให้เห็นว่า FCC 1 unit cell ประกอบด้วย atom ที่ form closest pack อยู่ 4 อะตอม กับมี Octahedral hole 4 holes และ tetrahedral hole 8 holes ถูกล้อมค้ำในภาพแสดงตำแหน่งของ Octahedral holes ส่วนลูกกลมเทาที่มีปลายแหลม 4 แฉกในภาพแสดง ตำแหน่ง ของ tetrahedral holes

ส่วนภาพ 3.7 c,d แสดงตำแหน่ง octahedral และ tetrahedral hole ใน HCP ซึ่งมีเหมือนกับ FCC คือ 1 unit cell ประกอบด้วย atom ที่ form closest pack อยู่ 4 อะตอม กับมี Octahedral hole 4 holes และ tetrahedral hole 8 holes หรือกล่าวอีกอย่างได้ว่า " จำนวนอะตอมที่ form เป็น closest pack = จำนวน octahedral holes = 1/2 เท่าของ จำนวน tetrahedral holes "

อนึ่งบางครั้ง anion ไม่ได้ form closest pack ก็ได้เช่น กรณี CsCl anion form Simple cubic แล้วมี Cs^+ เข้าไปอยู่ตรงกลางของ simple cubic เหมือนว่า ion ทั้ง 2 ชนิดจับกันเป็นรูป BCC (Body Center Cubic) ดังภาพ 3.1 b

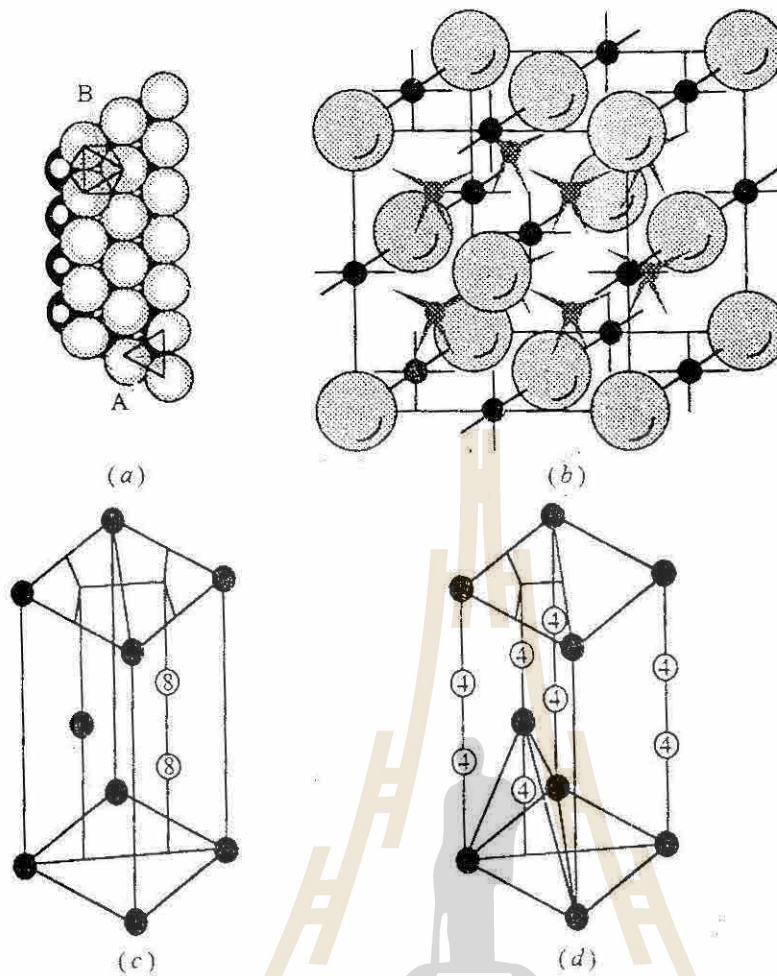


Fig 3.7 (a) When two close pack planes of spheres are stacked, one on top of the other, they define the octahedral (B) and tetrahedral (A) sites between them. (b) Location of tetrahedral and octahedral interstitial site within the cubic close pack arrangement. The number of octahedral site is always equal to the number of atom, while the number of tetrahedral site is always double the number of atoms. (c) Location of octahedral site in the hexagonal close packed arrangement. (d) Location of the tetrahedral sites. (P64 R1)

เราอาจแบ่ง สารประกอบเซรามิกตามส่วนผสมและ โครงสร้างออกได้เป็น 6 ประเภทใหญ่ๆ คือ

1. Binary Compound ที่ anion form FCC
2. Binary Compound ที่ anion form HCP
3. Binary Compound ที่ anion form Simple cubic
4. Complex Compound ที่ anion form FCC
5. Complex Compound ที่ anion form HCP
6. Silicate Compound ที่เกิดจากการเชื่อมต่อของ SiO_4^{4-}]

ตารางที่ 3.3 แสดงการแบ่งดังกล่าว จะเห็นว่า

ประเภทที่ 1 คือพวกที่มี structure เป็น Rock salt จนถึง Antifluorite

ประเภทที่ 2 คือพวกที่มี structure ตั้งแต่ Wurtzite จนถึง Corundum

ประเภทที่ 3 คือพวกที่มี structure ตั้งแต่ CsCl จนถึง Fluorite

ประเภทที่ 4 คือพวกที่มี structure ตั้งแต่ Perovskite จนถึง Invert Spinel

ประเภทที่ 5 คือพวกที่มี structure ตั้งแต่ Illmenite จนถึง Olivene

ประเภทที่ 6 คือพวกที่มี structure แบบ Silica Types

จาก column ที่ 4 ของตารางแสดงให้เห็นว่า เมื่อเรานำ anion ชนิดหนึ่งมา form closest pack structure แบบใดแบบหนึ่ง แล้วบรรจุ cations ลงไป การบรรจุ cations ลงไปใน holes ต่างชนิดกัน หรือ holes ชนิดเดียวกันในสัดส่วนไม่เท่ากัน ก็จะได้ crystal structure ต่างกันออกมา เช่น ถ้านำ Oxygen มา form FCC จากนั้นนำ cations มาเติมลงไปใน ครึ่งหนึ่งของ tetraholes จะได้ Zinc blende structure ออกมา แต่ถ้านำ cations มาเติมลงไปในครึ่งหนึ่งของ octahedral holes ก็จะได้ Rutile structure ออกมา และถ้านำ cations มาเติมลงไปใน octaholes ทั้งหมดจะได้ Rock salt structure เป็นต้น

จากตาราง 3.3 สรุปได้ดังนี้

(1) Binary Compounds ที่เกิดจาก anion form FCC

พวกนี้แบ่งย่อยออกไปอีกได้ 4 ชนิดคือ

- a) Rock salt
 - b) Rutile
 - c) Zinc blende
 - d) Antifluorite
- ซึ่งมี รายละเอียดของ Structure เป็นตามตาราง

Crystal structure	สูตรเคมี	Coordination		Site + Occupied	ตัวอย่างสารประกอบ
		- รอบ +	+ รอบ -		
(1) Rock Salt	MX	6	6	All octaholes	NaCl, MgO, KBr
(2) Rutile	MX ₂	6	3	1/2 octaholes	TiO ₂ , RuO ₂ , SnO ₂
(3) Zinc blende	MX	4	4	1/2 tetraholes	ZnS, BeO, SiC
(4) Antifluorite	M ₂ X	4	8	all tetraholes	Li ₂ O, K ₂ O, Rb ₂ O

Rock salt anion จับเป็น FCC; cations เข้าไปอยู่ใน all octa holes ดังภาพ 3.1a

Rutile anion จับเป็น FCC ; cations เข้าไปอยู่ใน 1/2 octa holes ดังภาพ 3.1f จากภาพจะเห็นว่า cations ถูก anions 6 ตัวล้อมรอบเป็นรูป octahedron ภาพ 3.9b จะเห็นชัดว่า O ถูกล้อมรอบโดย cations 3 ตัว และภาพ 3.9a, c แสดงให้เห็นว่าเราอาจจะมองโครงสร้างนี้ว่าเกิดจากการนำ octahedron [TiO₆] มา share edges และ corners กัน วิธีการจะ share ในลักษณะที่ O แต่ละตัวจะถูก share ใช้ระหว่าง 3 octahedrons

Zinc blende anion จับเป็น FCC ; cation อยู่ใน 1/2 ของ tetraholes ดังภาพ 3.1c จากภาพจะเห็นว่า anions รอบ cation อยู่ 4 ตัว ขณะเดียวกัน cations รอบ anion ก็มี 4 ตัวเช่นกัน

Antifluorite anion จับเป็น FCC ; cation เข้าไป อยู่ใน tetraholes ที่มีทั้งหมด ดังภาพ 3.8 จะเห็นว่า cation รอบ anion อยู่ 4 ตัว ขณะที่ cation ล้อมรอบ anion มีถึง 8 ตัว ∴ CN เป็น 4 : 8

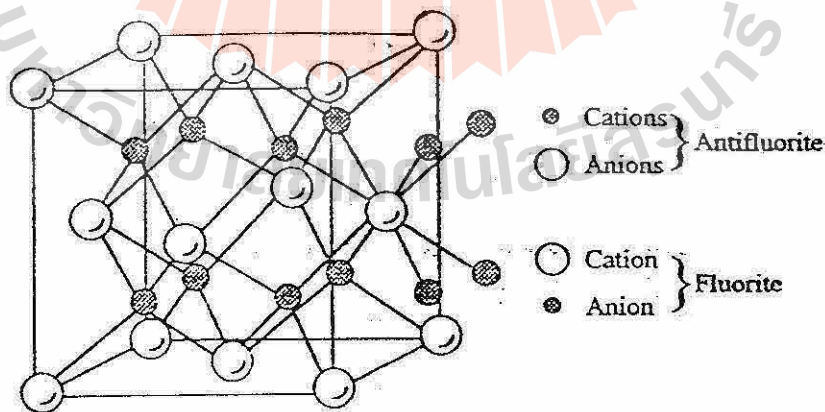


Fig 3.8 Relationship between fluorite and antifluorite structure. Note that in the fluorite structure the coordination number of the cations is 8, and the anions are in simple cubic arrangement. Both these structures can be viewed as two interlaced structures, an FCC and a simple cubic. (P66 R1)

Table 3.3 Ionic structures grouped according to anion packing (P65 R1)

Structure name	Anion packing	Coordination no. of M and X	Sites occupied by cations	Examples
Binary compounds				
Rock salt	Cubic close-packed	6:6 MX	All oct.	NaCl, KCl, LiF, KBr, MgO, CaO, SrO, BaO, CdO, VO, MnO, FeO, CoO, NiO
Rutile	Distorted cubic close-packed	6:3 MX ₂	1/2 oct.	TiO ₂ , GeO ₂ , SnO ₂ , PbO ₂ , VO ₂ , NbO ₂ , TeO ₂ , MnO ₂ , RuO ₂ , OsO ₂ , IrO ₂
Zinc blende	Cubic close-packed	4:4 MX	1/2 tet.	ZnS, BeO, SiC
Antifluorite	Cubic close-packed	4:8 M ₂ X	All tet.	Li ₂ O, Na ₂ O, K ₂ O, Rb ₂ O, sulfides
Wurtzite	Hexagonal close-packed	4:4 MX	1/2 tet.	ZnS, ZnO, SiC, ZnTe
Nickel arsenide	Hexagonal close-packed	6:6 MX	All oct.	NiAs, FeS, FeSe, CoSe
Cadmium iodide	Hexagonal close-packed	6:3 MX ₂	1/2 oct.	CdI ₂ , TiS ₂ , ZrS ₂ , MgI ₂ , VBr ₂
Corundum	Hexagonal close-packed	6:4 M ₂ X ₃	2/3 oct.	Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , Ti ₂ O ₃ , V ₂ O ₃ , Ga ₂ O ₃ , Rh ₂ O ₃
CsCl	Simple cubic	8:8 MX	All cubic	CsCl, CsBr, CsI
Fluorite	Simple cubic	8:4 MX ₂	1/2 cubic	ThO ₂ , CeO ₂ , UO ₂ , ZrO ₂ , HfO ₂ , NpO ₂ , PuO ₂ , AmO ₂ , PrO ₂
Silica types	Connected tetrahedra	4:2 MO ₂		SiO ₂ , GeO ₂
Complex structures				
Perovskite	Cubic close-packed	12:6:6 ABO ₃	1/4 oct. (B)	CaTiO ₃ , SrTiO ₃ , SrSnO ₃ , SrZrO ₃ , SrHfO ₃ , BaTiO ₃
Spinel (normal)	Cubic close-packed	4:6:4 AB ₂ O ₄	1/8 tet. (A) 1/2 oct. (B)	FeAl ₂ O ₄ , ZnAl ₂ O ₄ , MgAl ₂ O ₄
Spinel (inverse)	Cubic close-packed	4:6:4 B ₂ AB ₂ O ₄	1/8 tet. (B) 1/2 oct. (A, B)	FeMgFeO ₄ , MgTiMgO ₄
Ilmenite	Hexagonal close-packed	6:6:4 ABO ₃	2/3 oct. (A, B)	FeTiO ₃ , NiTiO ₃ , CoTiO ₃
Olivine	Hexagonal close-packed	6:4:4 AB ₂ O ₄	1/2 oct. (A) 1/8 tet. (B)	Mg ₂ SiO ₄ , Fe ₂ SiO ₄

Source: Adapted from W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann. *Introduction to Ceramics*, 2d ed., Wiley, New York, 1976.

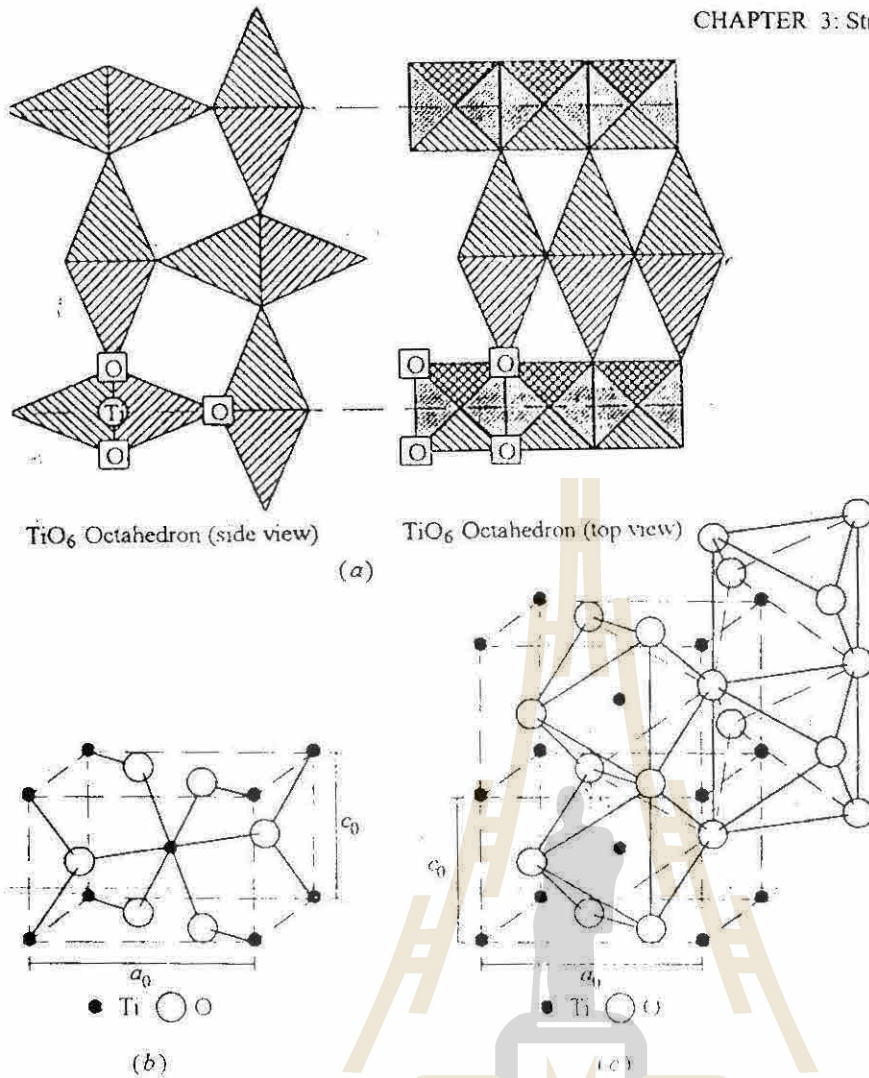


Fig 3.9 (a) Idealized stacking of TiO_6 octahedra in rutile. (b) Unit cell of rutile showing Ti-O bonds. (c) Stacking of TiO_6 octahedra and their relationship to the unit cell. Two unit cells are shown by dotted lines. (P68 R1)

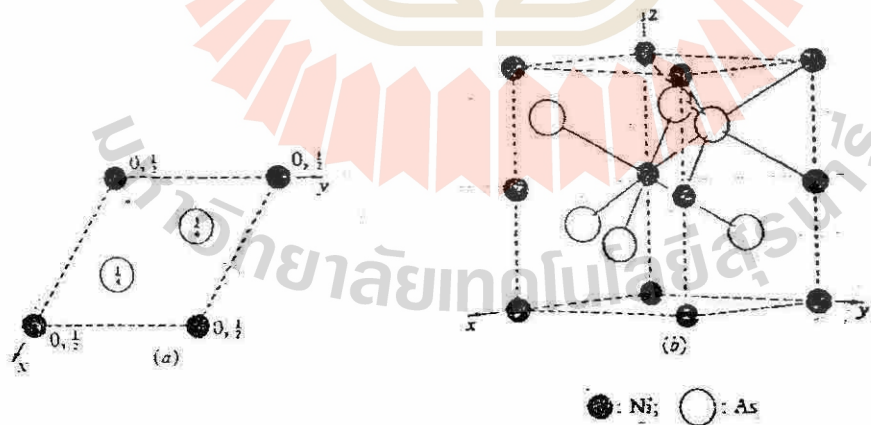


Fig 3.10 (a) Plane of the unit cell of the hexagonal structure of nickel arsenide, $NiAs$, projected on the plane perpendicular to the X axis. (b) Clinographic projection of the same structure. The two As atoms represented by gray circles are those within the unit cell; the others lie outside the cell but have been added to show the coordination about the Ni atom at $0,0,1/2$. (P142 R12)

(II) Binary Compounds ที่เกิดจาก anion form HCP

พวกนี้แบ่งต่อไปได้เป็น 4 ชนิด

a) Wurtzite

c) Cadmium Iodide

b) Nickel Arsenide

d) Corundum

ซึ่งมีรายละเอียดของ Structure เป็นตามตาราง

Crystal structure	สูตรเคมี	Coordination		Site + Occupied	ตัวอย่างสารประกอบ
		- รอบ +	+ รอบ -		
Wurtzite	MX	4	4	1/2 tetraholes	ZnS, ZnO, SiC,
Nickel Arsenide	MX	6	6	All octaholes	NiAs, FeS, FeSe
Cadmium Iodide	MX ₂	6	3	1/2 octaholes	CdI ₂ , TiS ₂ , ZrS ₂
Corundum	M ₂ X ₃	6	4	2/3 octaholes	Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃

Wurtzite มีรูปดังภาพ 3.1d) จากภาพจะเห็น anions รอบ cation และ cations รอบ anion เท่ากับ 4 ชัดเจน

Nickel Arsenide ดังภาพ 3.10 ในภาพจะเห็นจำนวน anions รอบ cation เป็น 6 ตัว ส่วน cations รอบ anion ก็มี 6 ตัวเช่นกัน

Cadmium Iodide แสดงโดยภาพ 3.11 จากภาพ จะเห็นว่า Oxygen form HCP โดยที่วงกลมลูกใหญ่ที่แรเงากับไม่แรเงาแทน Oxygen atom ที่อยู่คนละระนาบกัน จากภาพจะเห็นได้ชัดว่า มี anions รอบ cation เท่ากับ 6 ตัว

Corundum ไม่มีภาพมาแสดง ใน structure แบบนี้ Oxygen form HCP และอะตอมโลหะเข้าไปอยู่ใน 2 ใน 3 ของ Octaholes ที่มี สารประกอบที่มีโครงสร้างแบบนี้ที่สำคัญคือ $\alpha - Al_2O_3$ (corundum) และ $\alpha - Fe_2O_3$ (hematite)

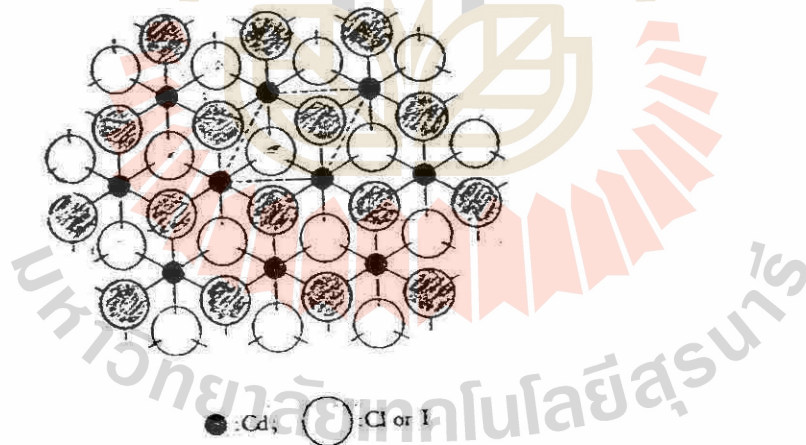


Fig 3.11 Plane of the single layer of the structure of Cadmium chloride, CdCl₂, and Cadmium iodide, CdI₂, projected on a plane perpendicular to the z axis. The unit cell of cadmium iodide is indicated (P151 R12)

(III) Binary Compound ที่เกิดจาก anion form Simple cubic

พวกนี้แบ่งย่อยออกไปได้ 2 ชนิดได้แก่

Crystal structure	สูตรเคมี	Coordination		Site + Occupied	ตัวอย่างสารประกอบ
		- รอบ +	+ รอบ -		
Cesium Chloride	MX	8 : 8		All cubic	CsCl, CsBr, CsI
Fluorite	MX ₂	8 : 4		1/2 cubic	ThO ₂ , CeO ₂ , UO ₂ , ZrO ₂

ซึ่งมี รายละเอียดของ Structure เป็นตามตาราง

Cesium Chloride มีรูปร่าง crystal ดังภาพ 3.1b) ในภาพเห็นได้ชัดว่าจำนวน anions รอบ cation เท่ากับ 8 หรืออาจมองอีกแง่ว่า anions กับ cations ร่วมกันจัดโครงสร้างเป็น Body Center Cubic

Fluorite มี crystal structure ดังภาพ 3.8 อะตอมสีดำแทน anion และอะตอมสีขาวแทน cation จากภาพจะเห็น anions รอบ cation มี 8 ตัว เป็นรูป cubic ; ส่วน cations รอบ anion มี 4 ตัวเป็นรูป tetrahedron โครงสร้างนี้มีลักษณะโครงสร้างเกิดในลักษณะตรงกันข้ามกับ antifluorite structure ที่พูดผ่านมาแล้วในหัวข้อ (I) กล่าวคือตำแหน่งของ anion กับ cation ของโครงสร้างนี้สลับที่กับของโครงสร้าง antifluorite สารประกอบที่มีโครงสร้างนี้ที่สำคัญมาก ในวงการเซรามิกคือ ZrO₂ ที่มีคุณสมบัติพิเศษทั้งทางไฟฟ้าและทางกล กล่าวคือ นำไฟฟ้าแบบ Pure ionic conductivity และมีความแข็งและเหนียวกว่าโลหะธรรมดาหลายชนิด กล่าวคือ เหนียวเป็นร่อง ๆ เหล็กกล้าเท่านั้น จนได้รับสมญาว่า "Tough Ceramic"

มาถึงตรงนี้มีถ้ามี compound unknown 2 ตัว ดังนี้

Compound ที่ 1 มีสูตรเคมีว่า MX และมี radius ratio (r_c/r_a) = 0.3

กับ Compound ที่ 2 มีสูตรเคมีว่า MX₂ และมี radius ratio (r_c/r_a) = 0.5

จงทำนายว่า compound ใดควร form structure แบบไหน?

เฉลย Compound ที่ 1 มี $r_c/r_a = 0.3$ แสดงว่า เกิด tetrahedral CN กล่าวคือ cation อยู่ใน tetrahole ของ anion ; การมีสูตรเคมีเป็น MX แสดงว่า Occupy 1/2 tetraholes

∴ unknown compound ที่ 1 ควรจะมี structure แบบ Zinc blende หรือ ไม่มีก็ Wurtzite structure

Compound ที่ 2 มี $r_c/r_a = 0.5$ แสดงว่าเกิด octahedral CN กล่าวคือ cation อยู่ใน octahedral hole ของ anion ; การมีสูตรเป็น MX₂ แสดงว่า occupy 1/2 ของ octaholes

∴ unknown compound ที่ 2 ควรจะมี structure แบบ rutile หรือ ไม่มีก็ cadmium iodide structure

IV Complex compound ที่เกิดจาก anion form FCC

พวกนี้แบ่งย่อยอีกได้ 3 แบบคือ a) Perovskite Structure b) Spinel Structure c) Inverse Spinel Structure

รายละเอียดของโครงสร้างเขียนได้เป็น

Crystal Structure	สูตรเคมี	Coordination			site + occupy		ตัวอย่างสารประกอบ
		- รอบ A	- รอบ B	+ รอบ -	Tetra h	Octa h	
Perovskite	ABX ₃	12	6	6 (4A,2B)	-	B; 1/4	BaTiO ₃ , SrTiO ₃ CaTiO ₃ , SrSnO ₃
Normal spinel	AB ₂ O ₄	4	6	4 (1A,3B)	A; 1/8	B; 1/2	FeAlO ₂ , MgAl ₂ O ₄ , ZnAl ₂ O ₄
Inverse Spinel	AB ₂ O ₄	6	4,6	4	B; 1/8	A; 1/4 B; 1/4	MgFe ₂ O ₄ หรือ FeMgFeO ₄

Perovskite แสดงโดยภาพ 3.3 ซึ่งจะเห็นว่า A กับ X ร่วมนิยามกันจับเป็น FCC โดยมี B เข้าไปอยู่ใน 1/4 ของ octaholes และจะเห็นว่า anions รอบ B มีอยู่ 6 ตัว อีกภาพหนึ่งคือภาพที่ 3.12 แสดงให้เห็นถึง anions รอบ A มีถึง 12 ตัว

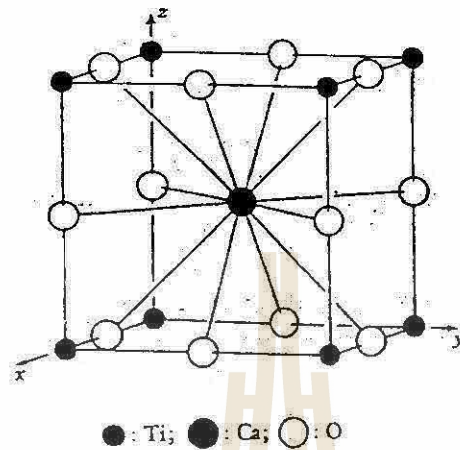


Fig 3.12 Clinographic projection of the unit cell of the (idealized) cubic structure of perovskite (P167 R12)

สำหรับจำนวน cation ล้อมรอบ anion มี 6 ตัวกล่าวคือ เป็น B อยู่ 2 ตัว และ A 4 ตัว โครงสร้าง Perovskite เป็น โครงสร้างที่สำคัญมาก สารประกอบเซรามิกที่มีคุณสมบัติพิเศษหลาย ๆ อย่าง เช่น คุณสมบัติทาง Ferroelectric (เกิด Polarization ได้เมื่อถูกเหนี่ยวนำ) มีโครงสร้างแบบนี้ ลักษณะพิเศษของโครงสร้างแบบนี้คือ cation B ที่อยู่กลาง octaholes มี valency สูง ๆ และมีขนาด ion เล็กๆ เมื่อเทียบกับ O หรือ A ดังนั้นเมื่อถูกกระแสไฟฟ้าเหนี่ยวนำมันจึงโยกตัวไปหาสนามไฟฟ้าได้ เกิดเป็น Distorted perovskite ดังภาพ 3.13

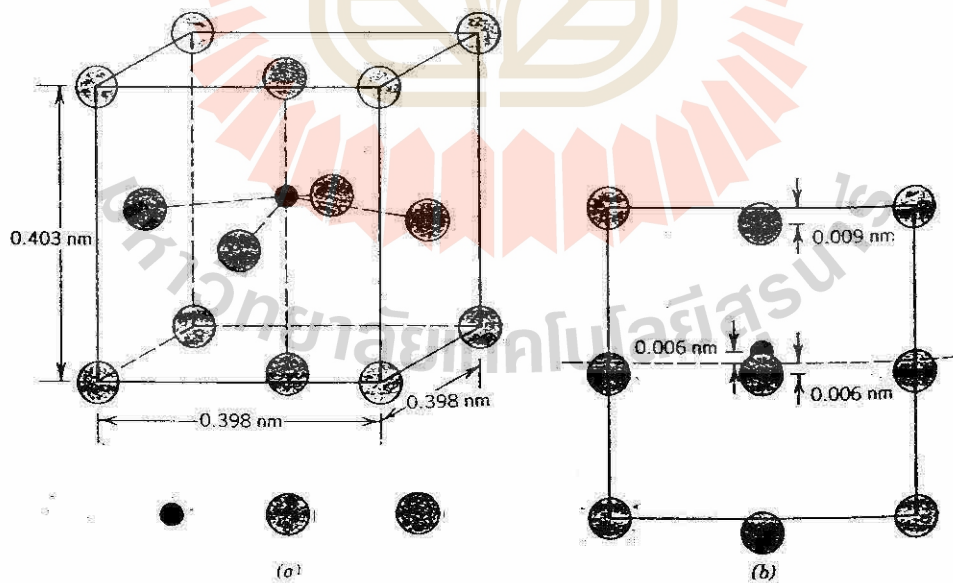


Fig 3.13 A barium titanate ($BaTiO_3$) unit cell (a) in an isometric projection and (b) looking at one face, which shows the displacements of Ti^{4+} and O^{2-} ions from the center of face (P632 R13)

Table 3.4 Some compounds with the perovskite structure (จาก Ref 12 หน้า 168)

Not all of these compounds have the ideal structure

NaNbO ₃	CaTiO ₃	CaSnO ₃	BaPrO ₃	YAlO ₃	KMgF ₃
KNbO ₃	SrTiO ₃	SrSnO ₃	SrHfO ₃	LaAlO ₃	KNiF ₃
NaWO ₃	BaTiO ₃	BaSnO ₃	BaHfO ₃	LaCrO ₃	KZnF ₃
	CdTiO ₃	CaCeO ₃	BaThO ₃	LaMnO ₃	
	PbTiO ₃	SrCeO ₃		LaFeO ₃	
	CaZrO ₃	BaCeO ₃			
	SrZrO ₃	CdCeO ₃			
	BaZrO ₃	PbCeO ₃			
	PbZrO ₃				

โครงสร้างอีกชนิดหนึ่งที่เกิดโดยดัดแปลง Perovskite เล็กน้อยคือ AX₃ structure ที่เกิดจากเอาอะตอม B ใน Perovskite ออก เรียกโครงสร้างแบบนี้ว่า “Aluminium Fluorite structure” ดังแสดงโดยภาพ 3.14 ตัวอย่างสารประกอบที่มีโครงสร้างแบบนี้คือ ReO₃ (Rhenium Oxide) และ WO₃ (Tungsten Oxide) จากภาพที่ 3.14 จะเห็นว่า cations ในโครงสร้างแบบนี้จะอยู่ที่มุมทั้ง 8 ของ cubic ส่วน anions จะอยู่ตามทุกๆ edges ของ cube โดยอยู่ตรงกลางระหว่าง cation 2 ตัว นอกจากนี้จะเห็นจำนวน anions ที่ล้อมรอบ cation เท่ากับ 6

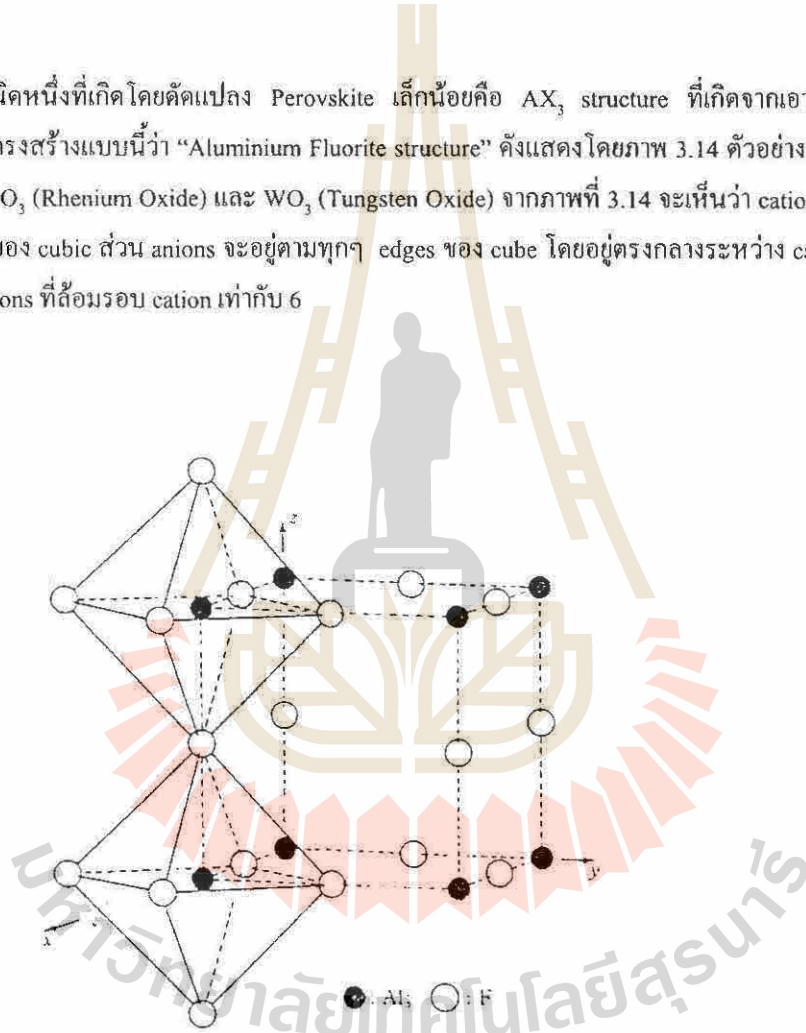


Fig 3.14 Clinographic projection of the unit cell of the (idealized) cubic structure of aluminium fluorite, AlF₃. Two coordinating [AlF₆] octahedra are indicated to show their linkage by sharing corners. (P166 R12)

Normal Spinel พบในสารประกอบพวก fluoride, sulphide, selenide ที่มีสูตร AB_2O_4 มี structure ดังภาพ 3.2 โครงสร้างของ normal spinel เกิดจาก O form cubic closest pack structure โลหะ A อยู่ใน tetraholes เนื่องจากมีอะตอม A อยู่ 1 อะตอม ต่อ อะตอม O 4 อะตอม \therefore แสดงว่า A occupy เพียง 1/8 ของ tetraholes ที่มี ส่วน B อยู่ใน octaholes และเนื่องจากมีอะตอม B อยู่ 2 อะตอม ต่อ อะตอม O 4 อะตอม \therefore แสดงว่า B เข้า occupy 1/2 ของ octaholes ที่มีทั้งหมด ส่วน O มี cations ล้อม 4 ตัวแบ่งเป็น A 1 ตัว และ B 3 ตัว

โดยทั่วไป A ใน normal spinel structure มี Valency 2+ ส่วน B มี Valency 3+ ดังนั้น อาจกล่าวได้ว่า “ใน normal spinel structure ion A (2+) อยู่ใน 1/8 ของ tetraholes ส่วน ion B (3+) อยู่ใน 1/2 ของ octaholes”

ตัวอย่างสารประกอบที่มีโครงสร้างแบบนี้คือ $FeAlO_2$, $MgAl_2O_4$ และ $ZnAl_2O_4$

Inverse Spinel สารประกอบที่มีโครงสร้างแบบนี้ มีสูตรเคมีเป็น AB_2O_4 เหมือนพวก normal spinel และมี structure คล้ายๆ กับ normal spinel มาก คือในโครงสร้างแบบนี้ anion form FCC เหมือนกันแต่ cations จะเข้าไปอยู่คนละที่กัน กล่าวคือ ในโครงสร้างชนิดนี้ A^{2+} กับ B^{3+} ครึ่งหนึ่งจะอยู่ใน octaholes ส่วน B^{3+} อีก ครึ่งหนึ่ง ไปอยู่ใน tetraholes

ยังไม่มีหลักการตายตัวที่จะชี้ว่า AB_2O_4 ใดจะเกิด Spinel หรือ Inverse Spinel Structure อย่างไรก็ตามจากหลักความจริงที่ว่า “Ions ขนาด ใหญ่กว่า ชอบอยู่ที่ใน hole ใหญ่กว่า (คือ octaholes)” ดังนั้นสารประกอบมี $r_B > r_A$ ก็จะทำให้ Cations B เข้าไปอยู่ใน Octaholes ได้โครงสร้างแบบ normal spinel structure ในทางตรงข้ามถ้า $r_A > r_B$ Cation A ก็จะเป็นตัวที่เข้าไปอยู่ใน Octaholes ทำให้ได้โครงสร้างแบบ inverse spinel structure โดยสรุปเราอาจจะถือเป็นหลักง่ายๆว่า “ถ้า $r_B > r_A$ เป็น normal spinel แต่ถ้า $r_A > r_B$ เป็น inverse spinel structure” ตารางที่ 3.5 แสดงตัวอย่างสารประกอบที่มีโครงสร้างแบบนี้

Table 3.5 Some compounds with the spinel structure (P 173 R12)

$BeLi_2F_4$	$MgCr_2O_4^*$	$MgFe_2O_4^\dagger$	$FeNi_2O_4$	$MgGa_2O_4^\dagger$
$MoNa_2F_4$	$MnCr_2O_4^*$	$TiFe_2O_4^\dagger$	$GeNi_2O_4$	$ZnGa_2O_4$
WNa_2O_4	$FeCr_2O_4^*$	$MnFe_2O_4$	$FeNi_2S_4$	$CaGa_2O_4^*$
$ZnK_2(CN)_4$	$CoCr_2O_4^*$	$FeFe_2O_4^\dagger$	$NiNi_2S_4$	$MgIn_2O_4^\dagger$
$CdK_2(CN)_4$	$NiCr_2O_4^*$	Fe_2O_3	$MgRh_2O_4^*$	$CaIn_2O_4$
$HgK_2(CN)_4$	$CuCr_2O_4^*$	$CoFe_2O_4^\dagger$	$ZnRh_2O_4^*$	$MnIn_2O_4$
$TiMg_2O_4^\dagger$	$ZnCr_2O_4^*$	$NiFe_2O_4^\dagger$	$TiZn_2O_4^\dagger$	$FeIn_2O_4^\dagger$
$VMg_2O_4^\dagger$	$CdCr_2O_4^*$	$CuFe_2O_4^\dagger$	$SnZn_2O_4^\dagger$	$CoIn_2O_4^\dagger$
$SnMg_2O_4$	$MnCr_2S_4$	$ZnFe_2O_4^*$	$MgAl_2O_4^*$	$NiIn_2O_4^\dagger$
$MgV_2O_4^*$	$FeCr_2S_4$	$CdFe_2O_4^*$	$SrAl_2O_4$	$CdIn_2O_4$
FeV_2O_4	$CoCr_2S_4$	$AlFe_2O_4$	$CrAl_2O_4$	$HgIn_2O_4$
$ZnV_2O_4^*$	$CdCr_2S_4$	$PbFe_2O_4$	$MoAl_2O_4$	
	$HgCr_2S_4^*$	$MgCo_2O_4$	$MnAl_2O_4^*$	
	$ZnCr_2Se_4$	$TiCo_2O_4$	$FeAl_2O_4^*$	
	$CdCr_2Se_4^*$	$CoCo_2O_4^*$	$CoAl_2O_4^*$	
	$TiMn_2O_4$	$CuCo_2O_4$	$NiAl_2O_4$	
	$MnMn_2O_4^*$	$ZnCo_2O_4^*$	$CuAl_2O_4$	
	$ZnMn_2O_4^*$	$SnCo_2O_4^\dagger$	$ZnAl_2O_4^*$	
		$CoCo_2S_4$	Al_2O_3	
		$CuCo_2S_4$	$ZnAl_2S_4$	

* Normal structure. † Inversed structure.

สารเซรามิกที่มีคุณสมบัติทางแม่เหล็ก โดยส่วนใหญ่มีโครงสร้างแบบ Spinel structure

V Complex compounds ที่เกิดจาก anion form HCP

สารประกอบกลุ่มนี้ที่สำคัญมีโครงสร้าง 2 ชนิดคือ

- a) Illmenite b) Olivene

ซึ่งมีรายละเอียดของโครงสร้างดังแสดงในตารางต่อไปนี้

Crystal Structure	สูตรเคมี	Coordination number			site cations occupy		ค.ย. สารประกอบ
		- รอบ A	- รอบ B	+ รอบ -	A	B	
Illmenite	ABO ₃	6	6	4	1/3 octaholes	1/3 octaholes	FeTiO ₃ , CoTiO ₃
Olivene	AB ₂ O ₄	6	4	4	1/8 tetraholes	1/2 octaholes	Mg ₂ SiO ₄

a) Illmenite โดยสูตรเคมีเหมือนกับ Perovskite แต่โดยทั่วไปเกิดเมื่อ Atom A มีขนาดเล็กเกินไปที่จะร่วมกับ oxygen form FCC ได้ (Atom A มี radius < 1 A^o) ∴ โครงสร้างนี้ anions จะ form HCP แล้ว A กับ B ion ร่วมกันเข้าไปอยู่ใน 2/3 ของ octaholes ที่มี structure ของ โครงสร้างนี้คล้าย ๆ กับ Corundum Structure ตารางที่ 3.6 แสดงตัวอย่างสารประกอบที่มีโครงสร้างแบบนี้

Table 3.6 Some compounds with the Illmenite structure (P171 R12)

MgTiO ₃	FeTiO ₃	CdTiO ₃ *	α-Al ₂ O ₃	α-Fe ₂ O ₃
MnTiO ₃	CoTiO ₃	LiNbO ₃	Ti ₂ O ₃	Rh ₂ O ₃
	NiTiO ₃		V ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃

* Low temperature form.

b) Olivene ภาพ 3.15 แสดง Olivene Structure ในสารประกอบพวก Mg₂SiO₄ ในภาพจะเห็นว่า Si จะกับ O เป็น tetrahedrons โดยที่ Si จะอยู่ตรงกลางของ tetrahedrons แล้ว tetrahedrons หลาย ๆ อันเรียงสลับกัน โดยมี Mg แทรกตรงกลางระหว่าง tetrahedrons อีกที โดยสรุปจะเห็นว่า Mg ถูก O ล้อมรอบอยู่ 6 ตัว ส่วน Si มี O ล้อมรอบอยู่ 4 ตัว

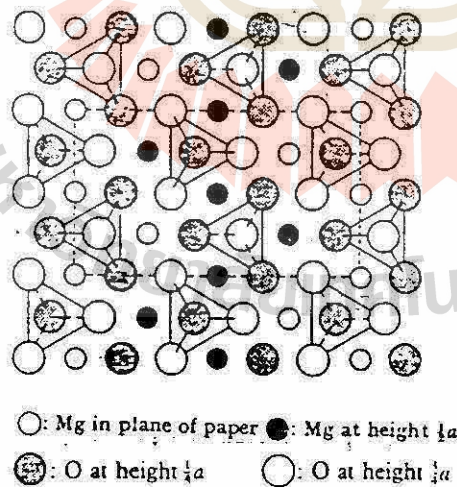


Fig 3.15 Plan of the idealize orthorhombic structure of forsterite, Mg₂SiO₄, projected on a plane perpendicular to the x axis. The silicon atoms lie at the centers of the tetrahedra of oxygen atoms, and are not shown. (P241 R12)

(หัวข้อ 3.4 ไม่มีเพราะนำไปเขียนรวมกับ 3.3 แล้ว)

3.5 STRUCTURE OF COVALENT CERAMIC

Covalent ceramic ที่สำคัญคือ Si_3N_4 , SiC และ สารประกอบ Silicate

Si_3N_4 เกิด crystal structure ได้ 2 แบบคือ α และ β Si_3N_4 ภาพ 3.16 แสดง crystal structure แบบ β -form ในโครงสร้างนี้ Si จับกับ N เป็น SiN_4 - tetrahedron แต่ละ tetrahedron มาต่อกันเป็นโครงสร้างอีกที โดยต่อกันไปใน 3 มิติ ในภาพ Δ ที่จุดกลางเป็นจุดสีดำคือ tetrahedron ที่ชี้ออกมาจาก Plane ของกระดาษ ส่วน Δ ที่ตรงกลางเป็นจุดสีขาวคือ tetrahedron ที่ชี้เข้าไปใน plane กระดาษ อะตอม N จะอยู่ที่มุมของ Δ จากภาพจะเห็นว่า N บางตัวมี Si ล้อมอยู่ 3 ตัว ขณะที่ N บางตัวมี Si ล้อม 2 ตัว เส้นประในภาพแสดง unit cell เป็นแบบ hexagonal

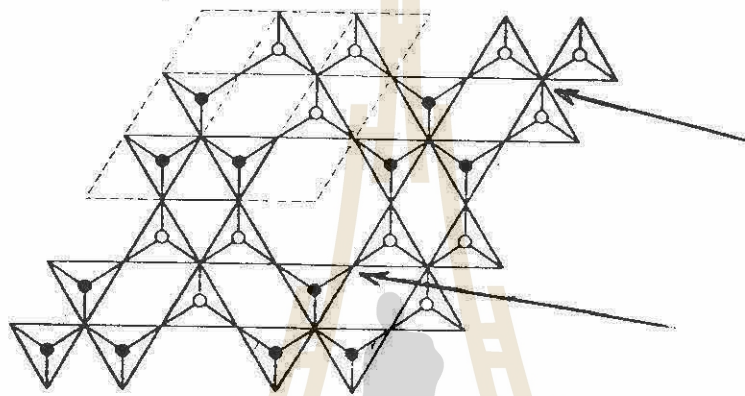


Fig 3.16 Structure of β - Si_3N_4 is hexagonal and made up of puckered six member rings linked together at corners. The dark tetrahedra stick out of the plane of the paper while the light ones are pointed into the plane of the paper. The unit cell is dashed (P73 R1)

SiC เกิดได้หลาย Polymorphs เช่นกัน เช่น Zinc blende หรือ Wurtzite structure ดังภาพ 3.17 แสดง SiC ที่มีโครงสร้างแบบ Wurtzite structure

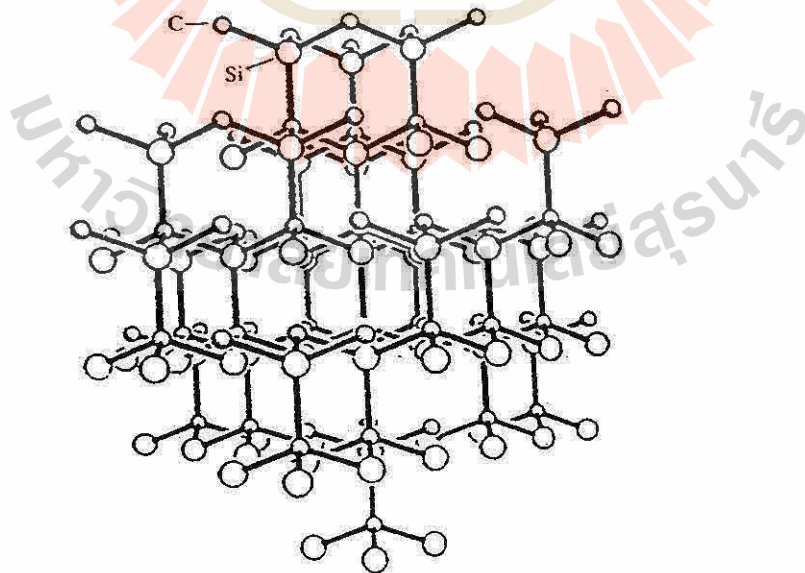


Fig 3.17 Structure of hexagonal SiC which crystallizes in the wurtzite structure. (P74 R1)

3.6 STRUCTURE OF SILICATES

ผิวโลกประกอบด้วย O = 48 % ; Si = 26 % ; Al = 8 และ Fe = 5 % โดยน้ำหนัก ดังนั้น สารประกอบซิลิเกตจึงเป็นสารประกอบ ที่มีมากที่สุดบนเปลือกโลก

Oxygen ใน สารประกอบ Silicate แบ่งออกเป็น 2 ชนิดด้วยกันคือ

1. Bridging Oxygen
2. Non-bridging Oxygen (NBO)

Bridging Oxygen คือ O ที่จับกับ Si 2 อะตอม ส่วน Non-Bridging Oxygen คือ O ที่จับกับ Si 1 อะตอม ดัง ภาพ

3.18

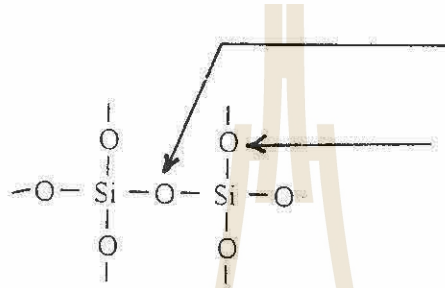


Fig 3.18 รูปแสดง Oxygen 2 ชนิดใน โครงสร้างของ silicate (P75 R1)

NBO มีความสัมพันธ์กับสูตรและ โครงสร้าง Silicate ดังนี้

- 1) จำนวน Mole ของ NBO แปรผัน ตามจำนวน Mole ของ alkaline และ alkaline earth ที่แทรกเข้าไปใน โครงสร้างของ silicate ดังแสดงโดยภาพ 3.19

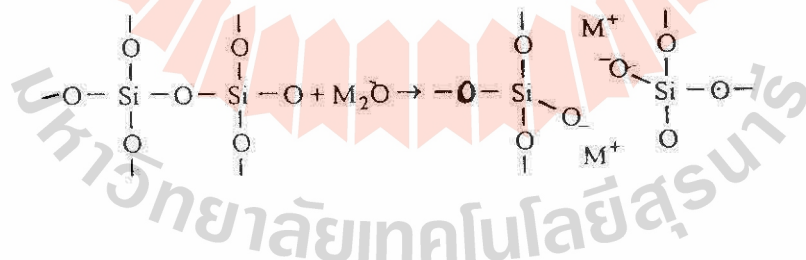


Fig 3.19 รูปแสดง M_2O ทำปฏิกิริยากับ โครงสร้างของ silicate ทำให้ NBO ในโครงสร้างมีน้อยลง

- 2) การเติม Alkaline และ Alkaline earth oxide ลงไปใน silicate จะทำให้ Ratio ของจำนวนโมล O/Si ในสารประกอบ Silicate มากขึ้น ดังภาพ 3.19 จากภาพจะเห็นว่า Ratio ของ O/Si ได้เปลี่ยนจาก 7:2 ก่อนเติม M_2O เป็น 8:2 หลังเติม M_2O ลงไป

- 3) ยังมี NBO มากยังทำให้ Structure ของสารประกอบ Silicate มีขนาดเล็กลง

จาก ความสัมพันธ์ข้างต้นจะเห็นว่า NBO มีความสัมพันธ์อย่าง สำคัญต่อ โครงสร้างของสารประกอบ Silicate ซึ่งจะกล่าวถึงเรื่องนี้ในคอนต่อๆ ไป

SiO₄ tetrahedron

- 1) เมื่อ Si กับ O มา bond กัน Si จะ form sp³ hybrid ทำให้ Si จับ O เป็นรูป tetrahedron
- 2) จากนั้น tetrahedron จากข้อ 1) เชื่อมต่อกันต่อไปอีก ซึ่งอาจจะเชื่อมต่อกันได้ 3 วิธี คือ ต่อกันที่มุม, ต่อกันที่ขอบ หรือ ต่อกันที่ด้าน ดังภาพ 3.20

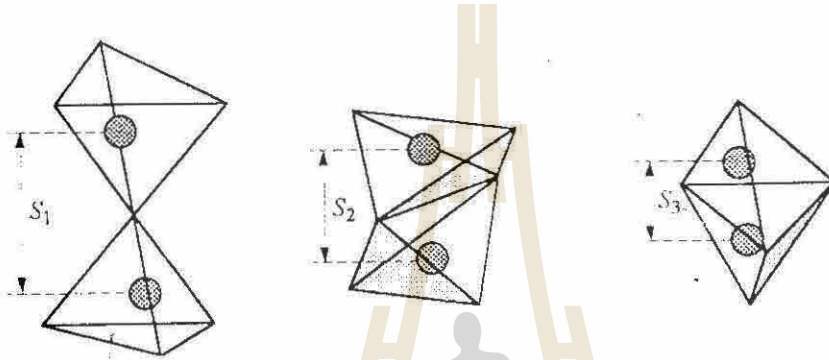


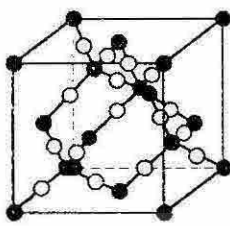
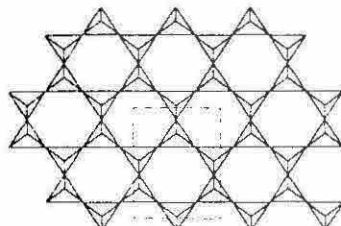
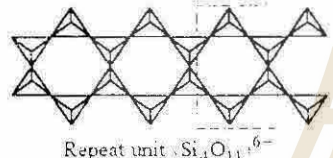

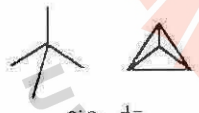
Fig 3.20 Effect the corner, edge and face sharing on cation-cation separation. The distances $S_1:S_2:S_3$ are in the ratio 1:0.58:0.33; that is; cation-cation repulsion increases on going from left to right, which tends to destabilizes the structure (P76 R1)

อย่างไรก็ตามเนื่องจาก Si มีประจุสูงคือเป็น Si⁴⁺ ดังนั้น SiO₄ tetrahedron จึงชอบเชื่อมต่อกัน ที่ มุมมากกว่า เพราะว่าการเชื่อมต่อแบบนี้ Si⁴⁺ จะอยู่ห่างจากกันมากที่สุด แรงผลักรันระหว่าง Si⁴⁺ กับ Si⁴⁺ ตัวที่อยู่ใกล้กันจะน้อยที่สุดทำให้โครงสร้างของสารประกอบ stable ที่สุด

3) ยิ่งมีการ เชื่อมต่อ กันของ SiO₄ tetrahedron มากยิ่งทำให้ O/Si ratio ของสารประกอบมีค่าน้อยลง สารประกอบซิลิเกตที่ไม่มีการเชื่อมต่อ SiO₄ tetrahedron เลยจะ มีค่า O/Si ratio สูงสุดคือ 4:1 แต่สารประกอบที่ SiO₄ tetrahedron เชื่อมต่อ กันทั้ง 4 มุมมีค่า O/Si ratio ต่ำสุดคือ 2:1

ตารางที่ 3.7 แสดง O/Si ratio ของสารประกอบ Silicate ที่เกิดจากการ SiO₄ tetrahedron ต่อเชื่อมกัน โดยวิธีต่าง ๆ

Table 3.7 Relationship between silicate structure and the O/Si ratio (จาก Ref 1 หน้า 77)

Structure	O/Si ratio	No. of oxygens per Si		Structure and examples
		Bridg.	Non-bridg.	
	2.00	4.0	0.0	Three-dimensional network Quartz, tridymite, cristobalite are all polymorphs of silica
 Repeat unit $\text{Si}_4\text{O}_{10}^{4-}$	2.50	3.0	1.0	Infinite sheets $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ Clays (kaolinite)
 Repeat unit $\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}$	2.75	2.5	1.5	Double chains, e.g., asbestos
 Repeat unit SiO_3^{2-}	3.00	2.0	2.0	Chains SiO_3^{2-} , Na_2SiO_3 , MgSiO_3
 SiO_4^{4-}	4.00	0.0	4.0	isolated SiO_4^{4-} , tetrahedra Mg_2SiO_4 olivine, Li_4SiO_4

† The simplest way to determine the number of nonbridging oxygens per Si is to divide the charge on the repeat unit by the number of Si atoms in the repeat unit.

จากตาราง 3.7 จะเห็นว่า แบ่งสารประกอบซิลิเกตตาม O/Si ratio ได้เป็น 5 ชนิดคือ

1) พวกที่ O:Si ในโครงสร้างเป็น 4:1 เป็นพวกที่มีโครงสร้างที่ $(\text{SiO}_4)^{4-}$ tetrahedron ในโครงสร้างอยู่อย่างเป็นอิสระไม่ได้เชื่อมต่อกัน (Isolated) เรียกสารประกอบ Silicate ที่มีโครงสร้างแบบนี้ว่า Island Silicate หรือ Orthosilicate ตัวอย่าง Silicate พวกนี้ที่เกิดในธรรมชาติคือ garnets $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}, \text{Ca})_3(\text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2(\text{SiO}_4)_3$ และ Olivines $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2(\text{SiO}_4)$ สังเกตว่า Silicate กลุ่มนี้มี NBO เท่ากับ 4.0

2) พวกที่มี $O:Si$ ในโครงสร้างเป็น 3:1 เป็นพวกที่มีโครงสร้างซึ่ง $(SiO_4)^{4-}$ tetrahedron เชื่อมต่อกันที่มุม 2 มุม เป็นเส้นยาว (chain) เรียกสารประกอบ Silicate ที่มีโครงสร้างแบบนี้ว่า Single chain Silicate ตัวอย่าง Silicate พวกนี้ที่เกิดในธรรมชาติคือ แร่กลุ่ม $(SiO_3)_n^{2n-}$ pyroxene เช่น $MgSiO_3$, $NaSiO_3$ สังเกตว่า Silicate กลุ่มนี้มี NBO เท่ากับ 2.0

ภาพที่ 3.21 บรรทัดที่สอง แสดงให้เห็นการเชื่อมต่อระหว่าง tetrahedrons ในแร่กลุ่ม pyroxene

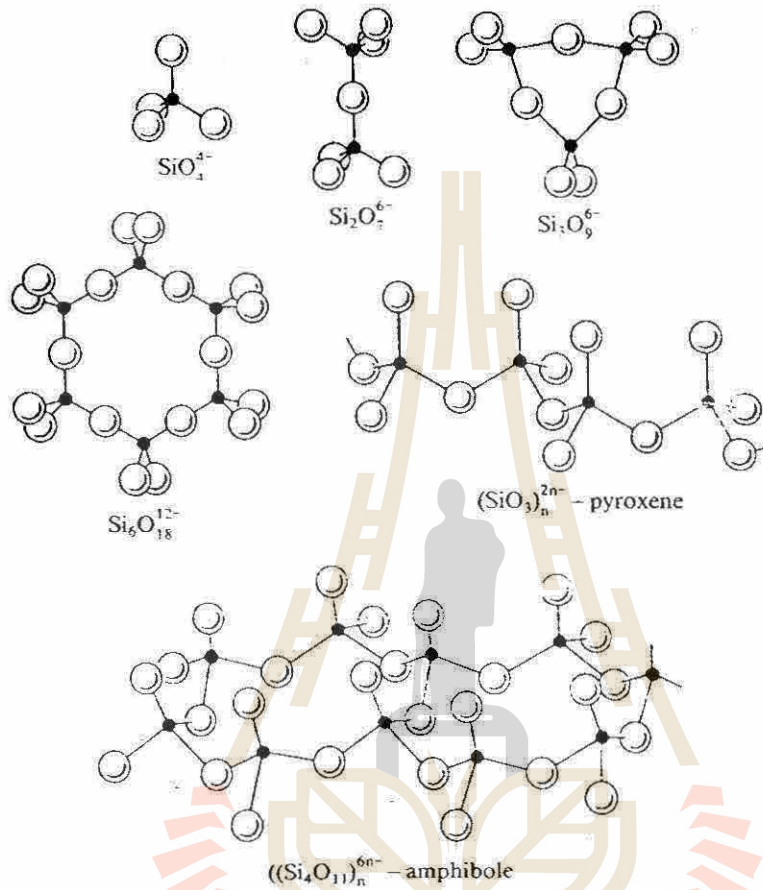


Fig 3.21 Some silicate ions and chain structures (จาก Ref 4 หน้า 46)

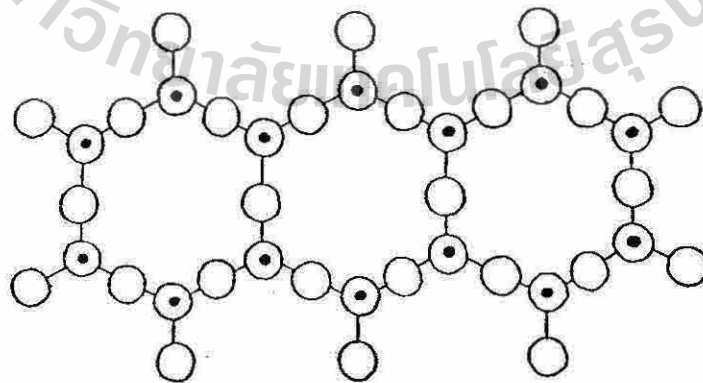


Fig 3.22 The amphibole chain (จาก Ref 15 หน้า 26)

3) พวกที่มี $O:Si$ ในโครงสร้างเป็น 2.75:1 เป็นพวกที่มีโครงสร้างซึ่ง $(SiO_4)^{4-}$ tetrahedrons บางตัวมีการ เชื่อมต่อกัน 3 มุม บางตัว เชื่อมต่อกัน 2 มุม เป็นเส้นคู่ (Double Chain) เรียกสารประกอบที่มีโครงสร้างแบบนี้ว่า Double chain Silicate ตัวอย่าง Silicate พวกนี้ที่เกิดในธรรมชาติคือ แร่กลุ่ม $(Si_4O_{11})_n^{6-}$ amphibole ตัวอย่าง เช่น asbestos สังเกตว่า Silicate กลุ่มนี้มี NBO เท่ากับ 1.5

ภาพที่ 3.21 บรรทัดที่ 3 และภาพที่ 3.22 แสดงการเชื่อมต่อของ $(SiO_4)^{4-}$ tetrahedrons ใน amphibole

4) พวกที่มี $O:Si$ ในโครงสร้างเป็น 2.5:1 เป็นพวกที่มีโครงสร้างซึ่ง $(SiO_4)^{4-}$ tetrahedrons เชื่อมต่อกันที่มุม 3 มุม เป็น แผ่น (Sheet) เรียกสารประกอบที่มีโครงสร้างแบบนี้ว่า Sheet Silicate หรือ Phyllosilicate ภาพที่ 3.23 แสดง tetrahedral sheet ที่เกิดจากการเชื่อมต่อของ $(SiO_4)^{4-}$ tetrahedrons ตัวอย่าง Silicate แร่พวกนี้ที่สำคัญที่เกิดในธรรมชาติคือ แร่กลุ่ม Clay กับ Mica ซึ่งเกิดจาก tetrahedral sheet ข้างต้นไปซ้อนทับกับ sheet อีกชนิดหนึ่งที่เกิดจากการจับกันของ Al-Octahedron เรียกว่า Octahedral sheet หรือ $Al_2(OH)_4^{2-}$ layer วิธีการซ้อนกันของ Tetra-sheet กับ Octa-sheet ซ้อนได้หลายวิธีแต่ละวิธี จะทำให้เกิดแร่ดิน (Clay) และ Mica ชนิดแตกต่างกันออกไป สังเกตว่า Silicate กลุ่มนี้มี NBO เท่ากับ 1.0

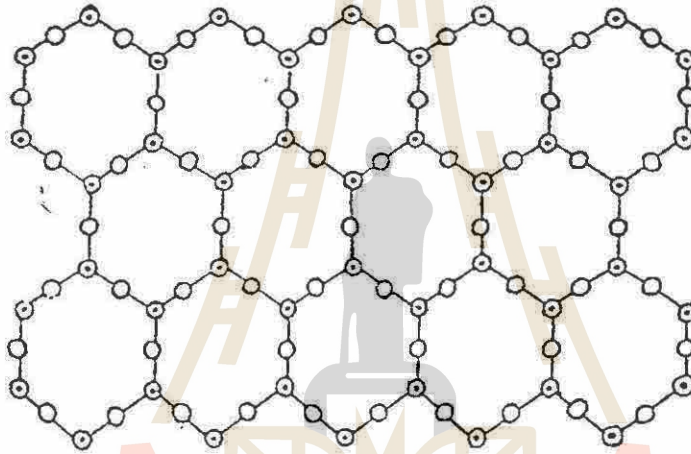


Fig 3.23 A silicon-oxygen sheet (P26 R15)

ดังกล่าวข้างต้นแล้วว่า Silicate พวกนี้ แบ่งออกเป็น 2 กลุ่ม ใหญ่ ๆ คือ กลุ่ม Clay กับ กลุ่ม Mica

กลุ่ม Clay คือกลุ่มแร่ที่ Octa Sheet กับ Tetra Sheet จับกันเป็นคู่ 2 เป็น TO-TO-TO.... ถึงแม้ว่าพันธะระหว่าง Tetra sheet กับ Octa sheet จะเป็นพันธะที่แข็งแรงพอควร แต่พันธะที่ยึดระหว่าง คู่ Sheet TO กับ TO เป็นพันธะที่ไม่แข็งแรง เช่น Vander Waal bond หรืออาศัย Polar molecule เช่น H_2O เป็นตัวยึด ดังนั้นแร่กลุ่ม clay จึง absorb น้ำได้ง่าย

ภาพ 3.24 a,b,c แสดง structure ของแร่ clay ประเภท Kaolinite

กลุ่ม Mica คือกลุ่มแร่ที่ Octa Sheet กับ Tetra Sheet จับกันเป็นคู่ 3 เป็น TOT-TOT-TOT.... เรียกชื่อว่า Sandwich structure พันธะที่ Bond ระหว่าง T ต่อ O ต่อ T จะเป็นพันธะที่แข็งแรงแล้วปรากฏว่าพันธะระหว่าง TOT กับอีก TOT หนึ่ง ก็เป็นพันธะที่แข็งแรง ที่เกิดจากการ share Alkaline ions เช่น K^+ ดังนั้นโครงสร้างของ Mica จึงแข็งแรงแน่นหนากว่า Clay แร่กลุ่มนี้จึงไม่ดูดซับน้ำได้ง่ายเหมือน clay อย่างไรก็ตามเนื่องจาก bond ที่ยึดด้วย K^+ ไม่แข็งแรงมากนัก แร่กลุ่มนี้จึงลอกเป็นแผ่นๆ ได้ง่าย ภาพที่ 3.24 d, e แสดง structure ของแร่ Mica ชนิดหนึ่ง

ทั้ง Clay และ Mica ที่กล่าวข้างต้นยังแบ่งย่อยต่อไปอีกเป็น Clay และ Mica ชนิดต่างๆ เช่น Kaolinite $Al_2(OH)_4(Si_2O_5)_2$, Talc $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$, Muscovite $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$ ฯลฯ ขึ้นกับวิธีการซ้อนทับระหว่างคู่ sheet TO กับ

TO ใน Clay หรือ TOT กับ TOT ใน Mica หรือขึ้นกับชนิดของ ions หรือ โมเลกุลที่ถูก absorb ระหว่างคู่ sheet ดังกล่าว รายละเอียดมีในบรรยายวิชา Ceramic raw materials

5) พวกที่มี O:Si ในโครงสร้างเป็น 2:1 เป็นพวกที่มีโครงสร้างซึ่ง $(SiO_4)^{4-}$ tetrahedrons เชื่อมต่อกันที่มุมทั้งหมด 4 มุม ทำให้เกิดโครงสร้างต่อเนื่องที่แข็งแรง 3 มิติ เรียกว่าสารประกอบที่มีโครงสร้างแบบนี้ว่า Framework Silicates ตัวอย่าง Silicate พวกนี้ที่เกิดในธรรมชาติคือ ซิลิกา (SiO_2) และ Feldspar ดังกล่าวกลุ่มนี้มี NBO เท่ากับ 0

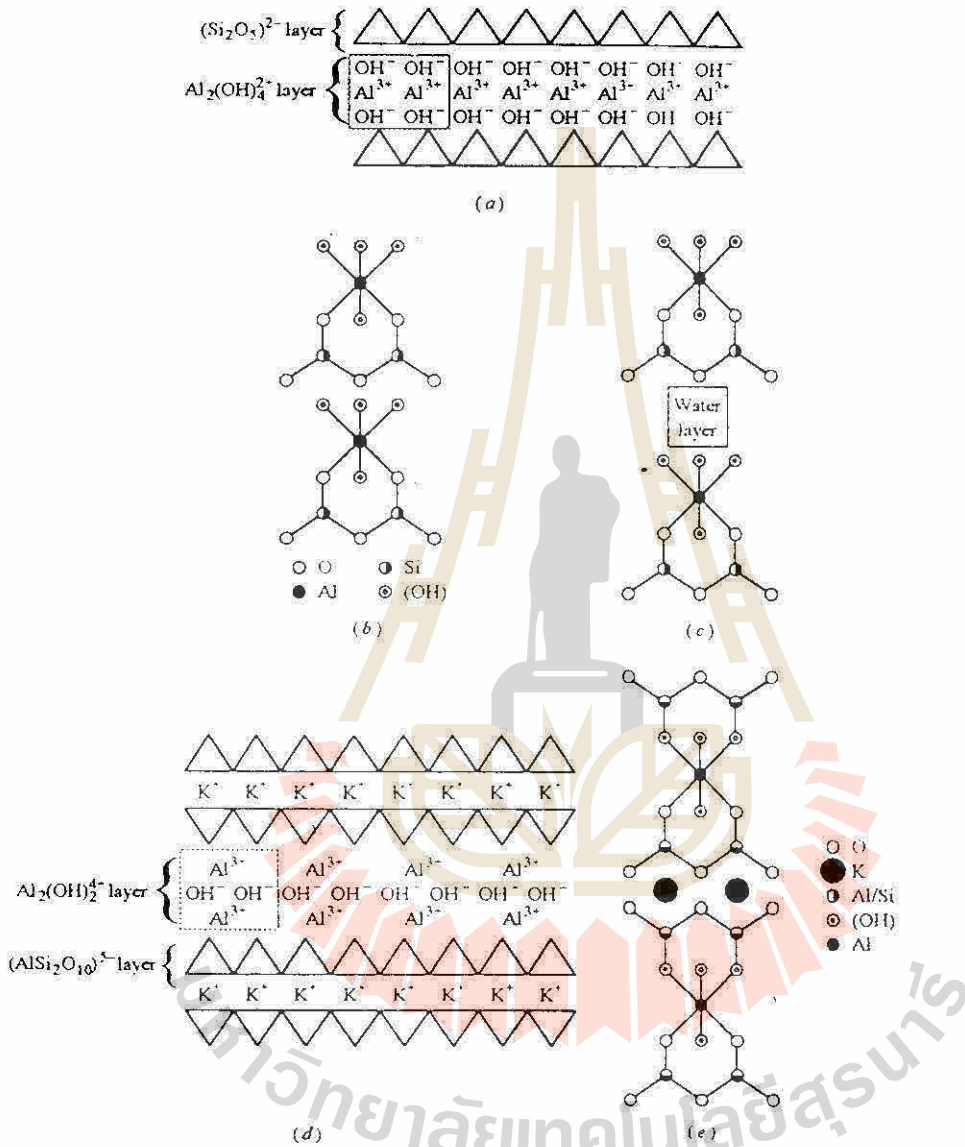


Fig 3.24 (P78 R1)

- (a) Structure of Kaolinite clay (showing layered structure).
- (b) Same structure as in (a) but emphasizing bonding of Al^{3+} ions.
- (c) Same as (b) but hydrated. Note polar water molecule easily absorbs in between the layers.
- (d) Structure of mica.
- (e) Same as (d) but emphasizing nature of bonding between sheets.

Alumino Silicate

ธาตุ Al เป็นธาตุที่มีความพิเศษคือสามารถเข้าไปแทนที่ Si บางตัวใน SiO_4^{4-} tetrahedron ได้ ดังนั้นในธรรมชาติจึงมักพบแร่ที่ Si^{4+} บางตัวใน SiO_4^{4-} ถูกแทนที่ด้วย Al^{3+} เสมอ เช่น Soda feldspar $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (albite) หรือ Potash feldspar KAlSi_3O_8 (orthoclase)

O/(Al+Si) ของแร่พวกนี้มีค่า 2:1 ดังนั้นแร่พวกนี้จึงมีโครงสร้างที่แข็งแรง คือเนื้อ 3 มิติ (Framework Silicate)

ในทางปฏิบัติเราสามารถทำนาย structure ของสารประกอบ Unknown Silicate ใดๆ ได้โดยการหา NBO และ O/Si ratio แล้วนำไปเทียบกับค่าในตารางที่ 3.7 อนึ่งค่า NBO และ O/S ของ Silicate ใดๆ ที่มีสูตรเคมีว่า $\eta M_x O_y \text{SiO}_2$ หาได้จาก

$$\text{NBO} = \frac{z(x\eta)}{y} \quad \text{เมื่อ } z = \text{ประจุของ M}$$

$$\text{O/S} = 2 + \frac{\eta}{y}$$

ตัวอย่าง 1 จงหา NBO และ O/S ของสารประกอบ $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ แล้วจงทำนาย Structure

วิธีทำ จากคำถามได้ว่า $\eta =$ และ $y = 2$
 $x = 2$ $z = 1$

แทนในสมการได้

$$\text{NBO} = \frac{1(2 \times 1)}{2} = 1$$

$$\text{O/Si} = 2 + \frac{1}{2} = 2.5$$

∴ จากตารางที่ 3.7 ได้ว่า Silicate นี้ น่าจะมี Sheet structure

นอกจากนี้เราอาจจะดู O/(Si + Al) ratio จากสูตรเคมีของ Silicate แล้วทำนายโครงสร้างได้ กล่าวคือ

- 1) ถ้าเป็นพวก Framework structure จะมี O/(Si + Al) ratio เป็น 2 ตัวอย่างเช่น ซิลิกา SiO_2 , Feldspar ชนิดต่างๆ ได้แก่ Orthoclase $\text{K}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$, Albite $\text{Na}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$, Celsian $\text{Ba}(\text{Si}_2\text{Al}_2)\text{O}_8$
- 2) ถ้าเป็นพวก Sheet structure จะมี O/(Si + Al) ratio เป็น 2.5 ตัวอย่างเช่น Kaolinite $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, Pyrophyllite $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, Muscovite $\text{K} \cdot \text{Al}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
- 3) ถ้าเป็น Double chain silicate จะมี O/(Si + Al) ratio เป็น 11/4 ตัวอย่างเช่น amphibole $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})_{2-3}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_5(\text{Si}, \text{Al})_2\text{Si}_6\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
- 4) ถ้าเป็น Single chain silicate จะมี O/(Si + Al) ratio เป็น 3 ตัวอย่างเช่น MgSiO_3
- 5) ถ้าเป็น Orthosilicate จะมี O/(Si + Al) ratio เป็น 4 ตัวอย่างเช่น garnets $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}, \text{Ca})_3(\text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2(\text{SiO}_4)_3$ และ Olivines $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2(\text{SiO}_4)_2$

Density

ความหนาแน่นของของแข็งขึ้น กับปัจจัยสำคัญคือ

1) Atomic mass ของอะตอมที่มา form เป็น Structure ถ้า atomic mass น้อยกว่า เมื่อ form เป็น structure จะมี density สูงกว่า ตัวอย่างเช่น NiO ซึ่ง Ni มี atomic mass = 58.7 O มี atom mass = 16 รวม 84.7 จึงมี density สูงกว่า NaCl ซึ่งมี atomic mass = 58.4 ที่เกิดจาก Na มี atomic mass 23 และ Cl atomic mass = 35.4

2) ชนิดและทิศทางของ bond โดยทั่วไป anion จะ form closest pack ใน ionic bond ดังนั้นสารประกอบ ions มา form ionic bond มักมี density สูงกว่า สารประกอบที่อะตอม form Covalent bond ซึ่ง เป็น bond แบบ directionally bond ตาม hybrid bond ที่เกิดขึ้น

ดังนั้น จะเห็นว่า MgO ซึ่ง form ionic bond จะมี density สูงกว่า SiC ที่ form covalent bond ทั้ง ๆ ที่ 2 มี Molecular Weight เท่า ๆ กัน

เราอาจจะคำนวณ Theoretical density ของสารประกอบใด ๆ ได้จาก

$$\rho = \frac{\text{Weight of Ions within unit cell}}{\text{Volume of unit cell}}$$

$$= \frac{n(\sum M_c + \sum M_a)}{V_c N_{Av}}$$

เมื่อ n = number of formula unit within unit cell

$\sum M_c$ = sum of atomic weight of all cation within unit cell

$\sum M_a$ = sum of atomic weight of all anion within unit cell

V_c = unit cell volume

N_{Av} = Avogadro's number

ตัวอย่าง MgO มี Rock salt structure กำหนดให้ $r_{Mg} = 86$; $r_O = 126$ Molecular Weight ของ Mg และ O เป็น 24.31 และ 16 ตามลำดับจงคำนวณ Theoretical density ของ MgO

วิธีทำ จากภาพ 3.1a จะได้ว่า ความยาวของ unit cell = $a = 2(r_{Mg} + r_O) = 2(126+86) = 424$ pm

∴ ดังนั้น Volume ของ Unit cell เท่ากับ $V_c = (424)^3 \times 10^{-30} \text{ cm}^3$

Mg 1 moleหนัก 24.31 g ∴ 1 atomหนัก $= \frac{24.31}{6.02 \times 10^{23}} \text{ g}$

O 1 moleหนัก 16 g ∴ 1 atomหนัก $= \frac{16}{6.02 \times 10^{23}} \text{ g}$

1 unit cell มี Mg และ O อย่างละ 4 อะตอม

∴ Weight of unit cell $= \frac{4(24.31 + 16)}{6.02 \times 10^{23}} \text{ g}$

∴ Theoretical density $\rho = \frac{4(24.31 + 16)}{6.02 \times 10^{23} (424)^3 \times (10^{-30})}$
 $= 3.51 \text{ g/cm}^3$

Density ที่ได้จากการคำนวณนี้จัดเป็น Theoretical density ไม่เท่ากับ density ที่ได้จากการวัดจริง ๆ เพราะในแท่งตัวอย่าง เซรามิก จะมี Porc อยู่ด้วย ดังนั้น density ที่วัดได้จากการทดลอง จึงต่ำกว่า density ที่คำนวณได้จากวิธีนี้

Bragg's Equation

ถ้าเรานำ unit cell หลาย ๆ unit มาต่อเรียงกันจะได้ภาพดัง 3.25 จะเห็นได้ว่า การจัดเรียงของอะตอมเปรียบเหมือนการจัดเรียงของระนาบหลาย ๆ ระนาบ แต่ละระนาบห่างกันที่ระยะแน่นอน "d"

เนื่องจาก d มีความสัมพันธ์ โดยตรงกับขนาดของ unit cell (a) ดังนั้น หากเราหา d ได้เราก็คำนวณหาขนาด unit cell ได้ เราสามารถหา d ได้โดยอาศัยสมการของ Bragg's ซึ่งคำนวณจากลำแสงตกกระทบบนระนาบต่าง ๆ ของอะตอม ดังภาพ 3.26 (i), (ii)

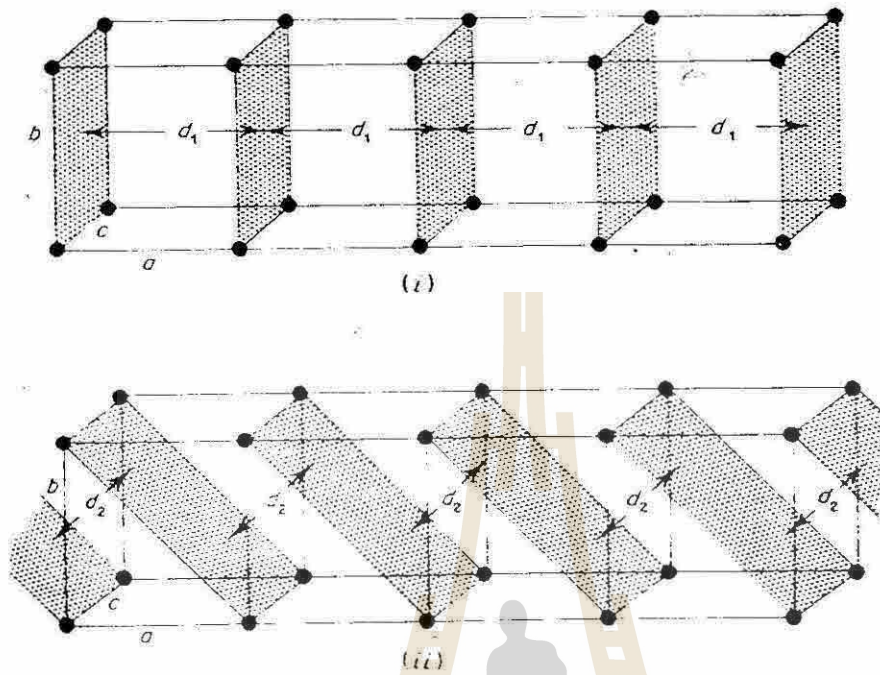


Fig 3.25 Families of plane (P26 R4)

จากภาพ 3.26 (i) แสดงการเกิด Diffraction เริ่มจากลำแสง AX และ BY ตกกระทบผลึก ที่ระนาบ P, Q ตามลำดับ ได้ลำแสงสะท้อน XD และ YE ออกมา ; มุมตกกระทบ = θ ตามทฤษฎีการสะท้อน มุมตกกระทบ = มุมสะท้อน ดังนั้น มุมสะท้อน = θ ด้วย

เนื่องจากระนาบ Q อยู่ลึกกว่าระนาบ P ดังนั้นลำแสง BYE ยาวกว่า AXD อยู่ $= GY + YH$ ตามทฤษฎีเรขาคณิต มุม \hat{GXY} และ \hat{YXH} เท่ากับ θ ด้วย

$$\therefore GY = d \sin \theta$$

$$YH = d \sin \theta$$

ดังนั้นระยะทางที่ BYE เดินทางยาวกว่า AXD $= 2d \sin \theta$

คราวนี้พิจารณาลำแสงเป็นคลื่น ดูภาพ 3.26(ii)

การเกิด diffraction เกิด ได้ต่อเมื่อ Amplitude ของคลื่นที่กระเจิง (Scatter) ออกมาซ้อนตรงกันแบบเสริมแรงกันพอดี ดังนั้น

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \dots \dots \dots \text{สมการของ Bragg}$$

ภาพ 3.26 (ii) แสดงกรณี $n = 1$

ถ้าเราฉายรังสี X ไปยังผลึก ซึ่งประกอบด้วยระนาบต่าง ๆ หลายระนาบ โดยมุมผลึกรอบ ๆ ไปด้วยจะมีบางมุมที่ระนาบในผลึกสามารถ diffract รังสี X เป็นไปตามสมการของ Bragg พอดี ที่มุม θ นั้นก็จะเกิดจุดบนฟิล์มที่เราไปติดไว้รอบ ๆ ผลึก เราอาศัย θ นั้นไปคำนวณ d ของแต่ละระนาบได้ เมื่อ คำนวณ d ของแต่ละระนาบได้ เมื่อคำนวณ d ของหลาย ๆ

ระนาบได้เราก็สามารถทราบค่า a , b , c และมุม α , β , γ ของผลึกได้ เมื่อคำนวณได้ เราก็ทราบ lattice parameter ของ Crystal structure

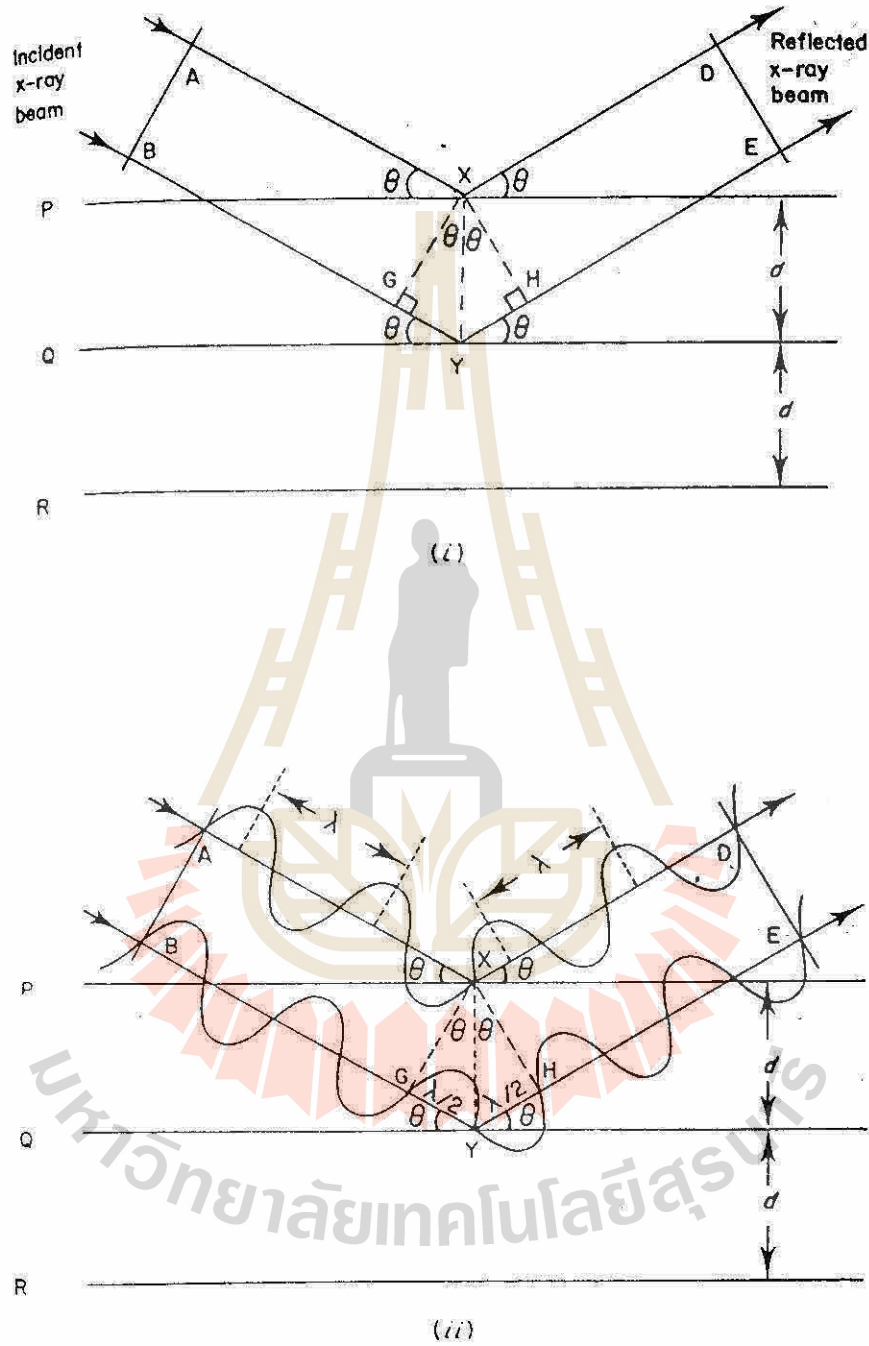


Fig 3.26 The Bragg condition (P31 R4)

บทที่ 4

Effect of Chemical Forces on Physical Properties

แรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอม มีผลต่อคุณสมบัติทางกายภาพของ ๆ แข็ง โดยเฉพาะอย่างยิ่ง Melting Point, Stiffness, Theoretical Strength, Surface Energy และ Thermal Expansion

โดยทั่วไป ยิ่งแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมมาก ยิ่งทำให้ Melting Point, Stiffness, Theoretical Strength และ Surface Energy สูง แต่จะทำให้ Thermal Expansion ต่ำ

ในบทนี้จะพูดถึงความสัมพันธ์ ของคุณสมบัติเหล่านี้กับแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอม

MELTING POINT

1 Melting Points of Ionic Ceramics

เมื่อให้ความร้อนแก่ของแข็ง ผลึกของ ๆ แข็ง จะดูดความร้อนเข้าไปทำให้ enthalpy ของ ๆ แข็งเพิ่มขึ้น ที่จุดหลอมเหลว ผลึกของแข็งกลายเป็นของเหลวที่อุณหภูมิต่ำที่ เรียกการเปลี่ยนแปลง enthalpy ที่จุดนี้ว่า heat of fusion (ΔH_f) (ความร้อนของการหลอม)

ภาพ 4.1 แสดงความสัมพันธ์ H ต่อ T

อาจจะพูดอีกอย่างได้ว่า Heat of fusion (ΔH_f) คือ ผลต่างระหว่าง enthalpy ของ ๆ แข็งกับ enthalpy ของ ๆ เหลวที่อุณหภูมิ Melting Point

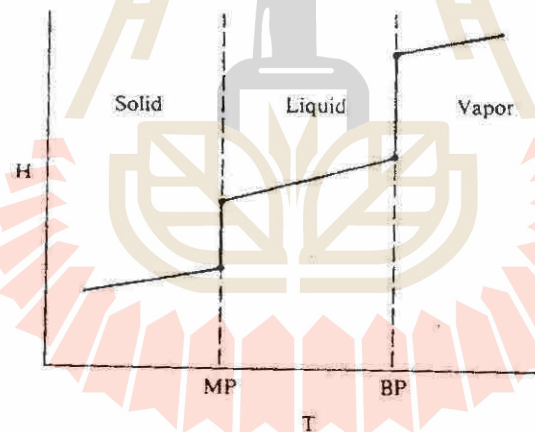


Fig 4.1 พล็อตของเอนทัลปีกับอุณหภูมิของสารประกอบบริสุทธิ (P54 R16)

ที่จุดนี้หา การเปลี่ยนแปลง entropy ได้จาก

$$\Delta S_f = \frac{\Delta H_f}{T_m}$$

T_m = melting point temp หน่วยเป็น Kelvin

ΔS_f = Entropy of fusion

แปลกมากที่สุดโลหะเกือบทุกชนิดมี Entropy of fusion (ΔS_f) เท่า ๆ กัน คือ 10-12 J/(mole-C) และยิ่งแปลกไปกว่านั้นที่พบว่า ΔS_f ของ Ar แข็ง มีค่า 14 J/mole-C แสดงว่าที่อุณหภูมิ Melting Point โครงสร้างของ ๆ แข็งเหล่านี้ มีความแตกต่างจากโครงสร้างของของเหลวของมันไม่มากนัก

จากตารางที่ 4.1 จะเห็นว่าสารประกอบ ceramic มี ΔS_f สูงกว่าโลหะและ Polymer มาก อย่างไรก็ตาม ΔS_f ของเซรามิกต่างชนิดกันก็มีความแตกต่างกันมาก ซึ่งจะพูดถึงสาเหตุเรื่องนี้ในตอนต่อไป

Table 4.1 Melting points and entropies of fusion for selected inorganic compounds (P97 R1)

Compound	Melting point, °C	Entropy of fusion, J/(mol·°C)	Compound	Melting point, °C	Entropy of fusion, J/(mol·°C)
Oxides					
Al ₂ O ₃	2054 ± 6	47.70	Mullite	1850	
BaO	2013	25.80	Na ₂ O (α)	1132	33.90
BeO	2780 ± 100	30.54	Nb ₂ O ₅	1512 ± 30	58.40
Bi ₂ O ₃	825		Sc ₂ O ₃	2375 ± 25	
CaO	2927 ± 50	24.80	SiO	2665 ± 20	25.60
Cr ₂ O ₃	2330 ± 15	49.80	Ta ₂ O ₅	1875 ± 25	
Eu ₂ O ₃	2175 ± 25		ThO ₂	3275 ± 25	
Fe ₂ O ₃	Decomposes at 1735 K to Fe ₃ O ₄ and oxygen		TiO ₂ (rutile)	1857 ± 20	31.50
Fe ₃ O ₄	1597 ± 2	73.80	UO ₂	2825 ± 25	
Li ₂ O	1570	32.00	V ₂ O ₅	2067 ± 20	
Li ₂ ZrO ₃	1610		Y ₂ O ₃	2403	≈ 38.70
Ln ₂ O ₃	2325 ± 25		ZnO	1975 ± 25	
MgO	2852	25.80	ZrO ₂	2677	29.50
Halides					
AgBr	434		LiBr	550	
AgCl	455		LiCl	610	22.60
CaF ₂	1423		LiF	848	
CsCl	645	22.17	LiI	449	
NBr	730		NaCl	800	25.90
KCl	776	25.20	NaF	997	
KF	880		RbCl	722	23.85
Silicates and other glass-forming oxides					
B ₂ O ₃	450 ± 2	33.20	Na ₂ Si ₂ O ₅	874	31.00
CaSiO ₃	1544	31.00	Na ₂ SiO ₃	1088	38.50
GeO ₂	1116		P ₂ O ₅	569	
MgSiO ₃	1577	40.70	SiO ₂ (high quartz)	1423 ± 50	4.60
Mg ₂ SiO ₄	1898	32.76			
Carbides, nitrides, borides, and silicides					
B ₄ C	2470 ± 20	38.00	ThN	2820	
HfB ₂	2900		TiB ₂	2897	
HfC	3900		TiC	3070	
HiN	3390		TiN	2947	
HiSi	2100		TiSi ₂	1540	
MoSi ₂	2030		UC	2525	
NbC	3615		UN	2830	
NbN	2204		VB ₂	2450	
SiC	2837		VC	2650	
Si ₃ N ₄	At 2151 K partial pressure of N ₂ over Si ₃ N ₄ reaches 1 atm		VN	2177	
			WC	2775	
TaB ₂	3150		ZrB ₂	3038	
TaC	3985		ZrC	3420	
TaSi ₂	2400		ZrN	2980 ± 50	
ThC	2625		ZrSi ₂	1700	

2 ปัจจัยที่มีผลต่อ Melting Point ของ Ceramics

ปัจจัยที่มีผลต่อ Melting Point ของ Ceramic คือ

1. Ionic Charge
2. Covalent character of the ionic bond

1. Ionic Charge

จากบทที่ 2 เราได้ว่า พลังงานที่ยึดเหนี่ยวระหว่าง Ion คู่ใด ๆ คือ

$$E_{\text{bond}} = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

จากสมการจะเห็นว่า E แปรตามประจุของ ion ยิ่งประจุมากขึ้น พลังงานหรือแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมยิ่งมากขึ้น ซึ่งจะทำให้ Melting Point สูงขึ้น

นี่เองเป็นสาเหตุให้ MgO ซึ่ง Mg มีประจุ 2+ มี Melting Point สูงกว่า NaCl ซึ่ง Na มีประจุ 1+ กล่าวคือ MgO มี MP = 2852 °C ขณะที่ NaCl มี MP = 800 °C

2. Covalent Character of the ionic bond

เมื่อเปรียบเทียบสารประกอบ MX₂ 3 ตัว คือ TiO₂, CdI₂ และ CO₂ จะพบว่า เนื่องจาก Electronegativity ของ Ti = 1.54; O = 3.44 ; Cd = 1.69 ; I = 2.66 และ C = 2.55 ดังนั้น ผลต่าง Electronegativity ของคู่ bond เป็นดังนี้ Ti-O = 1.9 ; I-Cd = 0.97 ; C-O = 0.89 “ฉะนั้นลำดับความสามารถในการเกิด Covalent bond จากมากไปน้อยเป็น CO₂ > CdI₂ > TiO₂” เพราะว่า C-O มีผลต่าง Electronegativity ต่ำสุดดังนั้น CO₂ มีความเป็น Covalent มากสุด หรือ มีความเป็น Ionic ต่ำสุด

หากเขียนภาพโครงสร้าง CO₂ ซึ่งมีความเป็น Covalent สูงสุดก็ได้เป็นภาพ 4.2c ส่วน CdI₂ มีความเป็น Covalent ปานกลาง ได้ดังภาพ 4.2b และ TiO₂ มีความเป็น Covalent ต่ำสุด หรือ มีความเป็น Ionic สูงสุด ได้ดังแสดงใน ภาพ 4.2a

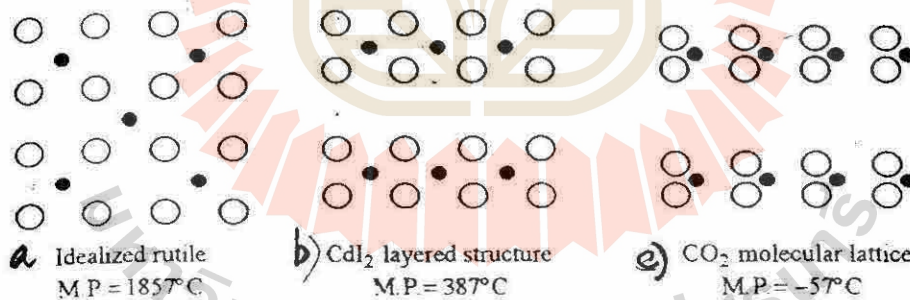


Fig 4.2 Effect of polarization on crystal structure and melting temperature (P99 R1)

จากภาพจะเห็นได้ว่าการ melt สารประกอบที่มีความเป็น covalent สูง ๆ ต้องทำลาย bond ระหว่างอะตอมน้อยกว่า การ melt สารประกอบที่มีความเป็น covalent ต่ำ เช่น การ melt CO₂ ต้องทำลาย bond น้อยกว่าการ melt TiO₂ ดังนั้นยิ่งสารประกอบมี degree ความเป็น covalent bond สูงขึ้น (ionic bond ต่ำ) เท่าไร สารประกอบก็ยิ่งจะมี melting point ต่ำลงเท่านั้น

ของแข็งที่ยึดกันด้วย Covalent bond ที่ แข็งแรงไม่จำเป็นต้องมี Melting Point สูงกว่าของแข็งที่ยึดกันด้วย Covalent bond ที่อ่อน แต่จะขึ้นกับโครงสร้างของของแข็งก่อนและหลัง Melt ว่าในการ Melt จะต้องทำลาย bond ส่วนใดบ้าง ตัว

อย่างเช่น Polymer ซึ่งภายใน Chain หนึ่ง ๆ ยึดกันด้วย Covalent bond ที่แข็งแรงมาก แต่ระหว่าง chain หนึ่งกับอีก chain หนึ่งยึดด้วย bond ที่ weak และในการ melt ไม่จำเป็นต้องทำลายแรงยึดระหว่างอะตอมใน Chain เพียงแต่ทำลายพันธะระหว่าง Chain ต่อ Chain ก็พอ ดังนั้น Polymer จึงมี MP ต่ำ

เราทราบกันดีอยู่แล้วว่า Bond ระหว่างอะตอมของสารประกอบ เซรามิก โดยส่วนใหญ่เกิดเป็นแบบลูกผสม กล่าวคือมี % ความเป็น Ionic และ covalent bond อยู่ในตัวเดียวกัน ซึ่งจะเป็น % bond ชนิดใดมากชนิดใดน้อย แล้วแต่คู่ของ Bond

Kajan เป็นผู้เสนอทฤษฎี Polarization effect อธิบายการเกิด Bond ร่วมระหว่าง Bond ทั้ง 2 ชนิด ทฤษฎีของเขาสรุปได้เป็นแผนภาพ 4.3

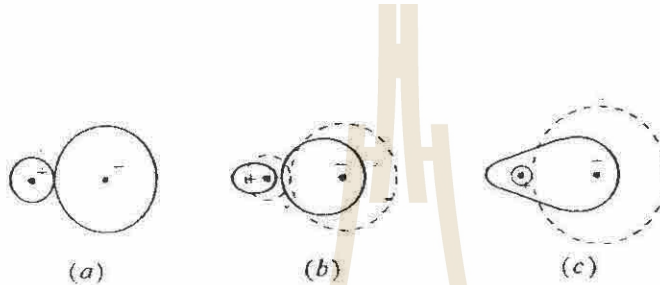


Fig 4.3 Polarization effect: (a) idealized ion pair with no polarization ; (b) polarized ion pair
(c) polarization sufficient to form covalent bond (P100 R1)

ภาพ a) แสดง pure ionic bond ที่ไม่มี degree ความเป็น covalent bond อยู่เลย ions ทั้ง 2 ถูกมองว่าเป็น hard spheres (กลมดิก)

ภาพ b) แสดง partial covalent & partial ionic bond ในภาพกลุ่มหมอก electron เลื่อนจาก anion ไปยัง cation ในลักษณะที่ ion ทั้ง 2 เกิด polarization

ภาพ c) แสดงการที่ cation ถูกหมอก electron ของ anion ห่อหุ้มจนมิด ทำให้เกิดสภาวะเป็น pure covalent bond Factor ที่ใช้วัดความที่ bond ระหว่าง ionic bond คู่หนึ่ง ๆ จะเป็น covalent bond มากน้อยเพียงใด มี 3 ประการคือ

- 1) Polarizing power of cations
- 2) Polarizability of anions
- 3) Electron configuration of cations

Polarizing Power of Cations

ดัชนีที่ใช้บอก Polarizing Power ของ Cation ใด ๆ คือ Ionic Potential ϕ ซึ่งหาได้จาก

$$\phi = \frac{Z^+}{r}$$

จากสมการข้างต้นจะเห็นว่า "Cation ที่มีประจุ + สูง และมี ionic radius เล็ก จะมี Ionic Potential สูง" ตารางที่ 4.2 แสดง ϕ ของ cation บางชนิด "อนึ่ง cation ที่มี ϕ สูงเมื่อ form bond จะมี Polarizing power สูงทำให้ degree ความเป็น Covalent ของ Bond สูงตามไปด้วย" ดังนั้น " สารประกอบที่เกิดจาก Cation ที่มี Polarizing Power สูง จะมี melting point ต่ำ"

Table 4.2 Ionic potential of selected cations, I/nm (P100 R1)

Li ⁺	17.0	Bc ²⁺	64.0	B ³⁺	150.0
Na ⁺	10.5	Mg ²⁺	31.0	Al ³⁺	60.0
K ⁺	7.0	Ca ²⁺	20.0	Si ⁴⁺	100.0

ตัวอย่างเช่น Al₂O₃ กับ MgO ถามว่า สารประกอบตัวไหนมี mp สูงกว่ากัน? ถ้าดูจากประจักษ์อย่างเดียวก่งทำนายว่า Al₂O₃ มี mp สูงกว่า เพราะว่าเมื่อ form bond Al จะเป็น Al³⁺ ส่วน Mg เป็น Mg²⁺ แต่คิด ความจริง MgO จะมี mp สูงกว่า จากตารางที่ 4.2 Al มี ionic potential $\phi = 60$ ส่วน Mg มี ionic potential $\phi = 31$ ดังนั้น Al-O จึงมี % ความ เป็น Covalent bond มากกว่า Mg-O bond

ดังนั้นจึงพบว่าในความเป็นจริงแล้ว Al₂O₃ มี mp = 2054 °C ขณะที่ MgO มี mp = 2852 °C

$$\left\{ \Delta S_{fusion} \text{ ของ Al}_2\text{O}_3 = 9.54 \text{ J/(mole.k) ส่วนของ MgO} = 12.9 \text{ J/(mole.k)} \right\}$$

Polarizability of anions

"Polarizability" คือ ระดับความง่ายในการดึง electron ออกจาก nucleus ดังนั้น anions ซึ่งมี electrons เกินจึง มี Polarizability สูงกว่า cations ซึ่งขาด electron

ถ้าเปรียบเทียบกับระหว่าง anions ของธาตุหมู่เดียวกันในตารางธาตุ เช่น Cl⁻, Br⁻ และ I⁻ จะพบว่า I⁻ มี Polarizability สูงกว่า Br⁻ และ Cl⁻

สารประกอบที่ anions มี Polarizability สูงจะมี degree การเป็น covalent bond สูง จึงมี mp ต่ำ

นี่เองทำให้ mp ของสารประกอบ LiI < LiBr และ < LiCl ค่า mp ของสารประกอบทั้ง 3 มีค่าดังนี้

LiI = 446 °C; LiBr = 547 °C; LiCl = 613 °C

Electron configuration of cations

electron ใน d-orbital ถูก nucleus จับยึดได้แน่นน้อยกว่า electron ใน s, p orbital ดังนั้น cation ที่มี valence electron ใน d-orbital เช่น Hg²⁺ จึงมี Polarizing power สูงกว่า cation ที่ไม่มี valence electron ใน d-orbital เช่น Ca²⁺

เพราะฉะนั้น Hg-Cl bond จึงมีความเป็น covalent มากกว่า Ca-Cl bond ∴ CaCl₂ มี mp > HgCl₂

หมายเหตุ Hg มี atomic number 80 ดังนั้น Hg²⁺ มีการจัดเรียง electron configuration เป็น 1s², 2s² 2p⁶, 3s² 3p⁶ 3d¹⁰, 4s² 4p⁶ 4d¹⁰ 4f¹⁴, 5s² 5p⁶ 5d¹⁰ 5f⁰ ส่วน Ca มี atomic number 20 ดังนั้น Ca²⁺ มี electron configuration เป็น 1s², 2s² 2p⁶, 3s² 3p⁶

การบ้าน ระหว่างสารประกอบคู่ต่อไปนี้ สารประกอบตัวใดมี MP มากกว่ากัน เพราะอะไร อธิบาย ?

- 1) CaF₂ – ZrO₂
- 2) UO₂ – CeO₂
- 3) CaF₂ – CaI₂

2 Melting Point of Covalent Ceramics

ที่ผ่านมามองเห็นว่าสารประกอบ ionic bond ceramics มี melting point สูงกว่า covalent bond ceramics แต่ก็ไม่ได้หมายความว่า สารประกอบ covalent bond ceramic ทุกชนิดจะมี melting point ต่ำ ในทางปฏิบัติเราพบว่า สารประกอบ covalent bond ceramics หลายตัวที่มี melting point สูงซึ่งส่วนใหญ่เป็นสารประกอบของพวก Si, C, N หรือ O จากตาราง ที่ 4.1 จะเห็นว่า covalent bond ceramic หลายตัว เช่น B₄C, MoSi₂ มี melting point > 2000 C

3 Glass Forming liquids

สารประกอบ Ceramic บางชนิดเช่น Silicate บางตัว, SiO₂, B₂O₃, GeO₂ และ P₂O₅ มี ΔS_{fusion} ต่ำมาก กล่าวคือ < 4.65 J/mole.k ซึ่งการที่มี ΔS_{fusion} ต่ำมากแสดงว่าการจัดอะตอมภายในโครงสร้างขณะที่เป็น solid ต่างจาก

จากขณะที่เป็น liquid ไม่มากนักเราจึงจัด เซรามิกพวกนี้เป็น Glass ซึ่งเราอาจจะมอง glass เป็น Super Cooled liquid ก็ได้ ซึ่งจะได้พูดถึงสารประกอบพวกนี้อีกทีในบทที่ 9

THERMAL EXPANSION

เมื่อของแข็งได้รับความร้อน ของแข็งจะขยายตัว ค่าตัวเลขที่ใช้บอกสัดส่วนของการขยายตัวของ α นี้เรียกว่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงเส้น หรือ coefficient of linear expansion (α)

$$\alpha_l \Delta T = \frac{\Delta l}{l_0}$$

l_0 คือ ความยาวเริ่มต้น

Δl คือ ความยาวที่เปลี่ยนไป

ΔT คือ Temperature change

α_l คือ linear coefficient of thermal expansion

ความสัมพันธ์ Coefficient of Thermal Expansion กับ Bonding in solid

เริ่มจากกราฟ Energy ต่อ Interatomic distance ของสารประกอบที่ยึดกันด้วยพันธะ ionic ที่เคยพูดมาแล้วในบทที่ 2 ดังแสดงโดยภาพ 4.4 ที่ $T = 0$ "K Total energy ของอะตอม = Potential energy มีค่าต่ำสุดที่ x_1 ของบ่อ ต่อมาถ้า heat แห่งสารประกอบให้ได้รับความร้อนขึ้นเป็น T_1 "C พลังงานความร้อนจะทำให้พลังงานรวมของระบบเพิ่มขึ้น, ทำให้อะตอมสั่นยังผลให้ atomic distance ของอะตอม varies ในช่วง x_1 ถึง x_2 ในภาพที่ 4.4 จากภาพจะเห็นว่า Interatomic distance เฉลี่ยของสารประกอบที่อุณหภูมิ T_1 จึงอยู่กึ่งกลางระหว่าง x_1 กับ x_2 คือเท่ากับ x_{T_1}

เมื่อให้ความร้อนแก่อะตอมขึ้นไปอีกเป็น T_2 "C แห่งสารประกอบให้ได้รับความร้อนเพิ่มขึ้นทำให้พลังงานความร้อนรวมของระบบเพิ่มขึ้น, ทำให้อะตอมสั่นมากยิ่งขึ้น ส่งผลให้ atomic distance ของอะตอม varies ในช่วง x_3 ถึง x_4 ในภาพที่ 4.4 จากภาพจะเห็นว่า Interatomic distance เฉลี่ย ของสารประกอบที่อุณหภูมิ T_2 จึงอยู่กึ่งกลางระหว่าง x_3 กับ x_4 คือเท่ากับ x_{T_2} หากเพิ่ม Temp ขึ้นไปอีก interatomic distance ของอะตอมก็จะเปลี่ยนไปตามแนวเส้นโค้ง ab ของภาพ ซึ่งจะเห็นว่า interatomic distance เฉลี่ย จะเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ เมื่อ Temp เพิ่มขึ้น นั่นคือของแข็งจะขยายตัวเมื่อ Temp เพิ่มขึ้น

ของแข็งที่มี bond strength ต่ำจะมีกราฟ Energy ต่อ Interatomic distance แบบไม่สมมาตรมากกว่าของแข็งที่ bonding strength สูง ดังภาพ 4.5a

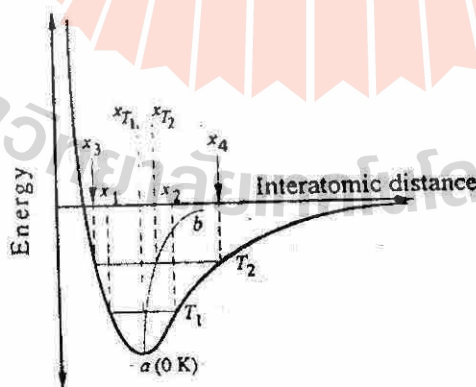


Fig 4.4 Effect of heat on interatomic distance between atoms. Note that asymmetry of well is responsible for thermal expansion. The average position of the atoms in a perfectly symmetric well would not change with temperature.

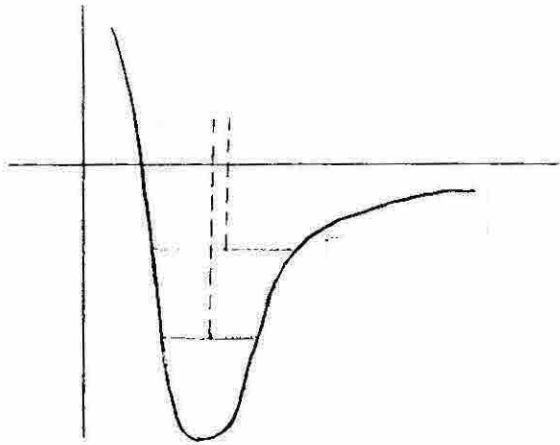


Fig 4.5 กราฟ Energy ต่อ Interatomic distance ของ Solid ที่ bond strength สูง มีลักษณะลึก & สมมาตร

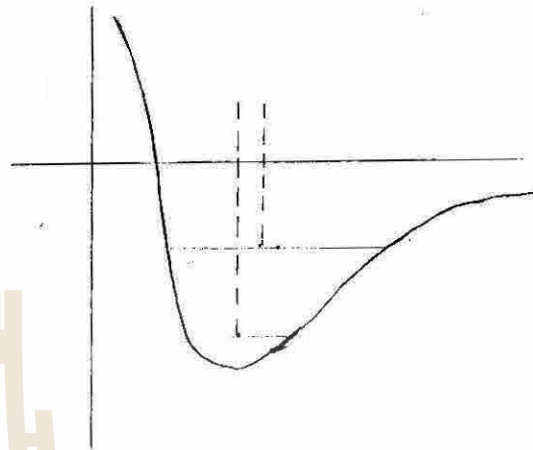


Fig 4.6 กราฟ Energy ต่อ Interatomic distance ของ Solid ที่ bond strength ต่ำ มีลักษณะตื้น & ไม่สมมาตร

จากภาพจะเห็นว่า เมื่อเพิ่ม Temp จาก T_1 เป็น T_2 ของแข็งที่ bonding strength ต่ำจะมีค่า $(x_{T_2} - x_{T_1})$ มากกว่า ของแข็งที่มี bonding strength สูง

ดังนั้นของแข็งพวก bonding strength ต่ำ จึงมี Thermal expansion coefficient สูงกว่า ของแข็งที่ bonding strength สูง ดังอย่างเช่น Thermal expansion coefficient ของ Ar แข็ง มีค่า $\cong 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$ ขณะที่ของโลหะมีค่าประมาณ $10^{-5}-10^{-6}/^{\circ}\text{C}$

นอกจากนี้ สำหรับของแข็งชนิดเดียวกัน Thermal expansion coefficient ที่ช่วง Temp ต่ำ ๆ ก็ไม่เท่ากับ Thermal expansion coefficient ที่ Temp สูง ๆ ดังนั้น การบอกค่า Thermal expansion coefficient ต้องบอกว่าเป็น Thermal expansion coefficient ในช่วง Temp เท่าไรด้วย

ตาราง 4.3 แสดง Thermal expansion coefficient ของ Ceramic ชนิดต่าง ๆ จากตารางเห็นได้ว่า Thermal expansion coefficient ของเซรามิกส่วนใหญ่ vary ในช่วง $3-10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ กราฟ 4.7 แสดง $\Delta l / l_0$ ต่อ Temp ของเซรามิกและโลหะ บางชนิดที่ Temp ต่าง ๆ จากกราฟสรุปได้ว่า

1. Ceramic มี Thermal expansion coefficient น้อยกว่าโลหะ เช่น Al และ Cu มาก
2. Thermal expansion coefficient คือ slope ของกราฟ ซึ่งจากกราฟจะเห็นได้ว่า Thermal expansion coefficient ของสารประกอบเซรามิกมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อ Temp เพิ่มขึ้น ดังนั้นเมื่อพูดถึง Thermal expansion coefficient ควรบอกด้วยว่าเป็น Thermal expansion coefficient ในช่วง Temp เท่าไร
3. Covalent bond ceramic บางชนิด เช่น SiO_2 , SiC และ Si_3N_4 มี Thermal expansion coefficient น้อยกว่า NaCl , MgO เพราะพวก ceramics เหล่านี้มี structure ที่ open มากกว่า (อะตอมไม่จัดตัวเป็น closest pack) ดังนั้นเมื่อได้รับความร้อน Mode บาง Mode ของ Vibration จะไม่มีผลต่อการขยายตัวของ ๆ แข็ง

ส่วนของแข็งพวก ionic ceramics ซึ่ง anion form closest pack structure ซึ่งอะตอมอยู่ใกล้กัน All vibration mode จะมีผลทำให้เกิด expansion ใน structure ดังนั้น ionic ceramic พวกนี้จึงมี Thermal expansion coefficient มากกว่า covalent ceramics หรืออาจจะมองอีกอย่างได้ว่าใน covalent solid เมื่อได้รับความร้อนบางครั้งอะตอมก็เพียงเปลี่ยนมุมของ bond ทำให้เกิดการเปลี่ยนระยะทางของ bond น้อยมาก

SiO₂ ที่มี Crystal form แตกต่างกันไปหลายๆ form จะมี coefficient of thermal expansion แตกต่างกันไป SiO₂ ใน form ของ Vitreous Silica มี Thermal expansion coefficient ต่ำมากคือเกือบเป็น 0 เลยทีเดียว

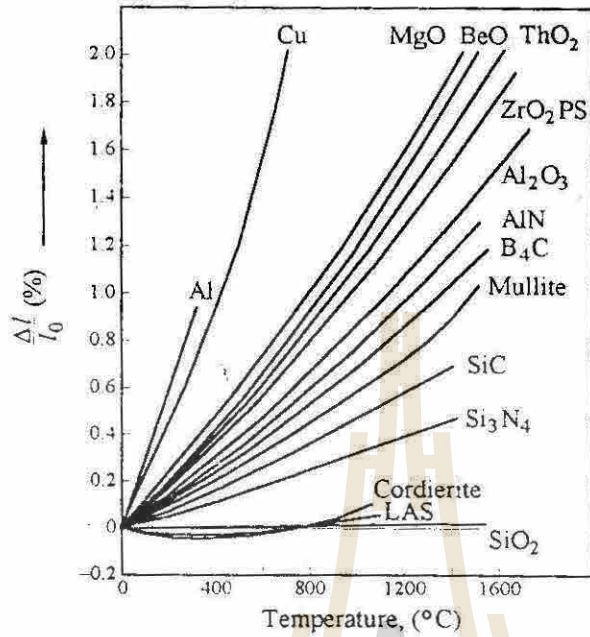


Fig 4.7 $\Delta l / l_0$ (%) versus temperature for a number of ceramics . The slopes for these lines at any temperature are α . For most ceramic , α is more or less constant with temperature. For anisotropic solid, the c axis expansion is reported (P105 R1)

Table 4.3 Mean thermal expansion coefficients and theoretical densities of various ceramics. (P103 R1)

Ceramic	Theo. density, g/cm ³	α (°C ⁻¹)×10 ⁶	Ceramic	Theo. density, g/cm ³	α (°C ⁻¹)×10 ⁶
Borides, nitrides, carbides, and silicides					
AlN	3.26	5.6 (25 – 1000)	SiC	3.20	4.3 – 4.8
B ₄ C	2.52	5.5	TaC	14.48	6.3
BN	2.27	4.4	TiB ₂	4.50	7.8
Cr ₃ C ₂	6.68	10.3	TiC	4.95	7.7 – 9.5
CrSi ₂	4.40		TiN	5.40	9.4
HfB ₂	11.20	5.0	TiSi ₂	4.40	10.5
HfC	12.60	6.6	WC	15.70	
HfSi ₂	7.98		ZrB ₂	6.11	5.7 – 7.0
MoSi ₂	6.24	8.5	ZrC	6.70	6.9
β -Mo ₂ C	9.20	7.8	ZrSi ₂	4.90	7.6 (25 – 1000)
NbC	7.78	6.6	ZrN	7.32	7.2 (25 – 2700)
Si ₃ N ₄	3.20	3.1 – 3.7	Halides		
CaF ₂	3.20	24.0	LiCl	2.07	12.2
LiF	2.63	9.2	LiI	4.08	16.7
LiBr	3.46	14.0	MgF ₂		16.0
KI	3.13		NaCl	2.16	11.0
Glasses					
Soda-lime glass		9.0	Fused silica	2.20	0.55
Pyrex		3.2			

Table 4.3 (continued) Mean thermal expansion coefficients and theoretical densities of various ceramics (P103 R1)

Ceramic	Theo. density, g/cm ³	$\alpha(^{\circ}\text{C}^{-1}) \times 10^6$	Ceramic	Theo. density, g/cm ³	$\alpha(^{\circ}\text{C}^{-1}) \times 10^6$
Binary Oxides					
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	3.98	7.2 – 8.8	Na ₂ O	2.27	
BaO	5.72	17.8	SiO ₂ (L. cristabolite)	2.32	
BeO	3.01	8.5 – 9.0 (25 – 1000)	SiO ₂ (L. quartz)	2.65	
Bi ₂ O ₃ (α)	8.90	14.0 (RT – 730°C)	ThO ₂	9.86	9.2
Bi ₂ O ₃ (δ)	8.90	24.0 (650 – 825°C)	TiO ₂	4.25	8.5
CeO ₂	7.20		UO ₂	10.96	10.0
Cr ₂ O ₃	5.22		WO ₂	7.16	
Dy ₂ O ₃	7.80	8.5	Y ₂ O ₃	5.03	9.3 (25 – 1000)
Gd ₂ O ₃	7.41	10.5	ZnO	5.61	8.0 (c axis) 4.0 (a axis)
Fe ₃ O ₄	5.24		ZrO ₂ (monoclinic)	5.83	7.0
Fe ₂ O ₃	5.18		ZrO ₂ (tetragonal)	6.10	12.0
HfO ₂	9.70	9.4 – 12.5			
MgO	3.60	13.5			
Mixed oxides					
Al ₂ O ₃ · TiO ₂		9.7 (average)	Cordierite	2.51	2.1
Al ₂ O ₃ · MgO	3.58	7.6	MgO · SiO ₂		10.8 (25 – 1000)
5Al ₂ O ₃ · 3Y ₂ O ₃		8.0 (25 – 1400)	2MgO · SiO ₂		11.0 (25 – 1000)
BaO · TiO ₂	5.80		MgO · TiO ₂		7.9 (25 – 1000)
BaO · ZrO ₂		8.5 (25 – 1000)	MgO · ZrO ₂		12.0 (25 – 1000)
BeO · Al ₂ O ₃	3.69	6.2 – 6.7	2SiO ₂ · 3Al ₂ O ₃ (mullite)	3.20	5.1 (25 – 1000)
CaO · HfO ₂		3.3 (25 – 1000)	SiO ₂ · ZrO ₂ (zircon)	4.20	4.5 (25 – 1000)
CaO · SiO ₂ (β)		5.9 (25 – 700)	SrO · TiO ₂		9.4 (25 – 1000)
CaO · SiO ₂ (α)		11.2 (25 – 700)	SrO · ZrO ₂		9.6 (25 – 1000)
CaO · TiO ₂		14.1	TiO ₂ · ZrO ₂		7.9 (25 – 1000)
CaO · ZrO ₂		10.5			
2CaO · SiO ₂ (β)		14.4 (25 – 1000)			

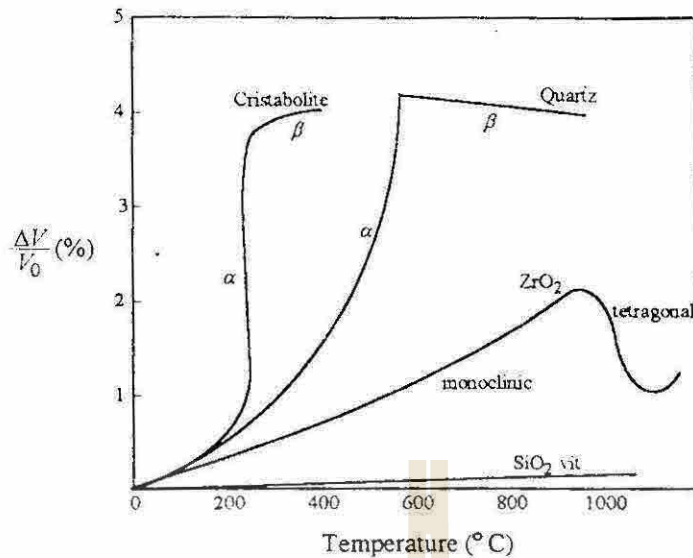


Fig 4.8 $\Delta V / V_0$ versus temperature for cristabolite, quartz, zirconia, and vitreous or amorphous SiO_2 . The abrupt in behavior with temperature are a result of phase transformations. (P106 R1)

4. ผลึกซึ่ง Crystal structure ไม่ได้เป็น cubic จะมี Thermal expansion coefficient ในทิศทางตามแกนของผลึกที่ต่างกันไม่เท่ากันไปด้วย เรียกคุณสมบัตินี้ว่า anisotropic ของแข็งบางชนิดจะหดตัวในบางทิศทางในขณะที่ขยายตัวในทิศทางที่เหลือเมื่อได้รับความร้อน ดังนั้นเมื่อนำผลึกเหล่านั้นที่อยู่ในรูปของ Polycrystal มาวัด Thermal expansion coefficient อาจจะพบว่า มี Thermal expansion coefficient ค่ามากเพราะมีการหักล้างกันของ Thermal expansion coefficient ที่เป็น + กับ ที่เป็น -

เราอาจจะหา Coefficient of Thermal Expansion ในรูปของ volume ได้เป็น (α_v)

$$\text{Volume Coefficient of Thermal Expansion } (\alpha_v) = \frac{\Delta V}{V_0 \cdot \Delta T}$$

YOUNG'S MODULUS AND THE STRENGTH OF PERFECT SOLIDS

จากนิยาม $F = \frac{dE}{dr}$ และจากความสัมพันธ์ E ต่อ r ในกราฟ E ต่อ interatomic distance ที่พูดมาแล้วก่อนหน้านี้ เราสามารถหาความสัมพันธ์ F (แรงยึดระหว่างอะตอม) ต่อ r (ระยะห่างระหว่างอะตอม) ได้ นำค่าที่ได้มา Plot กราฟจะได้กราฟดังภาพ 4.9 จากกราฟเราสรุปได้ว่า

1. ที่ equilibrium ($r = r_0$) แรงกระทำระหว่างอะตอม = 0 (แรงดูด = แรงผลัก)
2. bond ที่ยึดระหว่างอะตอมหนึ่ง ๆ เปรียบได้กับสปริงที่ยึดระหว่างอะตอม ดังภาพ 4.10
3. ถ้ามีแรงภายนอกมากระทำทำให้ อะตอมอยู่ห่างจากกันมากขึ้น $r > r_0$ ดังภาพ 4.11 bond ที่ยึดระหว่างอะตอมก็จะทำหน้าที่เหมือนสปริง ดึงต้านแรงกระทำจากภายนอกให้อะตอมทั้ง 2 กลับมาห่างกัน $r = r_0$ เท่าเดิม
4. ถ้ามีแรงภายนอกมากระทำให้อะตอมเข้าใกล้กันมากขึ้น $r < r_0$ bond ที่ยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมก็จะทำหน้าที่เหมือนสปริง ดันให้อะตอมทั้ง 2 กลับมาอยู่ห่างกัน $r = r_0$ เท่าเดิม
5. ในช่วงสั้น ๆ ขณะที่แรงกระทำจากภายนอกตามข้อ 3, 4 มีค่าน้อย แรงต้านทานการยืดหรือหดของระยะระหว่างอะตอมจะแปรโดยตรงตามระยะทางที่ยืดหรือหด ดังนั้นกราฟ F ต่อ r ในช่วงนี้จึงเป็นเส้นตรงคล้ายของ σ ต่อ ϵ ช่วงที่เป็นไปตามกฎของ Hook's $\sigma = Y\epsilon$

6. เมื่อแรงกระทำจากภายนอกมีขนาดมากพอ bond ที่ยึดระหว่างอะตอมไม่สามารถต้านทานแรงจากภายนอกได้อีกต่อไประยะระหว่างอะตอมจึงยืดออกไปมากอย่างถาวรที่จุดนี้ $r = r_{fail}$ เรียกแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมสูงสุดที่ bond ระหว่างอะตอมคู่ใด ๆ ว่า F_{max}

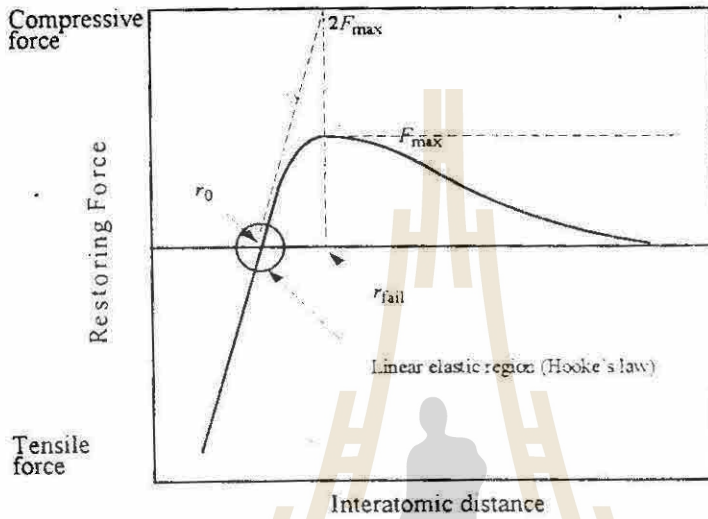


Fig 4.9 Force-distance curve showing construction used to derive Eq. (4.8) in text. Slope of line going through r_0 is the stiffness of the bond. It is assumed in this construction that the maximum force is relate to the stiffness as shown. This is quite approximate but serves to illustrate the relationship between stiffness and theoretical strength. (P108 R1)

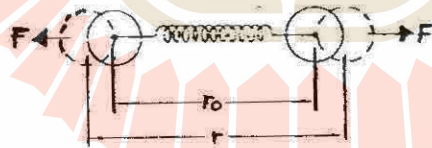


Fig 4.10 Bond ระหว่างอะตอมหรือ ion คู่ใด ๆ เปรียบเหมือนกับ spring (P34 R17)

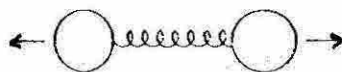


Fig 4.11 เมื่อถูกแรงกระทำจากภายนอกตั้งให้อะตอมทั้ง 2 ห่างจากกัน Bond ระหว่างอะตอมจะต้านทานแรงกระทำจากภายนอก (P41 R17)

An atomic view of Young's Modulus

กฎของ Hook's

$$\sigma = Y\varepsilon \quad (4.4)$$

$$\sigma = \text{stress} \quad \varepsilon = \text{strain}$$

Y = Young's modulus

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} \quad (4.5)$$

 L_0 = ความยาวที่เริ่มต้น

L = ความยาวที่ยืดออกไปเมื่อถูกแรงดึง

ในช่วงต้น ๆ ของกราฟ 4.9 ซึ่ง F แปรตรงตาม $(r - r_0)$ ได้ว่า

$$F = S_0(r - r_0) \quad (4.6)$$

เมื่อ S_0 = Stiffness of the bond

จะเห็นว่า $S_0 = \left(\frac{df}{dr} \right)_{r=r_0}$

หาร 4.6 ด้วย r_0^2 ตลอด 2 ข้าง

$$\frac{F}{r_0^2} = \frac{S_0}{r_0^2} (r - r_0)$$

จากภาพ 4.12 $r_0^2 \sim \text{unit area}$

$$\therefore \frac{F}{r_0^2} = \sigma = \frac{S_0}{r_0} \left(\frac{r - r_0}{r} \right) = \frac{S_0}{r_0} \varepsilon$$

$$\sigma = \frac{S_0}{r_0} \varepsilon$$

$$\therefore Y = \frac{S_0}{r_0} \quad (4.8)$$

จาก (4.6) และ (4.8) ได้ว่า

$$Y = \frac{1}{r_0} \left(\frac{dF}{dr} \right)_{r=r_0} = \frac{1}{r_0} \left(\frac{d^2E}{dr^2} \right)_{r=r_0}$$

จะเห็นว่า Young's modulus ของวัสดุขึ้น กับความแข็งแรงของ bond ที่ยึดระหว่างอะตอมใน โครงสร้าง ถ้า bond แข็งแรงจะทำให้ของแข็ง มี Stiffness และ Young's Modulus สูงไปด้วย

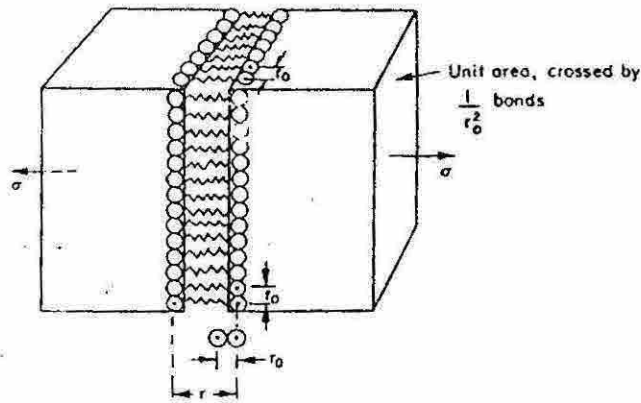


Fig 4.12 Calculating Young's modulus from the stiffness of individual bonds. (P56 R17)

Theoretical Strength of Solids

ในทางปฏิบัติพบว่า โดยส่วนใหญ่แล้ววัสดุจะ Fail เมื่ออะตอมถูกดึงออกไป 1.25 เท่าของ r_0 นั่นคือ

$r_{fail} = 1\frac{1}{4}r_0$ และจากภาพ 4.6 แรงจากภายนอกที่มากระทำที่จุดนี้ = $2F_{max}$ ดังนั้นจาก (4.6) ได้

$2F_{max} = S_0(1.25r_0 - r_0)$

$S_0 = \frac{2F_{max}}{(1.25r_0 - r_0)}$ หาสองข้างด้วย r_0

$\frac{S_0}{r_0} = \frac{2F_{max}}{(1.25r_0 - r_0)r_0}$ (4.10)

จาก (4.8) ซึ่ง $\left(Y = \frac{S_0}{r_0} \right)$ และ จาก $\frac{F_{max}}{r_0^2} = \sigma_{max}$ แทนค่าทั้ง 2 ลงไปใน (4.10)

$Y = \frac{2\sigma_{max}}{(1.25 - 1)}$

$\sigma_{max} = \frac{Y}{8}$ (4.12)

นั่นคือ ตามทฤษฎีแล้ว Stress ที่จุด Failure ของของแข็งควร = $\frac{Y}{8}$ อย่างไรก็ตามในทางปฏิบัติ เรารู้จริงๆ พบว่าค่าที่ได้จริงๆ เท่ากับ $\frac{Y}{1000}$ ถึง $\frac{Y}{100}$ ทั้งนี้เนื่องจากว่าใน real solid อะตอมไม่ได้ยึดกัน perfect ตามทฤษฎี แต่จะมี defect หรือ flaw ในโครงสร้างทำให้ strength ของวัสดุที่วัดได้จริงต่ำกว่าที่ควรจะเป็นทางทฤษฎีมาก รายละเอียดจะได้พูดในบทต่อไป

SURFACE ENERGY

γ surface energy คือ energy ที่ต้องใช้ในการ create new surface area 1 ตารางหน่วย จากภาพ 4.13 ด้านซ้ายเป็นภาพโครงสร้าง 2 มิติ ก่อนที่จะถูกแยก ด้านขวาเป็นภาพเมื่อถูกแยกแล้ว ถ้าให้ N_s เป็นจำนวน bond ที่ต้องทำให้แตกจากกันต่อพื้นที่ new surface area 1 ตารางหน่วย และ E_{bond} คือ พลังงานที่ยึดแต่ละ Bond จะได้ว่า

$$\gamma = N_s E_{\text{bond}} \quad (4.15)$$

N_s แปรตาม crystal structure ของ ๆ แข็ง

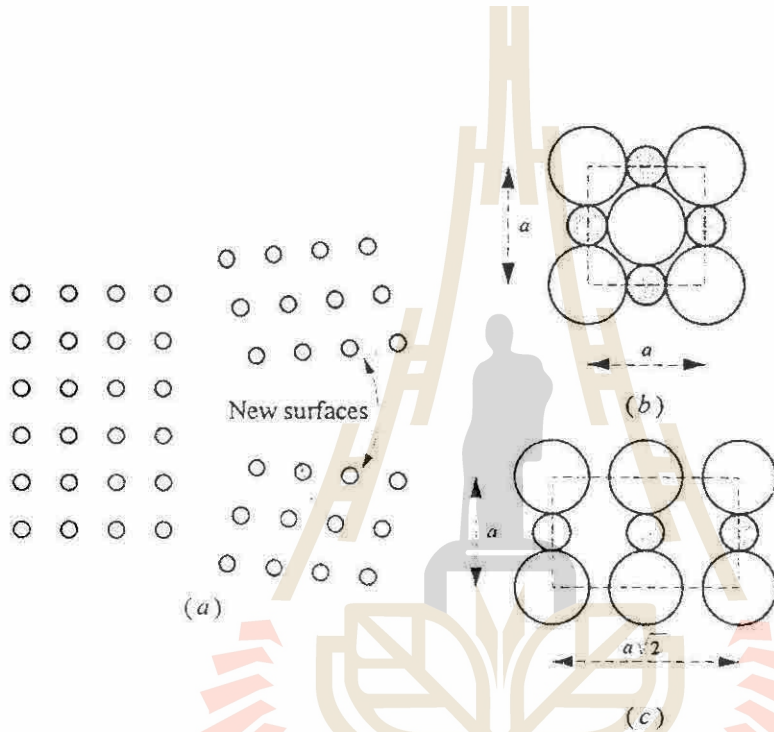


Fig 4.13 (P111 R1)

- (a) The creation of new surface entails the breaking of bonds across that surface.
- (b) Structure of (100) plane in the rock salt structure.
- (c) Structure of (110) plane in same structure. Note that the coordination number of ions in this plane is 2, which implies that to create a (110) plane, only two bond per ion would have to be broken.

ตัวอย่างการคำนวณ พิจารณา ระนาบที่ (100) ของ rock salt structure ภาพที่ 4.13 คู่อัฒณะ พื้นที่ในเส้นประ ถ้าหากกำหนดให้ $(r_{\text{cation}} + r_{\text{anion}}) = r_0$ \therefore พื้นที่ในเส้นประ = $a^2 = (2r_0)^2$ หากเรา create new surface ในกรอบเส้นประจะได้ new surface area = $2 \times (2r_0)^2$ ตารางหน่วย และต้องทำลาย bond ระหว่าง cation - anion ทั้งหมด 4 bonds ดังนั้นจากนิยามที่ว่า N_s เป็นจำนวน bond ที่ต้องทำลาย ต่อพื้นที่ new surface area 1 ตารางหน่วย ดังนั้น

$$N_s = \frac{4}{2(2r_0)^2}$$

แทน N_s ลงไปในสมการ (4.15) ได้

$$\gamma_{100} = -E_{\text{bond}} \left[\frac{4}{2(2r_0)^2} \right] \quad (4.16/1)$$

จากบทที่ 2 $E_{\text{bond}} = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$

$$\therefore \gamma_{100} = \frac{-Z_1 Z_2 e^2}{8\pi\epsilon_0 r_0^3} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \quad (4.16/2)$$

กำหนดให้ $n \sim 9$ และ $r_0 = 2.83 \times 10^{-10} \text{ m}$ แทนค่าต่าง ๆ ลงไปใน (4.16/2) หา γ_{100} ของ NaCl

$$\gamma_{100} = \frac{-1 \times 1 \times (1.6 \times 10^{-19})^2}{8 \times \pi \times 8.85 \times 10^{-12} \times (2.83 \times 10^{-10})^3} \left(1 - \frac{1}{9} \right)$$

$$\gamma_{100} = 4.51 \text{ J/m}^2$$

อย่างไรก็ตาม γ_{100} ของ NaCl ที่ได้จากการทดลองวัดค่าได้เพียง 0.32 J/m^2 ที่วัดได้ต่างจากการคำนวณมาก เนื่องจาก model ของเราไม่ได้คำนึงถึง surface relaxation เมื่อ atom form surface ใหม่ ซึ่งในความเป็นจริงเมื่อ surface ใหม่เกิด relax จะคายพลังงานคืนออกมาให้แก่วัสดุ กับทั้งไม่ได้คำนึงถึงพลังงานผลักระหว่าง ion ชนิดเดียวกัน ดังนั้น พลังงาน Net ที่ต้องใช้ในการทำให้เกิด New surface จึงน้อยกว่า model ตารางที่ 4.4 แสดง Surface energy ของ Solid ที่ได้จากการวัดในห้องทดลอง

EXPERIMENTAL DETIALS

1. Melting Point

เครื่องมือหา Melting Point ของ Solids ที่ใช้กันมากคือ DTA (differential thermal analysis)

ซึ่งจะวาง sample และ reference ไว้ดังภาพ 4.14 a) sample คือสารประกอบที่เรานำมาวัด ส่วน reference เป็นสารที่ inert (เฉื่อย) ต่อ \equiv เคมิ โดยทั่วไปใช้ผง alumina ในเครื่องประกอบด้วยหัววัดอุณหภูมิ (Thermocouple) 3 หัว หัวแรกจ่อไว้ที่ sample หัวที่สองจ่อไว้ที่ reference ส่วนหัวที่ 3 ใช้วัดอุณหภูมิเตา

ในการวัดเราจะค่อย ๆ heat sample และ reference ขึ้นไปให้ T สูงขึ้นไปเรื่อย ๆ แล้ววัด ΔT ซึ่ง =

$T_{\text{sample}} - T_{\text{ref}}$ เทียบกับอุณหภูมิเดา (T) ซึ่งวัดโดย Thermocouple หัวที่ 3 เขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง ΔT ต่อ T ได้ดังภาพ 4.14b

Table 4.4 Measured free surface energies of solid (P112 R1)

Substance	Surface	Environment	Temp., K	Surface energy, J/m ²
Mica	(0001)	Air	298	0.38
		Vacuum	298	5.00
MgO	(100)	Air	298	1.15
KCl	(100)	Air	298	0.11
Si	(111)	Liquid N ₂	77	1.24
NaCl	(100)	Liquid N ₂	77	0.32
CaF ₂	(111)	Liquid N ₂	77	0.45
LiF	(100)	Liquid N ₂	77	0.34
CaCO ₃	(10 $\bar{1}$ 0)	Liquid N ₂	77	0.23

ในช่วงที่ Sample ยังไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง ΔT เป็นศูนย์ แต่เมื่อ sample เกิดการเปลี่ยนแปลง เช่น เปลี่ยน Phase ก็เกิดการดูดหรือคายความร้อนทำให้ Temp ที่ Sample แตกต่างจาก Temp ของ Al₂O₃ Reference ดังนั้น ΔT ไม่เท่ากับ ศูนย์

ปกติแล้วปฏิกิริยาการ melt เป็นปฏิกิริยา endothermic reaction ดังนั้นเมื่อ Sample ของแข็ง หลอมก็จะดูดความร้อน ทำให้ ΔT ซึ่ง = $T_{\text{sample}} - T_{\text{ref}}$ ไม่เท่ากับ 0 (ติดลบ) ดังแสดงในภาพ 4.14b

ขาลดอุณหภูมิลง ก็เช่นกันเมื่อ sample เราเปลี่ยนจาก liquid phase เป็น solid phase ซึ่งเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ΔT จะเป็นบวก ดังนั้นกราฟจากบนขึ้น ดังภาพ 4.14b ดังนั้น เราก็สามารถบอก melting point ของ sample ได้

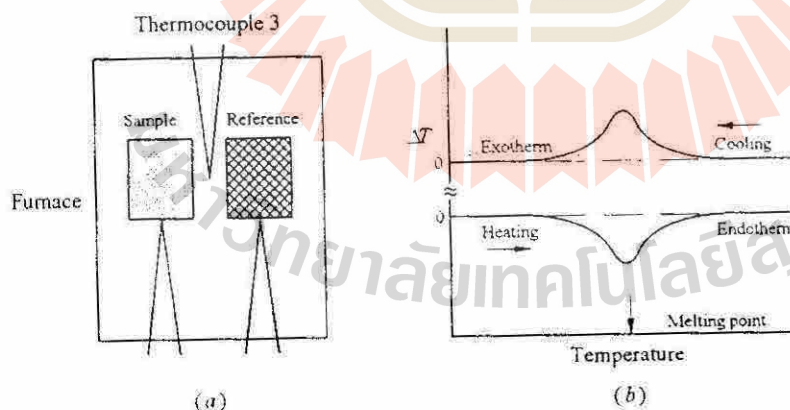


Fig 4.14 (P113 R1)

(a) Schematic of DTA setup.

(b) Typical DTA traces upon heating (bottom curve) and cooling (top curve)

2. Thermal Expansion Coefficients

จะใช้เครื่องมือ เรียกว่า dilatometer รูปร่างดังภาพ 4.15 ในเครื่องแบ่งออกเป็น 2 ส่วน ส่วนแรกคือ เตาเผาในกรอบสี่เหลี่ยม อีกส่วน คือ ส่วนวัดการขยาย

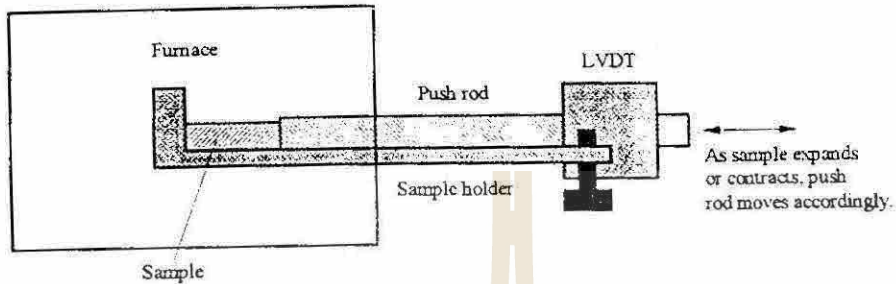


Fig 4.15 Schematic of dilatometer (P114 R1)

ชิ้นงาน (sample) ถูกวางในเตา มี push rod ต่อดึงกับ sample เมื่อ sample ถูก heat ให้ร้อนก็จะขยายตัวดัน push rod ซึ่งจะต่อไปถึงส่วนวัดการขยาย (linear variable differential transformer) ซึ่งจะ sense การเลื่อนของ push rod ได้โดยละเอียดมาก ก็จะได้ค่า $\Delta L / L_0$ เทียบกับอุณหภูมิต่าง ๆ นำไป plot กราฟได้ ดังภาพ 4.7

3. Surface Energies

หา surface energy โดยวัดแรงที่ต้องใช้ในการแยก Crystal ซึ่งมีรอยบากดังภาพ 4.16 แล้วคำนวณ Surface energy จากความสัมพันธ์

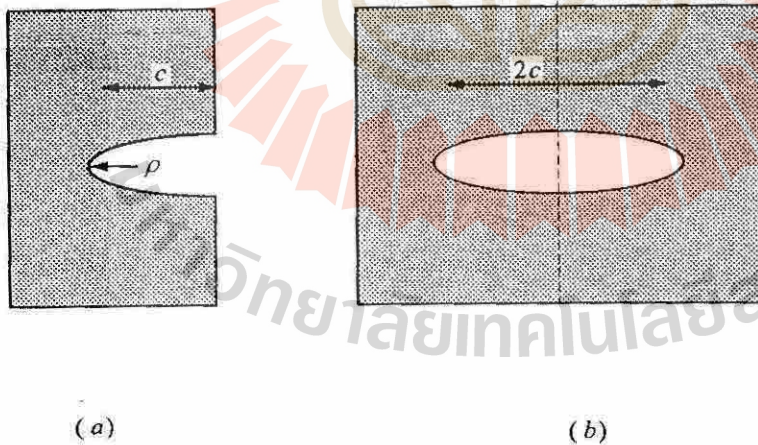


Fig 4.16 (P396 R1)

- (a) Surface crack of length c and radius curvature ρ
- (b) Interior crack of length $2c$. Note that from a fracture point view, they are equivalent.

$$\gamma = \frac{A' c \sigma_{app}^2}{2Y} \quad (4.17)$$

A' = Geometric factor ขึ้นกับ condition การ apply load และรูปทรงของแท่งตัวอย่าง

c = ความยาวรอยบาก

σ_{app} = apply stress at fracture

Y = Young's modulus ของ Material ซึ่งหาได้จากตาราง

สมการ (4.17) จะใช้ได้ต่อเมื่อ mechanical energy ทั้งหมดที่ apply เปลี่ยนเป็น surface energy ก็จะต้องไม่เกิด dislocation และการ crack ต้องเป็น pure brittle fracture ซึ่งใช้ได้เฉพาะกับ Material บางตัวเท่านั้น

สรุป

1. แรงยึดเหนี่ยวระหว่าง atom ของ Solid มีผลอย่างมากต่อคุณสมบัติทางกายภาพของ ๆ แข็ง เช่น melting point, stiffness, thermal expansion และ theoretical strength

2. ยังมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมสูง ยิ่งทำให้ melting point สูง อย่างไรก็ตาม สำหรับของแข็ง Ionic bond ที่มี % covalent ด้วยนั้น ยังมี % covalent มากยิ่งทำให้ melting point ต่ำ

3. Thermal expansion เกิดจากการ vibration ของอะตอมใน Solid ของแข็งที่มีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมแข็งแรง energy well จะลึก และกราฟระหว่าง E ต่อ interatomic distance จะสมมาตรมาก α (thermal expansion coefficient) จะต่ำ ส่วนของแข็งที่พันธะระหว่างอะตอมอ่อน energy well จะตื้น และกราฟระหว่าง E ต่อ interatomic distance จะไม่สมมาตร α จะสูง

นอกจากนี้ Thermal expansion coefficient ยังขึ้นกับการจัดตัวของอะตอมในโครงสร้างอีกด้วย

4. Young's modulus และ Stiffness ของของแข็งจะเพิ่มขึ้นเมื่อแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมในของแข็งมากขึ้น

5. Theoretical strength ของ Solid $\approx \frac{y}{10}$ แต่ actual strength = $\frac{y}{1000}$ ถึง $\frac{y}{100}$ สาเหตุที่ต่ำกว่าทฤษฎี มี defect และ flaw ในโครงสร้าง

บทที่ 5

Thermodynamic Kinetic Considerations

Introduction

บทนี้จะเป็นการทบทวน ความรู้เกี่ยวกับ Thermodynamic ซึ่งต้องใช้พื้นฐานก่อนที่จะขึ้นบทอื่น ๆ โดยจะพูดถึง

- Free energy - Enthalpy
 - Entropy
 - Free energy, Chemical Potential และ Equilibrium
- Chemical Equilibrium & The Mass Action Expression
- Chemical Stability Domains
- Electrochemical Potentials
- Charged Interfaces, Double Layer and Debye Lengths
- Gibbs-Duhem Relation for Binary Oxides
- Kinetic Considerations

Free Ennergy

Gibbs Free Energy เป็นฟังก์ชันสถานะซึ่งประกอบด้วย 2 ส่วน คือ Enthalpy (H) และ Entropy (S) จึงจะพูดถึงทั้ง 2 ก่อนที่จะพูดถึง Free Energy ต่อไป

Enthalpy

เมื่อวัดอุณหภูมิความร้อนปริมาณ dq วัตถุจะมีอุณหภูมิเพิ่มขึ้น dT เรียกอัตราส่วนระหว่าง dq ต่อ dT ว่า Heat Capacity (C)

$$c = \frac{dq}{dT} \quad (5.1)$$

เนื่องจาก C ไม่ใช่ฟังก์ชันสถานะ C จึงขึ้นกับวิถี (path) เพื่อให้ง่ายขึ้นจึงกำหนดเพิ่มเติมขึ้นมาอีกเทอมหนึ่งว่า "Enthalpy (H)" โดยที่กำหนดให้

$$H = E + PV \quad (5.2)$$

เมื่อ $E =$ Internal energy of the system

$P =$ Pressure of the system

$V =$ Volume of the system

ดังนั้น

$$dH = d(E + PV)$$

จากกฎข้อที่ 1 Thermodynamic "การเปลี่ยนแปลงพลังงานภายในระบบ (E) = ความร้อนที่ถูกใส่เข้าไปในระบบ (q) + งานที่ระบบกระทำต่อสิ่งแวดล้อม (w)" $dE = dq + dw$

ดังนั้น

$$dH = dq + dw + PdV + VdP \quad (5.3)$$

ถ้าระบบของเรามีความดันคงที่ (constant pressure) $dP = 0$ และจากนิยาม $dw = -PdV$ แทนค่าลงใน (5.3) จะได้

$$dH = dq|_p$$

นั่นคือ enthalpy คือ ปริมาณความร้อนที่ระบบ ดูดหรือคาย เมื่อมีการเปลี่ยนแปลง ณ ความดันคงที่

จากสมการข้างต้นกับ (5.1) จะได้ว่า

$$c_p = \left(\frac{dq}{dT} \right)_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p$$

เมื่อ c_p คือ Heat capacity ที่ pressure คงที่

อินทิเกรตสมการ c_p ข้างต้น จะได้ว่า enthalpy ของผลึกใดๆ มีค่า

$$H^T - H_{form}^{298} = \int_{298}^T c_{p,comp} dT$$

ค่า H จริงๆ ไม่มีใครทราบแต่จะกำหนดค่า H ของการเกิด (Enthalpy of formation) ของธาตุใดๆ ที่สภาวะปกติ 25°C หรือ 298°K (H^{298}) มีค่าเท่ากับ 0

ค่า Enthalpy of formation of a compound from its elements at 298°K (ΔH_{form}^{298}) คือพลังงานความร้อนที่ดูดเข้าหรือคายออกจากระบบเมื่อมีการ form สารประกอบ 1 โมลจากธาตุที่ 298°K สามารถวัดได้และมีการรวบรวมไว้เป็นตาราง

เราอาจจะหา Heat content ของ compound ใดๆ ที่ Temp ใด ΔH^T ได้จาก

$$\Delta H^T = H^T - H_{form}^{298} = \int_{298}^T c_{p,comp} dT$$

โดยทั่วไปเรามักจะแสดง Heat capacity ของสารประกอบใดๆ ด้วยสมการลักษณะต่อไปนี้

$$c_p = A + BT + \frac{C}{T^2}$$

เมื่อ A, B และ C เป็นค่าคงที่

ตัวอย่างที่ 1) กำหนดให้ Heat capacity ของ Al ในช่วง Temp $298-932^\circ\text{K}$ เท่ากับ $(c_p) = 20.7 + 0.0124T$ จงหา enthalpy content ของ Al ที่ Temp 298 และ 900°K

วิธีทำ เนื่องจาก Al เป็นธาตุ จากนิยามกำหนดให้ enthalpy of formation ของธาตุใดๆ ที่ 298°K มีค่าเท่ากับ 0 ดังนั้นได้คำตอบที่ 1 ว่า enthalpy content ของ Al ที่ 298°K เท่ากับ

$$H_{Al}^{298} = 0$$

ต่อมาหา enthalpy content ของ Al ที่ 900°K (H_{Al}^{900}) จากนิยาม Heat content of formation ของ Al ที่ 900°K เท่ากับ

$$\Delta H_{Al}^{900} = H_{Al}^{900} - H_{Al}^{298} = \int_{298}^{900} c_p dT$$

$$H_{Al}^{900} - H_{Al}^{298} = \int_{298}^{900} (20.7 + 0.0124T) dT = 16.93 \text{ kJ/mol}$$

Enthalpy content ของ Al ที่ $900^\circ\text{C} = H_{Al}^{900} = 16.93 \text{ kJ/mol}$ (ans)

ตัวอย่างที่ 2) Al_2O_3 มี enthalpy of formation ที่ 298°K (เท่ากับ -1675.7 kJ/mol) และกำหนดให้ Heat capacity (c_p) ของการเกิด Al_2O_3 ที่ $298-1800^\circ\text{K}$ (c_p) = $106.6 + 0.0178T - 2850000T^{-2}$ จงหา enthalpy content ของ Al_2O_3 ที่ 900°K

วิธีทำ เหมือนกับตัวอย่างที่ 1 Heat content of formation ของ Al_2O_3 ที่ 900°K เท่ากับ

$$\Delta H_{Al_2O_3}^{900} = H_{Al_2O_3}^{900} - H_{Al_2O_3}^{298} = \int_{298}^{900} c_p dT$$

จากโจทย์กำหนดให้ว่า $H_{Al_2O_3}^{298} = -1675.7 \text{ kJ/mol}$ ดังนั้น

$$H_{Al_2O_3}^{900} - H_{Al_2O_3}^{298} = \int_{298}^{900} (106.6 + 0.0178T - 2850000T^{-2}) dT = 64.19 \text{ kJ/mol}$$

แทนค่า $H_{Al_2O_3}^{298} = -1675.7 \text{ kJ/mol}$ เข้าไปจะได้ว่า $H_{Al_2O_3}^{900} = -1611.5 \text{ kJ/mol}$

Entropy (S)

คือความไม่เป็นระเบียบหรือความยุ่งเหยิงของอนุภาคของสาร ระบบที่มีความยุ่งเหยิงมากจะมี entropy สูง กว่าระบบที่มีความเป็นยุ่งเหยิงน้อย

Entropy เป็นฟังก์ชันสถานะ เราไม่อาจจะวัดค่า Entropy โดยตรงได้ แต่เราสามารถหา Entropy ที่เปลี่ยนไปได้จาก

$$dS = S \text{ ที่สถานะสุดท้าย} - S \text{ ที่สถานะเริ่มต้น}$$

เมื่อใส่ความร้อนเข้าไปในระบบ จะทำให้ entropy เปลี่ยนไปในทางที่เพิ่มขึ้น โดยที่ค่า dS จะแปรตามโดยตรง กับปริมาณความร้อนที่ใส่เข้าไป แต่ dS จะแปรผกผันกับอุณหภูมิ กล่าวคือ ที่อุณหภูมิต่ำ ความร้อนจำนวนเท่ากันทำให้เกิดความขาดระเบียบได้มากกว่าที่อุณหภูมิสูง อธิบายให้ชัดเจนอีกทีว่า ที่อุณหภูมิต่ำ ระบบอยู่ในความเป็นระเบียบอันดี ใส่ความร้อนเข้าไปเล็กน้อยจะทำให้เกิดความขาดระเบียบมาก ในทางตรงกันข้ามที่อุณหภูมิสูงระบบขาดระเบียบอยู่แล้ว ถึงจะใส่ความร้อนเข้าไปมากก็ทำให้เกิดความขาดระเบียบเพิ่มเติมอีกไม่มาก ดังนั้น dS แปรตรงตามปริมาณความร้อน (q) และแปรผกผันกับอุณหภูมิ (T) และจึงเขียนสมการ dS ได้ว่า

$$ds = \frac{q}{T}$$

สำหรับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในระบบ กลับไป-กลับมาได้ (reversible)

$$ds = \frac{q}{T} \text{ rev} \quad (5.7)$$

Boltzmann พูดยถึง entropy ในเชิง Micro ว่า

$$S = k \ln \Omega_\beta$$

เมื่อ k = Boltzmann's constant = 1.381×10^{-23} J/mol.K

Ω_β = รูปแบบ (configuration) ที่ระบบสามารถจัดเรียงได้ โดยที่พลังงานคงที่ (Total number of different configuration in which the system can be arrange at constant energy)

Entropy ประกอบด้วย Entropy ย่อยๆ หลายอย่าง ดังนี้

- | | |
|--|--|
| 1) S_{conf} = configurational entropy | 2) S_r = thermal entropy |
| 3) S_{elec} = electronic entropy | 4) S_{other} = entropy อื่น ๆ |

Configurational Entropy (S_{conf}) คือ Entropy เกิดจากการจัดตัวของอะตอมในโครงสร้าง เช่นระบบที่ประกอบด้วยอะตอม N อะตอมและมี vacancy อยู่ n site จะมีรูปแบบของการจัดตัวที่อะตอมสามารถจัดเรียงได้ Ω_β แบบ

$$\Omega_\beta = \frac{(n + N)!}{n! N!} \quad (5.9)$$

ตัวอย่าง ในระบบมีอะตอม 8 ตัวมี vacancy 1 site ถามว่าระบบจะสามารถจัดอะตอมและ vacancy ได้กี่แบบ

วิธีทำ

$$\Omega_\beta = \frac{(1 + 8)!}{1! \times 8!}$$

$$\text{ตอบ} = 9 \text{ แบบ} \quad (\text{ดูภาพ 5.1})$$

แต่ระบบจริงของเราประกอบด้วยอะตอมหลายล้านตัวดังที่เคยแสดงให้ดูก่อนว่า Cu 1 cm^3 ประกอบด้วยอะตอม 10^{23} อะตอม เพราะฉะนั้น จะมาทำ factorial แบบสมการ (5.9) ไม่ได้จึงใช้การประมาณโดยหลัก ของ Stirling ที่ว่า $\ln \chi! \approx \chi \ln \chi$ ∴ จาก สมการของ Boltzmann และ สมการที่ (5.9) จะได้ว่า Configuration Entropy (S_{conf}) ของระบบที่ประกอบด้วย N อะตอม และ n vacancy จากสูตร

$$S_{\text{conf}} = -k \left(N \ln \frac{N}{N+n} + n \ln \frac{n}{n+N} \right) \quad (5.10)$$

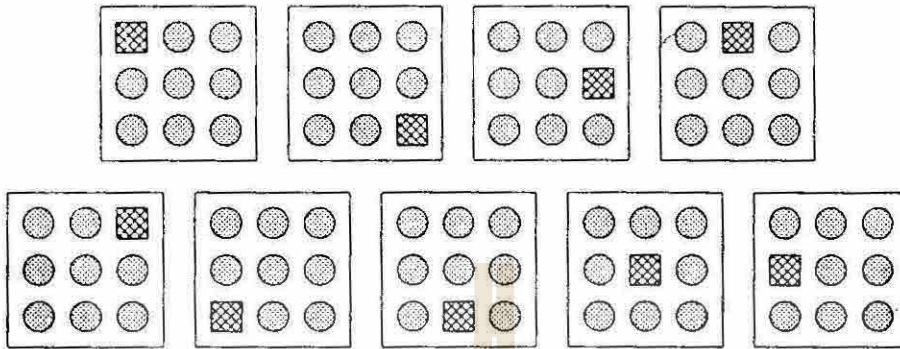


Fig5.1 Various configurations for arranging eight atoms (circles) and one vacancy (squares) . Note that the exact picture would have emerged had the circles been A atoms and the square B atoms. (P124 R1)

สำหรับ Solid ที่เกิดจาก component A กับ B รวมกัน

$$S_{conf} = -R (\chi_A \ln \chi_A + \chi_B \ln \chi_B)$$

เมื่อ $R = \text{universal gas constant} = k N_{Av} = 8.31467 \text{ J/k.mol}$

$\chi_A, \chi_B = \text{mole fraction ของ A,B ใน Solid}$

ตัวอย่าง จงคำนวณ S_{conf} ของ 1) Perfect crystal 1 mole

2) Imperfect crystal 1 mole ที่มี vacancy เข้าไปปนอยู่ 1×10^{18} Site

วิธีทำ 1) Perfect crystal 1 mole มี imperfect อยู่ 0 site ดังนั้น $n = 0$ ดังนั้นจาก (5.10) จะได้ว่า

$$S_{conf} = -k \left(N \ln \frac{N}{N} + 0 \right)$$

$$\therefore S_{conf} = 0$$

2) Imperfect crystal 1 mole ที่มี vacancy เข้าไปปนอยู่ 1×10^{18} sites นั่นคือ $N = 6.02 \times 10^{23}$ และ $n = 1 \times 10^{18}$

จาก (5.10) จะได้ว่า

$$S_{conf} = (-1.38 \times 10^{-23}) \left\{ 6.02 \times 10^{23} \ln \frac{6.02 \times 10^{23}}{(6.02 \times 10^{23} + 10^{18})} + 10^{18} \ln \frac{10^{18}}{(6.02 \times 10^{23} + 10^{18})} \right\}$$

$$\therefore S_{conf} = 0.0002 \text{ J/k}$$

จะเห็นว่า *imperfect crystal* มี *entropy* สูงกว่า *perfect crystal*

Thermal Entropy (S_T) เป็น Entropy เกิดจากการ vibrate ของอะตอมเมื่อได้รับความร้อน เราอาจจะถือว่าที่จุด

Absolute Temp คือ 0 K อะตอมไม่มีการ Vibrate $\therefore S_T$ ที่นี้ = 0

$$\text{จาก สมการ (5.1) } c_p = \frac{dq}{dT} \text{ และ (5.7) } dS = \frac{q_{rev}}{T}$$

จะได้ความสัมพันธ์ระหว่าง Thermal Entropy (S_T) กับ Heat capacity (C_p) ที่ T ใดๆ เป็น

$$\Delta S_T = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$$

สมการเกี่ยวกับ S_T มีความซับซ้อน จึงไม่กล่าวในที่นี้แต่ผู้สนใจให้ตนเองได้ใน Ref 1 หน้า 125-126) ซึ่งสรุปได้ว่า

$$1) \text{ Thermal Entropy } (S_T) = 3R \left[\ln \frac{kT}{h\nu_e} + 1 \right]$$

R = gas constant k = Boltzmann's constant h = Plank's constant

ν_e = Characteristic vibration frequency of bond

2) Thermal Entropy (S_T) มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อ Temp เพิ่มขึ้น

3) Thermal Entropy (S_T) แปรผกผัน กับ Characteristic frequency of vibration of atom (ν_e) และ ν_e จะ แปรตรง ตาม Bond strength ดังนั้นสารประกอบที่ซึ่งอะตอมยึดกันด้วย weak bond ซึ่งจะมีค่า ν_e ต่ำ จะมี Thermal Entropy สูง ส่วนสารประกอบที่ยึดกันด้วย strong bond จะมี Thermal entropy ต่ำ

Electronic Entropy (S_{ele}) ในสารประกอบที่นำไฟฟ้าได้จะมี electron และ hole เป็นพาหะประจุอยู่ในตัวสารประกอบ พาหะประจุพวกนี้จะมีระดับพลังงานที่แน่นอนอยู่ ที่ Temp ต่ำ ๆ พวกมันจะอยู่ในระดับพลังงานต่ำ ๆ แต่เมื่อถูกกระตุ้นจากภายนอกจะมีพลังงานสูงขึ้น มันก็จะสามารถข้ามไปอยู่ระดับพลังงานที่สูงขึ้นไปได้ ดังนั้นความเป็นไม่เป็นระเบียบก็จะมากขึ้น ทำให้ entropy ก็มากขึ้นไปด้วย

Other Entropy (S_{other}) ในสารประกอบเซรามิกบางชนิดมีคุณสมบัติทางแม่เหล็ก หรือทาง dielectric ซึ่งสามารถจะหันขั้วหรือขั้วตัว ไปเมื่อได้รับการกระตุ้นจากสนามพลังงานภายนอก สิ่งเหล่านี้ทำให้เกิดความไม่เป็นระเบียบในโครงสร้างมากขึ้น ดังนั้น entropy ก็เพิ่มขึ้น

Total Entropy (S_{Tot}) คือ Entropy ทั้งหมดหาได้จาก entropy ย่อยๆ ทั้งหมดรวมกัน

$$S_{Tot} = S_{conf} + S_T + S_{ele} + S_{other}$$

Free Energy, Chemical Potential and Equilibrium

พลังงานเสรีกิบบส์ (Free Energy) หรือ (G) เป็นฟังก์ชันสถานะ ที่ใช้บอกแรงขับเคลื่อนของปฏิกิริยาเคมีใดๆ สามารถเขียนแทนด้วยสมการ

$$G = H - TS$$

$$\therefore \Delta G = \Delta H - \Delta(TS)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S - S\Delta T \quad (\Delta S \text{ ในที่นี้} = \Delta S_{Tot})$$

$$\text{ที่ Temp และ Pressure คงที่} \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5.20)$$

ΔG เป็นปริมาณพลังงานสูงสุดที่ระบบให้ออกมาที่อุณหภูมิและความดันคงตัว พลังงานนี้เองที่นำไปใช้ประโยชน์ได้ เช่นพลังงานที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาในเซลล์แกลวานิก ΔG ทำให้การเปลี่ยนแปลงดำเนินไปได้ และจากค่าของ ΔG ก็อาจจะบอกได้ว่าระบบนั้นมีประสิทธิภาพเพียงใดในการให้พลังงานที่นำไปใช้งานได้ ถ้าหากเปรียบเทียบปริมาณงานที่ระบบทำได้กับค่า ΔG ของปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้อง เราก็จะวัดประสิทธิภาพของระบบได้

ตามธรรมชาติทั่วไป เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิคงตัว

$$\Delta S_{ทั้งหมด} = \Delta S_{ระบบ} + \Delta S_{สิ่งแวดล้อม}$$

เมื่อความร้อนออกจากระบบสู่สิ่งแวดล้อม $\Delta S_{สิ่งแวดล้อม} = -\Delta H_{ระบบ} / T$ (P และ T คงตัว)

$$\text{ดังนั้น} \quad \Delta S_{ทั้งหมด} = \Delta S_{ระบบ} - \Delta H_{ระบบ} / T$$

$$-T\Delta S_{ทั้งหมด} = \Delta H_{ระบบ} - T\Delta S_{ระบบ}$$

เทียบกับ สมการข้างบนกับสมการ (5.20) $\Delta G_{ระบบ} = -T\Delta S_{ทั้งหมด}$

ตามกฎข้อที่ 2 ของ Thermodynamic ปฏิกิริยาเกิดขึ้นเองได้เมื่อ $\Delta S_{ทั้งหมด} > 0$ ดังนั้น $-T\Delta S_{ทั้งหมด} < 0$ ดังนั้นปฏิกิริยาเกิดขึ้นเองได้ต่อเมื่อ $\Delta G_{ระบบ} < 0$ ที่อุณหภูมิและความดันคงตัว

พูดอีกอย่างได้ว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเองๆ ได้ เมื่อ Free energy (G) มีค่าลดลง ตามธรรมชาติระบบมักจะพยายามเปลี่ยนไปสู่สถานะที่มีพลังงานต่ำกว่าเสมอ และเมื่อถึงจุดสมดุล (equilibrium) $\Delta G = 0$

ถ้ากำหนดให้ ξ คือ reaction variable that effect free energy เช่นจำนวน vacancy ใน solid หรือ จำนวนอะตอมใน gas หรือ จำนวน nuclei ใน supercool liquid เขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง G ต่อ ξ จะได้ดังภาพ 5.2 จากภาพจะเห็นว่ากราฟใดที่ $\xi \neq \xi_0$ G จะยังไม่มีค่าต่ำสุด (ปฏิกิริยายังดำเนินไปอยู่) ที่ $\xi = \xi_0$ G จะมีค่าต่ำสุดที่จุดสมดุล

Driving force ของปฏิกิริยา ณ จุดใดๆ หาได้จาก Slope ของกราฟ ($\frac{\Delta G}{\Delta \xi}$)

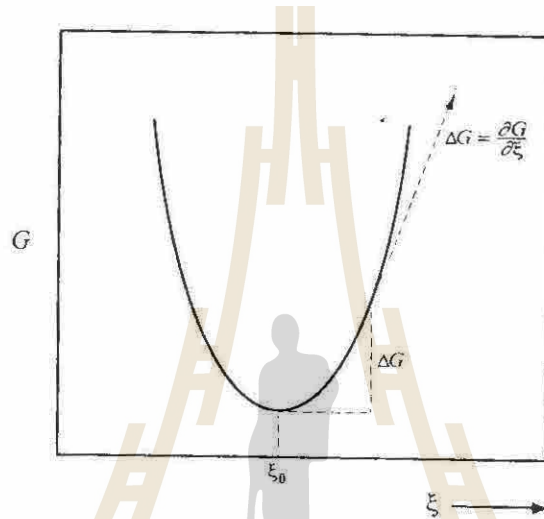


Fig 5.2 Schematic of free energy versus reaction coordinate curve At $\xi = \xi_0$, that is, When $\Delta G = 0$, the system is said to be in equilibrium. (P129 RI)

ΔG ขึ้นกับขนาดของระบบด้วย ถ้าขนาดของระบบใหญ่ ΔG ก็จะมากด้วย โดยทั่วไปมักจะพูดถึงขนาด ของระบบ = 1 mole หรือ = 1 atom

เรียก ΔG ต่อ 1 mole หรือ ต่อ 1 อะตอม ว่า Chemical Potential (μ) และค่า Chemical potential สำหรับ อะตอม specie ที่ i ใด ๆ ในระบบคือ

$$\mu_i = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{P, T, j}$$

Chemical Potential = work that would be required to remove an atom from the bulk of an uncharged solid to infinity at constant pressure and temp while keeping all other chemical components, j, in the system fixed.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (5.23)$$

เมื่อ μ_i^0 = Chemical potential of pure element or compound ตัวที่ i at standard state

$$a_i = \text{activity of specie } i = \gamma_i X_i \quad (5.25)$$

เมื่อ γ_i = activity coefficient of species i

X_i = mole fraction of species i

γ_i จะแปรตาม composition ของระบบด้วย ถ้าระบบ dilute พอจน solute atom ไม่ทำปฏิกิริยาต่อกัน เราอาจจะประมาณได้ว่า $\gamma_i = \text{ค่าคงที่} = \gamma_i^0$ ดังนั้น $a_i = \gamma_i^0 x_i$ สำหรับ ideal solution $\gamma_i^0 = 1$

ในทางปฏิบัติเราอาจจะหา a_i ได้หลายวิธี แต่วิธีที่สะดวกและใช้กันมากที่สุดคือ หาจาก Partial pressure ของมันในขณะนั้นๆ เทียบกับ standard state

$$\text{นั่นคือ} \quad a_i = \frac{P_i}{P^0} \quad (5.26)$$

เมื่อ P_i = measured partial pressure

P_0 = partial pressure at standard state (measure at 1 atm or 0.1 MPa)

$$\text{จาก (5.23) และ (5.26) จะได้ว่า} \quad \Delta\mu = RT \ln \left(\frac{P_i}{P_0} \right)$$

จากที่กล่าวมาแล้วข้างต้นคงทำให้เข้าใจการคำนวณ activity พอสมควรแต่เพื่อให้เข้าใจการวัด activity จะขอยกตัวอย่างในทางปฏิบัติดังนี้

1) นำภาชนะใส่อะตอมของโลหะ M ลงไป vacuum แล้ว seal แล้วนำไป heat แล้วคอยจนสมดุลแล้ววัด Partial pressure ของ M ที่ Temp ต่างๆ กันก็จะได้ equilibrium partial pressure ของ Pure M (P_M^0) ที่ Temp ต่างๆ

2) ถ้าอยากจะดูว่า activity ของโลหะ M ในการทำปฏิกิริยากับ โลหะ N form เป็น MN alloy ก็ให้นำ โลหะ pure M และ โลหะ pure N มาในสัดส่วน 50:50 ใส่ในกล่องแล้วทำเหมือนข้อ 1 แล้ววัด Partial pressure ซึ่งค่าที่ได้จะเป็นแบบใดแบบหนึ่งดังนี้

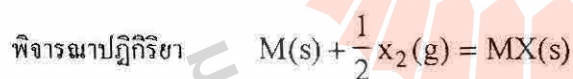
a) Mole fraction of M atom in gas = Mole fraction of M atom in alloy หรือ $X_i = 0.5$ กรณีเช่นนี้

$$a_i = \frac{P_i}{P^0} = 0.5 \text{ เป็น กรณี ideal mixture และ } \gamma_i \text{ activity coefficient of species M} = 1$$

b) Mole fraction ของ M in gas < 0.5 ดังนั้น $a_i = \frac{P_i}{P^0} < 0.5 \therefore \gamma_i < 1$ แสดงว่าอะตอม M ชอบอยู่ใน form ของ solid หรือ liquid มากกว่าอยู่ในรูปของ gas phase

c) Mole fraction ของ M in gas > 0.5 ดังนั้น $a_i = \frac{P_i}{P^0} > 0.5 \therefore \gamma_i > 1$ แสดงว่าอะตอม M ชอบอยู่ใน form ของ gas phase มากกว่าอยู่ในรูปของ solid หรือ liquid

Chemical Equilibrium & The Mass Action Expression



Driving force ของปฏิกิริยานี้คือ ΔG_{rxn}

ΔG_{rxn} = free energy เป็นตัวบอกว่าปฏิกิริยานี้จะเกิดขึ้นได้ยากง่ายเพียงใด

ΔG_{rxn} ของ ปฏิกิริยาใด ๆ ประกอบด้วยปัจจัย 2 ส่วน คือ

$$\Delta G_{rxn} = \Delta G_{rxn}^0 + RT \ln K \quad (5.27)$$

เมื่อ ΔG_{rxn}^0 คือ free energy change ของปฏิกิริยาที่ standard state

และ K คือ ค่าคงตัวสมดุล (equilibrium constant) ซึ่ง หาได้จาก

$$K = \frac{a_{mx}}{a_m (p_{x_2})^{\frac{1}{2}}} \quad (5.28)$$

a_{mx} คือ activity ของสารประกอบ MX a_m คือ activity ของสารประกอบ M

P_{x_2} คือ Partial Pressure ของ gas X_2

ที่สมดุล ΔG_{\max}° จาก (5.27) ได้

$$\Delta G_{\max}^{\circ} = -RT \ln K_{eq} \quad (5.29)$$

ดังนั้นที่สมดุล

$$K_{eq} = \exp[\Delta G_{\max}^{\circ} / RT]$$

สำหรับปฏิกิริยาเคมีอื่นๆ ที่เขียนสมการของปฏิกิริยาเป็น



อัตราเร็วของปฏิกิริยาไปข้างหน้า $r = k_1 [A]^a [B]^b$

อัตราเร็วของปฏิกิริยาไปข้างหลัง $r = k_2 [C]^c [D]^d$

ที่สมดุลอัตราเร็วของปฏิกิริยาไปข้างหน้าเท่ากับอัตราของปฏิกิริยาไปข้างหลัง

ดังนั้น $k_1 [A]^a [B]^b = k_2 [C]^c [D]^d$

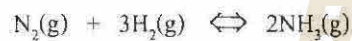
$$[C]^c [D]^d / [A]^a [B]^b = k_1 / k_2 = K \quad (x)$$

หรือเขียนอีกอย่างหนึ่งได้ว่า $K = \frac{a_c^c a_d^d}{a_a^a a_b^b}$ (y)

เมื่อ a_i = activity ของ species ที่ i ซึ่ง ในทางเคมีคือความเข้มข้นของสารที่สมดุล

a, b, c, d คือ mole ของสารประกอบแต่ละตัวในปฏิกิริยา

ตัวอย่างเช่น



เขียนค่าคงตัวสมดุลได้เป็น $K = [NH_3]^2 / [N_2][H_2]^3$ (ก)

เมื่อ $[NH_3]$ = ความเข้มข้น NH_3 ; $[N_2]$ = ความเข้มข้น N_2 ; $[H_2]$ = ความเข้มข้น H_2

ถ้าสารเคมีในระบบเป็น gas เราอาจใช้ Partial pressure แทนความเข้มข้นในสมการ K ได้

ดังนั้นกรณี ปฏิกิริยาการเกิด NH_3 ข้างต้นเขียน สมการ Equilibrium constant ได้เป็น

$$K = P_{NH_3}^2 / P_{N_2} P_{H_2}^3 \quad (ข)$$

เพื่อกันความสัมพันธ์ระหว่าง K ในสมการ (ก) กับ (ข) จึงเรียก K ในสมการ (ก) ว่า K_c และ K ในสมการ (ข) ว่า K_p โดยที่ K_c และ K_p มีความสัมพันธ์กันดังนี้

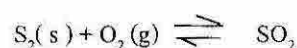
$$K_p = K_c (RT)^{\Delta N} \quad (ค)$$

เมื่อ R เป็น gas constant; T เป็นอุณหภูมิสัมบูรณ์

ΔN คือจำนวน mole ของ gas ที่เปลี่ยนไปในปฏิกิริยา ดังนั้น $\Delta N = (c+d)-(a+b)$

(สำหรับปฏิกิริยาการเกิด NH_3 ข้างต้น $\Delta N = -2$)

สมการ (ก),(ข) และ (ค) ใช้ได้เฉพาะระบบที่สารประกอบทุกตัวในระบบเป็น gas หรือสารละลายเท่านั้น ถ้าระบบมีของแข็งด้วย เช่นปฏิกิริยาระหว่างกำมะถันกับ gas Oxygen เป็น gas sulfur dioxide จะเขียน K ใหม่ดังรายละเอียดต่อไปนี้



จากสมการข้างต้น $K' = [SO_2] / [S] [O_2]$

กำมะถันเป็นของแข็ง และความเข้มข้นของ S ในปฏิกิริยามีค่าคงตัวเสมอ มวลของกำมะถันอาจจะเปลี่ยนแปลงได้เพิ่มขึ้นหรือลดลง แต่ความเข้มข้น (mole / ปริมาตร) ไม่เปลี่ยน \therefore ในปฏิกิริยาเช่นนี้เขียนค่า K ใหม่ได้เป็น

$$K = K' [S] = [SO_2] / [O_2]$$

กรณีของเหลวก็เช่นเดียวกันกับของแข็ง เราวัดความเข้มข้นของๆ เหลวออกไปได้

ความสัมพันธ์ระหว่าง พลังงานเสรี (G) กับ ค่าคงตัวสมดุล (K)

ความสัมพันธ์ระหว่าง พลังงานเสรีที่สถานะใดๆ กับพลังงานเสรีที่สถานะมาตรฐานเป็นดังนี้

$$G = G^\circ + RT \ln a$$

เมื่อ G = พลังงานเสรีที่สถานะที่กำหนด; T = อุณหภูมิเคลวิน

G° = พลังงานเสรีที่สถานะมาตรฐาน ; a = activity; R = Gas constant

ถ้าสารมี n โมล จะได้ความสัมพันธ์ข้างต้นเป็น

$$nG = nG^\circ + nRT \ln a$$

สำหรับปฏิกิริยาเคมีทั่วไปที่เขียนสมการเป็น



จะได้ว่า $aG_A = aG_A^\circ + aRT \ln a_A$

$$bG_B = bG_B^\circ + bRT \ln a_B$$

$$cG_C = cG_C^\circ + cRT \ln a_C$$

$$dG_D = dG_D^\circ + dRT \ln a_D$$

เนื่องจาก G เป็นฟังก์ชันสภาวะ

ดังนั้น $\Delta G = (G \text{ ของผลปฏิกิริยา}) - (G \text{ ของตัวทำปฏิกิริยา})$

และ $\Delta G^\circ = (G^\circ \text{ ของผลปฏิกิริยา}) - (G^\circ \text{ ของตัวทำปฏิกิริยา})$

$$\Delta G = (cG_C + dG_D) - (aG_A + bG_B) \quad (b)$$

$$\Delta G^\circ = (cG_C^\circ + dG_D^\circ) - (aG_A^\circ + bG_B^\circ) \quad (c)$$

จาก (a), (b), และ (c)

$$\Delta G = \Delta G^\circ + cRT \ln a_C + dRT \ln a_D - aRT \ln a_A - bRT \ln a_B$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

ที่สมดุล $\Delta G = 0$

ดังนั้น $\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} = -2.303RT \log \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} = -2.303RT \log K \quad (d)$

Chemical Stability Domains

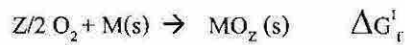
จากความจริงที่ว่า เมื่อเราเผาโลหะ ในบรรยากาศ oxidizing atmosphere โลหะจะเปลี่ยนเป็น oxide เช่นเผา Na ได้ Na_2O แสดงว่าโลหะบริสุทธิ์ไม่ stable ที่ Temp สูงๆ ในบรรยากาศ Oxidizing ในทางตรงกันข้าม ถ้าเราเผา metal oxide ในบรรยากาศ reducing Metal oxide ก็ จะกลายเป็นโลหะ เช่น $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si} + \text{O}_2$ แสดงว่า Metal Oxide ไม่ stable ที่อุณหภูมิสูง ในบรรยากาศ reducing

และจากการที่สารประกอบเซรามิกที่อยู่ในรูปของ Metal oxide บางชนิดสามารถเกิดเป็น metal oxide ได้หลาย form เช่น Fe-oxide เกิดขึ้นได้หลาย form เกิดในรูป FeO (iron oxide) , Fe_2O_3 (Diiron oxide หรือ Hematite) และ Fe_3O_4 (Triiron oxide หรือ Magnetite) ทำให้เกิดข้อสงสัยว่ามีวิธีการอะไรหรือไม่ที่จะบอกได้ว่า Metal Oxide form ไດจะ stable ที่ อุณหภูมิ

โคและสภาวะอากาศแบบโค จากการศึกษาก็พบว่าเราสามารถทำนายความ stable ของ Metal oxide โดยดูจาก Chemical stability of domains ดังตัวอย่างต่อไปนี้

Metal Oxide ชนิดหนึ่งสามารถเกิดเป็น stable form ได้ 2 forms โดยที่ form ที่ 1 ที่สูตรเคมีว่า MO_z และ form ที่ 2 มีสูตรเคมีว่า MO_y สมมุติว่า form ที่ 2 มี oxygen ปนอยู่มากกว่า $\therefore y > z$

ปฏิกิริยาการเกิด Metal Oxide ของ MO_z เขียนได้ว่า



จากสมการ (d) ในตอนที่แล้ว ที่สมมุติว่าเราสามารถเขียนการ ΔG^0 ของปฏิกิริยาได้เป็น

$$\Delta G_f^I = -RT \ln PO_2^{-z/2} ; \text{ หรือ } -\Delta G_f^I / RT = \ln PO_2^{-z/2}$$

$$\ln PO_2 = \frac{2\Delta G_f^I}{ZRT} ; \text{ หรือ } -\Delta G_f^I / RT = -Z/2 \ln PO_2$$

เมื่อ MO_z เกิด oxidation oxygen ต่อไปอีก เป็น MO_y โดยปฏิกิริยา



$$\text{ที่สมมุติ } \ln PO_2 = \frac{\Delta G_f^{II}}{RT}$$

$$\frac{\Delta G_f^{II}}{RT} = \frac{2}{y-z} [\Delta G_{f,MO_y} - \Delta G_f^I]$$

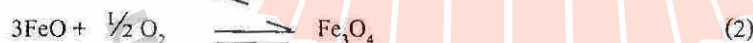
ตัวอย่าง กำหนดให้ standard free energy of formation เป็น ΔG_{FeO} at 1000 K = -206.95 KJ/mol

$$\Delta G_{Fe_3O_4} = -792.6 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta G_{Fe_2O_3} = -516.8 \text{ KJ/mol}$$

จงคำนวณ Chemical stability of domain ของระบบ Fe-O ที่ อุณหภูมิ 1000 K

วิธีทำ ปฏิกิริยาการเกิด oxidation ของ Fe และ Fe-oxide เขียนได้ดังสมการ 1-3



จาก (1)

$$\ln PO_2^{1/2} = \Delta G_{FeO} / RT$$

แทนค่าที่กำหนดให้ลงไป

$$\ln PO_2 = \frac{-206.95 \times 1000}{8.31467 \times 1000} \times 2$$

$$PO_2 = 2.38 \times 10^{-22} \text{ atm (คือ limit of stability ของ FeO ที่ } 1000^\circ \text{K)}$$

จาก (2) Free energy change ของปฏิกิริยาการเกิด Fe_3O_4 ที่ 1000 °K มีค่าเท่ากับ

$$\Delta G_{r,1} = \Delta G_{Fe_3O_4}^{1000} - 3\Delta G_{FeO}^{1000} = -792.6 - 3(-206.95) = -171.75 \text{ kJ / mole}$$

$$\Delta G_{r,1} = RT \ln PO_2^{1/2}$$

$$\ln PO_2 = \frac{-171.75 \times 1000}{8.31467 \times 1000} \times 2$$

$$PO_2 = 1.14 \times 10^{-18} \text{ atm} \quad (\text{คือ limit of stability ของ } Fe_3O_4 \text{ ที่ } 1000^\circ K)$$

จาก (3) Free energy change ของปฏิกิริยาการเกิด Fe_2O_3 ที่ $1000^\circ K$ เท่ากับ

$$\Delta G_{r,2} = \Delta G_{Fe_2O_3}^{1000} - \frac{2}{3} \Delta G_{Fe_3O_4}^{1000} = -561.8 - \frac{2}{3}(-792.6) = -33.4 \text{ kJ/mole}$$

และเนื่องจาก

$$\Delta G_{r,2} = RT \ln PO_2^{1/6}$$

ดังนั้น

$$\ln PO_2^{1/6} = \frac{\Delta Gr,2}{RT}$$

$$\ln PO_2 = \frac{-33.4 \times 1000}{8.31467 \times 1000} \times 6$$

$$PO_2 = 3.41 \times 10^{-11} \text{ atm} \quad (\text{คือ limit of stability ของ } Fe_2O_3 \text{ ที่ } 1000^\circ K)$$

เพราะฉะนั้นสรุป ว่าที่ $1000^\circ K$

at $PO_2 < 2.38 \times 10^{-22} \text{ atm}$ iron จะ stable ในรูป Fe (โลหะ)

$2.38 \times 10^{-22} < PO_2 < 1.14 \times 10^{-18} \text{ atm}$ "-----" FeO

$1.14 \times 10^{-18} < PO_2 < 3.41 \times 10^{-11} \text{ atm}$ "-----" Fe_3O_4

$PO_2 > 3.41 \times 10^{-11} \text{ atm}$ "-----" Fe_2O_3

ภาพที่ 5.3 แสดง Chemical stability of domain ของระบบ Fe-O ที่ อุณหภูมิต่างๆ

กราฟ รูป 5.4 แสดง ΔG° formation ของ Binary Oxide ต่าง ๆ ที่ Temp ต่าง ๆ ใช้ข้อมูลจากกราฟประกอบการคำนวณตามตัวอย่างที่แสดงกรณี Fe-Oxide เราก็จะสามารถหา Chemical stability of domain ของ Metal Oxide ชนิดอื่นๆ ที่ Temp ต่าง ๆ ได้

Electrochemical Potential

ในตอนก่อนหน้านี้นี้เรานิยาม μ_i Chemical potential (μ_i) ว่าเป็นงานที่ต้องใช้ในการนำเอาอะตอมหรืออนุภาคที่ไม่มีประจุที่อยู่ห่างออกไป infinite มาถึง bulk แต่กรณีที่ระบบเป็นอนุภาคที่มีประจุเราจะใช้ term ใหม่คือ Electro chemical potential (η_i) ซึ่งนิยามว่าเป็น งานทางไฟฟ้า (electrical work) และ งานทางเคมี (chemical work) ที่ต้องใช้เพื่อนำอนุภาคที่มีประจุ $Z_i e$ จาก infinity มาถึง bulk ซึ่งหาได้จากสมการ

$$\eta_i = \frac{\mu_i}{N_{Av}} + z_i e \phi \quad (5.33)$$

μ_i = Chemical potential per mole อนุภาค Specie i ใดๆ

N_{Av} = Avogadro's number

e = ประจุของ electron

z_i = ประจุของอนุภาค i ใดๆ

ϕ = electric potential

กรณีที่พิจารณาเป็น Molar เขียน Electrochemical potential เป็น

$$\eta_i^{\text{molar}} = \mu_i + Z_i F \phi \quad (5.34)$$

F คือ Faraday's constant = $N_{Av} e = 96500 \text{ C/equivalent}$

จากสมการจะเห็นว่าถ้าประจุ $Z_i e$ เป็น 0 (ศูนย์) $\eta_i = \mu_i$ นั่นเอง

η จึงเหมือนกับ G (free energy) กล่าวคือ ที่สมดุล $d\eta_i = 0$ กล่าวอีกอย่างว่า ที่สมดุล electrochemical potential gradient ของทุก species ในระบบเป็น 0

ในทางปฏิบัติเรา จะใช้ η_i ในการคำนวณการนำไฟฟ้าของ ZrO_2 ซึ่งใช้เป็น varistor และการใช้งานของ Catalytic converter ซึ่งทำจาก Ceramic พวก Al_2O_3 และ Zeolite

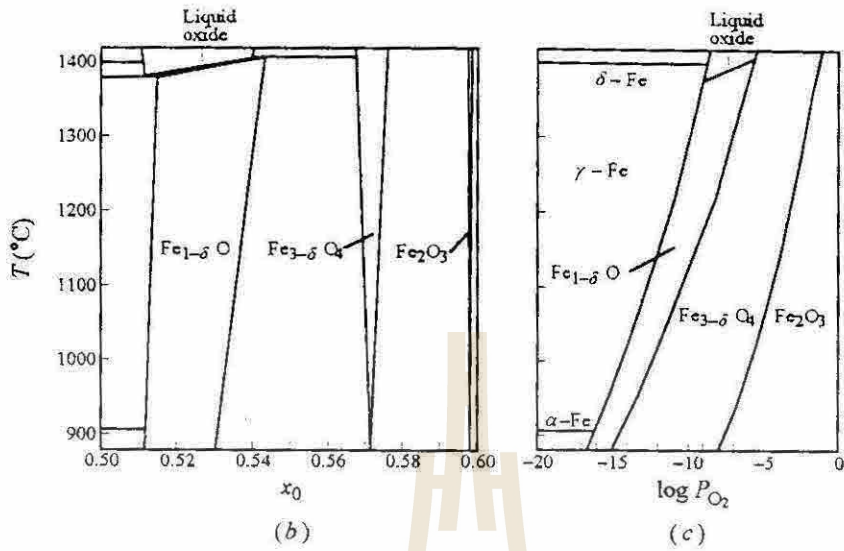


Fig 5.3 (b) Phase diagram of Fe-O system and (c) Stability domains of the various phase in Fe-O system(178 R1)

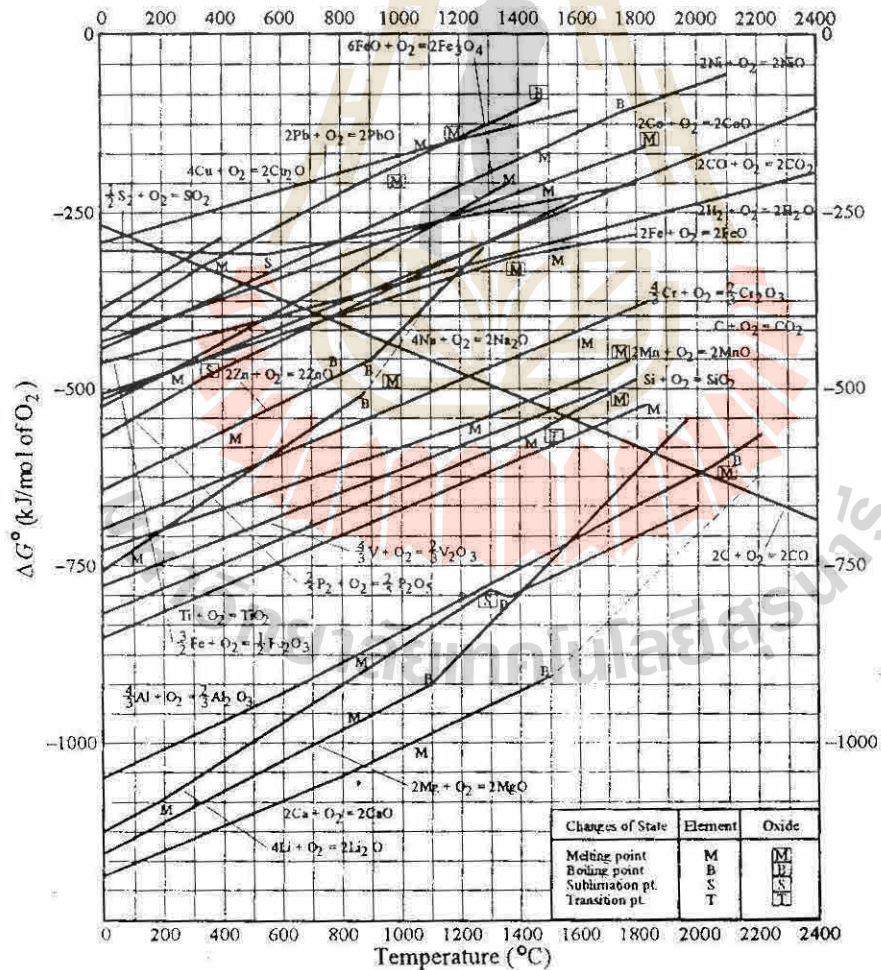


Fig 5.4 Standard free energies of formation of a number of binary oxides as a function of temperature. (P135 R1)

CHARGE INTERFACE, DOUBLE LAYER and DEBYE LENGTHS.

คำถามที่สำคัญและมักจะถูกถามกันบ่อยๆ คือ ผิวของวัสดุมีประจุหรือไม่ ถ้ามีทำไม? คำตอบสำหรับคำถามแรกก็คือ ใช้ผิวของวัสดุแทบทุกชนิดมีประจุ แต่สำหรับคำถามที่สองค่อนข้างตอบได้ยากแต่ละวัสดุก็ล้วนมีสาเหตุที่มีประจุที่ผิวแตกต่างกันออกไป อย่างไรก็ตามเพื่อให้มีความรู้เกี่ยวกับเรื่องนี้มากยิ่งขึ้นมาดูกลไกการเกิดประจุที่ผิวของแท่งสารประกอบ Metal Oxide ที่เป็นไปได้แบบหนึ่ง

สมมุติว่าสารประกอบ Metal Oxide นั้นมีสูตรเคมีว่า MO ประกอบด้วย ion M^{2+} กับ O^{2-} เรียงกันเป็นระเบียบดังภาพที่ 5.5a เมื่อพิจารณาที่ Metal ion M^{2+} ส่วนใหญ่โดยเฉพาะ ion ที่อยู่ตรงกลางๆ แท่งวัสดุก็จะเห็นว่า ion เหล่านั้นถูกยึดโยงเข้ากับ O ทุกทิศทุกทางอย่างสมดุล มันจึงไม่เคลื่อนที่ไปไหนแต่จะ นั่งสงบ ดังภาพ ion M ที่อยู่ในกรอบสี่เหลี่ยมของภาพ 5.5a ต่อมาถ้าสมมุติว่ามีคมาผ่ากลางแท่งวัสดุและ โชคดีหรือร้ายก็ไม่ทราบปรากฏว่าคั้นผ่าเข้าใกล้ๆ เจ้า ion ตัวในกรอบสี่เหลี่ยมที่กล่าวถึงก่อนหน้านี้ ทำให้มันอยู่ในสภาพที่มีแรงยึดเหนี่ยวรอบๆ ตัวมันไม่สมดุล ดังภาพ 5.5b ความไม่สมดุลของแรงเป็นต้นเหตุทำให้ระบบต้องหาทางอย่างใดอย่างหนึ่งเพื่อที่จะ balance ประจุให้กับเจ้า ions เหล่านั้นซึ่งก็ทำได้หลายวิธี ถ้าสมมุติว่า O^{2-} fix เคลื่อนที่ไม่ได้ วิธีหนึ่งที่ทำให้ได้ง่ายๆ คือขับไล่ให้ M^{2+} ออกไปข้างที่ผิวของวัสดุ ซึ่งก็จะทำให้ผิวมีประจุเป็น + เมื่อเทียบกับภายในแท่ง (bulk) ดังภาพที่ 5.5c ผลที่ตามมาก็คือระบบก็จะต้อง balance ประจุที่ผิวโดยระดมสรรพ ions ที่มีอยู่ในตัวไปออกกันที่ผิว ดังภาพ 5.5c (Metal Vacancy ก็มีศักย์เป็น - อย่างหนึ่งจึงถูกเกณฑ์มาร่วมด้วยอย่างแน่นนอน) จากภาพที่ 5.5c จะเห็นว่า ระบบอยู่ในสภาพ Double layer โดยทั่วไปแล้วมักจะพบว่า layer ของ charge ภายใน bulk ที่มาช่วยกัน balance ประจุที่ผิวมักไม่เรียงตัวอยู่ในลักษณะหน้ากระดานเรียงหนึ่ง แต่มัก distribute อยู่ในลักษณะที่ห่างจาก Concentration สูงสุดใกล้ๆ กับผิวไปสู่ Concentration ต่ำลงเมื่ออยู่ในระยะทางที่ลึกเข้าไปใน bulk เรื่อยๆ ดังภาพที่ 5.5c-d

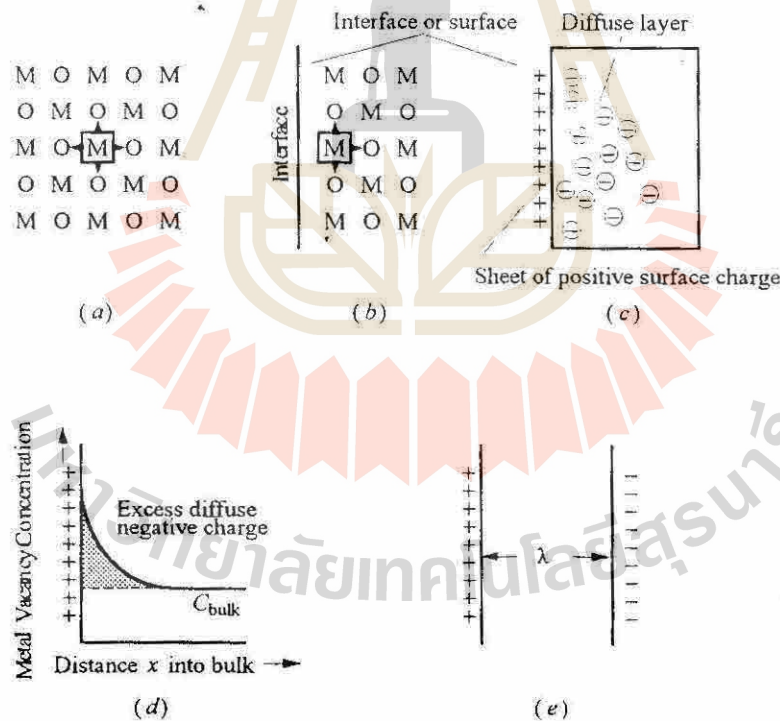


Fig 3.5 (a) Ion in bulk is subjected to symmetric force (b) Near an interface the force are no longer symmetric, and the ions migrate one way or another. (c) Schematic of diffuse layer extending into the bulk from the interface. In this case, for simplicity it is assumed that the anion are immobile and the cations move toward the surface. The net positive charge is compensated by a distribution of negatively charge cation vacancies in the bulk (d) Charge distribution of cation vacancies. (e) A sheet of charge equal in magnitude to surface charge at a distance λ from interface. (P139 R1)

เราอาจจะแทนความหนาของ Double layer ด้วย λ เรียกเป็นทางการหน่อยว่า Debye length คำนวณได้จากสมการ

$$\lambda = \left(\frac{e^2 n_i Z_i^2}{k' \epsilon_0 kT} \right)^{-1/2}$$

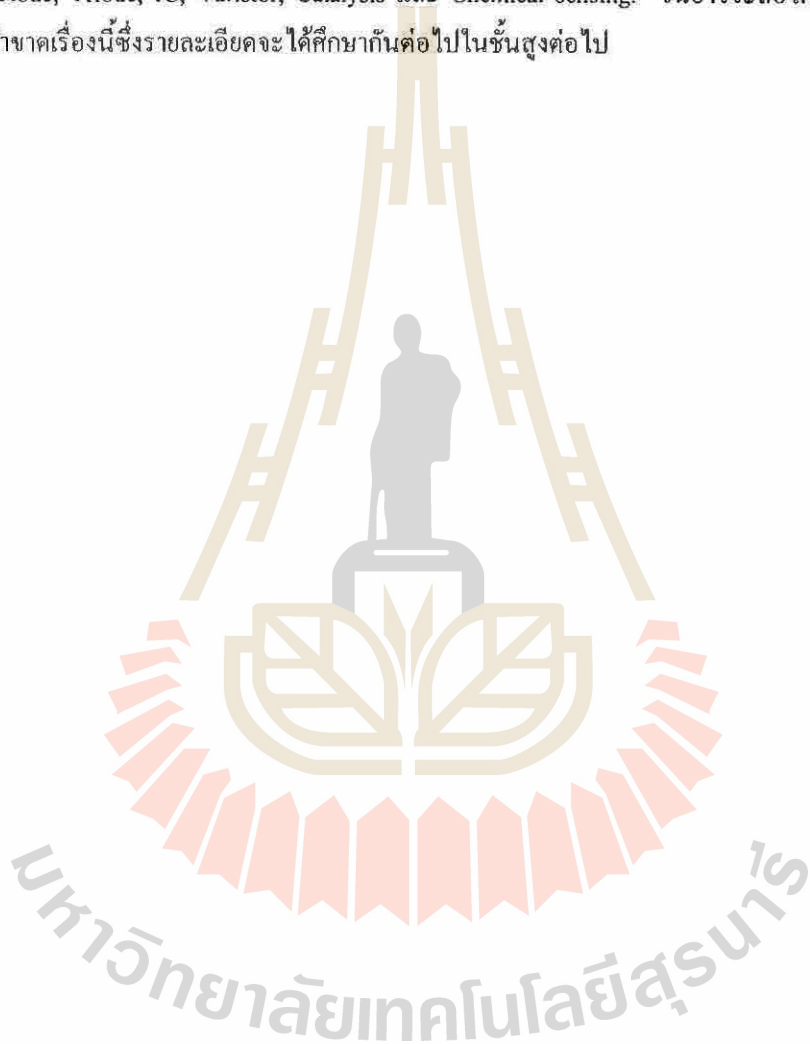
เมื่อ Z_i = ประจุของอนุภาค

k' = relative dielectric constant ของสารละลาย

n_i = ความหนาแน่นของอนุภาค (particles/m³)

ϵ_0 = Permittivity ของสุญญากาศ

สมการนี้เป็นจริงสำหรับ dilute solution เท่านั้น ก่อนจะจบหัวข้อนี้ขอเสริมอีกว่า การเกิดประจุบนผิวแห่งวัสดุไม่ได้เกิดที่ผิวของวัสดุที่ผิวสัมผัสกับอากาศดังที่ยกตัวอย่างมาเท่านั้น ที่จริงแล้วการเกิดประจุที่ผิวยังเกิดเมื่อนำวัสดุ 2 ชนิดมาสัมผัสกันด้วย ในที่สุดนี้ขอทิ้งท้ายไว้ว่า Electrified interface เป็นหัวใจของเทคโนโลยีหลายๆ ชนิดตั้งแต่เรื่องพื้นๆ ไปจนถึงเรื่อง High tech เช่น Diode, Triode, IC, Varistor, Catalysis และ Chemical sensing. จนอาจจะถือได้ว่าโลกคงปราศจากเทคโนโลยีหลายชนิดถ้าขาดเรื่องนี้ซึ่งรายละเอียดจะได้ศึกษากันต่อไปในขั้นสูงต่อไป



Kinetic Considerations

ตามที่กล่าวมาแล้วว่า ทุก ๆ ระบบพัฒนาตัวเองเพื่อให้มี free energy ต่ำที่สุด แต่ในทางปฏิบัติ เราก็มักพบว่าสารประกอบหลายชนิดมีโครงสร้างแบบ Metastable ปรากฏให้เห็นอยู่เนื่อง ๆ เช่น การพบ Cristobalite ที่เป็น metastable form ของ Silica ปรากฏให้เห็นในธรรมชาติที่อุณหภูมิห้อง-แรงดัน 1 บรรยากาศ สาเหตุที่สารประกอบพวก metastable form ไม่เปลี่ยนเป็น stable form เพราะ rate ของปฏิกิริยาการเปลี่ยนแปลงเกิดได้ช้ามาก

$$\text{Rate} = \beta F$$

β = Proportional constant เป็นคุณสมบัติเฉพาะ ตัวของระบบ ในทางปฏิบัติ β อาจหมายถึง diffusion coefficient หรือ rate reaction constant, หรือ conductance etc.

F = driving force คือ แรงผลักดันให้เกิดปฏิกิริยาซึ่งจะมากหรือน้อยขึ้น กับว่าตอนนี้ระบบอยู่ห่างจาก equilibrium มากน้อยเพียงใด

การเปลี่ยนแปลงทุกชนิดมี driving force ของมันเองเสมอตารางที่ 5.1 แสดง driving force ของการเปลี่ยนแปลงชนิดต่างๆ จากตารางจะเห็นว่า

- 1) driving force ของปฏิกิริยาเคมีใด ๆ เช่น oxidation, crystallization คือ ความต้องการลด free energy ของระบบ
- 2) driving force ของการเกิด creep คือ ความต้องการลดแรงภายในที่กระทำลงบนแท่งวัตถุแล้วซ้ำอีก
- 3) driving force ของการ sintering และ grain growth คือ การที่เม็ดอนุภาคในระบบต้องการลด surface energy
- 4) driving force ของการ fracture แตก, หัก คือการที่แท่งวัตถุต้องการลด strain energy

ตารางที่ 5.1 Typical orders of magnitude of driving forces governing various phenomena (P144 R1)

Process	Driving force	Typical values, Comments J/mol [†]
Fracture (Chap. 11)	$V_m \sigma^2 / (2Y)$	0.5 σ is stress at failure and Y is Young's modulus
Grain growth (Chap. 10)	$2\gamma_{gb} / r$	20.0 γ_{gb} is grain boundary energy, and r is radius of a particle
Sintering or coarsening (Chap. 10)	$2\gamma / r$	100.0 γ is surface energy term (Chap. 4)
Creep (Chap. 12)	σV_m	1000.0 σ is applied stress and V_m , molar volume
Crystallization (Chap. 9)	$\Delta H \Delta T / T_m$	3000.0 ΔH is enthalpy of transformation, ΔT is undercooling, and T_m is melting point
Interdiffusion (Chap. 7)	$RT(x_a \ln x_a + x_b \ln x_b)$	5000.0 Assuming ideal solution [see Eq. (5.11)]
Oxidation (Chap. 7)	$\Delta G_{\text{form}}^\circ$	50,000.0–500,000.0 $\Delta G_{\text{form}}^\circ$ free energy of formation of oxide-normalized to a per-mole-of-oxygen basis

[†] Assumptions: 1000 K, molar volume: $10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ ($10 \text{ cm}^3/\text{mol}$); $r = 1 \mu\text{m}$, $\gamma = 1 \text{ J/m}^2$; $\sigma = 100 \text{ MPa}$.

บทที่ 6

DEFECT IN CERAMICS

6.1 INTRODUCTION

Crystal ที่เกิดจริงในธรรมชาติมักไม่สมบูรณ์ กล่าวคือจะมีตำหนิ (imperfection) ชนิดต่าง ๆ เกิดอยู่เสมอ แบ่งตำหนิ ออกเป็น 4 อย่าง

1. Point Defect คือ defect แบบจุดมีลักษณะเป็นจุดๆ ไม่ต่อเนื่อง เกิดจากการที่ตำแหน่งบางตำแหน่งใน lattice ไม่ถูก occupy โดยอะตอมที่ควรจะ occupy หรือบางตำแหน่งควรจะมีอะตอมอยู่กลับไม่มีอะตอมไปอยู่

2. Line defect เรียกอีกอย่างว่า Dislocation คือ ตำหนิที่เกิดแบบต่อเนื่องเรียงต่อกันออกไปเป็นเส้นยาวๆ อาจจะเป็นเส้นตรง หรือเส้น โค้งก็ได้

3. Planar defect คือ ตำหนิที่เกิดขยายไปเป็น 2 มิติแบบระนาบ เช่น Surface (ผิว) ของผลึก หรือ grain boundary ที่ขยายไป 2 มิติ

ภาพ 6.1 แสดงการใช้ลูกปืนกลม Simulate defect ทั้ง 3 ชนิดข้างต้น ภาพ 6.2 แสดงให้เห็นว่าการที่อะตอมที่ surface ไม่ได้ถูกล้อมรอบโดยอะตอมอื่นๆ เหมือนกับอะตอมใน โครงสร้างทำให้จัดว่า surface เป็น Planar defect อย่างหนึ่ง

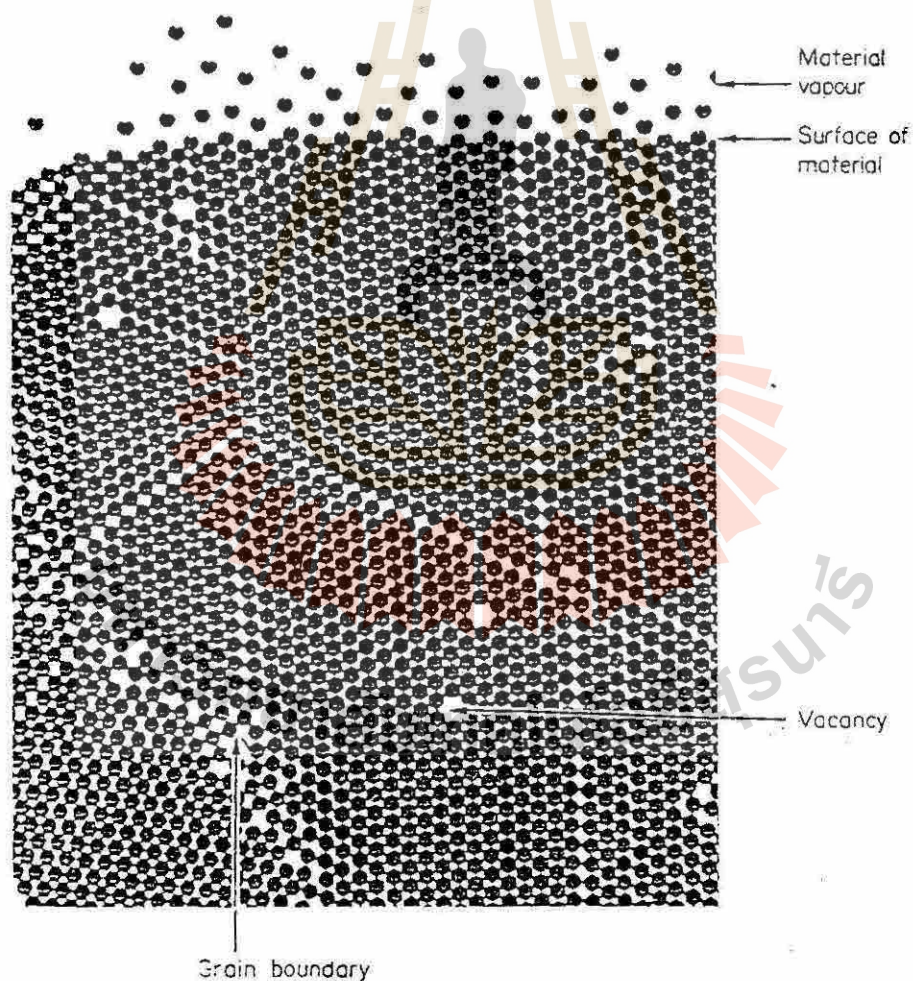


Fig 6.1 Ball bearing can be used to simulate how atoms are packed together in solids. (จาก Ref 17 หน้า 101)

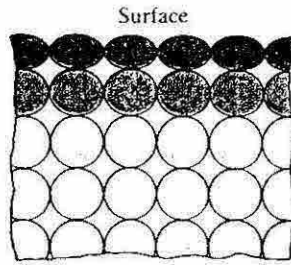


Fig 6.2 Surface atoms (Schematic). These atoms are not entirely surrounded by others, so they possess more energy than do the internal atoms.

4. Bulk defect เป็น defect เกิด 3 มิติ เช่น Pore (รูพรุน), Crack (รอยแตกปริ) หรือ Inclusion (อะตอมหรืออนุภาคแปลกปลอมที่เข้ามาอยู่ในโครงสร้าง) บางคนก็ถือว่า grain boundary เป็น defect ชนิดนี้ด้วย

Defect ทั้งหมดที่กล่าวมานี้มีผลต่อคุณสมบัติของวัสดุ เช่น

- Point defect มีผลต่อ diffusion ซึ่งจะได้พูดในบทที่ 7

- Line defect มีผลต่อ strength ของวัสดุทำให้วัสดุพวกโลหะหรือเซรามิกบางชนิด เกิดการ Creep

- Grain size มีผลต่อ mechanical strength ของเซรามิก

ในบทนี้จะเน้นเรื่อง Point defect เป็นส่วนใหญ่ Defect อย่างอื่น จะพูดบ้างแต่ไม่เน้น เพราะบางส่วน โดยเฉพาะพวก Line defect จะได้เรียนในวิชา Engineering Properties อีกที

6.2 POINT DEFECTS

คือ defect ที่เกิดเป็นจุด ๆ ตาม ตำแหน่งต่าง ๆ ของ lattice แบ่ง defect ชนิดนี้ออกเป็น 6 แบบ คือ

1. Vacancies คือ ตำแหน่งที่ขาดอะตอมไป กล่าวคือถ้าเรียงอะตอมเป็น lattice ตามลักษณะที่ซ้ๆ ของโครงสร้าง ผลึกแล้ว จะเรียกตำแหน่งที่ควรจะมี cation หรือ anion อยู่ แต่กลับ ไม่มี cation หรือ anion ไปอยู่ ว่า Vacancy หรือ ช่องว่าง ภาพ 6.3 แสดง defect ชนิดนี้ทั้งแบบ cation vacancy และ anion vacancy

2. Interstitials คืออะตอม หรือ ions ที่เข้าไปอยู่ในตำแหน่งที่ไม่ควรจะมี อะตอมหรือ ion อยู่ ถ้า ion ดังกล่าวเป็น cation จะเรียกว่า cation interstitial แต่ถ้าเป็น anion เรียก anion interstitial รูป 6.3 แสดง cation และ anion interstitial

3. Misplaced atoms คือ อะตอมเข้าไปอยู่ในตำแหน่ง (site) ที่ไม่ใช่ของมัน เช่น Oxygen atom ไปอยู่ใน site ของโลหะ หรือ โลหะ ไปอยู่ใน site ของ oxygen ดังภาพ 6.3

4. Free electrons ตามที่เรียนใน band theory มา electron ควรอยู่ใน valence band แต่ free electron กลับ ไปอยู่ใน conduction band จึงถือได้ว่า electron ที่เข้าไปอยู่ใน conduction band เป็น defect ชนิดหนึ่ง

5. Electron holes คือ holes ที่อยู่ใน valence band ซึ่งเกิดขึ้นเนื่องจาก electrons กระโดดออกไปจาก valence band

6. Impurities atoms คืออะตอมแปลกปลอมที่ไม่ควรมีในโครงสร้าง แต่เข้ามาอยู่ในโครงสร้าง จึงเรียกอะตอมแปลกปลอมพวกนี้ว่า Impurity

Impurity เหล่านี้เข้ามาอยู่ได้ 2 แบบคือ 1) เข้ามาอยู่ที่ site ปกติของ lattice site เรียกว่า substitutional impurities

2) เข้ามาอยู่ในช่องว่างระหว่าง site ปกติ (interstitial site) เรียก interstitial impurities ดังภาพ 6.3

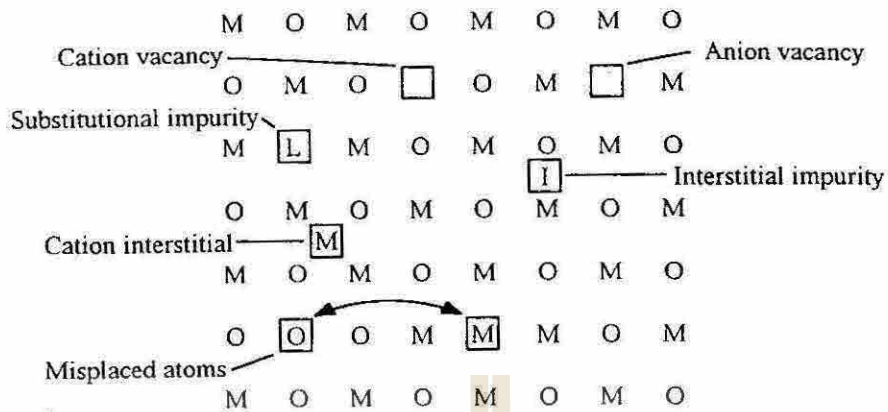


Fig 6.3 Various types of defects typically found in ceramics. Misplaced atoms can only occur in covalent ceramics due to charge considerations.

เครื่องหมายอักษรใช้แทน Point Defect

ในการเรียน เคมีเราต้องใช้ เครื่องหมายใช้แทน อะตอมชนิดต่าง ๆ เช่น ใช้ H แทนอะตอม Hydrogen หรือ ใช้ O แทนอะตอม Oxygen สำหรับ Point defect ก็เช่นกันเราต้องมีเครื่องหมายแทน point defect ต่าง ๆ ของ lattice ซึ่งผู้เสนอวิธีการคือ Kroger & Vink โดยมีหลักการดังนี้

1) Main Symbol ใช้อักษรที่ใช้แทนธาตุชนิดต่าง ๆ แทนอะตอมของธาตุชนิดนั้น ๆ เช่น Na แทนอะตอม Sodium และ ใช้อักษร V แทน Vacancy

2) ตัวห้อย Subscript ใช้บอกว่า อะตอมหรือ Vacancy อยู่ที่ไหนของโครงสร้าง ถ้าอยู่ในตำแหน่งใดก็ได้อักษรแสดงธาตุแสดงว่าอยู่ที่นั่น เช่น

“ Na_{Na} ” is Sodium atom which occupied normal Sodium lattice site in structure

“ Ca_{Na} ” คือ Calcium atom เข้าไปอยู่ใน site ของ Sodium ในโครงสร้าง

“ V_O ” คือ Vacancy ของ Oxygen ในโครงสร้าง (ใน site นั้นควรมี Oxgen atom อยู่ กลับไม่มีอะไรไปอยู่ จึงเป็น vacancy)

ถ้าอยู่ใน interstitial site ใช้อักษร i เช่น Ca_i คือ Calcium เข้าไปอยู่ใน interstitial site

3) ตัวยก Superscript ใช้บอกประจุไฟฟ้าของ defect นั้น ๆ ใช้ “•” แทนประจุ+ และใช้ “'” แทนประจุลบ ถ้าจุดเดียว • แทน +1 และ 2 จุด •• แทน +2 ส่วน ' แทน -1 และ '' แทน -2

ตัวอย่างที่ 1 เขียนแทน Vacancy ของ Na ในโครงสร้าง NaCl crystal ด้วย V'_{Na} ; V คือ Vacancy, subscript “Na” บอกว่า Vacancy อยู่ที่ Na-site และ superscript “'” บอกว่ามีประจุ -1 เนื่องจาก ขาด +1 ไปจึงมีประจุ -1

ตัวอย่างที่ 2 Chlorine vacancy เขียนเป็น V^{\bullet}_{Cl} (• คือมีประจุ +1)

ตัวอย่างที่ 3 Na Interstitial เขียนแทนด้วย Na^{\bullet}_i (Na คือ Sodium; i คือบอกว่าอยู่ใน interstitial site และ • คือบอกว่าประจุ +1

ตัวอย่างที่ 4 ถ้ามีการแทนที่อะตอม ใน Crystal เช่น Ca แทนที่ Na ใน NaCl ก็เขียนเครื่องหมายเป็น Ca^{\bullet}_{Na} “Ca” คือ Ca อะตอม Subscript “Na” คือแสดงว่า Ca อะตอม ไปอยู่ที่ site ของ Na และ superscript “•” บอกว่า Ca_{Na} มีประจุ +1 เพราะ $Ca + 2$ เมื่อไปอยู่ใน site ของ +1 จึงมี + เกินอยู่ 1

ตัวอย่างที่ 5 Ca จากตัวอย่างที่ 4 ไปอยู่ใน interstitial site แทนจะเป็น Ca_i^{2+}

ตัวอย่างที่ 6 เติม KCl ลงไปใน Crystal ของ NaCl K บางอะตอมเข้าไปอยู่แทนที่ Na จะได้เป็น K_{Na}^x superscript "x" แสดงว่าไม่มีประจุ เพราะ K กับ Na ต่าง +1 ด้วยกัน แทนที่กันจึงไม่เกิดประจุขึ้นมา

ตัวอย่างที่ 7 dope NaCl ด้วย Na_2S Na จะไปอยู่ใน Na-site ของโครงสร้าง NaCl ส่วน S มีทางเลือก 2 ทางคือ

- 1) ไปอยู่ Site ของ Cl ได้ S'_{Cl} 2) อยู่ใน interstitial ได้ S_i^2-

แบบฝึกหัด Al_2O_3 ที่ไม่ถูก dope จะมีโอกาสเกิด Point defect 4 อย่าง ดังรายการข้างล่าง จงเขียน เครื่องหมาย แสดง defect ทั้ง 4

- 1) Al เข้าไปอยู่ใน interstitial ? 3) O เข้าไปอยู่ใน interstitial ?
2) Vacancy ของ Al ? 4) Vacancy ของ O ?

แบ่ง Point Defect เป็น 3 group ใหญ่ ๆ คือ

- 1) Stoichiometric Defects 2) Nonstoichiometric Defects 3) Extrinsic Defect

1. Stoichiometric Defects คือ defect ที่เมื่อเกิดขึ้นแล้ว สัดส่วนของ cation ต่อ anion ไม่เปลี่ยนแปลง *Stoichiometric defects* ยังแบ่งย่อยต่อไปได้อีกเป็น

- 1) Schottky defect
2) Frenkel defect
3) Antistructure disorder or misplace atom

Schottky defects คือ defect ที่เกิดจากการเกิด Cation และ Anion vacancy ในโครงสร้างพร้อม ๆ กัน เช่น เกิด V_{Na}^+ กับ V_{Cl}^- ในโครงสร้างของ NaCl พร้อม ๆ กัน ดังภาพ 6.4a

Frenkel defect คือ defect ที่ Cation หรือ Anion ตาม site ปรกติออกไปอยู่ตาม interstitial site เช่น ในโครงสร้าง AgCl ดังภาพ 6.4b Ag ion ไม่ยอมอยู่ site ตัวเองแต่กลับไปอยู่ใน interstitial เป็น Ag_i^+ ซึ่งเป็นผลให้เกิด vacancy defect ออกมาควบคู่ด้วย

Antistructure disorder or misplace atom เป็น defect ที่ไม่เกิดใน ionic ceramic แต่จะเกิดในพวก covalent ceramic เช่น SiC เป็น defect ที่เกิดจาก อะตอมเข้าไปอยู่ใน site ที่ไม่ใช่ site ของมัน เช่น Si แทนที่จะอยู่ใน Si site เป็น Si_{Si} กลับไปอยู่ใน site ของ C เป็น Si_C หรือ C ไปอยู่ใน site ของ Si เกิดเป็น C_{Si} เป็นต้น

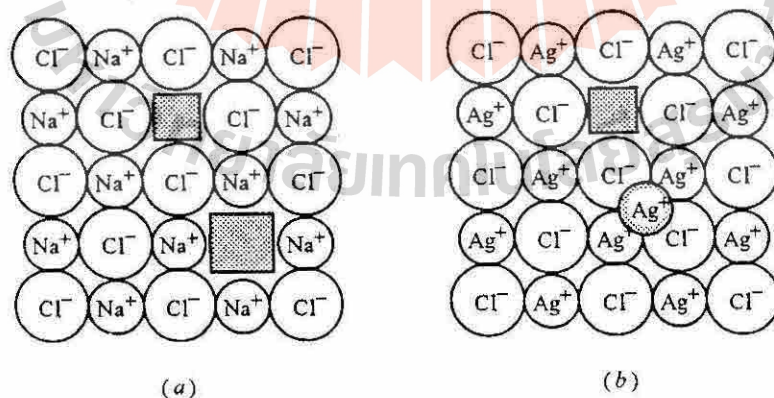


Fig 6.4 (a) Schottky defect in NaCl ; (b) Frenkel defect in AgCl (จาก Ref 1 หน้า 159)

2. Nonstoichiometric defects คือ defect ที่เกิดขึ้นแล้วมีการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของ cation ต่อ anion ในโครงสร้าง เช่น MgO เดิมมี จำนวน cation ต่อ anion เป็น 1:1 เมื่อเกิด defect ชนิดนี้แล้ว อัตราส่วนจะเป็น $MgO_{0.99}$ หรือ $MgO_{1.02}$ หรือ $Mg_{0.98}O$ ฯลฯ ในทำนองเดียวกัน Al_2O_3 เกิด defect แล้ว อัตราส่วนของ cation ต่อ anion ก็เปลี่ยนไป ดังนั้น สูตรเคมีของ Al_2O_3 ที่เกิด defect จะเป็น $Al_2O_{3\pm x}$ จะเกิดเป็น $+X$ หรือ $-X$ ขึ้นกับ condition การเผา Al_2O_3 นั้น ๆ เช่น ถ้าเผา Al_2O_3 ในบรรยากาศแบบมี Oxygen มาก ๆ จะได้ Al_2O_{3+x} แต่ถ้าเผาใน reducing atmosphere จะได้ Al_2O_{3-x}

Nonstoichiometric defect มีความสำคัญต่อคุณสมบัติต่าง ๆ ของ เซรามิกมาก เช่น ี, diffusion, ความนำไฟฟ้า (electrical conductivity), คุณสมบัติทางแม่เหล็ก Magnetic susceptibility นักศึกษาที่ประสงค์จะเป็นนักเซรามิกสมัยใหม่ ต้องสนใจ nonstoichiometric ให้ดี

แบ่ง Nonstoichiometric ย่อยต่อไปอีกเป็น 2 กลุ่มใหญ่คือ

1. Excess cation คือกลุ่มที่มี cation (+) เกิน
2. Excess anion คือกลุ่มที่มี anion (-) เกิน

ดังแสดงด้วยภาพ 6.5 ภาพบนเป็นภาพ Excess cation defect เป็น defect ที่มีจำนวน cation เกินกว่าจำนวนที่ควรจะมีในโครงสร้างปกติ แบ่ง defect กลุ่มนี้ต่อไปอีกได้ 2 แบบ แบบที่ 1 เกิดเพราะมี cation ภายนอกมาแทรกอยู่ใน interstitial \therefore จะเป็น Cation interstitial แบบที่ 2 เกิดเพราะ anion หายออกไปจาก site ที่เคยมีตามปกติ \therefore จะเป็น Anion vacancy ภาพล่างแสดง Excess anion defect เป็น defect ที่มีจำนวน anion เกินกว่าจำนวนที่ควรจะมีในโครงสร้างปกติ แบ่ง defect กลุ่มนี้ย่อยได้ 2 แบบ แบบที่ 1 เกิดเพราะ cation หายออกไปจาก site ที่เคยมีตามปกติ \therefore จะเป็น Cation vacancy แบบที่ 2 เกิดเพราะมี anion ภายนอกมาแทรกอยู่ใน interstitial \therefore จะเป็น Anion interstitial

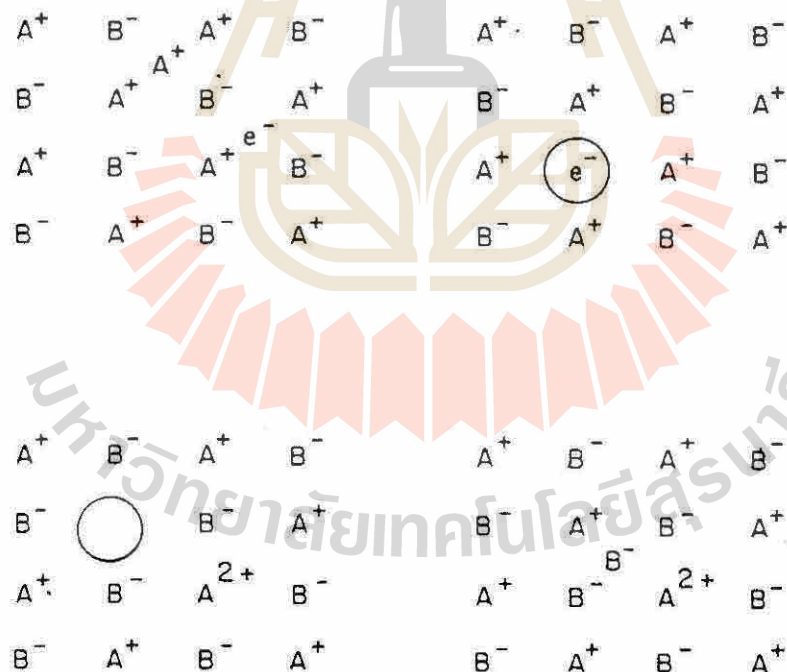


Fig 6.5 Defects in non stoichiometric compounds (i) Cation excess due to cation interstitial (ii) Cation excess due to anion vacancy (iii) Anion excess due to cation vacancy (iv) Anion excess due to anion interstitial. (from Ref 4 Page 151)

3. Extrinsic defects คือ defect ที่เกิดจากมี impurity เข้าไปอยู่ใน host crystal โดยปกติแล้ว cation impurity มักเข้าไปอยู่ใน cation site ของ host lattice ส่วน anion impurity ก็มักเข้าไปอยู่ใน anion site ของ host lattice ตัวอย่างเช่น Ca^{2+} impurity มักเข้าไปแทนที่ Na^+ ใน NaCl lattice หรือ O^{2-} เข้าไปแทนที่ Cl^- ใน NaCl lattice impurity ที่เข้าไปแทนที่อะตอมของ host ควรจะมีขนาด (radius) แตกต่างกับ ion ของ host ไม่มากนัก ส่วนประจวบจะแตกต่างจาก host ได้บ้าง แต่ไม่มากเกินไป

Thermodynamics of Point Defect Formation in Elemental Crystal

ถ้าคิดพื้น ๆ แบบทั่วไปว่าการเกิด defect ได้ต้องมีการทำลาย bond เก่ามากมาย ก่อนที่จะสร้าง bond ใหม่ขึ้นมา ซึ่ง bond ใหม่ที่สร้างขึ้นมาก็คง ไม่น่าจะแข็งแรงเท่า bond เดิม เพราะไม่สมบูรณ์เท่าเดิม

∴ ปฏิริยาการเกิด defect น่าจะเป็นปฏิริยา endothermic reaction (ปฏิริยาดูดความร้อน)

ถ้าเป็น ปฏิริยาดูดความร้อนแล้วทำไมเกิดได้ล่ะ?

คำตอบ ตามหลักของ Thermodynamic ก็จะตอบว่าถึงแม้ปฏิริยาการเกิด defect เป็น ปฏิริยาดูดความร้อน แต่มันเป็น ปฏิริยาที่ลด Free energy ของระบบให้น้อยลง นั่นคือ

$$G_{\text{def}} < G_{\text{perf}}$$

เมื่อ G_{def} และ G_{perf} คือ Gibbs Free Energy ของ defect และ perfect crystal ตามลำดับ

Free Energy of Perfect Crystal

สำหรับ perfect crystal
$$G_{\text{perf}} = H_{\text{perf}} - TS_{\text{perf}} \quad (a)$$

สมมุติว่า defect ไม่มีประจุ, ไม่มีอำนาจแม่เหล็ก ฯลฯ จากบทที่ 5 Total Entropy = ผลรวมของ configuration entropy + vibration entropy

$$S_{\text{tot}} = S_{\text{config}} + S_{\text{vib}} \quad (b)$$

สำหรับ perfect crystal $S_{\text{config}} = 0$ เพราะว่ามีวิธีจัดเรียงให้ Perfect เพียงวิธีเดียว และ vibration entropy หาได้จาก

$$S_{\text{vib}} = Nk \left(\ln \frac{kT}{hV} + 1 \right) \quad (c)$$

เมื่อ N = จำนวนอะตอมที่เกี่ยวข้อง ; T = อุณหภูมิ ; k = Boltzman's constant

V = vibration frequency of atom in perfect crystal

จาก (a), (b), (c) ได้

$$G_{\text{perf}} = H_{\text{perf}} - TS_{\text{perf}} = H_{\text{perf}} - NkT \left(\ln \frac{kT}{hV} + 1 \right) \quad (6.1)$$

Free energy of defect crystal

ถ้าสมมุติว่าต้องใช้ enthalpy h_d Joules ในการทำให้เกิด defect 1 ตำแหน่งในโครงสร้าง ∴ ถ้าต้องการทำให้เกิด defect n_d ตำแหน่งต้องใช้พลังงาน $n_d h_d$ joule

$$H_{\text{def}} = H_{\text{perf}} + n_d h_d \quad (6.2)$$

Configurational entropy ของ defect crystal ไม่เป็น 0 แต่จะเท่ากับ

$$S_{\text{config}} = -k \left(N \ln \frac{N}{N + n_d} + n_d \ln \frac{n_d}{N + n_d} \right) \quad (6.3)$$

สมมุติว่า vacancy defect ที่เกิดขึ้นมีผลทำให้การสั่น (vibrate) ของอะตอมที่เป็น 1st neighbor ของ vacancy site เปลี่ยนไป โดยที่ frequency การสั่นเดิมเปลี่ยนจาก V เป็น V' ส่วนอะตอม อื่น ๆ ในโครงสร้างยังคงสั่นด้วย frequency V ตามเดิมต่อไป

และสมมุติว่า แต่ละ vacancy ที่เกิดขึ้นมี 1st neighbor = ζ ตัว เพราะฉะนั้น vibration entropy ของระบบจะเป็น

$$S_{vib} = k(N - \zeta n_v) \left(\ln \frac{kT}{hV} + 1 \right) + n_v \zeta k \left(\ln \frac{kT}{hV'} + 1 \right) \quad (6.4)$$

รวม (6.2), (6.3), และ (6.4) ได้ Free energy of defect Crystal

$$G_{def} = H_{perf} + n_v h_d - kT \left[(N - n_v \zeta) \left(\ln \frac{kT}{hV} + 1 \right) + n_v \zeta \left(\ln \frac{kT}{hV'} + 1 \right) - N \ln \frac{N}{n_v + N} - n_v \ln \frac{n_v}{n_v + N} \right] \quad (6.5)$$

นำเอา(6.5) -(6.1) ได้

$$\Delta G = G_{def} - G_{perf} = n_v h_d + kT n_v \zeta \ln \frac{V'}{V} + kT \left(N \ln \frac{N}{n_v + N} + n_v \ln \frac{n_v}{n_v + N} \right) \quad (6.6)$$

จาก (6.6) เห็นได้ว่า ΔG แปรตาม n_v (จำนวน vacancy defect ที่เกิด) และ T (temp ของระบบ)

เขียนกราฟระหว่าง ΔG ต่อ n_v ณ Temp คงที่ค่าหนึ่งจะได้กราฟ 6.6a จากกราฟเห็นได้ว่า ตอนแรก ΔG ลดลงเมื่อ n_v เพิ่มขึ้น แสดงว่า ยังเกิด vacancy defect ระบบยัง stable เพราะว่า free energy ของระบบต่ำลง อย่างไรก็ตามถัดจากจุดที่ $n_v = n_{eq}$ แล้ว ΔG กลับจะเพิ่มขึ้นเมื่อ n_v เพิ่มขึ้น แสดงว่าถัดจากจุดนี้แล้วเมื่อ จำนวน vacancy defect เพิ่มขึ้น ระบบจะ stable น้อยลง ที่จุดนี้เป็นจุดเปลี่ยนโค้งในกราฟดังนั้น $\partial \Delta G / \partial n_v = 0$. เราหา n_{eq} ที่ Temp ใด ๆ ได้จาก

$$\frac{n_{eq}}{(n_{eq} + N)} \approx \frac{n_{eq}}{N} \approx \exp \left(- \frac{h_d - T \Delta S_{vib}}{kT} \right) = \exp \left(\frac{-\Delta g_d}{kT} \right) \quad (6.7)$$

เมื่อ $\Delta g = h_d - T \Delta S_{vib}$ และ $\Delta S_{vib} = \zeta k \ln \left(\frac{V'}{V} \right)$

สังเกตว่าสมการ (6.7) ไม่ขึ้นกับ configuration entropy แต่จะขึ้นกับ free energy ของการเกิด defect อย่างเดียวเท่านั้น อีกอย่างจะเห็นว่า n_{eq} แปร ตาม Temp อย่าง Exponentially นั่นคือ จำนวน equilibrium defect จะเพิ่มขึ้นอย่างมากเป็นทวีคูณเมื่อ Temp เพิ่มขึ้น กราฟ 6.6b แสดง ΔG ต่อ n ที่ Temp สูงขึ้นกว่าของกราฟ 6.6(a) จะเห็นว่า n_{eq} จะเพิ่มขึ้นมากเมื่อ Temp เพิ่มขึ้น

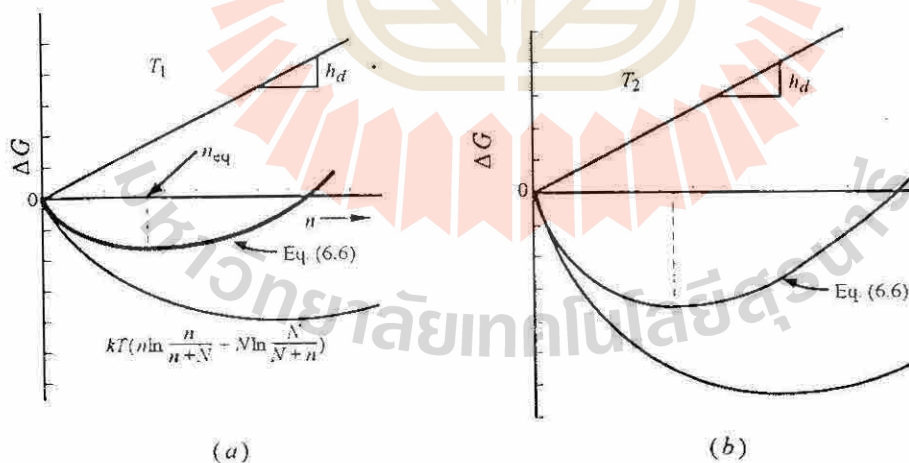


Fig 6.6 (a) Free-energy change as a function of number of defect n_v . The top line represents the energy needs to create the defects. The lower curve is the free energy gained as a result of the configuration entropy. The centerlines represents the sum of the two components.[i.e., a plot of Eq (6.6)], which clearly goes through a minimum. (b) Same plot as in (a) except at a high temperature. Note that the equilibrium number of defects increase with increasing temperature.

ข้างต้นนี้เป็นตัวอย่างการใช้ Thermodynamic มาพิจารณา Point defect อย่างง่าย ๆ ในระบบจริงซับซ้อนกว่านี้มาก ตัว defect ทั่วๆ ไปจะมีประจุ เช่น V_O^{**} หรือ M_i^{**} และการเกิด defect ที่มีประจุ + มักจะกระตุ้นให้เกิด defect ที่มีประจุ - ควบคู่ไปด้วยหรือไม่ก็จะมี เกิดปฏิกิริยาใดๆ ที่จะทำให้ ประจุ - ออกมา balance ประจุ + ของ defect ที่เกิดขึ้น รายละเอียดจะพูดในตอนต่อ ๆ ไป

Defect Reactions

รู้จัก defect มากันพอควรแล้วต่อไปจะสอนให้รู้จักการเขียนสมการเคมีการเกิด defect ก่อนอื่น จะขอพูดถึงกฎ ในการเขียน ปฏิกิริยา defect ก่อน

กฎข้อ 1 Mass balance “มวลในระบบก่อนเกิด defect = มวลในระบบหลังเกิด defect ” (Vacancy มี mass = 0)

กฎข้อ 2 Electroneutrality “ ประจุ + ในระบบต้องเท่ากับประจุ - เสมอ ทั้งก่อนหน้าและหลังจากเกิด defect ”

กฎข้อ 3 “สัดส่วนของ Regular site ของ cation ต่อ anion ก่อนเกิด defect = สัดส่วนของ Regular site หลังเกิด defect ” ดังนั้นถ้าเพิ่ม cation site ก็ต้องเพิ่ม anion site ตามด้วยเช่นกัน ในสัดส่วนเหมือน โครงสร้างเดิม ตัวอย่าง เช่น สำหรับ MO-Oxide ถ้าเพิ่ม M I site ก็ต้องเพิ่ม O I site ตามไปด้วยพร้อม ๆ กัน

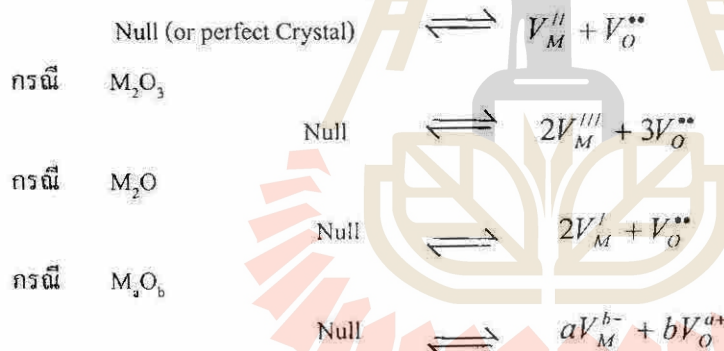
ดังนั้นสำหรับ M_xX_y หากจะเกิด Vacancy defect

$$\frac{(M_M + V_M)}{(X_x + V_x)} = \frac{a}{b}$$

Stoichiometric defect reaction

Schottky defect คือ defect ที่เกิดจากมี Vacancy ของ anion และ ของ cation พร้อม ๆ กัน

ตัวอย่าง สำหรับ Metal Oxide ที่มีสูตรว่า MO เมื่อเกิด defect เขียนว่า



ถ้าให้ N_{cat} คือ จำนวน cation site ทั้งหมดในระบบ ; V_{cat} คือ จำนวน Vacancy ของ cation และ Ω_1 คือ number of ways to distribution V_{cat} จะได้ว่า

$$\Omega_1 = \frac{(N_{cat} + V_{cat})!}{(N_{cat})!(V_{cat})!}$$

ในทำนองเดียวกันจะได้ number of way to distribute anion vacancy เป็น Ω_2 ซึ่ง

$$\Omega_2 = \frac{(N_{an} + V_{an})!}{(N_{an})!(V_{an})!}$$

เมื่อ N_{an} คือ จำนวน anion site ทั้งหมดในระบบ ; V_{an} คือ จำนวน Vacancy ของ anion ดังนั้น Configuration entropy เมื่อเกิด Schottky defect หาได้จาก

$$\Delta S = k \ln \Omega$$

เมื่อ $\Omega = \Omega_1 \Omega_2 = \frac{(N_{cat} + V_{cat})! (N_{an} + V_{an})!}{(N_{cat})!(V_{cat})!(N_{an})!(V_{an})!}$

สมมติว่าระบบของเราเป็น MO oxide จากกฎข้อ 3 $(N_{cat} + V_{cat})/(N_{an} + V_{an}) = 1$ อาศัยสมการ (6.6) และ (6.7) แก้สมการได้

ที่สมดุลย์

$$\frac{V_{an}^{eq} V_{cat}^{eq}}{(N_{an} + V_{an}^{eq})(V_{cat}^{eq} + N_{cat})} \approx \frac{V_{an}^{eq} V_{cat}^{eq}}{N_{an} N_{cat}} = \exp\left(\frac{-\Delta h_s + T\Delta S_s}{kT}\right) \quad (6.9)$$

เมื่อ V_{an}^{eq} และ V_{cat}^{eq} คือ จำนวน anion และ cation ที่ equilibrium
 ΔS_s กับ Δh_s คือ entropy กับ enthalpy ของการเกิด schottky defect
 และ $\Delta g = \Delta h_s - T\Delta S_s$

ในกรณีที่ระบบที่เกิด Schottky defect เป็น defect หลักไม่เกิด defect ชนิดอื่น หรือถ้าเกิดก็เกิดน้อยมากจนจะได้จะถือว่า

$$V_{an}^{eq} = V_{cat}^{eq}$$

จาก (6.9) ได้ว่า $[V_a] = [V_c] = \exp\left(\frac{\Delta S_s}{2k}\right) \exp\left(\frac{\Delta h_s}{2kT}\right)$

เมื่อ $[V_c] = \frac{V_{cat}}{V_{cat} + N_{cat}}$ กับ $[V_a] = \frac{V_{an}}{V_{an} + N_{an}}$

เครื่องหมาย [] ต่อไปนี้ หมายถึง concentration หน่วยเป็น mole หรือ site fraction ของ defect

Frenkel defects ดังกล่าวมาแล้วว่าเป็น defect ที่เกิดเพราะมี anion หรือ cation หลุดออกจาก site ปกติของมันไปอยู่ใน site ที่เป็น interstitial จึงเกิดทั้ง interstitial & vacancy ขึ้นมาพร้อม ๆ กัน ตัวอย่าง เช่น การเกิด Frenkel ของ cation ที่มีประจุ 3+ เขียนสมการเคมีได้เป็น



หรือถ้าเป็น Frenkel defect ของ anion เช่น oxygen เขียนได้เป็น



ถือว่า อะตอมที่ไปอยู่ใน interstitial site ไม่ได้สร้าง regular lattice site ใหม่ขึ้นมา จึงถือว่าไม่ผิดกฎข้อ 3 ที่ว่า ratio ของ regular site ของ cation ต่อ anion ก่อนและหลัง ปฏิริยา defect ต้องเท่าเดิม

สมมติว่า (1) host ที่จะเกิด Cation Frenkel defect มี vacancy ที่ cation ที่ form Frenkel เข้าไปอยู่ได้ = N^* site และ host เกิด Cation Frenkel defect จำนวน n_i ตัว จำนวนวิธีที่จะจัดเรียง cation n_i ตัว ลงบน vacancy N^* available site หาได้จาก

$$\Omega_1 = \frac{N^*!}{(N^* - n_{f,i})! n_i!}$$

(2) เมื่อ cation ออกจาก site ปกติจะเกิด cation vacancy จำนวน V_{cat} ตัว วิธีการจัดเรียง cation vacancy จำนวน V_{cat} ตัวลงบน available cation site ทั้งหมด N_T site หาได้จาก

$$\Omega_2 = \frac{N_T!}{(N_T - V_{cat})! V_{cat}!}$$

∴ configuration entropy $\Delta S = k \ln \Omega_1 \Omega_2$

ที่ equilibrium

$$\frac{V_{cat}^{eq} n_i^{eq}}{N_T N^*} \approx \exp\left(\frac{-\Delta g_F}{kT}\right) \quad (6.14)$$

ตัวอย่าง จงคำนวณ Cation Frenkel Defect ใน Crystal ของ AgBr ที่ 500 °C

กำหนดให้

1. AgBr มี crystal structure แบบ NaCl
2. สมมุติว่าเมื่อเกิด defect Ag⁺ ion จะเข้าไปอยู่ใน tetrahedral hole
3. Enthalpy of formation Frenkel defect (Δh_F) = 110 kJ/mole
4. Entropy of formation Frenkel defect $\Delta S_F = 6.6 R$
5. density ของ AgBr = 6.5 g/cm³
6. Molecular weight = 187.8 g/mole

วิธีทำ 1) จากที่กำหนดให้ Ag_i^{*} เข้าไปอยู่ใน Tetrahedral hole มีจำนวน site 2 เท่าของ regular Ag_{Ag} site

$$N^* = 2N_{AV} / \text{mole ของ AgBr}$$

2) N_T คือจำนวน Ag_{Ag} Site/mole ของ AgBr ∴ มีค่า $N_T = N_{AV}$

$$3) \Delta g_F = \Delta h_F - T\Delta S_F$$

$$\therefore \exp \frac{-\Delta g_F}{kT} = \exp \frac{\Delta S_F}{k} \exp \left(\frac{-\Delta h_F}{kT} \right)$$

$$\exp \frac{-\Delta g_F}{RT} = \exp \frac{\Delta S_F}{R} \exp \left(\frac{-\Delta h_F}{RT} \right)$$

แทนค่าจาก 1), 2), 3) ลงใน (6.14) ได้

$$\frac{V_{cat} n_i}{2(6.02 \times 10^{23})^2} = \exp \frac{6.6R}{R} \exp \left\{ -\frac{110 \times 10^3}{8.314 (500 + 273)} \right\}$$

$$V_{cat}^{eq} n_i^{eq} = 1.957 \times 10^{43} \text{ defect/mole}$$

ถ้าในระบบมี Frenkel defect เป็น major defect ที่สมดุลย์ $V_{cat}^{eq} = n_i^{eq}$

$$V_{cat}^{eq} = n_i^{eq} = 4.43 \times 10^{21} \text{ defect/mole}$$

$$\text{จำนวน defect ต่อ } 1 \text{ cm}^3 = 4.43 \times 10^{21} \times \frac{6.5}{187.8}$$

$$\text{จำนวน Frenkel defect} = 1.5 \times 10^{20} \text{ defect/cm}^3$$

Antistructure disorder or misplaced atoms

เป็น defect ที่เกิดจาก อะตอม หรือ ion 2 ชนิดสลับที่กันอยู่ ไม่พบ defect ชนิดนี้ในสารประกอบที่ bond กันด้วย ionic bond แต่จะพบในสารประกอบที่ bond ด้วย covalent bond เช่น SiC เขียนสมการเคมีการเกิด defect เป็น



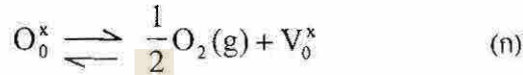
โดยจะประมาณว่า ประจุใน defect = 0

สรุปแล้ว Stoichiometric defect เป็นปฏิกิริยา จำกัดเกิดได้ไม่มากแบบเกิดจากการสลับที่ หรือจัดเรียงอะตอมใน โครงสร้างให้แตกต่างจากเดิม ปฏิกิริยา Stoichiometric defect จะมีผลทำให้ configuration entropy ของระบบเพิ่มขึ้น แต่จะ ไม่มีผลทำให้ ratio ของ cation ต่อ anion เปลี่ยนไป

Nonstoichiometric Defect Reactions

ปฏิกิริยา Defect ชนิดนี้ทำให้ส่วนประกอบของ Crystal เปลี่ยนแปลงไปได้หลาย ๆ แบบ จึงเป็นการยากที่จะพิจารณาทุก ๆ แบบพร้อมกันไป ในทางปฏิบัติจึงมักสมมุติว่าปฏิกิริยาแบบใดแบบหนึ่งเป็นปฏิกิริยาที่เกิดเป็นหลัก ส่วนปฏิกิริยาอื่นที่เหลือเป็นปฏิกิริยารองไม่ต้องนำมาพิจารณา เพราะเกิดน้อย

ปฏิกิริยา Non-stoic defect แบบที่เกิดขึ้นมาก และพบบ่อยใน Crystal ของ ceramics คือปฏิกิริยาการเกิด Oxygen Vacancy ซึ่งเกิดในสารประกอบ Metal-Oxide ทั่วไปเมื่อถูกเผาในบรรยากาศที่ไม่มี Oxygen หรือมี Oxygen น้อย (reducing atmosphere) ในสถานะเช่นนี้ Oxygen ในโครงสร้างของ M-O จะหลุดออกจาก structure เกิดเป็น Oxygen Vacancy ขึ้น เขียนสมการแสดงการเกิดปฏิกิริยาได้เป็น



ภาพ 6.7a แสดงการเกิดปฏิกิริยาการเกิด Oxygen vacancy defect

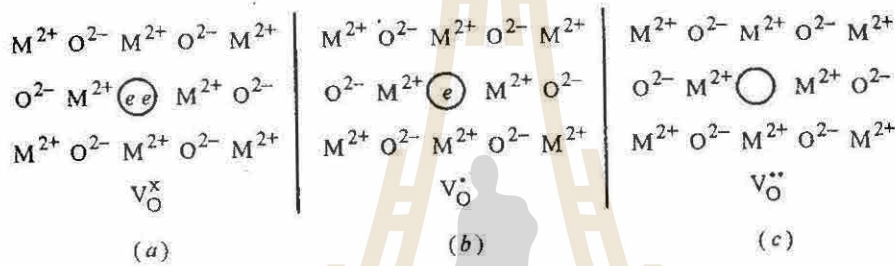


Fig. 6.7 (a) The formation of an oxygen vacancy by the loss of an oxygen atom to the gas phase. This is a nonstoichiometric reaction because the crystal chemistry changes as a result. Note that as drawn, the electrons are localized at the vacancy site, rendering its effective charge zero. (b) A V_O^{••} site is formed when one of these electrons is exited into the conduction band. (c) The escape of the second electron as V_O[•] site. (จาก Ref 1 หน้า 164)

เมื่อ oxygen หลุดออกจาก Crystal มันก็ต้องกิน electrons 2 ตัวที่มันเคยได้มาจาก metal เมื่อมันเข้าไป form bond electrons 2 ตัวนี้ ยังคงวิ่งวนเวียนอยู่รอบ ๆ Vacancy อย่างไม่รู้จบเนื่องจากไม่มีอะตอม oxygen คอยยึดไว้ ทำให้ electrons 2 ตัวนี้จึงถูกยึดไว้ในโครงสร้างด้วยแรงอ่อน ๆ มันจึงทำตัวคล้าย ๆ free electrons ในอะตอมของโลหะ ซึ่งพร้อมที่จะเคลื่อนที่ไปตามทิศทางของสนามแม่เหล็กไฟฟ้าที่เข้ามากระตุ้น เพราะฉะนั้น electrons 2 ตัวนี้เองจึงเป็นพาหะประจุ ทำหน้าที่นำไฟฟ้าได้ดี มาถึงตอนนี้คงรู้แล้วว่าถ้าเราจะต้องทำให้สารเซรามิกมี electron ออกมานำไฟฟ้านั้นทำได้อย่างไร? (ตอบ Dope ให้เกิด Oxygen vacancy defect)

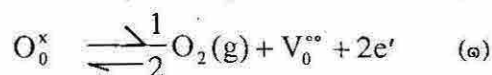
เราอาจจะพิจารณาว่าการสูญเสีย electrons ของ Oxygen Vacancy ข้างต้น เป็นการ ionize ของ Vacancy ซึ่งเขียนสมการปฏิกิริยาได้เป็น



และหากให้ electron ตัวที่ 2 ออกไปเขียนสมการได้เป็น



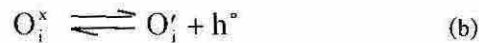
รวมปฏิกิริยาการเกิด V_O^x กับปฏิกิริยาการเกิด V_O[•] และ V_O^{••} เป็น (ก)+(ข)+(ค) ได้ สมการรวมเป็น



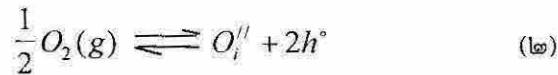
นอกจากนี้แล้ว ปฏิกิริยาการเกิด Oxygen interstitial ก็เกิดได้เช่นกัน โดยเขียนสมการได้เป็น



ในทำนองเดียวกันกับปฏิกิริยาการเกิด $V_o^{\circ\circ}$ เจ้า O_i^x ก็ถูก ionize ต่อกออกไปได้เขียนสมการปฏิกิริยาได้ว่า



รวมปฏิกิริยาทั้ง 3 เป็น (a) + (b) + (c)



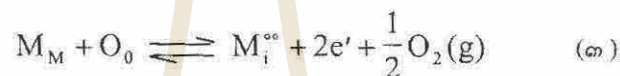
สำหรับ Metal ก็เกิด defect เช่นกัน ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาการเกิด metal interstitial ใน MO เขียนได้เป็น



และเมื่อ ionized



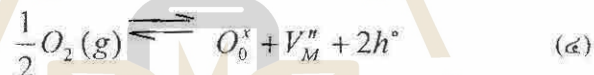
รวมสมการ เป็น



และ สุดท้ายเขียนสมการแสดง ปฏิกิริยาการเกิด Metal Vacancy เขียนได้เป็น



รวมสมการ เป็น



ก่อนนี้เราเคยแบ่ง Nonstoic def ออกเป็น 2 กลุ่มคือ 1. Excess anion กับ (2) Excess cation

บอกได้ไหมว่าระหว่างปฏิกิริยา (๑), (๒), (๓) และ (๔) ปฏิกิริยาใดเป็นปฏิกิริยาการเกิด Excess anion และปฏิกิริยาใดเป็นปฏิกิริยาการเกิด Excess cation

ตอบ ___ กับ ___ เป็น Excess anion ; และ ___ กับ ___ เป็น Excess cation

คราวนี้สังเกตต่อไปอีกจะเห็นว่าปฏิกิริยา Excess anion เกิดแล้วให้ พหุประจุอะไรออกมา ไฟฟ้า

ตอบ h° , O_i' , V_M'' และ ลองทำนายดูซิว่าปฏิกิริยาพวกนี้น่าจะเกิดได้ดีในบรรยากาศ แบบใด Oxidizing หรือ Reducing atmosphere? ตอบ _____

การบ้าน ให้พิจารณาว่า ปฏิกิริยา Non-stoic excess cation defect เกิดแล้วให้ พหุประจุอะไรออกมา? และเกิดได้ดีในบรรยากาศแบบใด? ตอบ _____

สังเกตว่าการเขียนสมการ Non-stoic defect ที่เขียนขึ้นทั้งหมดข้างต้นเขียนขึ้นโดยเป็นไปตามกฎการเขียนปฏิกิริยาการเกิด defect 3 ข้อที่กล่าวก่อนนี้มาแล้วทุกข้อ คือ

1) Mass balance

2) Electroneutrality

3) สัดส่วนของ regular site ก่อนและหลัง \equiv defect ต้องเท่าเดิม (ให้ถือว่า Vacancy ก็เป็น site ส่วน interstitial ไม่ใช่ site)

Extrinsic Defect Reaction

ได้กล่าวมาบ้างแล้วว่า defect ชนิดนี้เป็น defect ที่เกิดจากการที่มี impurity จากภายนอกแทรกเข้ามาในระบบ หลักการที่ ion ภายนอกจะเข้ามาแทนที่อะตอมภายใน Crystal ได้ให้อธิบายเรียงตามความสำคัญจากมากไปหาน้อยดังนี้

หลักข้อ 1 Ion impurity จากภายนอกจะเข้าไปแทนที่ อะตอมหรือ ion ใน Crystal ที่มี electronegativity ใกล้เคียงกันที่สุดก่อน เช่น การเติม impurity CaO ลงไปใน NaCl

Ca มี electronegativity = 1.00 Na มี electronegativity = 0.93

O มี electronegativity = 3.44 Cl มี electronegativity = 3.16

ดังนั้นตามหลักข้อนี้ Ca ion จะไปแทนที่ Na ion ในโครงสร้าง ส่วน O จะไปแทนที่ Cl ในโครงสร้าง

เราอาจจะพูดถึงหลักข้อนี้อีกอย่างว่า impurity ที่เป็น ion + จากภายนอก เลือกที่จะแทนที่ ion + ของโครงสร้าง ส่วน Impurity ที่เป็น ion - จากภายนอก ก็เลือกจะแทนที่ ion - ของโครงสร้าง

หากพิจารณา Ionic radius ของ $O^{2-} = 121 \text{ pm}$; $Na^+ = 116 \text{ pm}$ และ $Cl^- = 167 \text{ pm}$ จะเห็นว่าถึงแม้ O^{2-} มี ionic radius ใกล้เคียงกับ Na^+ มากกว่า Cl^- แต่ O^{2-} ก็ไม่ไปแทนที่ Na^+ ยังจะไปแทนที่ Cl^- ใน structure

หลักข้อ 2 กรณีที่ cation กับ anion ในโครงสร้างหลักมี electronegativity แตกต่างกันไม่มาก จนทำให้ ion+ และ ion - ทั้ง 2 form covalent bond กัน Impurity atom จะเข้าไปแทนที่ใน site ที่มี radius ใกล้เคียงกัน

อย่างไรก็ตาม ไม่มีหลักในการพิจารณา impurity อะตอมจะไปอยู่ใน interstitial site อย่างไร ? โดยทั่วไปถือหลักว่า ions ขนาดเล็กมีแนวโน้มเข้าไปอยู่ใน interstitial site ได้มากกว่า ions ขนาดใหญ่แต่ก็ไม่ได้ถือว่า ions ขนาดใหญ่ จะเข้าไปอยู่ใน interstitial site ไม่ได้

หลักการเขียนสมการปฏิกิริยาการเกิด Extrinsic defect เรียกว่าหลัก Bookkeeping Operation มีวิธีการคล้ายๆ กับระบบบัญชี และมีขั้นตอนดังต่อไปนี้

ขั้นที่ 1) เขียนอะตอม host เรียงตามลำดับ ion +, ion - เรียง 1 ชั้น และอะตอมของ impurity เรียง 1 ชั้น ตัวอย่างเช่น NaCl



ถ้า host มีประจุ 2+ เช่น MgO ให้เขียนเรียงกัน 2 ตัว เช่น



หรือ ถ้าเป็น Al_2O_3 เขียนได้เป็น



และเขียนชั้นอะตอมของ impurity 1 ชั้นถ้าสมมุติ impurity เป็น $CaCl_2$ ก็เขียนได้เป็น



ขั้นที่ 2) นำอะตอม impurity แปะลงไปบน host โดยเรียงชั้นของ impurity ไว้บนชั้นของ อะตอม host โดยวิธีการเติมลงไปต้องขีดหลักกว่าอะตอม impurity ซ้อนไว้บนอะตอม host ที่แทนที่ และขีดกฎการเขียนปฏิกิริยา defect ข้อที่ 3 ที่ว่า "regular cation /anion site ของ host structure ก่อนและหลังปฏิกิริยา defect ต้องเท่าเดิม"

ตัวอย่างที่ 1 ปฏิกิริยาการเติม impurity $CaCl_2$ ลงบน host NaCl

อะตอม impurity Ca จะไปแทนที่อะตอม host Na ส่วนอะตอม impurity Cl ก็จะไปแทนที่อะตอม host Cl จึงวางอะตอม Ca บน Na และวาง Cl-impurity บนอะตอมของ Cl-host ซึ่งจะได้ภาพที่ 6.8a ออกมา

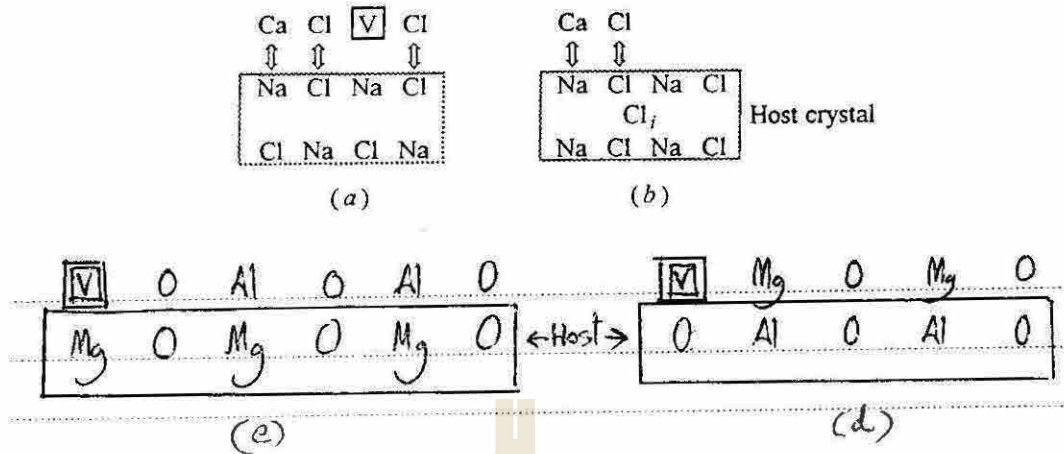


Fig 6.8 Bookkeeping technique for impurity incorporation reactions. (a) CaCl_2 in NaCl leaves a vacancy on cation sublattice. (b) An alternate reaction is for the extra Cl ion to go interstitial. The reaction is unlikely given the large size of the Cl ion. (c) Al_2O_3 in MgO creates a vacancy on the cation sublattice. (d) Mg in Al_2O_3 creates a vacancy on the anions sublattice. (จาก Ref 1 หน้า 166)

สังเกตว่าการนำเอา impurity ลงไปเติมบนอะตอมของ host เรายังจะต้องรักษากฎข้อที่ 3 ที่จะต้องให้จำนวน cation ต่อ anion site ของ host เท่าเดิมตลอด ดังนั้นหากเอา Cl จาก impurity เติมลงไปใน host 2 sites ก็จะต้องเติม Cation เข้าไป 2 sites ด้วย อย่างไรก็ตามเนื่องจากว่า impurity มี Ca ต่อ Cl ratio เป็น 1:2 ดังนั้นจึงมี Ca ให้ได้เพียงตัวเดียวผลลัพธ์คือการเติม CaCl_2 1 โมเลกุลลงไปยัง NaCl แบบนี้จะต้องเกิด Cation Vacancy 1 site ออกมาควบคุมเสมอ จึงได้ภาพ 6.8a) มา

อย่างไรก็ตามอาจจะเกิดการชดเชยอีกอย่างหนึ่งดังภาพ 6.8b) จากภาพจะเห็นว่า Cl จาก impurity 1 อะตอมไม่เข้าไปอยู่ใน site ปกติของ Cl ใน host แต่กลับเข้าไปอยู่ใน interstitial ได้ Anion interstitial ออกมา กรณีเช่นนี้ ก็ยังถือว่ายังคงรักษากฎข้อที่ 3 อยู่ เพราะถือว่า interstitial ไม่ใช่ site ปกติจึงไม่นับเป็น regular site ดังนั้นกรณีนี้ ratio ของ regular site ทั้งก่อนและหลังปฏิกิริยาคงที่เท่าเดิม

ตัวอย่างที่ 2 ปฏิกิริยาการเติม MgO impurity ลงไปใน host Al_2O_3

ใช้วิธีการเดียวกันกับในตัวอย่างที่ 1 คือ เขียนชั้นอะตอมของ host แล้วเขียนชั้นอะตอมของ impurity แล้วนำชั้น impurity ไปซ้อนทับบนชั้นของ host โดยรักษากฎข้อที่ 3 ไปด้วยจะได้ภาพที่ 6.8d) นั่นคือการเติม MgO 1 โมเลกุลเข้าไปใน host Al_2O_3 จะมี Anion vacancy $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ 1 site ออกมา

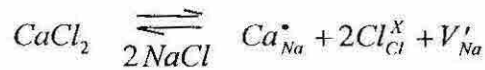
ตัวอย่างที่ 3 ปฏิกิริยาการเติม Al_2O_3 impurity ลงไปใน host MgO

ใช้วิธีการเดียวกันกับตัวอย่างอื่นที่กล่าวมาแล้วจะได้ผลดังภาพที่ 6.8c) จากภาพเห็นว่า การเติม Al_2O_3 1 โมเลกุลเข้าไปใน host MgO จะได้ Cation vacancy 1 site ออกมา

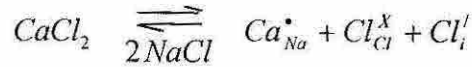
ขั้นที่ 3 เขียนสมการโดยให้ด้านขวาเป็น impurity ที่เติมลงไป ถัดมาเป็นเครื่องหมาย \rightleftharpoons ได้จากเครื่องหมาย \rightleftharpoons ให้เขียนชื่อ host ด้านซ้ายของสมการเขียนตำแหน่งที่ impurity ที่เติมเข้าไปในเข้าไปอยู่ใน host และ point defect ที่เกิดขึ้นมาควบคุมเพื่อรักษากฎข้อที่ 3 จำนวน defect ที่เกิดขึ้น จะต้องไม่น้อยที่สุด และ สมการที่เขียนต้องเป็นไปตามกฎ การเขียน สมการ defect ทั้ง 3 ข้อด้วย เช่น

ตัวอย่างที่ 1 การเติม CaCl_2 เป็น impurity ลงไปใน NaCl ซึ่งดังกล่าวก่อนหน้านี้นี้ว่าเกิดได้ 2 กรณีคือ

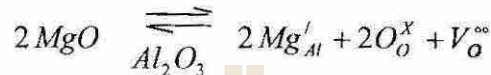
กรณี a) เกิด Cation vacancy เขียนสมการปฏิกิริยาได้เป็น



กรณี b) เกิด Anion interstitial เขียนสมการปฏิกิริยาได้เป็น



ตัวอย่างที่ 2 การเติม MgO เป็น impurity ลงไปใน Al_2O_3 ดังภาพที่ 6.8d) เขียนสมการปฏิกิริยาเป็น



ตัวอย่างที่ 3 การเติม Al_2O_3 เป็น impurity ลงไปใน MgO ดังภาพที่ 6.8c) เขียนสมการปฏิกิริยาเป็น



Oxide with multiple substitution of ions

เราอาจจะพิจารณาระบบที่ Extrinsic defect เกิดขึ้นจากการเติม impurity หลายๆ ได้ โดยอาศัยหลักการคล้ายๆ กับที่พิจารณาระบบง่าย ๆ ที่กล่าวมาข้างต้น ข้อสำคัญคือ ต้องยึดหลัก *Electroneutrally* ส่วนหลัก เรื่อง Regular cation / anion site จะยกเว้นได้โดยเฉพาะระบบที่มีความซับซ้อนมาก ในที่นี้จะยกตัวอย่าง 2 กรณี คือกรณี ดิน Kaolinite และ กรณี Spinel ให้ดูเป็นตัวอย่าง

กรณี *Kaolinite* ที่เกิดจากการที่ Al^{3+} บางตัวใน Octahedral sheet ถูกแทนที่ด้วย alkaline earth cation(2+) ทำให้เกิดประจุ - ที่โครงสร้างของ Kaolin ทำให้ Kaolin ต้องไปดูดซับเอา ประจุ + จากภายนอกมาไว้ที่ผิว เพื่อที่จะ balance ประจุ - ข้างต้น เราอาจจะเขียนสมการการเกิด defect ในดินได้เป็น



กรณี *Spinel* [บททวนโครงสร้าง *Normal spinel* ก่อนว่า คือโครงสร้างของสารประกอบ AB_2O_4 ซึ่ง O-form FCC; A อยู่ใน $\frac{1}{8}$ ของ tetrahole; B อยู่ใน $\frac{1}{2}$ ของ octahole ส่วน *Invert spinel* สูตรเหมือนเดิมแต่คราวนี้ $\frac{1}{2}$ ของ B อยู่ใน tetrahole; ส่วน A กับ $\frac{1}{2}$ ของ B ที่เหลือจะ อยู่ใน octahole]

Spinel เป็นโครงสร้างพิเศษที่ยอมรับ impurity โดยเฉพาะ cation จากภายนอกเข้าไปในโครงสร้างได้ง่ายขอเพียงแต่ว่า ประจุ + ที่นำเข้าไปชดเชยพอดีกับประจุ + ของ Host เป็นพอ จึงมักขนานนาม Spinel ว่าเป็น “Cation garbage can” หรือ “universal solvent” คือสามารถละลายรับเอาส่วนประกอบอื่นที่มี structure spinel เหมือนกันถึงแม้ส่วนผสมทางเคมีแตกต่างกันเข้าไปได้ง่าย ตัวอย่าง Extrinsic defect ที่เกิดจากการ substitute ใน spinel เช่น การแทนที่ Mg_8 ใน host spinel $\text{Mg}_8\text{Al}_{16}\text{O}_{32}$ ด้วย impurity Li_4Al_4 จะได้ spinel $\text{Li}_4\text{Al}_{20}\text{O}_{32}$ ออกมา (ในกรณีนี้ $\text{Li}_4\text{Al}_4 = +16$ จะเข้าไปแทนที่ $\text{Mg}_8 = +16$)

Electronic defects reaction

ในตอนต้นๆ บท หัวข้อที่ 6.2 POINT DEFECT คงจะจำได้ว่าเราพูดถึง Point defect ชนิดต่างๆ 6 ประเภท ที่ผ่านมาก็ได้พูดถึงปฏิกิริยาการเกิด defect ของ Point defect ไปแล้ว 4 ประเภท แต่ยังมีอีก 2 ประเภทที่ยังไม่ได้พูดถึงคือ Free electron และ Electron hole จึงจะขอนำมากล่าวในที่นี้

Free electron คือ electron ที่เดิมอยู่ใน valence band และต่อมาได้รับพลังงานเพียงพอสามารถกระโดดข้าม energy gap ไปยัง Conduction band ได้ ส่วน Electron hole คือ ช่องว่างใน Valence band ที่เกิดขึ้นเนื่องจาก electron กระโดดไปอยู่ใน Conduction band เรียก ทั้ง Free electron และ electron hole ว่า ELECTRONIC DEFECT และเขียนสมการการเกิด electronic defect ได้เป็น



ถ้าให้ n และ p คือจำนวน free electron และ hole ต่อ 1 หน่วยปริมาตร ตามลำดับ ; N_c กับ N_v คือ density of state per unit volume; E_g คือ Energy gap จากบทที่ 5 เราอาจจะเขียนสมการ reaction constant ของปฏิกิริยาได้ว่า

$$\frac{np}{N_v N_c} = \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right) = K_f$$

เป็นอันว่าถึงตอนนี้เราก็รู้จักสมการการเกิดปฏิกิริยาการเกิด point defect ทุกชนิดแล้ว ต่อไปเราจะพิจารณาระบบจริงๆ ซึ่งจะมี defect หลายๆ ชนิดเกิดขึ้นพร้อมๆ กัน

6.2.5 Defect Equilibria and Kroger-Vink Diagrams

ในบทที่ 5 ปฏิกิริยาเคมีใดๆ



ที่สมดุลย์เราเขียนสมการ reaction constant ของปฏิกิริยาได้เป็น

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{kT}\right) = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

ในบทนี้เราเขียนใหม่เป็น

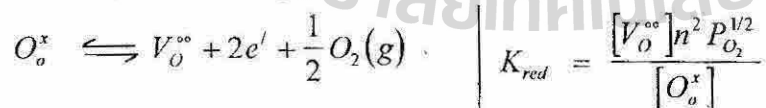
$$K^{eq} = \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{kT}\right) = \frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b} \quad (6.22)$$

เมื่อ x คือ mole fraction ของสารประกอบในปฏิกิริยา

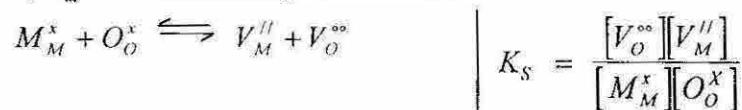
สมมุติว่าระบบของเราเป็น Metal Oxide ที่มีสูตรเป็น MO และสมมุติว่า O นี้กำลังเกิด defect ในตัวของมันอยู่ 4

ชนิด

1) เกิดปฏิกิริยาการเกิด $V_O^{\circ\circ}$ เขียนเป็นสมการได้ว่า



2) ปฏิกิริยาการเกิด Schottky defect เขียนเป็นสมการได้ว่า



3. ปฏิกิริยาการเกิด metal vacancy เขียนเป็นสมการได้ว่า



4. ปฏิกิริยาการเกิด electronic defect



$[O_O^x]$ คือ mole fraction ของ Oxygen ตามนิยามแล้ว $[O_O^x]$ คือ

$$[O_O^x] = \frac{N_{an}}{N_{an} + V_{an}}$$

N_{an} คือ จำนวน anion site ทั้งหมด

V_{an} คือ จำนวน anion vacancy site

ซึ่งจำนวน defect น้อยกว่า กว่าจำนวน site ปกติ มากๆ ($V_{an} \ll N_{an}$) ดังนั้น

$$\frac{N_{an}}{N_{an} + V_{an}} \approx 1 \quad \therefore [O_O^x] \approx 1 \text{ เสมอ}$$

ในทำนองเดียวกัน $[M_M^x]$, ในปฏิกิริยาที่ 2 ก็จะมีค่าประมาณเท่ากับ 1 ด้วย ดังนั้นจึงอาจจะกล่าวได้ว่า

1) สำหรับปฏิกิริยาการเกิด $V_O^{\bullet\bullet}$ defect $K_{red} \approx [V_O^{\bullet\bullet}]n^2 PO_2^{\frac{1}{2}}$ _____ (a)

2) สำหรับปฏิกิริยาการเกิด Schottky defect $K_s \approx [V_O^{\bullet\bullet}][V_M'']$ _____ (b)

3) สำหรับปฏิกิริยาการเกิด V_M'' defect $K_{ox} \approx \frac{[V_M'']p^2}{PO_2^{\frac{1}{2}}}$ _____ (c)

4) สำหรับปฏิกิริยาการเกิด intrinsic defect $K_i \approx np$ _____ (d)

จากกฎข้อที่ 2 ประจุ + ที่เกิดขึ้นต้องเท่ากับประจุ - ที่เกิดขึ้น (Charge Neutrality) ดังนั้น

$$p + 2V_O^{\bullet\bullet} = 2V_M'' + n$$

เราอาจจะประมาณได้ว่าในขณะใดๆ ถึงแม้จะมีปฏิกิริยาการเกิด defect ทั้ง 4 เกิดขึ้นกับระบบตลอดเวลา แต่จะมีบางปฏิกิริยาที่เกิดได้มากกว่า (Predominate) ปฏิกิริยาอื่นๆ เป็นพิเศษ เนื่องจากแต่ละปฏิกิริยาก็มีธรรมชาติของการเกิดที่แตกต่างกัน บางปฏิกิริยาเกิดได้ดีที่ปริมาณ Oxygen ในบรรยากาศสูงมาก บางปฏิกิริยาเกิดได้ดีที่ปริมาณ Oxygen ในบรรยากาศปานกลาง แต่บางปฏิกิริยาเกิดได้ดีในบรรยากาศที่มี Oxygen น้อย ต่อไปนี้เราจะมาพิจารณาว่าปฏิกิริยาใดที่จะเกิดได้ดีในสภาวะบรรยากาศอย่างไร?

1) ในบรรยากาศ Reducing atmosphere คือ Very low PO_2

จากสมการปฏิกิริยาการเกิด defect ทั้ง 4 เราจะเห็นว่า มีปฏิกิริยาเดียวที่ (อนุรักษ์ธรรมชาติ) ให้ O_2 แก่บรรยากาศ คือ ปฏิกิริยาการเกิด $V_O^{\bullet\bullet}$ ดังนั้นจึงเป็นปฏิกิริยาที่ควรเกิดได้ดี (Dominate) ที่บรรยากาศที่ very low PO_2 ซึ่งหากเป็นเช่นนั้นจริง เราอาจจะเขียนใหม่สมการ neutrality ได้เป็น

$$2[V_O^{\bullet\bullet}] \approx e' = n \quad \text{_____ (e)}$$

แทนค่า $[V_O^{\bullet\bullet}]$ จาก (e) ลงใน (a) ได้

$$K_{red} \approx \frac{n^3}{2} PO_2^{\frac{1}{2}}$$

$$n^3 \approx K_{red} PO_2^{\frac{1}{2}}$$

ดังนั้น

$$n \approx (2K_{red})^{\frac{1}{3}} PO_2^{-\frac{1}{6}} \quad \text{_____ (f)}$$

ดังนั้นอาจจะกล่าวได้ว่า $n \propto PO_2^{-\frac{1}{6}}$

จาก $[V_O^{\bullet\bullet}] \approx \frac{n}{2}$

$\therefore [V_O^{\bullet\bullet}] \propto PO_2^{-\frac{1}{6}}$ _____ (g)

แทนค่า $[V_O^{\bullet\bullet}]$ จาก (g) ลงใน (b) จะได้ว่า

$[V_M^{\prime\prime}] \propto PO_2^{+\frac{1}{6}}$

แทนค่า n จาก (f) ลงใน (d) จะได้

$p \propto PO_2^{+\frac{1}{6}}$

นำ n, $[V_O^{\bullet\bullet}]$, $[V_M^{\prime\prime}]$ และ p จากข้างต้นไปเขียนกราฟระหว่าง Point defect concentration ต่อ Log PO_2 จะได้กราฟที่ 6.9a ใน range I (reduction atm)

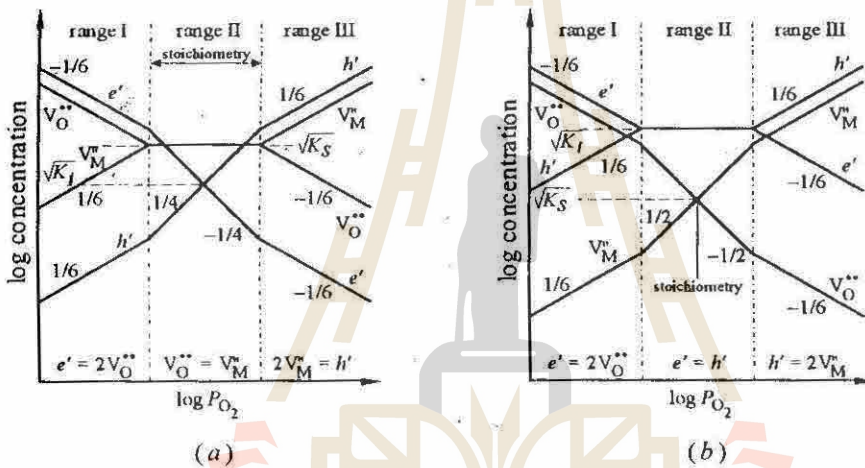


Fig 6.9 Variation in defect concentration in an MO oxide as a function of oxygen partial pressure for: (a) $K_s \gg K_i$ and (b) $K_i \gg K_s$. Note that in (a) the oxide is stoichiometric over a large range of oxygen partial pressure, but that it reduces to a point where $V_M^{\prime\prime} = V_O^{\bullet\bullet}$ in the case where $K_i \gg K_s$. (P 174 R1)

2) ในบรรยากาศ Intermediate atm คือกมี PO_2 ปานกลาง

สมมุติปฏิกิริยา Schottky defect predominate \therefore Charge Neutrality เป็น จะได้ว่า $[V_O^{\bullet\bullet}] = [V_M^{\prime\prime}]$

แทนค่าที่ได้จาก Charge Neutrality ลงในสมการ b) ได้ $[V_O^{\bullet\bullet}] = [V_M^{\prime\prime}] \approx \sqrt{K_s}$ _____ (h)

จาก (h) จะเห็นว่า

$[V_O^{\bullet\bullet}] = [V_M^{\prime\prime}] \propto PO_2^0$ _____ (i)

แทนค่า (i) ลงใน (a) จะได้ว่า

$n^2 \propto PO_2^{-\frac{1}{2}} \Rightarrow n \propto PO_2^{-\frac{1}{4}}$

แทนค่า (i) ลงใน (c) จะได้

$p^2 \propto PO_2^{\frac{1}{2}} \Rightarrow p \propto PO_2^{\frac{1}{4}}$

นำ $[V_O^{\bullet\bullet}]$, $[V_M^{\prime\prime}]$, n และ p ไปเขียนกราฟ 6.9a ในช่วง range II

3) ในบรรยากาศ Oxidizing atmosphere คือจะมี Oxygen มาก = Very high PO_2

จากปฏิกิริยา defect reaction ทั้ง 4 พบว่า มีปฏิกิริยาการเกิด $[V_M'']$ เพียงปฏิกิริยาเดียวที่เป็นปฏิกิริยาที่มีการใช้ O_2 ดังนั้นปฏิกิริยาการเกิด $[V_M'']$ ควรจะเป็นปฏิกิริยาที่ Predominate ในบรรยากาศแบบ Oxidizing atm ด้านเป็นเช่นนั้น

จะได้ว่า Charge Neutrality เป็น $p = 2[V_M'']$ _____(j)

แทนค่า (j) ลงใน (c) จะได้ว่า $p^3 = 2K_{ox} PO_2^{\frac{1}{2}}$
 $\therefore p = (2K_{ox})^{\frac{1}{3}} PO_2^{\frac{1}{6}}$ _____(k)

รวม (k) กับ (j) ได้ว่า $[V_M''] \propto PO_2^{\frac{1}{6}}$ _____(l)

แทนค่า (k) ลงใน (d) จะได้ว่า

$$n \propto PO_2^{\frac{1}{6}}$$

แทนค่า (l) ลงใน (b) จะได้ $[V_O^{\circ}] \propto PO_2^{-\frac{1}{6}}$
 นำ $[V_M'']$, $[V_O^{\circ}]$, p และ n ที่ได้ไปเขียนกราฟ จะได้กราฟ 6.9a ใน range III

กราฟ 6.9 a เรียกว่า เรียกว่า “Kroger-Vink Diagram” เป็นกราฟแสดง concentration ของ Defect ชนิดต่างๆ ที่จะมีได้ในแง่วัสดุ ณ สภาวะบรรยากาศที่มี Oxygen ต่างๆ กัน ตั้งแต่ High ถึง Low PO_2

กราฟ Kroger-Vink diagram เป็นกราฟที่สำคัญมาก ใช้อธิบายคุณสมบัติหลายๆ อย่างของวัสดุ โดยเฉพาะอย่างยิ่งคุณสมบัติที่เกี่ยวข้องกับ ปริมาณ defect ในตัววัสดุ ตัวอย่าง เช่นการ diffuse ของ Oxygen เข้าไปในแง่วัสดุ O_2 ซึ่งจะ diffuse เข้าไปได้มากน้อยขึ้นกับ $[V_O^{\circ}]$ ในแง่วัสดุ กล่าวคือจะ diffuse เข้าไปได้มากเมื่อในวัสดุชั้นที่มี $[V_O^{\circ}]$ มาก ดังนั้นในก้อนวัสดุก้อนเดียวกันซึ่งจะมี $[V_O^{\circ}]$ ไม่เท่ากันเมื่ออยู่ในบรรยากาศที่มี Oxygen ไม่เท่ากัน (ดังดูได้จาก Kroger Vink diagram) Oxygen จึง diffuse เข้าไปในวัสดุก้อนเดียวกันนั้นได้ไม่เท่ากันด้วย หากวัสดุของเราเป็น MO เกิดมี point defect 4 อย่างตามตัวอย่างข้างต้นจริง เราก็จะสามารถใช้กราฟ Kroger-Vink รูปที่ 6.9a ทำนาย Diffuse ของ Oxygen ในบรรยากาศต่างกันได้ว่า ความสามารถในการ diffuse ของ Oxygen เข้าไปในโครงสร้างจะแปรตาม Oxygen partial pressure อย่างไร? จากกราฟจะเห็นว่า Oxygen จะสามารถ diffuse เข้าไปในวัสดุของเราได้มากที่สุดในช่วง reducing atm

และเมื่อ PO_2 เพิ่ม ความสามารถ diffuse จะลดลงตาม slope = $-\frac{1}{6}$ จนถึงบริเวณ PO_2 กลาง ๆ (บริเวณ region II) ความสามารถ diffuse จะไม่เปลี่ยนแปลงตาม PO_2 ต่อมาเมื่อเพิ่ม PO_2 สูงขึ้นไปอีกถึงเท่าระดับหนึ่ง (เข้า region III) ความสามารถในการ diffuse จะลดลงอีกครั้งหนึ่ง โดยจะลดลงตาม slope = $-\frac{1}{6}$

ที่สำคัญยิ่งไปกว่านั้นคือ Kroger-Vink Diagram ยังทำนายการนำไฟฟ้าของสารประกอบได้ด้วย ถ้าสมมุติว่าสารประกอบ MO มี defect ในตัว 4 ชนิด ตามตัวอย่างที่ผ่านมา เราจะได้ว่า กราฟ Kroger-Vink Diagram รูปที่ 6.9a จะเป็นภาพแสดง Concentration ของ พาหะประจุของสารประกอบที่บรรยากาศต่างๆ กัน และหากสารประกอบเป็น N-type semiconductor มี electron เป็น พาหะประจุหลัก เราก็จะทำนายได้ว่า สารประกอบจะนำไฟฟ้าได้ดีที่สุดในบรรยากาศ Reducing atmosphere เพราะว่าที่ reducing atmosphere จะมี concentration ของ electron สูงสุด

การบ้านจากเขียนภาพ Kroger-Vink Diagram ของ MO กรณีในช่วง Intermediate PO_2 มี Electronic defect เป็น major defect

WORKED EXAMPLE 6.2. The following information for NaCl is given

At 600 °K: $K_S = 3.74 \times 10^{35} \text{ cm}^{-6}$ and K_F (on cation sublattice) = $5.8 \times 10^{34} \text{ cm}^{-6}$

At 800 °K: $K_S = 7.06 \times 10^{37} \text{ cm}^{-6}$ and $K_F = 1.7 \times 10^{37} \text{ cm}^{-6}$

Calculate the equilibrium number of defects at 600 °K and 800 °K

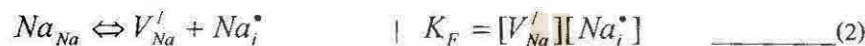
(โจทย์กำหนด K_S และ K_F มาให้ แล้วบอกให้เราคำนวณหา Concentration ของ defect ที่ 600 และ 800 °K)

วิธีทำ แรกสุด ให้เขียนสมการของ defect ก่อน

1) Schottky Defect



2) Frenkel Defect (on cation)



หากระบบเกิด Defect ทั้งสองชนิดพร้อมๆ กัน แสดงว่า Charge neutrality เป็น

$$V'_{Na} = Na^*_i + V^*_{Cl} \quad \text{_____ (3)}$$

(1)+(2) ได้เป็น $V'_{Na}(Na^*_i + V^*_{Cl}) = K_S + K_F$ _____ (4)

ขั้นที่สอง แทนค่า (3) ลงใน (4) $(V'_{Na})^2 = K_S + K_F$ _____ (5)

Solving for the various concentrations at 600 °K one obtains

$$V'_{Na} = 6.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \quad Na^*_i = 8.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \quad V^*_{Cl} = 5.7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$$

whereas at 800 °K

$$V'_{Na} = 9.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \quad Na^*_i = 1.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \quad V^*_{Cl} = 7.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$$

6.2.6 Stoichiometric Versus Nonstoichiometric Compound

สารประกอบแต่ละชนิดมีความสามารถในการเกิด Stoichiometric และ Nonstoichiometric ไม่เหมือนกัน ตารางที่ 6.1 แสดงความสามารถในการเกิด Stoichiometric หรือ Nonstoichiometric ของสารประกอบ M_aO_b ชนิดต่างๆ

Table 6.1 Range of Stoichiometry and existence domains of a number of binary oxides at 1000 °K (P 176 R1)

Oxides	Deviation from stoichiometry			Stability or existence region [‡]	
	x_{min}	x_{max}	Δx [†]	Min	Max
Nonstoichiometric oxides					
TiO	0.8	1.3	0.5	44.2 [§]	41.5
Ti ₂ O ₃	1.501	1.512	0.011	41.5	30.1
TiO ₂	1.992	2.00	0.008	25.7	—
VO	0.8	1.3	0.5	35.9	33.2
MnO	1.00	1.18	0.18	34.5 [§]	10.7
FeO	1.045	1.2	0.155	21.6 [§]	17.9
Fe ₃ O ₄	1.336	1.381	0.045	17.9	10.9
CoO	1.00	1.012	0.012	17.1 [§]	2.5
NiO	1.00	1.001	0.001	16.5 [§]	—
Cu ₂ O	0.500	0.5016	0.0016	9.97 [§]	7.0
Stoichiometric oxides					
Al ₂ O ₃	1.5000	1.5000	—	71.3 [§]	—
MgO	1.00000	1.0000	—	51.5 [§]	—

[†] For an M_aO_b oxide, $x = b/a - \delta$.

[‡] See Sec. 5.4 for more details.

[§] In equilibrium with the parent metal.

สารประกอบ $M_a O_b$ ใด ๆ มีค่า $X = \frac{b}{a}$ เมื่อสารประกอบที่เกิด Nonstoic Defect ค่า X ของสารประกอบจะเปลี่ยนไปจากที่เคยมีค่าเป็นเลขลงตัวง่าย ๆ มา vary ได้ใน range กว้าง เช่น จากตารางที่ 6.1 จะเห็นว่า X ของ TiO ที่เกิด defect (เมื่อ vary บรรยากาศจาก Reducing atmosphere เป็น Oxidizing atmosphere) จะ vary ตั้งแต่ 0.8 ถึง 1.3 ซึ่งหมายความว่า TiO อาจจะมีสูตรตั้งแต่ $TiO_{0.8}$ ถึง $TiO_{1.3}$ ถ้ากำหนดให้ Δx คือ $(\frac{b}{a} \text{ max}) - (\frac{b}{a} \text{ min})$ จะได้ว่า Δx ของ TiO = $1.3 - 0.8 = 0.5$

สารประกอบที่มีความเป็น Stoichiometric คือสารประกอบที่มี Δx ต่ำ ๆ เช่น NiO, Cu_2O ส่วนสารประกอบที่ Δx สูง ๆ แสดงว่ามีความเป็น Nonstoic เช่น TiO, VO, MnO

จากตารางสังเกตว่า สารประกอบบางชนิดเกิดการเปลี่ยนแปลงค่า $\frac{b}{a}$ ได้ 2 แบบคือเปลี่ยนแปลงแล้วมีค่า $\frac{b}{a}$ มากกว่าและ $\frac{b}{a}$ น้อยกว่า ของสารประกอบ $M_a O_b$ ที่ไม่เกิด defect ตัวอย่างเช่น TiO ถ้าไม่เกิด defect เลยจะมี $\frac{b}{a} = 1$ แต่เมื่อเกิด defect ขึ้นมา $0.8 < \frac{b}{a} < 1.3$ แสดงว่า สารประกอบชนิดนี้เกิดได้ทั้ง cation และ anion excess defect

ขณะที่สารประกอบบางชนิด เกิดการเปลี่ยนแปลง $\frac{b}{a}$ ได้แบบเดียว ตัวอย่างเช่น MnO และ FeO ขณะที่ไม่เกิด nonstoic defect มี $\frac{b}{a} = 1$ แต่เมื่อเกิด defect แล้ว $\frac{b}{a}$ ของ FeO อยู่ระหว่าง 1.045 ถึง 1.2 และ $\frac{b}{a}$ ของ MnO จะอยู่ระหว่าง 1.00 ถึง 1.18 แสดงว่า สารประกอบสองตัวนี้เกิดได้แต่ anion excess defect

สังเกตว่า Transition Metal เกิด non-stoic defect ได้ง่ายกว่า Alkaline หรือ Alkaline earth รวมทั้งโลหะชนิดอื่นมาก เพราะโลหะชนิดนี้สามารถเปลี่ยน Valency ได้ง่ายเมื่อ Oxide ของมันมีการให้หรือรับ Oxygen จากสิ่งแวดล้อม

EXPERIMENTAL DETAILS: Measuring Nonstoichiometry

เครื่องมือในการตรวจสอบ non stoichiometore defect ของสารประกอบ คือ Thermogravimetric Measurements วิธีการ heat sample บนอุปกรณ์เครื่องชั่งน้ำหนักที่มีความละเอียดสูง Soak ไว้ที่ T นั้น จนปฏิกิริยา เข้าสู่ equilibrium (ที่ equilibrium weight change = 0) จากนั้นเปลี่ยน PO_2 ทันทีทันใด ขณะเดียวกันก็บันทึกการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักด้วย ถ้าสารประกอบ Oxide ที่นำมา Test เกิด nonstoic defect จะเกิดการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารดังภาพที่ 6.10

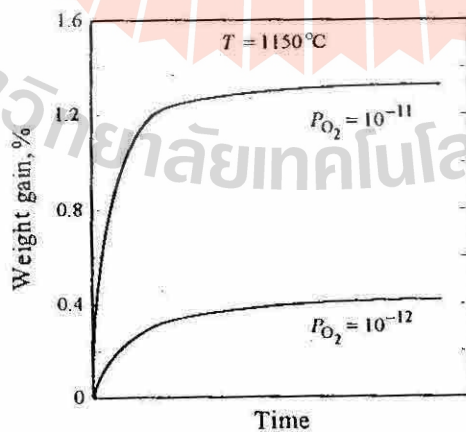


Fig 6.10 Typical thermogravimetric results for the Oxidation of FeO_x

6.27 Energetics of Point Defects Formation

จากที่พูดมาข้างต้นคงเห็นได้ว่า ถ้าเรามีค่า ΔG ของปฏิกิริยา defect ของสารประกอบ Oxide ชนิดต่าง ๆ เราก็สามารถคำนวณ equilibrium defect concentration (ความเข้มข้นของ defect) ในสารประกอบว่าเกิด defect กี่อะตอม/ซม³

ตารางที่ 6.2 แสดง Thermodynamic Data ของ defect ต่าง ๆ ในสารประกอบชนิดต่างๆ ถ้านำข้อมูลจากตารางนำไปคำนวณหา Enthalpy of formation Schottky หรือ Frenkel defect ใน alkaline-halide ใด ๆ ค่าที่ได้ควรอยู่ในช่วง 100-250 kJ/mole อย่างไรก็ตามในทางปฏิบัติวัดได้จริงในช่วง $\approx 650-850$ kJ/mole ที่ผิดไปเยอะ เพราะเวลาคำนวณเราไม่ได้พิจารณาเกี่ยวกับ (1) Long-range Polarization ของ lattice เมื่อเกิด defect และ (2) Relaxation ของ ions รอบ ๆ บริเวณเกิด defect ถ้านำปัจจัย 2 อย่างนี้มาพิจารณาด้วยจะได้ว่า ค่า Enthalpy จากการคำนวณจะใกล้เคียงกับ Enthalpy ที่วัดได้

Table 6.2 Defect formation migration for various halide (P181 R1)

Crystal	Defect type	ΔH_{form} , kJ/mol	ΔS_{form} , in units of R	ΔH_{mig} , kJ/mol	ΔS_{mig} , in units of R
AgCl	Frenkel	140	9.4R	28 (V_{Ag}) 1 - 10 (Ag_i^+)	-1.0 (V_{Ag}) -3.0 (Ag_i^+)
AgBr	Frenkel	110	6.6R	30 (V_{Ag}) 5 - 20 (Ag_i^+)	
BaF ₂	Frenkel	190		40 - 70 (V_F^+) 60 - 80 (F_i^-)	
CaF ₂	Frenkel	270	5.5R	40 - 70 (V_F^+) 80 - 100 (F_i^-)	1 - 2 (V_F^+) 5 (F_i^-)
CsCl	Schottky	180	10.0R	60 (V_{Cs})	
KCl	Schottky	250	9.0R	70 (V_K)	2.4 (V_K)
LiBr	Schottky	180		40 (V_{Li})	
LiCl	Schottky	210		40 (V_{Li})	
LiF	Schottky	230	9.6R	70 (V_{Li})	1 (V_{Li})
LiI	Schottky	110		40 (V_{Li})	
NaCl	Schottky	240	10.0R	70 (V_{Na})	1 - 3 (V_{Na})
SrF ₂	Frenkel	170		50 - 100 (V_F)	

LINEAR DEFECTS

เรียกอีกอย่างว่า Dislocation คือ defect ที่มีลักษณะยาวต่อเนื่องเป็นเส้น แบ่งย่อยต่อไปอีกเป็น 2 ชนิด คือ

- 1) Edge Dislocation
- 2) Screw Dislocation

Edge Dislocation คือ dislocation ที่ dislocation line \perp กับ Burgers vector ส่วน Screw Dislocation คือ dislocation ที่ dislocation line ขนานกับ Burgers vector

Edge dislocation ภาพ 6.11 แสดงภาพ Edge Dislocation 3 มิติ จะเห็นว่าอะตอมหายไปเป็นแถวยาวต่อเนื่องไปเข้าไปใน Plane ของระนาบแถวที่อะตอมหายไปเรียก dislocation line

ภาพที่ 6.12a แสดงให้เห็น dislocation line มีทิศทาง \perp กับ Burgers Vector

ภาพที่ 6.12b แสดงการหาทิศทางและขนาดของ Burgers Vector

Burgers Vector คือ vector แสดงทิศทางของการ Slip ของ lattice เมื่อเกิด dislocation ในทางปฏิบัติเราสามารถหาขนาดและทิศทาง Burger's vector ได้จากการต่อจุดจากจุด Finish ถึงจุด Start ที่หักหายไป ดังภาพที่ 6.12b

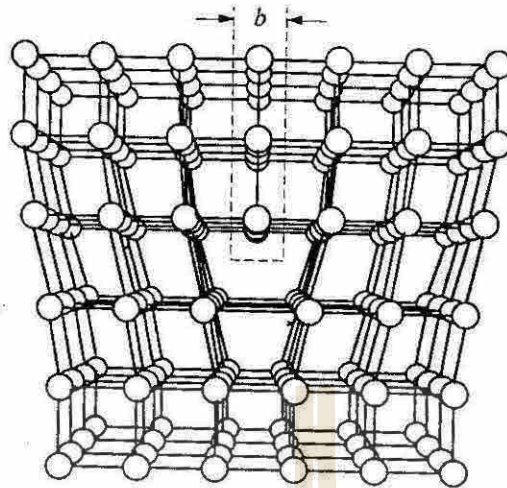


Fig 6.11 Edge dislocation, the width of which is characterized by Burgers vector b . (P183 R1)

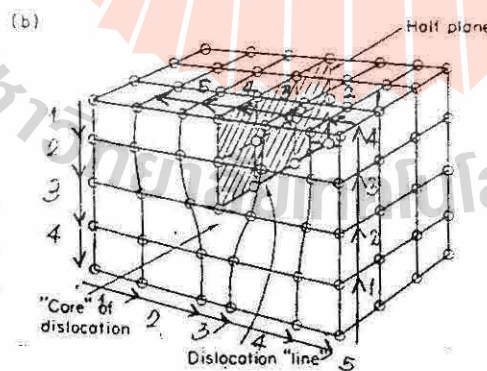
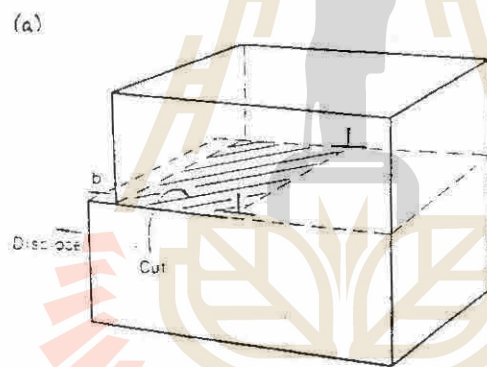


Fig 6.12 An edge dislocation, (a) viewed from a continuum standpoint (i.e. ignoring the atoms) and (b) showing the positions of the atom near the dislocation. ลูกศรที่วาดขึ้นแสดงการนับช่องหาขนาดและทิศทาง burger vector (ภาพจาก Ref 17 หน้า 88)

Screw dislocation คือ dislocation ที่เกิดจากแรงบิด ภาพ 6.13 แสดง Screw dislocation เส้น S-S คือเส้นแสดง dislocation line และ b คือ Burgers vector จะเห็นว่า dislocation ชนิดนี้ dislocation line ขนานกับ Burgers vector dislocation เกิดมากในของแข็งที่อะตอมยึดกันด้วย Metallic และ Covalent bond ส่วนของแข็งที่อะตอมยึดกันด้วย ionic bond จะเกิด dislocation ได้น้อยมาก รายละเอียดจะได้เรียนในเรื่อง Mechanical Properties ต่อไป

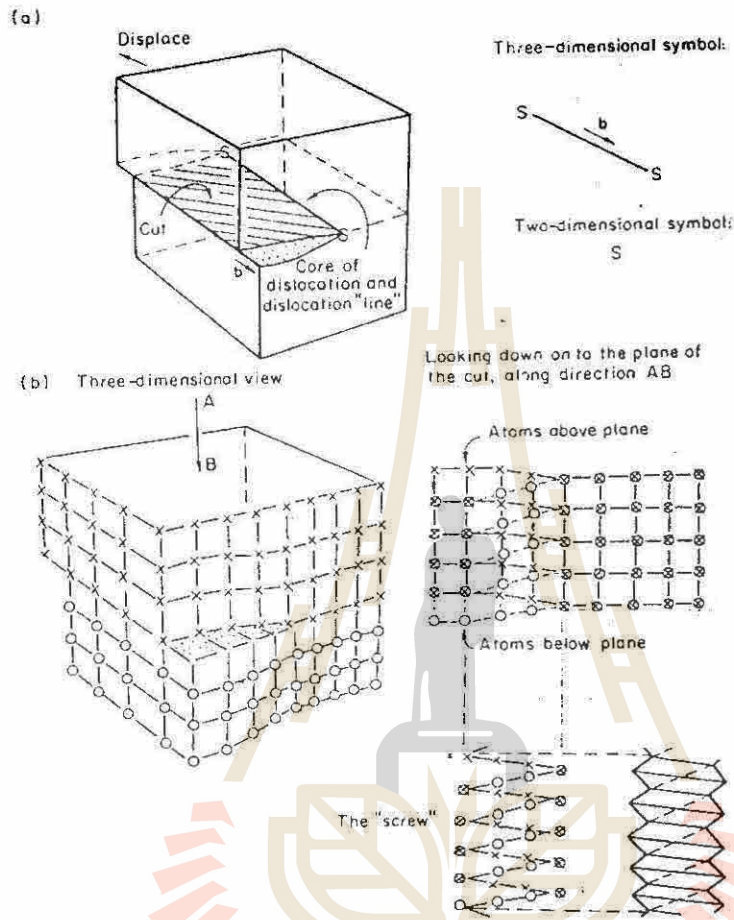


Fig 6.13 A screw dislocation, (a) view from a continuum standpoint and (b) showing the atom positions (P91 R17)

PLANAR DEFECTS

คือ Defect ที่เกิดในลักษณะเป็นระนาบ 2 มิติ Defect ชนิดนี้ที่สำคัญคือ grain boundary ซึ่งได้แก่เนื้อสารที่อยู่ระหว่าง grain 2 grains เรียก grain boundary ที่มีองค์ประกอบทางเคมีของสารบริเวณ grain boundary เหมือนกับองค์ประกอบทางเคมีของสารใน grain ว่า "Homophase grain boundary" และเรียก grain boundary ที่มีองค์ประกอบเคมีของเนื้อสารแตกต่างกับ grain ว่า "Heterophase grain boundary"

โดยทั่วไป Grain boundary มีเนื้อสารหนาไม่กี่ปิกะโนเมตร (10^{-9} ม) ; Grain boundary เกิดระหว่าง Sintering process (จะพูดในบท Sintering) และ Grain boundary อาจจะเป็น Crystalline หรือ Amorphous ก็ได้

ถึงแม้ว่า Grain boundary จะมีเนื้อสารน้อยๆ แต่หลายๆ case ที่นักวิจัยพบว่า Grain boundary มีความสำคัญต่อคุณสมบัติทางไฟฟ้า, ทางเชิงกล ฯลฯ ของวัสดุมากมีที่เดียวรายละเอียดจะได้เรียนในเนื้อหา Advance ค่อยๆ ไป แบ่ง Homophase grain boundary ต่อไปอีกได้เป็น 3 ชนิดคือ

1) Low angle Grain boundary หรือ Grain boundary ซึ่งอะตอมที่ Grain boundary กับที่ grain เรียงตัวในแนวที่แตกต่างกันไม่มากนัก Grain boundary ชนิดนี้จะมีค่ามุม θ น้อยกว่า 15° ภาพ 6.14a แสดงการหาค่ามุม θ จาก

$$\sin\theta \approx \frac{b}{\lambda_d}$$

เมื่อ b คือ burgers Vector

λ_d คือ dislocation spacings

2) Special หรือ Coincident Grain boundary คือ Grain boundary ที่มีการจัดเรียงตัวพิเศษเกือบ match กับอะตอมของ grain ที่อยู่ทั้ง 2 ข้าง ดังตัวอย่าง การเรียงตัวของอะตอมที่ Grain boundary ของ NiO ที่ซึ่งมุม $\theta \approx 37^\circ$ ที่แสดงโดยภาพ 6.14b จากภาพจะเห็นว่าอะตอมของ Grain boundary มีการเรียงตัวเหมือนกับเงาในกระจกเงาของอะตอมใน grain ปกติพอดี ดังนั้น grain boundary ชนิดนี้จะมี energy ต่ำ และ stable เป็นพิเศษ

3) Grain boundary ทั่วๆ ไป คือ Grain boundary ที่ไม่ได้เป็น Grain boundary แบบ 1. และ 2. Grain boundary แบบนี้จะมีการจัดเรียงอะตอมบางส่วน Match กับ grain ที่มีนอญุดิด บางช่วงไม่ Match สลับ ๆ กันไปไม่ต่อเนื่อง

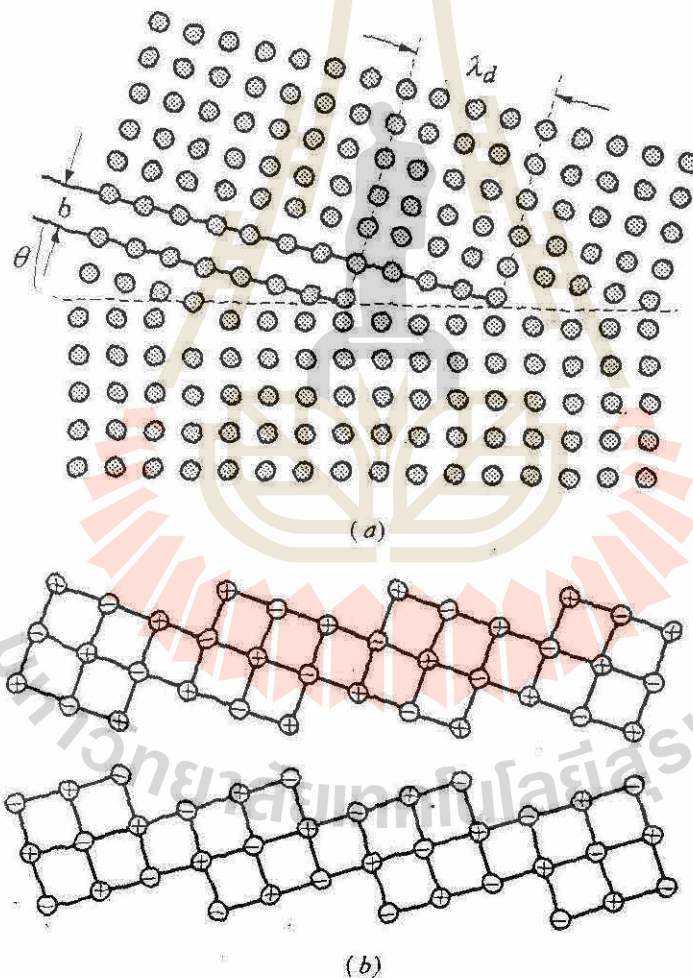


Fig 6.14 (a) Schematic representation of a low-angle tilt grain boundary made up of a series of dislocations with the Burgers vector b spaced λ_d apart. (b) Structure of special or coincident boundary in NiO. (จาก Ref 1 หน้า 185)

Impurity Segregation at Grain boundary.

เมื่อมี impurity ละลายเข้าไปในสารประกอบใดๆ เราพบว่าถ้าปริมาณ impurity มีไม่มากเกินไป impurity ส่วนใหญ่จะละลายเข้าไปใน Grain boundary ถ้าให้ C_{gb} คือ Concentration ของ impurity ที่ Grain boundary และ C_{bulk} คือ Concentration ของ impurity ที่ bulk เราจะได้ว่า

$$\frac{C_{gb}}{C_{bulk}} = \exp \frac{\Delta G_{seg}}{kT}$$

ΔG_{seg} คือ Segregation free energy

กล่าวคือมีการลด free energy เมื่อเกิดการ Segregation Energy ที่ลดส่วนใหญ่เป็นผลจากการลดของ Strain energy ซึ่ง Strain energy ที่ลดลงแปรตาม $[(r_2 - r_1)/r_1]^2$ เมื่อ

r_1, r_2 = ionic radius ของ Solvent atom (อะตอม Main) กับ Solute impurity atom ตามลำดับ

จากสมการจะเห็นว่าถ้า $r_2 - r_1$ มีค่ามาก ยิ่งทำให้ Strain energy ลดลงมาก ดังนั้นระบบยิ่ง stable มาก

จะเห็นว่า ΔG_{seg} มีค่ามาก เป็นไปได้ 2 แบบ คือ แบบที่ 1) $r_1 > r_2$ แบบที่ 2) $r_2 > r_1$

สรุป Grain boundary เป็นแหล่งสะสมของ impurity ดังนั้นการที่ impurity ไปอยู่ที่ Grain boundary จะช่วยลด free energy ของระบบ

สรุป

- 1) การเกิด Point defect ทำให้ Entropy ของระบบมีค่ามากขึ้น ดังนั้นจึงมีผลทำให้ Free energy (G) ของระบบต่ำลง ระบบ Stable ขึ้น
- 2) Concentration ของ defect มีค่าเพิ่มขึ้นอย่าง exponentially เมื่อ Temp เพิ่มขึ้น
- 3) การเขียนสมการปฏิกิริยาการเกิด Point defect ต้องถือกฎ 3 ข้อ คือ a) mass balance b) charge balance และ c) ratio regular cation ต่อ anion site ของ host ก่อนและหลังเกิด defect เท่าเดิม
- 4) Defect ใน pure crystal เกิดได้ 2 แบบคือ stoic และ nonstoic defect; Stoic defect คือ defect ที่เกิดแล้วไม่เปลี่ยนแปลงสัดส่วนผสมทางเคมีของสารประกอบ ได้แก่ Frenkel; Schottky และ Antistructure defect
- 5) Nonstoic defect คือ defect ที่เมื่อเกิดขึ้นแล้วจะทำให้สัดส่วนผสมทางเคมีเปลี่ยนแปลง เกิดจากการรับ หรือ เสียอะตอมบางอะตอมของ lattice กับภายนอก สารประกอบพวก Metal Oxide จะเกิด defect ชนิดนี้เมื่อเปลี่ยนแปลง PO_2 ในบรรยากาศ
สารประกอบ Metal Oxide ของโลหะ transition มักเกิด nonstoic Defect ได้ง่ายเพราะอะตอมของโลหะ Transition สามารถเปลี่ยน Valency ตัวเองเพื่อ balance ประจุได้ง่าย
- 6) Extrinsic defect คือ defect ที่เกิดจากเติมอะตอม impurity จากภายนอกเข้าไปใน host ซึ่งอะตอมของ host จะต้องยอมเกิด defect เพื่อการรักษา regular cation : anion site และ balance ประจุ
- 7) Kroger-Vink diagram เป็นเครื่องมือบอกความสัมพันธ์ระหว่าง Concentration ของ Point defect กับ thermodynamic condition ภายนอกเช่น PO_2 , Temp

บทที่ 7

Diffusion and Electrical Conductivity

7.1 INTRODUCTION

อะตอมของของแข็งไม่ได้อยู่นิ่ง ๆ เมื่อได้รับความร้อนมันจะ Vibrate รอบ ๆ ตำแหน่งของตัวเองใน lattice point ไปชนอะตอมรอบข้างแลกเปลี่ยนพลังงานกัน บางครั้งฟลูค ๆ ได้รับความพลังงานมากพอ อะตอมก็สามารถเคลื่อนที่ออกจากตำแหน่งเดิมของมันใน lattice ได้ เรียกการเคลื่อนที่ออกไปจาก lattice site เดิมว่า "Diffusion"

"การ Diffusion" เป็นเรื่องที่สำคัญมาก ปรากฏการณ์สำคัญๆ ต่าง ๆ ในของแข็งทั้งเซรามิก และโลหะเกิดขึ้นได้ก็เพราะการ diffusion เป็นหลัก เช่น การเกิด Oxidation, การ Sintering, การเกิด Creep หรือแม้แต่การนำไฟฟ้า ก็อาจจะพิจารณาว่าเป็นการ diffusion ของพาหะประจุ

การ diffusion คือการเคลื่อนที่ของอะตอม, ion หรือ พาหะประจุจากบริเวณที่มี concentration สูงไปสู่บริเวณที่มี concentration ต่ำ

ปัจจัยสำคัญที่จะเป็นสาเหตุของ diffusion ใด ๆ ในเซรามิกหรือโลหะคือ

1) ต้องมี Species ที่จะ diffuse และต้องมี Concentration Gradient เช่น แท่งเหล็ก A ดังภาพ 7.1ก)



Fig 7.1 แสดงการเกิด diffusion ของ Graphite เข้าไปสู่แท่งเหล็ก

ถ้าเรานำแผ่น เรานำแผ่น Graphite ไปติดที่ปลายด้านหนึ่งของแท่งเหล็ก A ดังภาพ ข) แล้วเอาไป Anneal (เผาให้ร้อนแล้ว Soak ที่ Temp สูง ๆ เป็นเวลาหลายชั่วโมง) ผลก็คือ graphite จะ diffuse จากหลายด้านที่ติดเอาไว้ไปสู่ปลายด้านตรงข้ามดังภาพ 7.1ค)

2) ต้องมี Defect เพื่อเป็นทางผ่านของ species ที่ diffuse ถ้าอะตอมใน lattice ยังอยู่กับตามสภาพปกติไม่ยอมหลีกทางซิดซ้าย-ขวาให้บ้าง อะตอมหรือ species ที่จะ diffuse เข้าไปใน lattice ก็จะไม่ diffuse ได้ ฉะนั้นอาจจะกล่าวได้ว่า ถ้าของแข็งมี defect มาก ก็จะเกิดการ diffuse ได้มากขึ้นไปด้วย

7.2 DIFFUSION

เราแบ่ง Mechanisms ของการ diffuse ได้เป็น 3 แบบคือ

1) Vacancy mechanism 2) Interstitial diffusion mechanism 3) Interstitialcy

Vacancy mechanism คือ การ diffuse ที่เกิดจากการเคลื่อนที่ของอะตอมจาก site ปกติ (regular site) หนึ่งไปสู่ vacant site ในโครงสร้าง ดังภาพที่ 7.2 (a)

Interstitial diffusion mechanism คือ การ diffusion ที่เกิดจากการเคลื่อนที่ของอะตอมที่อยู่ใน interstitial site จาก interstitial site ที่ 1 ไปสู่ interstitial site ที่ 2 ดังภาพที่ 7.2 (b)

Interstitialcy mechanism คือ การ diffusion ที่เกิดจากการที่อะตอมที่อยู่ใน interstitial site ไปผลักอะตอมที่เคยอยู่ใน regular site ไปอยู่ใน interstitial site แทน ดังภาพที่ 7.2 (c)

ทั้ง 3 Mechanisms จะเกิดขึ้นได้ เมื่ออะตอมได้รับความร้อนมากกว่าพลังงานระดับหนึ่งเรียกว่า Activation หรือ Energy barrier ดังภาพ 7.2 (d)

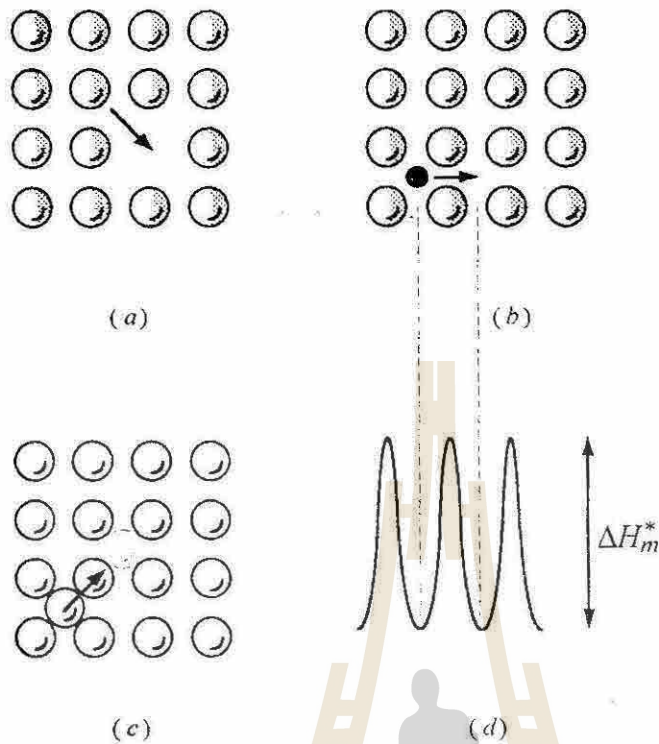


Fig 7.2 (P193 R1)

- (a) Diffusion of atom by vacancy mechanism. (b) Interstitial diffusion mechanism.
 (c) Interstitialcy mechanism (d) For the interstitial atom shown in (b), to make a jump, it must overcome an energy barrier ΔH_m^*

✧ 7.2.1) Phenomenological Equations

นิยาม J (flux) คือจำนวนอะตอมหรือ Species ที่ diffuse ผ่านพื้นที่หน้าตัด I ตารางเมตร ในเวลา t วินาที ตามพื้นฐานแล้ว J (flux) จะแปรตามความแตกต่างของ concentration ของ species ที่ diffuse ที่บริเวณที่เริ่มต้นของการ diffuse กับ บริเวณปลายทางของการ diffuse ถ้า concentration ของ species ที่บริเวณทั้งสองต่างกันมาก J ก็จะมากด้วย

STEADY STATE DIFFUSION

ในการศึกษาเกี่ยวกับเรื่อง Diffusion เราแบ่งระบบที่ศึกษาออกเป็น 2 แบบ คือ

- 1) ระบบที่ concentration gradient ระหว่าง area เริ่มต้นของการ diffuse กับ area ปลายทางการ diffuse คงที่
- 2) ระบบที่ concentration gradient ระหว่าง area เริ่มต้นของการ diffuse กับ area ปลายทางการ diffuse ไม่คงที่

ภาพที่ 7.3 แสดง ระบบที่ 1 ซึ่งเป็นการ diffuse ของ Gas ผ่าน film โลหะบางๆ โดยที่ขณะ diffuse เราจะต้อง control ให้ Gas Pressure gradient ระหว่าง area A กับ area B ให้คงที่ตลอดเวลา ($P_A - P_B$ คงที่ ตลอดเวลา) เรียกการ diffusion ในระบบแบบนี้ว่า “Steady State Diffusion”

เนื่องจากในระบบนี้ J (flux) แปรตาม concentration gradient ดังนั้น นักวิทยาศาสตร์ชื่อ Flick จึงเสนอสมการ การ Diffuse ในระบบแบบนี้ว่า

$$J_A^B \left(\frac{\text{mole}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right) = -D_A^B \left(\frac{\partial C_A}{\partial x} \right) \left(\frac{\text{m}^2 \text{ mol}}{\text{s m}^3 \text{ m}} \right) \quad \text{Fick's 1}^{\text{st}} \text{ law}$$

เมื่อ D_A^B คือ diffusion coefficient of species A (เช่น graphite) ใน matrix B (เช่น แท่งเหล็ก) (host)

$\frac{\partial C_A}{\partial x}$ หรือ $\frac{dc}{dx}$ คือ concentration gradient หรือ ผลต่างของ concentration ของ species ที่บริเวณเริ่มต้น diffuse กับบริเวณที่จะ diffuse ไปถึง

∂C_A มีหน่วยเป็น mol / m^3 ส่วน ∂x หน่วยเป็น m และ J มีหน่วยเป็น $\text{Mole} / \text{m}^2 \cdot \text{sec}$ ดังนั้น D_A^B มีหน่วยเป็น $\frac{\text{m}^2}{\text{sec}}$

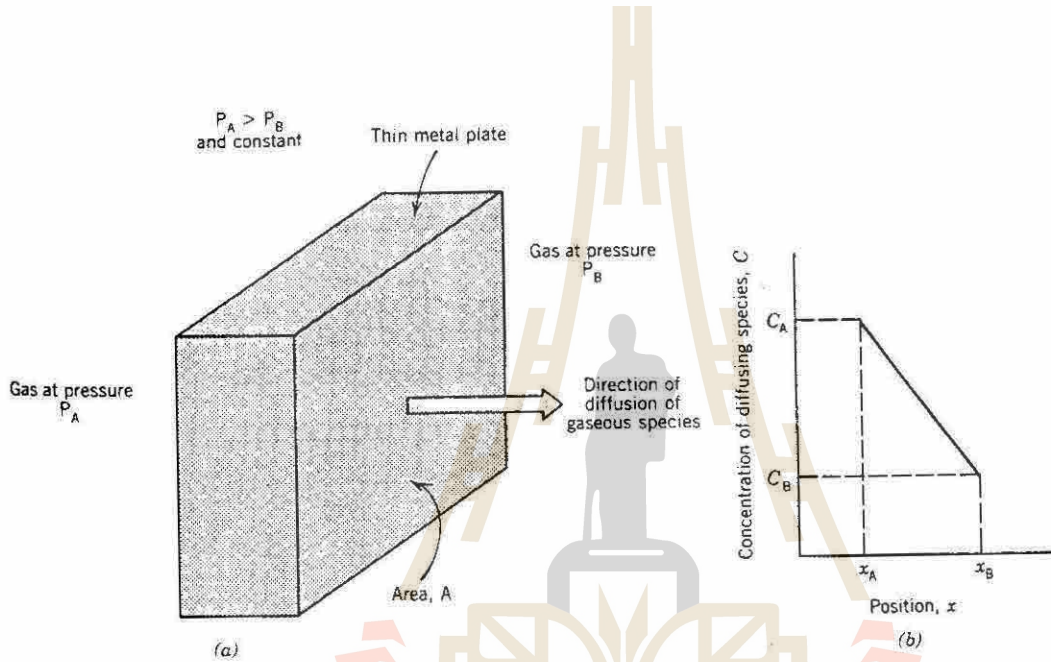


Fig 7.3 (P93 R13)

- (a) Steady-state diffusion across a thin plate.
- (b) A liner concentration profile for the diffusion in (a)

เครื่องหมาย “ลบ” ในสมการแสดงให้เห็นว่าทิศทางการ diffusion จะ diffuse จากบริเวณที่มี concentration สูงไปสู่บริเวณที่มี concentration ต่ำ

ตัวอย่าง A plate of iron is exposed to a carburizing (carbon-rich) atmosphere on one side and a decarburizing (carbon-deficient) atmosphere on the other side at 700 °C. If a condition of steady state is achieved, calculate the diffusion flux of carbon through the plate if the concentration of carbon at position of 5 and 10 mm (5×10^{-3} and 10^{-2} m) beneath the carburizing surface are 1.2 and 0.8 kg / m^3 , respectively. Assume a diffusion coefficient of $3 \times 10^{-11} \text{ m}^2 / \text{s}$ at this temperature. (จาก Ref 13 หน้า 94)

วิธีทำ จาก Fick 1st Law สำหรับ Steady state

$$J = -D \frac{C_A - C_B}{X_A - X_B}$$

แทนค่าจากโจทย์ลงไป

$$J = -(3 \times 10^{-11} \text{ m}^2 / \text{s}) \frac{(1.2 - 0.8) \text{ kg} / \text{m}^3}{(5 \times 10^{-3} - 10^{-2}) \text{ m}}$$

$$= -2.4 \times 10^{-9} \text{ kg} / \text{m}^2 \cdot \text{s}$$

Self diffusivity (D) คือ การวัดความยากหรือง่ายของการที่อะตอมหรือ ion ที่จะเคลื่อนที่ไปมาในโครงสร้างโดยที่ไม่มีแรงกระทำจากภายนอก (The self diffusivity D of an atom or ion is a measure of the ease and frequency with which that atom or ion jumps around in a crystal lattice in the absence of external forces) เนื่องจากไม่มีแรงกระทำภายนอกมาก บังคับทิศทาง การ diffusion ดังนั้นการ diffuse ลักษณะนี้จึงเป็นการเคลื่อนที่แบบ totally random. จากการทดลองพบว่า self diffusivity ขึ้นกับอุณหภูมิภายนอกตามสมการ

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right)$$

เมื่อ Q คือ activation energy ของการ diffusion ที่ไม่แปรตาม temp ; D_0 ก็แปรตาม temp น้อย นอกจากนี้ปัจจัยที่มีผลต่อ D อย่างมาก ได้แก่ stoichiometric และ ความบริสุทธิ์ของสารประกอบ ซึ่งจะได้พูดถึงในรายละเอียดต่อไป

NON-STEADY STATE DIFFUSION

ในทางปฏิบัติจริงจะเป็นการยากมากที่จะรักษาให้ Concentration gradient ณ จุดใดๆ คงที่ตลอดเวลา โดยทั่วไปแล้ว concentration ณ จุดใดๆ มักจะลดลงหรือเปลี่ยนไปตามเวลาที่เปลี่ยน ตัวอย่างระบบในภาพที่ 7.3 ถ้าเราไม่คอย feed gas ที่ด้าน A และดูดเอา gas ที่ด้าน B ออกตลอดเวลา ก็จะไม่เป็น Steady State เสียแล้ว และในทางปฏิบัติก็ไม่มีใครอยากจะคอย feed gas หรือ ดูด gas เสียด้วย ดังนั้นระบบที่เราศึกษาส่วนใหญ่แล้วจะเป็น NON-steady state กล่าวคือ Concentration ที่จุดใดๆ จะไม่คงที่ตลอดเวลา เพื่อให้เห็นภาพพจน์การศึกษา diffusion ชัดเจนยิ่งขึ้นขอยกตัวอย่างวิธีการศึกษา หากว่า Diffusivity ของ Mn ใน MnO โดยอาศัยเทคนิคที่ชื่อว่า Tracer diffusion ซึ่งมีขั้นตอนดังนี้

ขั้นแรก เขาจะนำแท่ง MnO มา แท่งหนึ่งดังภาพ 7.4 (๑)

ขั้นสอง Apply แผ่นฟิล์มของ MnO ซึ่งทำจาก Mn พิเศษมีคุณสมบัติทางด้านกัมมันตรังสี (radioactive) ลงบนแท่ง MnO ดังภาพ 7.4 (๒)

ขั้นสาม นำแท่ง MnO ดัดฟิล์มไป anneal ที่ อุณหภูมิ T ให้ radioactive Mn ใน film diffuse เข้าไปในแท่ง MnO ดังภาพ 7.4 (๓) ที่เวลานาน t_1

ขั้นที่สี่ นำชิ้น MnO ที่ anneal เสร็จไป ขอยัดเป็นแว่น ๆ ดังภาพ 7.4 (๔) ให้แต่ละแผ่นหนา x

ขั้นที่ห้า วัด concentration ของ radioactive Mn บนแผ่นที่หั่นเป็นแว่น ๆ ทุกแผ่น ได้เป็น $C_{x=1}, C_{x=2}, C_{x=3} \dots$ ฯลฯ

ขั้นที่หก Plot กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง C_x ต่อ Distance ได้ดัง เส้น t_1 ในภาพ 7.5

ขั้นที่เจ็ด ทำเช่นเดียวกันกับขั้นตอนที่ 1-6 ที่ผ่านมาแล้ว anneal เป็นเวลา t_2 และ t_3 แทน แล้วนำข้อมูลไป Plot graph จะได้เส้นที่ t_2 และ t_3 ในภาพ 7.5

จากภาพจะเห็นว่า concentration ของ Diffusion specie จะเปลี่ยนแปลงตลอดเวลา จึงจัดเป็น Non-steady state diffusion ค่า diffusivity ที่วัดได้จากวิธีนี้เรียกว่า Tracer Diffusion Coefficient (D_p) ซึ่งจะมีค่าแตกต่างกับ Self diffusion coefficient ซึ่งจะได้พูดในรายละเอียดต่อไป

Fick ได้ศึกษา Non-steady state diffusion แล้วสรุปเป็นสมการการ diffusion ของระบบแบบนี้ว่า

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial x}{\partial x} \right)$$

หรือ

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Fick's 2nd law

เมื่อ C คือ concentration ที่ระยะ x และเวลา t ใด ๆ

D คือ diffusion coefficient ที่ Temp ใด ๆ

t คือ time เวลา t ใด ๆ

x คือ ระยะทางที่ diffuse ได้ x ใด ๆ

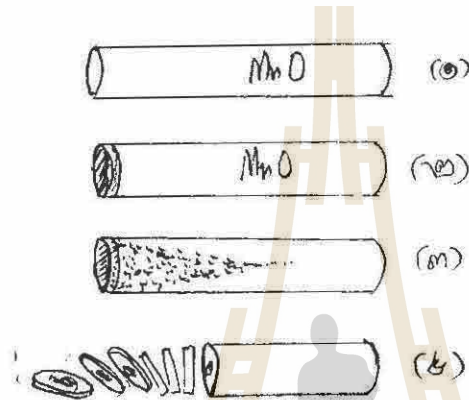


Fig 7.4 แสดงการศึกษา diffusion โดยใช้เทคนิคที่ชื่อว่า Trace diffusion

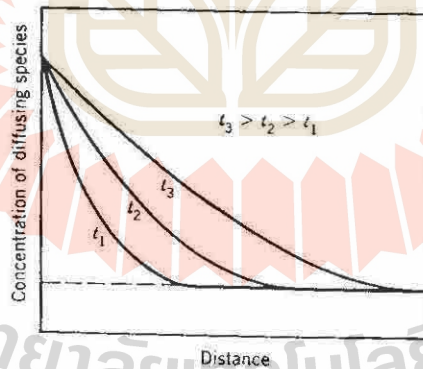


Fig 7.5 Concentration profiles for nonsteady-state diffusion taken at three different t_1, t_2 and t_3 . (P94 R13)

7.2.2 Atomistics of Solid State Diffusion

เมื่อพิจารณากันลงลึกถึงระดับอะตอม Self diffusion coefficient ของอะตอมใด ๆ ในโครงสร้างหาได้จากสมการ

$$D = \alpha \Omega \lambda^2 \quad (7.7)$$

เมื่อ Ω คือ จำนวนครั้งที่อะตอม Jump สำเร็จใน 1 วินาที (Frequency of successful jumps)

λ คือ ระยะห่างที่อะตอมที่ Jump บวกในหน่วยว่าเป็นกี่เท่าของระยะระหว่างอะตอมคู่หนึ่ง ๆ

จากภาพ 7.2 a, b, c, d เมื่ออะตอมได้รับพลังงานอะตอมจะ Vibrate ซึ่งก็ถือว่า jump ถ้าได้รับพลังงานมากก็ Jump สูง โอกาสจะชนะ activation หรือ energy barrier ก็มาก

α คือ geometric constant ของ crystal ซึ่งแปรตามโครงสร้างของอะตอม ซึ่งจะพูดในรายละเอียดอีกที ตอนนี้อย่าให้ทราบคร่าวๆ เพียงว่าถ้าเป็น Cubic lattice อะตอมจะ jump ได้โดย nearest neighbor jump อย่างเดียวเท่านั้น และ mechanism ของการ diffusion เป็นแบบ Vacancy mechanism ในกรณีนี้ $\alpha = \frac{1}{\zeta}$ เมื่อ ζ คือ จำนวน Co-ordination number ของ vacancy

จำนวนครั้งที่ Jump แล้วสำเร็จ (Ω) เป็นผลคูณของ Jump frequency (V) กับ โอกาสที่ site ที่ติดกับอะตอมซึ่งจะ diffuse มีช่องว่างที่จะรองรับ species ที่ Jump(θ)

$$\Omega = V\theta \quad (7.8)$$

Jump Frequency (V)

ดูภาพ 7.2d อีกครั้งจะเห็นว่า การที่อะตอมจะ Jump สำเร็จได้ Species จะต้องมีความพลังงานมากพอระดับหนึ่งที่จะเอาชนะ Energy barrier ΔH_m^* ดังนั้นการที่อะตอมจะ diffuse ได้ก็ต่อเมื่ออะตอมต้องมีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับ ΔH_m^*

ตามหลัก Boltzmann's distribution law บอกว่า ที่อุณหภูมิ T ใดๆ โอกาสที่อนุภาคจะมีพลังงาน $> E$ ใดๆ หาได้จาก

$P(E) = \text{const} \exp\left(\frac{-E}{kT}\right)$ ดังนั้น เมื่อ apply เข้ามาในกรณีเราโอกาส ที่อะตอมจะมีพลังงาน $\geq \Delta H_m^*$ ที่อุณหภูมิ T ใดๆ คือ

$$P(E \geq \Delta H_m^*) = \text{const} \exp\left(\frac{-\Delta H_m^*}{kT}\right) \quad (7.9)$$

ดังนั้น Jump Frequency ของอะตอมที่มีพลังงาน $\geq \Delta H_m^*$ คือ

$$V = V_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_m^*}{kT}\right) \quad (7.10)$$

เมื่อ V_0 ความถี่ในการ vibrate ของอะตอม (มีค่าในช่วง 10^{13} s^{-1})

ที่ T ใดๆ kT มีค่าทำให้ V มีค่าต่ำไปด้วย แต่ที่ T สูงๆ $kT \gg \Delta H_m^*$ V ก็จะมีค่าสูงไปด้วย

Probability θ of site adjacent to diffusion species being vacant

Probability เรื่องนี้ขึ้นกับว่าเราพิจารณาการเคลื่อนที่ (motion) ของ defects หรือพิจารณา การเคลื่อนที่ของ ions ดังนั้นจึงแยกพิจารณา Diffusion coefficient หรือ Diffusivity ออกเป็น 2 ส่วนคือ

- 1) Diffusivity ของ Defects
- 2) Diffusivity ของ ions หรือ atom ใน site ปกติ

1) *Diffusivity of defect* แบ่ง defect มี 2 ชนิด คือ vacancy และ interstitial หาก defect มี concentration ต่ำๆ โอกาสที่ site ที่อยู่ติดกับ defect จะเป็น site ให้ defect ทั้ง 2 ชนิดจะเคลื่อนที่ออกไปได้ (θ) มีค่าเท่ากันคือ $\cong 1$ อย่างไรก็ตาม ค่า Jump frequency ของ defect ทั้งสองจะแตกต่างกันซึ่งอาจจะพิจารณาได้ดังต่อไปนี้

1.1 สำหรับ *Interstitial Defect* รวมสมการ (7.7), (7.8) และ (7.10) และ $\theta \cong 1$ จะได้ว่า Diffusivity ของ interstitial defect ที่มี concentration ต่ำๆ มีค่าเท่ากับ

$$D_{\text{int}} = \alpha_{\text{int}} \lambda^2 V_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_{m,\text{int}}^*}{kT}\right) \quad (7.11)$$

เมื่อ $\Delta H_{m,\text{int}}^*$ คือ activation energy ของการ Jump ของ Interstitial defect

1.2 สำหรับ Vacancy Defect จากภาพ 7.1a จะเห็นว่า probability ที่ vacancy จะ jump ได้มากหรือน้อยขึ้นอยู่กับ จำนวนอะตอมที่อยู่รอบๆ vacancy นั้นๆ ด้วย กล่าวคือยังมีอะตอมที่อยู่รอบมาก vacancy ก็จะสามารถเลือก Jump ได้หลายทาง ดังนั้นถ้าให้ ζ คือ จำนวนอะตอมที่อยู่รอบๆ vacancy จะได้ว่า

$$V = \zeta V_o \exp\left(\frac{-\Delta H_m^*}{kT}\right)$$

$$\therefore D_{vac} = \alpha \zeta \lambda^2 V_o \exp\left(\frac{-\Delta H_m^*}{kT}\right) \quad (7.12)$$

2) Diffusivity ของ Atomic or Ionic ที่อยู่ใน site ปกติ เนื่องจากกรณีนี้ อะตอมหรือ ions ใน site รอบๆ ส่วนใหญ่ถูก Occupy ดังนั้น $\theta \ll$ Probability ที่ site ใดๆ จะ vacant ในที่นี้เขียนแทนได้โดย f โดยที่ $f \cong C_{vac}/C_{ion}$ เมื่อ C_{vac} คือ concentration ของ vacancy และ C_{ion} คือ concentration ของ ion

ดังนั้น frequency of successfully jump of atom by vacancy mechanism หาได้จาก

$$\Omega = f \zeta V_o \exp\left(\frac{-\Delta H_m^*}{KT}\right)$$

การที่มี factor ζ ในสมการ ข้างบนเพราะว่า โอกาสที่ site ที่อยู่ถัดจากอะตอมที่จะ diffuse จะ vacant จะเพิ่มขึ้น ζ เท่า ถ้าหากว่าโดยปกติแล้วมี อะตอมรอบๆ site นั้น ζ อะตอม \therefore จากข้างต้น diffusion coefficient ของ อะตอม หรือ ion หาได้จาก

$$D_{ion} \cong \alpha \lambda^2 f \zeta V_o \exp\left(\frac{-\Delta H_m^*}{KT}\right) \quad (7.13)$$

เทียบ (7.12) กับ (7.13) จะได้ $D_{ion} = f D_{vac}$ (7.14)

เนื่องจากว่าตามปกติแล้ว f มีค่า $\ll 1$ (น้อยกว่า 1 มากๆ) ดังนั้น $D_{ion} \ll D_{vac}$

จาก $f \cong C_{vac}/C_{ion}$ และ (7.14) จะได้ว่า

$$D_{ion} C_{ion} = D_{vac} C_{vac} \quad (7.15)$$

เพื่อให้ค่า Diffusivity ใน (7.13) ถูกต้องยิ่งขึ้นจะต้องพิจารณา Free energy ดังนั้นจึงเขียนใหม่เป็น

$$D_{ion} = \alpha \lambda^2 f \zeta V_o \exp\left(\frac{-\Delta G_m^*}{RT}\right) \quad (7.16)$$

จากนิยาม $\Delta G_m^* = \Delta H_m^* - T\Delta S_m^*$ ดังนั้น

$$D_{ion} = V_o \lambda^2 \alpha \zeta f \exp\left(\frac{\Delta S_m^*}{k}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_m^*}{kT}\right) = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{kT}\right) \quad (7.18)$$

เมื่อ D_0 คือ Temperature-independent constant (m^2/s)

Q คือ activation energy ซึ่งจะมีค่าคงที่ที่ Temp หนึ่งๆ J/atom หรือ eV/atom

k คือ Boltzmanns Constant ($=1.381 \times 10^{-23}$ J/mol k หรือ 8.62×10^{-5} eV/atom k)

T คือ temp หน่วยเป็น Kelvin

ถ้าพิจารณาระบบเป็น mole จะได้ว่า

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (\text{พิเศษ ก})$$

เมื่อ Q คือ activation energy of diffusion ที่ Temp หนึ่งๆ หน่วยเป็น J/ mole หรือ cal/mole

R คือ Gas constant (=8.314 J/mole k)

อาจจะประมาณว่า Q คือพลังงานที่อนุภาค 1 อะตอม หรือ 1 mole จำเป็นต้องใช้ในการเคลื่อนที่ ถ้า Q มาก การ diffusion จะน้อย ตารางที่ 7.1 แสดง D_0 และ Q ที่อุณหภูมิต่างๆ ของ โลหะบางชนิด

Table 7.1 Tabulation of Activation energy and Diffusivity of some metals (จาก Ref 24 หน้า 99)

Diffusing Species	Host Metal	D_0 (m^2/s)	Activation Energy Q_d			Calculated Values	
			kJ/mol	$kcal/mol$	$eV/atom$	T ($^{\circ}C$)	D (m^2/s)
Fe	α -Fe (BCC)	2.0×10^{-4}	241	57.5	2.49	500	1.1×10^{-20}
						900	3.9×10^{-15}
Fe	γ -Fe (FCC)	5.0×10^{-5}	284	67.9	2.94	900	1.1×10^{-17}
						1100	7.8×10^{-16}
C	α -Fe	6.2×10^{-7}	80	19.2	0.83	500	2.3×10^{-12}
						900	1.6×10^{-10}
C	γ -Fe	1.0×10^{-5}	136	32.4	1.40	900	9.2×10^{-12}
						1100	7.0×10^{-11}
Cu	Cu	7.8×10^{-5}	211	50.4	2.18	500	4.4×10^{-19}
Zn	Cu	3.4×10^{-5}	191	45.6	1.98	500	4.3×10^{-18}
Al	Al	1.7×10^{-4}	142	34.0	1.47	500	4.1×10^{-14}
Cu	Al	6.5×10^{-5}	135	32.3	1.40	500	4.8×10^{-14}
Mg	Al	1.2×10^{-4}	131	31.2	1.35	500	1.8×10^{-13}
Cu	Ni	2.7×10^{-5}	255	61.0	2.64	500	1.5×10^{-22}

ถ้า take log ได้ สมการ พิเศษ ก) จะได้ว่า

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{พิเศษ ข})$$

ทั้ง D_0 และ R เป็นค่าคงที่ ส่วน Q ก็เป็นค่าคงที่ ที่ช่วง Temp หนึ่งๆ ถ้าเปรียบเทียบสมการ พิเศษ ข) กับ สมการ กราฟเส้นตรงทั่วไปที่เขียนได้ว่า $y = b + mx$ ฉะนั้นถ้าเรา plot กราฟระหว่าง $\ln D$ กับ $1/T$ เราก็ควรจะได้กราฟเส้นตรง ออกมา ซึ่งในความเป็นจริงก็เป็นดั่งนั้น รูปที่ 7.6 แสดง $\ln D$ ต่อ $1000/T$ ของสารประกอบเซรามิกชนิดต่างๆ Slope ของ กราฟคือ Q/R

จากข้างต้นจะเห็นว่า “ D แปรตาม T อย่าง Exponentially ”

ตัวอย่างที่ 2 Using the data in Table 7.1, compute the diffusivity or diffusion coefficient for Mg in Aluminum at $400^{\circ}C$

วิธีทำ จาก $D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$

แทนค่า D_0 และ Q จากตารางที่ 7.1 ได้

$$D = (1.2 \times 10^{-4} m^2/s) \exp\left[-\frac{(131000 J/mol)}{(8.31 J/mol.K)(400 + 273 K)}\right]$$

$$D = 8.1 \times 10^{-15} m^2/s$$

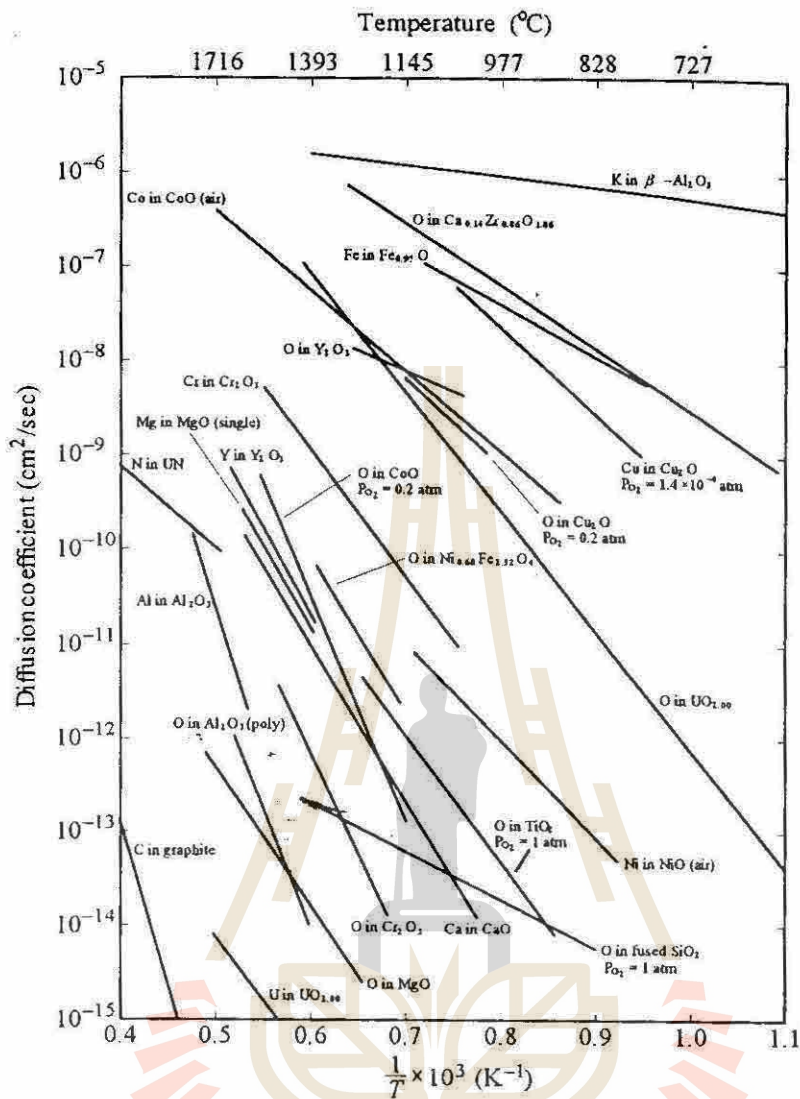


Fig 7.6 Temperature dependence of diffusion coefficients for some common ceramic oxides (จาก Ref 1 หน้า 201)

ตัวอย่างที่ 3 Enthalpy change ของการ diffuse หรือ migrate (ΔH_m^*) ของ Na^+ ion ใน $\text{NaCl} = 77 \text{ kJ/mol}$ ขณะที่ enthalpy และ entropy ของการเกิด Schottky defect ใน NaCl เท่ากับ 240 kJ/mol และ 10 kJ/K mol ตามลำดับ

3.1) สำหรับ Solid ที่เกิดจากการเติม CaCl_2 เป็น impurity 0.01% ลงไปใน NaCl ถามว่า ที่ Temp เท่าไรที่ diffusion ใน Solid เปลี่ยนจาก extrinsic control เป็น intrinsic control อนึ่งข้อนี้ไม่ต้องเอา ΔS_m^* มาคิดได้

3.2) ถ้าต้องการเพิ่ม diffusion coefficient ของ Na^+ (D_{Na}^+) ใน NaCl ขึ้นไปอีก 10 เท่าตัวที่อุณหภูมิ $800 \text{ }^\circ\text{K}$ โดยการ dope CaCl_2 เข้าไป ถามว่าต้อง dope CaCl_2 เข้าไปที่ความเข้มข้นกี่ %

วิธีทำ 3.1) แรกสุดต้องอธิบายก่อนว่าในข้อนี้เราพิจารณาการ diffusion ของ Na^+ ซึ่งจะ diffuse เข้าไปตาม V_{Na}' สองขออธิบายคำว่า intrinsic และ extrinsic ด้วยว่า intrinsic คือเรื่องที่เกี่ยวข้องกับสารประกอบบริสุทธิ์ ส่วน extrinsic คือเรื่องที่เกี่ยวข้องกับสารประกอบที่เกิดจากการ dope ดังนั้น diffusion ที่เป็น intrinsic control คือการ diffuse ของ Na^+ เข้าไปตาม V_{Na}' ที่เกิดจาก defect ชนิดที่ไม่เกิดจากการเติม impurity เช่น Schottky defect ส่วน diffusion ที่เป็น

extrinsic control คือการ diffuse ที่ซึ่ง Na^+ diffuse เข้าไปตาม V_{Na}' ที่เกิดจาก defect ซึ่งที่เกิดจากการ dope CaCl_2 เข้าไป (ในบทที่ 6 ได้เคยแสดงให้ดูแล้วว่า การ dope CaCl_2 เข้าไปใน NaCl ทำให้เกิด V_{Na}' ได้) เป็นอันเข้าใจแล้ว OK เริ่มทำ โจทย์ได้เลย แรกสุดสมมุติว่า intrinsic defect ที่เกิดขึ้นในขณะนั้นมี Schottky defect เป็น Major defect จึงเขียนสมการของ Schottky defect ของ NaCl ได้ว่า



จากสมการ equilibrium const = $K_S = [V_{\text{Na}}'] [V_{\text{Cl}}^\circ] = \exp\left(\frac{-\Delta g_S}{kT}\right)$

$$\Delta g_S = \dots \Delta H_S - T\Delta S_S$$

จาก $[V_{\text{Na}}'] [V_{\text{Cl}}^\circ] = \left(\exp \frac{\Delta S_S}{k}\right) \left(\exp -\frac{\Delta H_S}{kT}\right)$

หาก Schottky defect เป็น major defect และถือว่าปฏิกิริยาอื่นเกิดน้อยมาก $\therefore [V_{\text{Na}}'] = [V_{\text{Cl}}^\circ]$

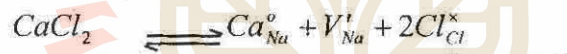
ดังนั้น $[V_{\text{Na}}'] = \left(\exp \frac{\Delta S_S}{2k}\right) \left(\exp -\frac{\Delta H_S}{2kT}\right)$

จาก สมการ (7.18) เราได้ว่า $D_{\text{Na}^+} = V_0 \lambda^2 \alpha \zeta f \exp \frac{\Delta S_m^*}{k} \exp\left(-\frac{\Delta H_m^*}{kT}\right)$

จากนิยามจะเห็นว่า f กรณีนี้คือ $[V_{\text{Na}}']$ และโจทย์บอกว่าไม่ต้องเอา ΔS_m^* มาคิด ดังนั้นจะได้ว่า

\therefore ช่วง intrinsic control diffusion $D_{\text{Na}^+} = V_0 \lambda^2 \alpha \zeta \exp\left(\frac{\Delta S_S}{2k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_S}{2kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m^*}{kT}\right)$ (๑)

ต่อมาพิจารณาในช่วง extrinsic diffusion ในช่วงนี้ major defect คือ สมการการเกิด V_{Na}' จากการ CaCl_2 dope ซึ่งเขียนสมการการเกิด defect ได้เป็น



ในทำนองเดียวกันจาก (7.18) ช่วงนี้ $D_{\text{Na}^+} = V_0 \lambda^2 \alpha \zeta f \exp \frac{\Delta S_m^*}{k} \exp\left(-\frac{\Delta H_m^*}{kT}\right)$

แต่ว่า f กรณีนี้คือ $[V_{\text{Na}}']$ ซึ่งเกิดจาก ปฏิกิริยา extrinsic defect ที่เกิดจาก CaCl_2 dope

และจากสมการ defect ข้างบนจะเห็นว่า หากช่วงนี้ dominate $[V_{\text{Na}}'] = [\text{Ca}_{\text{Na}}^\circ]$

และจากโจทย์กำหนดให้ว่า concentration ของการ dope คือ 0.01% แสดงว่า $[\text{Ca}_{\text{Na}}^\circ] = 0.0001$

ดังนั้นในช่วงนี้ $D_{\text{Na}^+} = 0.0001 V_0 \lambda^2 \alpha \zeta \exp\left(-\frac{\Delta H_m^*}{kT}\right)$ (๒)

โดยปกติแล้ว defect ที่เกิดจากการเติม impurity ภายนอกเข้าไปมักเกิดได้ง่ายกว่า defect ที่เกิดในวัสดุที่บริสุทธิ์ ดังนั้นตามปกติแล้ว extrinsic defect มักเป็น major defect ที่ Lower Temp ส่วน Intrinsic defect จะเป็น major defect ที่ Higher Temp ที่จุดที่เปลี่ยนจาก extrinsic เป็น intrinsic diffusion ค่า D_{Na^+} ของทั้งสองเท่ากันดังนั้น (๑) = (๒) แสดงว่า

$$\therefore 0.0001 = \exp\left(\frac{\Delta S_S}{2k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_S}{2kT}\right) \quad (๓)$$

แทนค่า ΔH_S และ ΔS_S ที่โจทย์กำหนดให้ = 240 kJ/mole และ 10k J/K.mole ลงไปใน (๓) ได้

$$0.0001 = \exp\left(\frac{10k}{2k}\right) \exp\left(\frac{-240000}{2 \times 1.38 \times 10^{-23} \times 6.02 \times 10^{23} T}\right)$$

$$T = 1016 \text{ } ^\circ\text{K} \quad \text{(answer 3.1)}$$

3.2) จากข้อ 3.1) จะได้ว่าที่ 800°K

Intrinsic diffusion coefficient $D_{Na^+} = V_o \lambda^2 \alpha \zeta \exp(5) \exp\left(-\frac{14,444.6}{800}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m^*}{kT}\right)$ (๔)

Extrinsic diffusion coefficient $D_{Na^+} = [Ca_{Na}^*] V_o \lambda^2 \alpha \zeta \exp\left(-\frac{\Delta H_m^*}{kT}\right)$ (๕)

ถ้าต้องการให้ Extrinsic diffusion coefficient = 10 X Intrinsic diffusion coeff แสดงว่าต้องการให้ (๕) = 10(๔)

$$[Ca_{Na}^*] = 10 \exp(5) \exp\left[\frac{-14,444.60}{800}\right]$$

$$[Ca_{Na}^*] = 2.137 \times 10^{-5} \quad \therefore \text{ต้อง dope ที่ความเข้มข้น} = 0.00213\% \quad \text{(answer 3.2)}$$

กราฟ 7.7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Diffusion coefficient ต่อ $1000/\text{Temp}$ ของ CaCl_2 doped NaCl ที่วัดได้จากจากการทดลองจริงๆ จากภาพจะเห็นว่า Slope ของกราฟแบ่งเป็น 2 ช่วง ในช่วง Temp ต่ำ (ด้านขวาของกราฟ) เป็นช่วงที่ NaCl แสดงคุณสมบัติ Extrinsic diffusion (สมการ (๕)) Slope ของกราฟที่บริเวณนี้คือ $\frac{\Delta H_m^*}{k}$ หากเราวัด Slope เราก็สามารถคำนวณ activation energy (ΔH_m^*) ได้ซึ่งจากกราฟหา ΔH_m^* ได้ = 77 kJ/mole ในช่วง Temp สูง (ด้านซ้ายของกราฟ) วัสดุแสดงคุณสมบัติ Intrinsic diffusion จาก (๑) ได้ว่า Slope ของกราฟในบริเวณนี้คือ $\frac{\Delta H_m^*}{k} + \frac{\Delta H_s}{k}$ หากวัด Slope แล้วคำนวณได้ $\Delta H_s = 227 \text{ kJ/mole}$

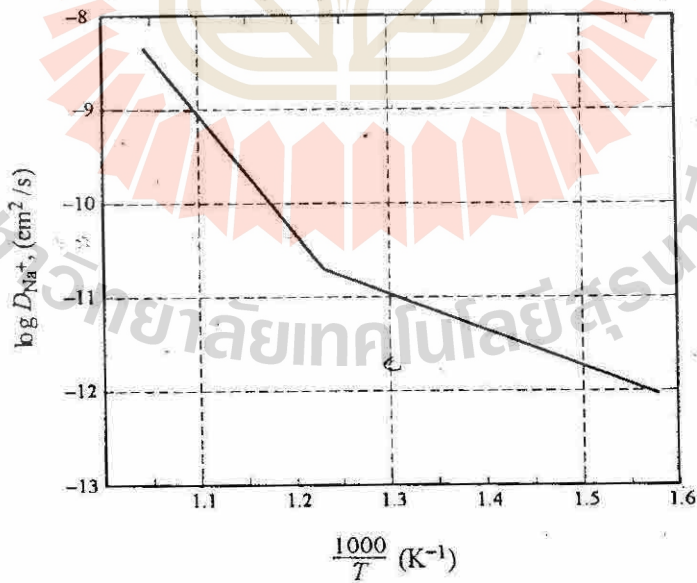
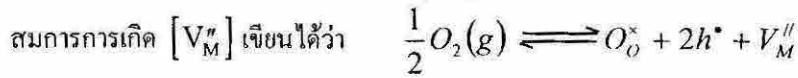


Fig 7.7 Temperature dependence of diffusivity of Na^+ ions in NaCl (P203 R1)

Diffusion coefficient ของวัสดุบางชนิดจะแปรตาม PO_2 ด้วย โดยเฉพาะอย่างยิ่งถ้า *Diffusion coefficient* เกี่ยวข้องกับ defect ซึ่งมี concentration ที่แปรตาม PO_2 ตัวอย่าง เช่น Diffusion ของ Mn เข้าไปใน MnO ซึ่ง Mn จะ diffuse เข้าไปตามช่องของ Metal vacancy $[V_M'']$ ดังนั้น $f = [V_M'']$



สิ่งที่พูดผ่านมาก่อนหน้านี้ว่า $[V_M'']$ ของปฏิกิริยาข้างบนแปรตาม $P_{O_2}^{1/6}$ ดังนั้น D ซึ่งแปรตาม f จึงแปรตาม $P_{O_2}^{1/6}$ กราฟความสัมพันธ์ $\log D$ ต่อ $\log PO_2$ ของ Mn ใน MnO จึงมี $Slope = \frac{1}{6}$ ดังภาพ 7.8

หากมีการ dope impurity ลงไปใน MnO จะทำให้ $[V_M'']$ อาจจะไม่แปรตาม PO_2 ยกกำลัง 1/6 ดังนั้น f จึงไม่แปรตาม $P_{O_2}^{1/6}$ ไปด้วย

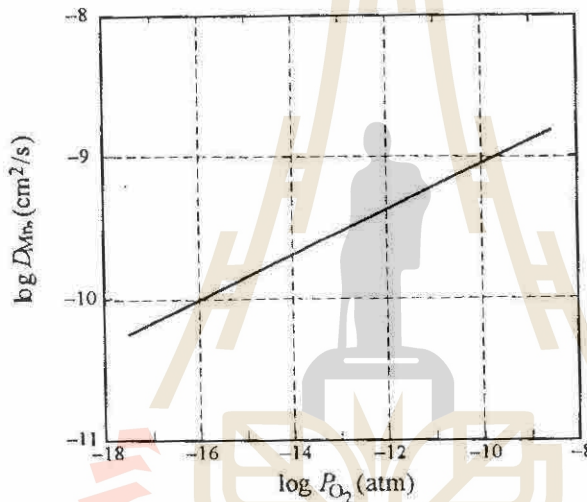


Fig 7.8 Functional dependence (on log-log plot) of the diffusion coefficient of Mn in MnO on Oxygen partial pressure (จาก Ref 1 หน้า P204)

7.2.3 Diffusion in Chemical Potential Gradient

ในเนื้อหาตอนต้น ๆ ที่ผ่านมาเป็นการพิจารณา diffusion ของ species ในทิศทางเดียวกันคือ diffusion forward ที่จริงแล้วการพิจารณาแบบนี้ยังถูกต้องไม่สมบูรณ์ เพราะการ diffusion ที่เกิดขึ้นต้องเกิดทุก ๆ ทิศทางอย่าง random

ปัจจัยที่จะกำหนดว่า Species จะ diffuse ไปทางไหนมากกว่าคือ free energy ในทางปฏิบัติ อะตอมหรือ species จะ diffuse ไปในทิศทางที่ลด free energy หรือ chemical potential ของตัวเอง

ปกติแล้ว ด้านที่มี concentration สูงกว่าจะมี free energy หรือ chemical potential สูงกว่าด้านที่มี concentration ต่ำ ดังนั้นถึงแม้จะอะตอมจะ diffuse ได้ทุกทิศทางอย่าง random แต่อะตอมส่วนใหญ่จะ diffuse จากบริเวณที่มี concentration สูงไปสู่บริเวณที่มี concentration ต่ำ เพื่อจะได้ลด free energy หรือ chemical potential ของตัวเอง

ภาพ 7.9 a, b แสดง Free energy ของอะตอมขณะ diffuse จะเห็นว่าแบ่งเป็น 3 states ช่วงแรก (Initial state) อะตอมมีพลังงานต่ำ ต่อมาช่วงที่ 2 อะตอมถูกกระตุ้นให้มีพลังงานสูงขึ้นเป็น Activated state และช่วงสุดท้าย (final state) เมื่อ diffuse เสร็จแล้วอะตอมจะมีพลังงานต่ำลงอีกครั้งหนึ่ง ซึ่งจะต่ำกว่าในช่วง initial state เสียอีก

ถ้าให้ Ξ คือ ผลต่างของ Free energy ในช่วง final และ initial state เราอาจจะเขียน Driving force ที่ผลักดันให้เกิดการ diffuse ด้วย

$$F = \frac{\Xi}{\lambda} = -\frac{1}{N_{AV}} \frac{d\mu}{dx} \quad (\text{ดูภาพ 7.9 ประกอบ}) \quad (7.22)$$

เมื่อ μ คือ Chemical potential ซึ่งก็คือ Free energy / mole

x คือระยะทางที่ diffuse

จัด (7.22) ใหม่ $\Xi = \lambda F = -\lambda \frac{d(\mu / N_{AV})}{dx} \quad (7.23)$

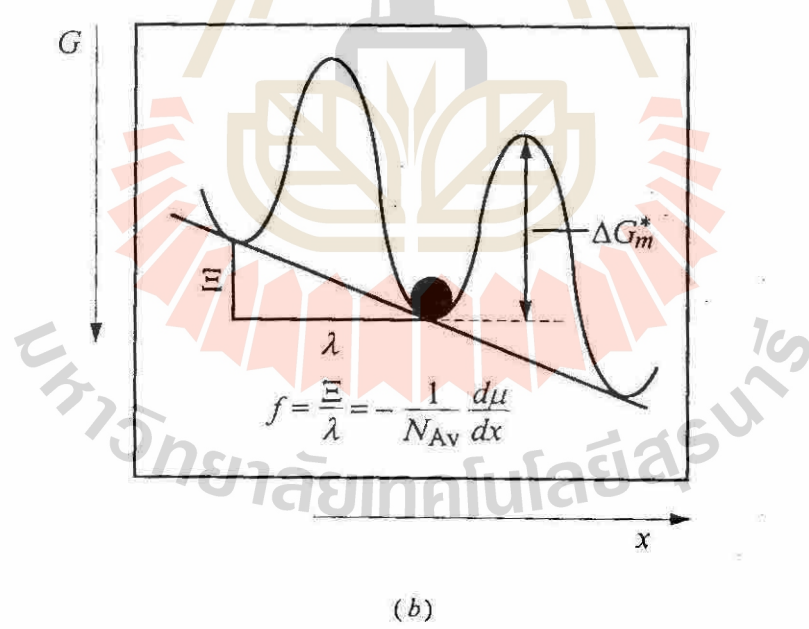
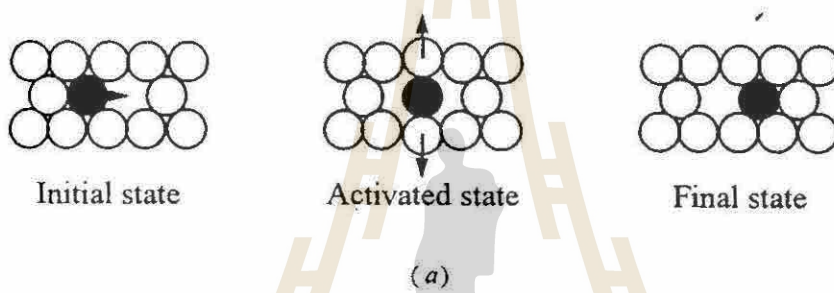


Fig 7.9 (a) Schematic of activated state during diffusion.

(b) Diffusion of anion down a chemical potential gradient (P206 R1)

สำหรับ forward jump (การ diffuse ทิศทางไปข้างหน้า) จะมี Jump frequency เป็น

$$V_{forward} = f\alpha\zeta V_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m^*}{kT}\right)$$

ส่วนสำหรับ backward jump

$$V_{back} = f\alpha\zeta V_0 \left(\frac{-\Delta G_M^* + \Xi}{kT}\right)$$

$$V_{net} = V_{forward} - V_{back} = f\alpha\zeta V_0 \left\{ \exp\left(\frac{-\Delta G_m^*}{kT}\right) - \exp\left(\frac{-\Delta G_m^* + \Xi}{kT}\right) \right\}$$

$$= f\alpha\zeta V_0 \exp\left(\frac{-\Delta G_m^*}{kT}\right) \left\{ 1 - \exp\left(\frac{-\Xi}{kT}\right) \right\}$$

โดยปกติ $\Xi/RT \ll 1$ และ จากหลัก calculus: เมื่อ x มีค่าน้อยๆ $e^{-x} \approx 1 - x$ ดังนั้น

$$V_{net} = f\alpha\zeta V_0 \left(\frac{\Xi}{kT}\right) \exp\left(\frac{-\Delta G_M^*}{kT}\right) \quad (7.27)$$

กำหนดให้ v_{drift} ความเร็วไหลเลื่อน (average drift velocity) จากนิยาม ความเร็วเท่ากับ ระยะทางคูณความถี่ ดังนั้น

$v_{drift} = \lambda V_{net}$ และ จาก(7.23) และ (7.27) จะได้ว่าความเร็วไหลเลื่อน v_{drift} (m/s) คือ

$$v_{drift} = \lambda V_{net} = \frac{\alpha\lambda^2\zeta V_0 f}{kT} \exp\left(\frac{-\Delta G_m^*}{kT}\right) F \quad (m/s)$$

จากนิยาม flux (J) คือ จำนวนอะตอมที่เคลื่อนที่ผ่านพื้นที่หน้าตัด 1 m^2 ต่อ 1 วินาที มีหน่วยเป็น $\text{mole/m}^2\text{s}$

$$J = c_i v_{drift} = \frac{c_i}{kT} \left\{ \alpha\lambda^2\zeta V_0 \exp\left(\frac{-\Delta G_m^*}{kT}\right) \right\} F \quad (7.29)$$

จากสมการที่ (7.18) เทอมใน { } ของ (7.29) คือ D_{ion} นั่นเอง

$$J_{ion} = \frac{c_{ion} D_{ion}}{kT} F \quad (7.30)$$

สมการที่ (7.30) เป็นสมการที่สำคัญกล่าวคือ

- 1) จากสมการที่ (7.15) $c_{ion} D_{ion} = c_{vac} D_{vac}$ จะได้ว่า ถ้าเราพิจารณาการ diffuse ของ ion ก็จะเท่ากับเราพิจารณาการ diffuse ของ defect ที่ ion นั้นเคลื่อนที่ผ่าน กล่าวคือ Flux ของ ion นั้นๆ จะเท่ากับ Flux ของ defect ด้วย
- 2) เราอาจจะพิจารณาได้ว่า Flux (J) = KF เมื่อ K เป็น material properties และ F คือ driving force ที่ทำให้เกิดการ diffuse ซึ่งจะได้ว่า เทอมที่อยู่หน้า F ทั้งหมดเป็น Material properties อนึ่งความสัมพันธ์นี้เป็นจริงใช้ได้ โดยไม่จำกัดว่า Driving Force จะเป็น Chemical concentration gradient ดังที่เราพิจารณามาอย่างเดียวก่อน ในทางปฏิบัติจะพบว่าความสัมพันธ์ข้างต้นจะเป็นจริงเมื่อ Driving force เป็น Electrical หรือ Electrochemical potential ด้วย : ซึ่งจะกล่าวในตอนต่อไป

7.2.4 Diffusion in a Electric Potential Gradient

สำหรับการ diffusion ของอนุภาคที่มีประจุในบริเวณที่มีสนามไฟฟ้า Driving force ของการ diffuse คือแรงที่สนามไฟฟ้ากระทำต่ออนุภาคนั้นๆ เรียกเป็นทางการว่า Electric Potential gradient ซึ่งมีค่าเท่ากับ

$$F_i = -Z_i e \frac{d\phi}{dx} \quad (7.31)$$

เมื่อ ϕ คือ Electric Potential หน่วยเป็น Volt

Z คือ ประจุของ species ที่ diffuse

Current density (I_i) มีหน่วยเป็น (A/m^2) หรือ ($Coulomb/m^2.s$) มีความสัมพันธ์กับ flux ตามสมการ

$$I_i = Z_i e J_{ion} \tag{7.32}$$

จาก (7.30), (7.31) และ (7.32)

$$I_i = Z_i e J_{ion} = \frac{Z_i e c_{ion} D_{ion}}{kT} F = \frac{-Z_i e c_{ion} D_{ion}}{kT} \left[Z_i e \frac{d\phi}{dx} \right]$$

เทียบสมการข้างบนกับกฎของ Ohm ที่ว่า $I = -\sigma_{ion} \frac{d\phi}{dx}$ (เมื่อ σ = ionic conductivity) ดังนั้นจะได้ว่า

$$\sigma_{ion} = \frac{Z_i^2 e^2 c_{ion} D_{ion}}{kT} = \frac{Z_i^2 e^2 c_{def} D_{dif}}{kT} \tag{7.34}$$

สมการ (7.34) เรียกว่า Nernst-Einstein relationship เป็นสมการความสัมพันธ์ระหว่าง ionic conductivity กับ diffusion coefficient

มีข้อคำนึงที่ต้องระลึกไว้เมื่อนำสมการไปใช้คือ

1) σ_{ion} ในสมการนี้คือ conductivity ที่เกิดจากพาหะประจุชนิดเดียวกันใดชนิดหนึ่งในบรรดาพาหะประจุทั้งหมดของสารประกอบซึ่งอาจจะมีหลายตัวก็ได้

2) สมการนี้ตั้งอยู่บนสมมติฐานที่ว่า θ (Probability that the site adjacent to the diffusing empty) $\cong 1$ ซึ่งสมมติฐานนี้จะเป็นจริงต่อเมื่อความเข้มข้นของ species ที่เราพิจารณาไม่สูงเท่านั้น

3) c_{ion} ในที่นี้คือ c_i ในสมการ (7.29) คือ Total concentration of the diffusing ions in the crystal ตัวอย่างเช่น การ diffuse ของ Oxygen เข้าไป ใน Ca-stabilized ZrO_2 ซึ่ง diffusing ions คือ Oxygen ions จะถือว่า c_{ion} ในที่นี้คือจำนวน Oxygen ions ทั้งหมดใน crystal (ไม่ใช่จำนวน defect site) แต่ถ้าพิจารณาแบบที่ซึ่ง mechanism ของการ diffusion เป็น interstitial mechanism c_{ion} จะหมายถึงจำนวนอะตอมที่อยู่ใน intershtial ในกรณีนี้ c_{ion} คือจำนวน defect

7.2.5 Diffusion in an Electrochemical Potential Gradient

ในกรณีนี้ซึ่ง Driving force ไม่ได้เป็น Pure Chemical potential gradient หรือ Pure Electric chemical gradient สมการ Flux จึงต้องเป็นทั้งที่มาจากสมการที่ (7.30) และ (7.32) นำทั้งสองสมการมารวมกันผนวกกับสมการ (7.34) และ (7.22) จะได้ว่า

$$I'_k = Z_k e c_k D_k \frac{d\tilde{\mu}_k}{dx} = \frac{-\sigma_k}{Z_k e} \frac{d\tilde{\mu}_k}{dx}$$

เมื่อ $d\tilde{\mu}_k / dx$ คือ driving force ของ ion แต่ละตัว และ $\tilde{\mu}_k = \mu_k / N_{Av}$ ถ้าสมมุติว่า Total Current ที่ไหลทั้งหมดในระบบขณะนี้คือ Current จากสมการ I'_k ข้างบน รวมกับ Current จากกฎของ Ohm ที่ซึ่งเท่ากับ $I''_k =$

$-\sigma_k d\phi / dx$ จะได้ว่า Total current (I_k) เท่ากับ

$$I_k = I'_k + I''_k = \frac{-\sigma_k}{Z_k e} \left(\frac{d\tilde{\mu}_k}{dx} + Z_k e \frac{d\phi}{dx} \right) = \frac{-\sigma_k}{Z_k e} \left(\frac{d\tilde{\eta}_k}{dx} \right) \tag{7.36}$$

เมื่อ $\tilde{\eta}_k = \tilde{\mu}_k + Z_k e \phi$ คือ electrochemical potential gradient จากสมการข้างต้นจะได้ว่า Flux (จำนวน particles ที่ diffuse ต่อ m^2 ต่อวินาที) เท่ากับ

$$J_k = -\frac{D_k c_k}{kT} \frac{d\tilde{\eta}_k}{dx} = \frac{-\sigma_k}{(Z_k e)^2} \frac{d\tilde{\eta}_k}{dx} \quad (7.37)$$

สมการ (7.36), (7.37) ใช้อธิบาย flux ของ species ที่มีประจุใด ๆ ภายใต้สภาพหนึ่ง ๆ แต่มีข้อพึงระวังในการนำไปใช้คือ

- 1) Driving force ของการ diffuse ในที่นี้คือ Electrochemical potential
- 2) สำหรับ Species ที่ประจุเป็นกลาง electric potential = 0; driving force คือ chemical potential เท่านั้น
- 3) ถ้าไม่มีสนามไฟฟ้ามากระทำถึงว่า สมการของ Flux คือ (7.37) จะเปลี่ยนไปเป็นสมการ (7.30)
- 4) ถ้า driving force เป็นสนามไฟฟ้าอย่างเดียว Chemical potential = 0 ($\frac{d\mu}{dx} = 0$) Current ในสมการ (7.36) จะเปลี่ยนเป็นไปตาม Current ตามกฎของ Ohm (7.39)
- 5) เมื่อ diffusion ถึงสมดุล Electrochemical Potential (η_k) มีค่า = 0

ELECTRICAL CONDUCTIVITY (การนำไฟฟ้า)

แบ่งการนำไฟฟ้าของของแข็งออกตามชนิดของพาหะประจุที่เคลื่อนที่ในการนำไฟฟ้าได้เป็น 2 อย่างคือ

- 1) Electronic conductivity คือ การนำไฟฟ้าที่นำไฟฟ้าโดยมี electron และ hole เป็นพาหะประจุ โลหะมี electron อย่างเดียวเป็นพาหะประจุ ขณะที่ covalent bond Semiconductor นำไฟฟ้าโดยทั้ง electron และ hole
- 2) Ionic conductivity คือการนำไฟฟ้าโดยมี ions เป็นพาหะประจุ
สำหรับเซรามิกแล้วจะมีพาหะประจุเป็นทั้งที่เป็น electron, hole และ ions ดังนั้นหากจะพิจารณาการนำไฟฟ้าใน ceramic ต้องพิจารณาการนำไฟฟ้าทั้ง Electronic & Ionic conductivity

จากกฎของ Ohm $V = iR$ (7.38)

V คือ ความต่างศักย์ที่ปลายทั้ง 2 ของแท่งตัวนำ (Volt)

i คือ กระแสที่ไหลผ่านแท่งตัวนำ (coulomb/sec)

R คือ ความต้านทาน (Ohm)

หาร (7.38) ด้วย A พื้นที่หน้าตัดของแท่งตัวนำ (m^2) แล้วคูณ (7.38) ด้วย $\frac{d}{d}$ เมื่อ d คือ ความหนาของแท่งตัวนำย้ายข้างสมการใหม่ได้

$$I = \frac{i}{A} = \frac{dV}{RA d}$$

(I) คือ Current density คือ กระแสที่ผ่านพื้นที่หน้าตัด $1 m^2$ ในเวลา 1 วินาที

$\frac{V}{d}$ คือ electric potential gradient = $\frac{d\phi}{dx}$ นั่นเอง ดังนั้น I ตาม Ohm law เขียนใหม่ได้เป็น

$$I_i = \frac{\sigma_i d\phi}{dx} \quad (7.39)$$

เมื่อ $\sigma = \frac{d}{RA}$ คือ Electrical conductivity ของ material มีหน่วยเป็น $(\text{Ohm}\cdot\text{cm})^{-1}$ หรือ Siemen/meter

ภาพที่ 7.10 แสดง Electrical conductivity ของ ceramic ชนิดต่างๆ ซึ่กซ้่ายเป็น Ceramic ที่นำไฟฟ้าแบบ Ionic conductivity ส่วนด้านขวาเป็น Ceramic ที่นำไฟฟ้าแบบ Electronic conductivity จะเห็นว่าสารประกอบ Ceramic มีค่า conductivity ตั้งแต่ ต่ำสุด 10^{-18} ที่ใช้เป็น Electrical insulator จนถึงสูงสุด 10^6 $(\text{Ohm}\cdot\text{cm})^{-1}$ ในเซรามิกพวก Superconductor

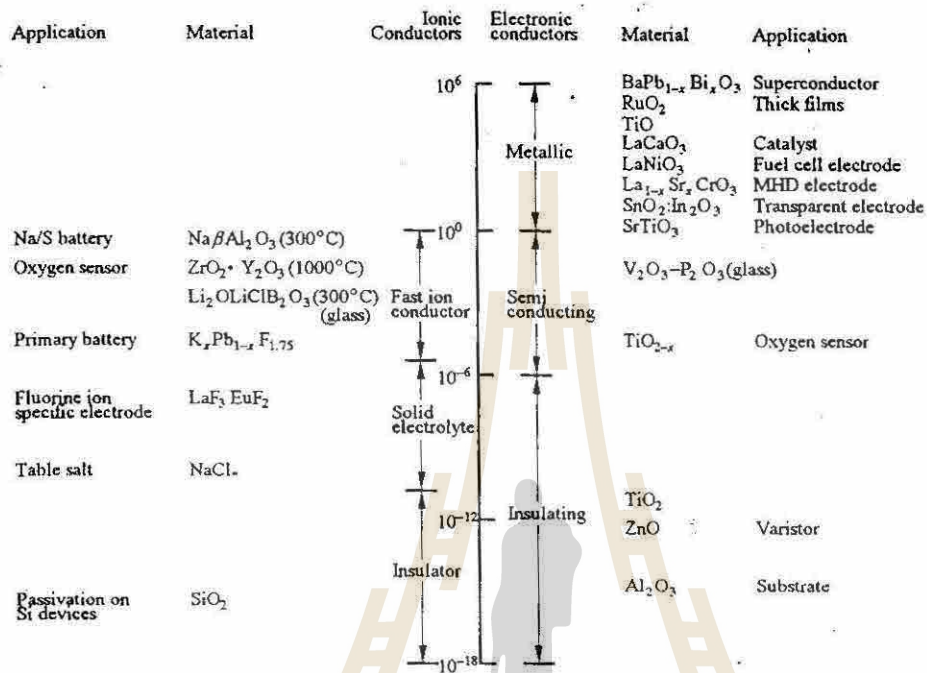


Fig 7.10 Range of electronic (right hand side) and ionic (left hand side) conductivity in $(\text{Ohm}\cdot\text{cm})^{-1}$ exhibited by ceramics and some of their uses. (จาก Ref 1 หน้า 213)

7.3.1 Generalized Equations

ถ้าให้ c_m คือ จำนวนพาหะประจุต่อ m^3 และ V_d คือความเร็วที่พาหะประจุเคลื่อนที่ average drift velocity เราจะได้ว่า กระแสไฟฟ้า (Current density (I_i)) ที่เกิดจากการเคลื่อนที่ของพาหะประจุ i ใดๆ หาได้จาก

$$I_i = |Z_i| e v_{d,i} c_{m,i} \tag{7.40}$$

กำหนดให้ electric mobility μ_d ($\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) เท่า average drift velocity per electric field (ความเร็วเฉลี่ยของการเคลื่อนที่ของ particle ต่อ กำลังสนามไฟฟ้า) จะได้ว่า

$$\mu_{d,i} = \frac{-v_{d,i}}{d\phi/dx} \tag{7.41}$$

รวมสมการ (7.39) กับ (7.41) จะได้ว่า Electrical conductivity ของ species i ใดมีค่าเท่ากับ

$$\sigma_i = c_{m,i} e |Z_i| \mu_{d,i} \tag{7.42}$$

จะเห็นว่า electrical conductivity แปรตรงตาม c_m (Concentration) และ Mobility (μ_d) ของพาหะประจุ หากระบบประกอบด้วยพาหะประจุหลายๆ ชนิดเช่น electron , hole, ions ชนิดต่าง ๆ จะได้ว่า Total electrical conductivity คือ electrical conductivity ของพาหะประจุทุกตัวรวมกันคือ

$$\sigma_{tot} = \sum_i c_{m,i} |Z_i| e \mu_{d,i} \tag{7.43}$$

เครื่องหมาย $| |$ ในสมการแสดงให้เห็นว่าเมื่อพาหะประจุชนิดใด ๆ จะเป็น + หรือ - ก็ตามเคลื่อนที่จะมีผลเสริมกันทำให้ Electrical cond ของวัสดุเพิ่มขึ้นทั้งนั้น

จะเห็นได้ว่า electrical conductivity ของระบบที่ประกอบด้วยพาหะประจุหลายชนิดจะขึ้นกับ Mobility (μ) และ Concentration (c) ของพาหะประจุชนิดต่างๆ ทั้งหมดที่มีในระบบ ซึ่งค่าทั้ง 2 ของพาหะประจุแต่ละชนิดในระบบหนึ่ง ๆ จะไม่เท่ากัน เพื่อให้ทราบสัดส่วนการนำไฟฟ้าในสารประกอบใดๆ ว่ามีสัดส่วนการนำไฟฟ้าแบบ Electronic หรือ Ionic conductivity ในสัดส่วนเท่าใดจึงเขียนสมการ (7.43) ใหม่เป็น

$$\sigma_{tot} = t_{elec} \sigma_{tot} + t_{ion} \sigma_{tot}$$

เมื่อ t ในที่นี้เรียกว่า transference number เป็นค่าบอกสัดส่วนการนำไฟฟ้า (Electrical conductivity) ของวัสดุว่าแบ่งเป็น electronic หรือ ionic conductivity เท่าใด

$$\text{โดยที่ } t_{elec} = \frac{\sigma_{elec}}{\sigma_{tot}} \text{ กับ } t_{ion} = \frac{\sigma_{ion}}{\sigma_{tot}} \text{ และ } t_{ion} + t_{elec} = 1$$

7.3.2 Ionic Conductivity

สารประกอบเซรามิกที่นำไฟฟ้าด้วย ionic conductivity คือสารประกอบที่มี transfer number $t_{ion} \approx 1$ นั่นคือ $\sigma_{elec} \ll \sigma_{ion} \approx \sigma_{tot}$

ในสารประกอบชนิดนี้ $c_{m,i} = c_{def}$ เมื่อ c_{def} คือ concentration ของ defect ไม่ว่าจะเป็ vacancy หรือ interstitial แทนค่าเข้าไปในสมการ (7.42) เทียบกับสมการ (7.34) จะได้ว่า

$$\mu_{d,i} = \frac{|Z_i| e_i D_{def}}{kT} = \frac{|Z_i| e_i D_{ion}}{kTf} \tag{7.45}$$

จากสมการข้างต้นจะเห็นว่า Mobility (μ) แปรตรงตาม diffusivity (D) อนึ่งสังเกตว่า ถ้า diffusion mechanism เป็น Vacancy mechanism $f = \frac{C_{def}}{C_{ion}} \ll 1$ แต่สำหรับ Interstitial mechanism $f \approx 1.0$

EXPERIMENTAL DETAILS : MEASURING IONIC CONDUCTIVITY

ตัวอย่างการทดลองวัด Ionic conductivity ใน Sodium-Solid Electrolyte แบ่ง Molten-Na ออกเป็น 2 ส่วนโดย Solid electrolyte หรือ Na^+ ion conductor ซึ่งมี $t_{ion} \approx 1$ ดังภาพ 7.11 จากนั้น apply กระแสไฟฟ้า DC ความต่างศักย์ V เข้าไปจะเกิดกระแสไฟฟ้า ion current (I_{ion}) ไหลจาก anode ไป cathode ถ้าสมมุติว่า Electrode เกิด Polarization effect น้อยมาก ดังนั้นความต้านทาน (R) ของ Solid electrolyte จะมีค่าเท่ากับ V/I_{ion} หากเราทราบความหนาและพื้นที่ผิวของ solid เราก็จะสามารถนำค่า R ไปหา electrical conductivity ของ solid ได้ โดยความสัมพันธ์

$$\frac{1}{\sigma(\text{conductivity})} = \rho(\text{resistivity}) = \frac{R(\text{resistance}) \times A(\text{area})}{L(\text{Thickness})}$$

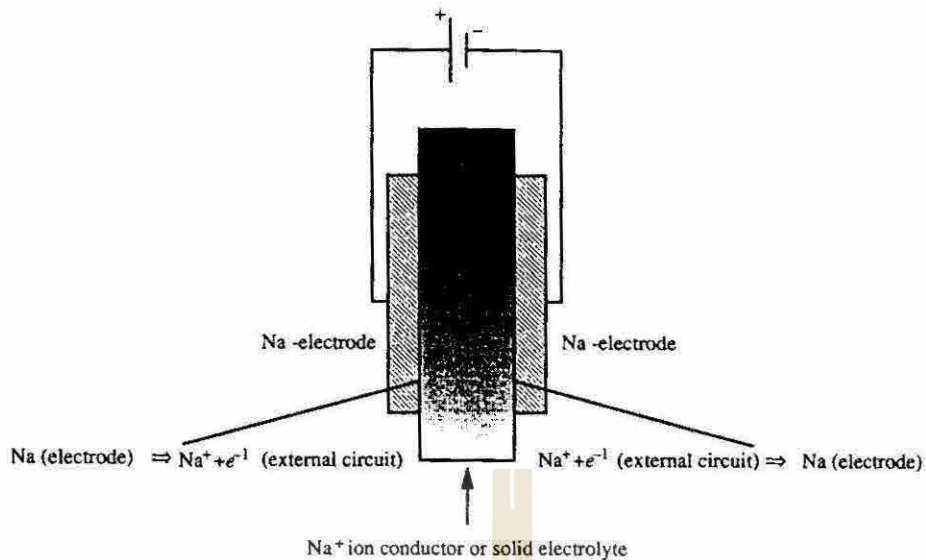


Fig 7.11 Experimental setup for measuring ionic conductivity. If the electrodes are non-blocking then the ionic conductivity is simply $R_{\text{ion}} = V/I_{\text{ion}}$ (จาก Ref 1 หน้า 215)

ที่ anode (ขั้ว +) เกิดปฏิกิริยา $\text{Na}(\text{electrode}) \rightarrow \text{Na}^+(\text{in Solid}) + e^-(\text{in external circuit})$

ที่ cathode (ขั้ว -) เกิดปฏิกิริยา $\text{Na}^+(\text{solid}) + e^-(\text{from molten Na}) \rightarrow \text{Na}(\text{electrode})$

ทั้งนี้หากเป็นไปตามเงื่อนไขที่ว่า

- 1) ใน Na^+ ion conductor นี้มีค่า $t_{\text{elec}} \ll t_{\text{ion}} \approx 1$
- 2) ในปฏิกิริยานี้ไม่มี Polarization effect ของ electrode
- 3) Electrode ไม่ block การเคลื่อนที่ของ Na^+
- 4) Na^+ สามารถเคลื่อนที่ผ่าน Solid Electrolyte

จะได้ว่า Electrical conductivity ที่คำนวณได้นั้นคือ σ_{ionic} เราเรียก ceramic ที่นำไฟฟ้าโดยมี $t_{\text{ion}} \gg t_{\text{elec}}$

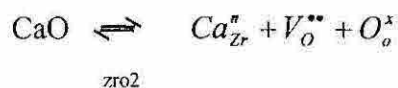
หรือ $t_{\text{ion}} \approx 1$ ว่า Fast ion conductor (FICs) หรือ Solid Electrolyte ภาพ 7.12 แสดง Electrical conductivity ของ FICS ชนิดต่าง ๆ ณ Temp ต่าง ๆ ทั้งที่เป็น Solid ในรูป crystalline & amorphous form

ในทางปฏิบัติเราแบ่ง FICs ได้เป็น 3 พวกคือ

1. Halides หรือ Chalcogenides ของ Ag กับ Cu {Chalcogenides คือสารประกอบระหว่าง Metal กับของ O, S, Se (selenium) และ Te (Tellurium)} ตัวอย่าง FICs พวกนี้ที่สำคัญคือ αAgI ซึ่งนำไฟฟ้าโดย Ag^+

2. พวก Nonstoichiometric aluminate ที่มี alkaline ions เป็นพาหะประจุ ตัวอย่างเช่น $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ซึ่งมีสูตรเป็น $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11 \text{Al}_2\text{O}_3$

3. พวกที่โครงสร้างแบบ Fluoride structure ที่ถูก dope ด้วย Aliovalent oxides (คือ Oxide ที่โลหะมี valency ไม่เท่ากับ host) เพื่อให้เกิด $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ ดังนั้น พวกนี้จึงนำไฟฟ้าโดย Oxygen ion diffuse เข้าไปตาม $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ ในโครงสร้างตัวอย่างเช่น CaO dope ZrO_2 ซึ่งจะเกิด $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ ตามปฏิกิริยา



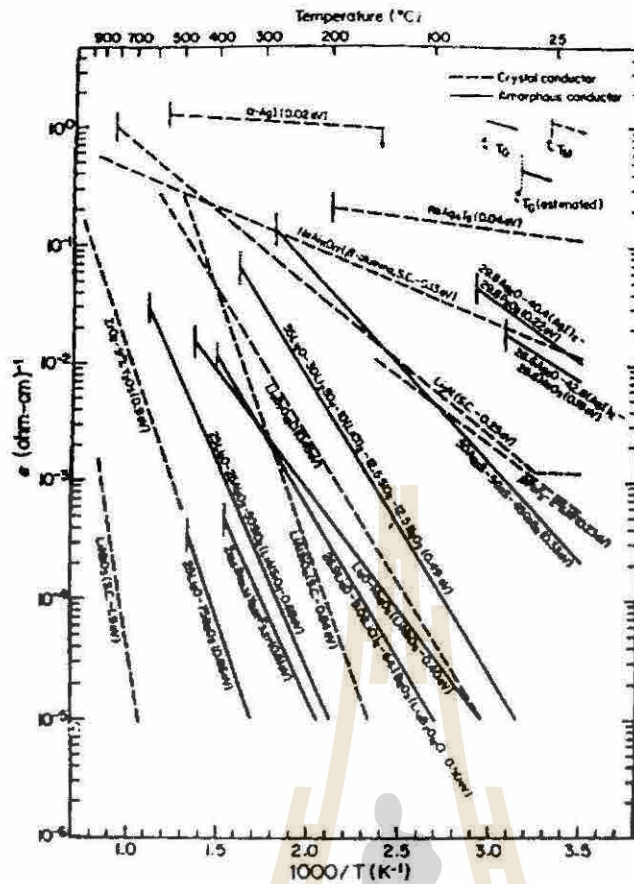


Fig 7.12 Ionic conductivity as a function of reciprocal temperature of a number of fast Ag, Na, Li, and F ion conductors. T_g denotes the glass transition temperature. (จาก Ref 1 หน้า 216)

ทั้ง 3 พวก จะต้อง มี defect concentration ในตัวมาก ๆ จึงจะนำไฟฟ้าโดย ionic conductivity ได้ดี ; defect ที่ว่านี้ อาจจะเป็น Intrinsic หรือ Extrinsic defect ก็ได้ ถ้า major defect เป็น Intrinsic defect จัดเป็น Intrinsic FICs แต่ถ้า major defect เป็น Extrinsic defect จัดเป็น Extrinsic FICs

Intrinsic FICs ที่สำคัญคือพวกสารประกอบ Halide และ $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ส่วน Extrinsic FICs ที่สำคัญได้แก่ FICs พวกที่โครงสร้างแบบ Fluoride-structure

ภาพ 7.13 แสดงโครงสร้างผลึกของ $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ภาพ a) แสดงการมองไปตามแกน C จะเห็นว่าแบ่ง Crystal เป็น 2 ส่วนคือ ส่วนที่เป็น conduction planes กับ spinel block ภาพ b) แสดงให้เห็นว่าใน conduction Plane ประกอบด้วย Vacancy ของ Na^+ มาก โดยปกติแล้ว Activation energy (ΔH_m^*) ของ Na^+ ion มีค่าค่อนข้างต่ำ (ประมาณ 0.01-0.2 eV) ทำให้ defect เคลื่อนที่ได้ง่าย ดังนั้น FICs พวกนี้จึงนำไฟฟ้าได้ดี

เนื่องจาก FICs พวกที่มีโครงสร้างแบบ Fluoride structure นำไฟฟ้าโดยการเคลื่อนที่ของ Oxygen เข้าไปตาม V_O^{**} ใน structure เราอาจจะทำนายได้ว่า “Electrical conductivity ของ FICs พวกนี้น่าจะแปรผันตาม % V_O^{**} ในโครงสร้างด้วย” จากการทดลองพบว่าเป็นตามที่คาด ดังแสดงโดยภาพที่ 7.14 จากภาพจะเห็นว่าในระยะแรกๆ เมื่อเพิ่ม % Anion vacancy ขึ้น Electrical conductivity ของระบบจะเพิ่มขึ้นตามไปด้วย อย่างไรก็ตามเมื่อ % Anion vacancy สูงถึงระดับหนึ่งจะพบว่า Conductivity ไม่ได้เพิ่มขึ้นตาม % Anion vacancy ที่เพิ่มขึ้นแต่อย่างใด ทั้งนี้อาจจะเป็นเพราะว่าที่ % defect concentration สูงๆ Defect อาจจะทำปฏิกิริยากันเองทำให้สมมุติฐานที่เราตั้งไว้เริ่มต้นว่า ระบบเป็น dilute system นำมาใช้ไม่ได้

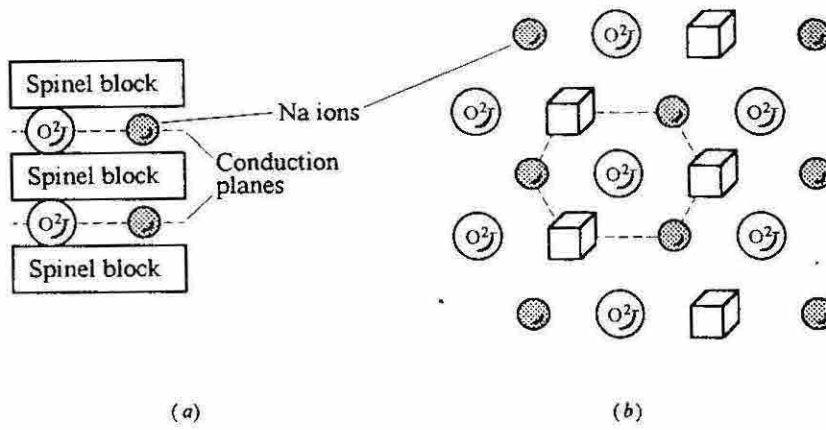


Fig 7.13 Structure of β Al_2O_3 (a) Plane parallel to c-axis (b) Arrangement of atoms in conduction plane (i.e., top view of conduction planes). Empty squares denote equivalent Na in sites that are vacant. (จาก Ref 1 หน้า 217)

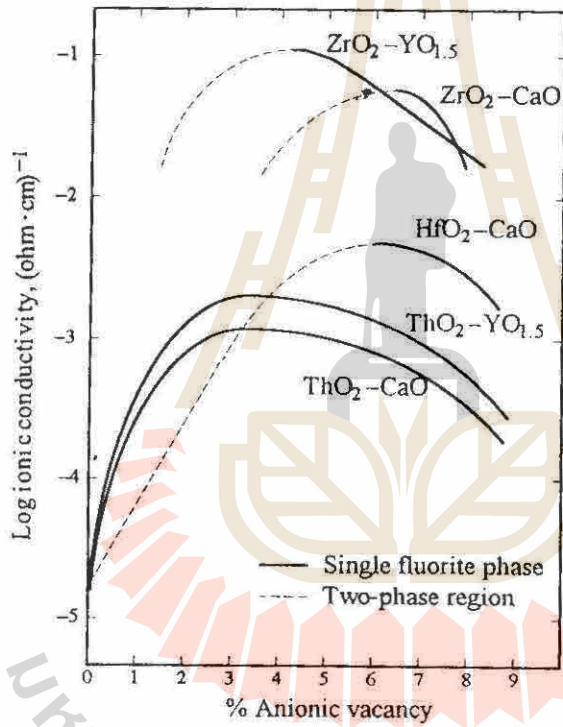


Fig 7.14 Effect of doping on the ionic conductivity of a number of oxygen ion conductors. (จาก Ref 1 หน้า 218)

7.3.3 Electronic Conductivity

คือการนำไฟฟ้าโดย electron และหรือ hole; ในทำนองเดียวกันกับการนำไฟฟ้าแบบ ionic conductivity ถ้านำไฟฟ้าโดยพาหะประจุมากกว่า 1 ตัว Total electronic conductivity หาได้จากสมการ $\sigma_e = c_{m,i} e |z_e| \mu_{d,e}$

การนำไฟฟ้าแบบ Electronic Conductivity เกิดได้ 3 วิธี ดังแสดงในภาพที่ 7.15 คือ

(1) Excitation across the band gap (intrinsic) คือนำไฟฟ้าโดยการที่ electron ใน valence band ได้รับพลังงานมากพอจึงข้าม forbidden band ไปยัง conduction band ทำให้เกิดการนำไฟฟ้าได้

(2) Due to impurity (extrinsic) คือนำไฟฟ้าโดยการเติมสาร impurity จากภายนอกเข้าไปแล้ว impurity เหล่านี้จะให้ electron หรือ hole ออกมานำไฟฟ้า

(3) As result of non-stoichiometric คือนำไฟฟ้าโดยการที่อะตอมบางตัวในโครงสร้างของ host หลุดออกจาก site ปกติทำให้เกิด Vacancy หรือ Interstitial ซึ่งระบบต้อง balance ประจุโดยการเกิด electron หรือ hole ออกมา แล้ว electron หรือ hole เหล่านั้นก็จะเป็นพาหะประจุทำให้เกิดการนำไฟฟ้าแบบ electronic conductivity อนึ่งการที่อะตอมหรือ ion บางตัวออกจาก site ปกติทำให้ regular ratio ของ Cation: Anion ของ host เปลี่ยนไปจากเดิมจึงถือว่าเกิด non-stoichiometry

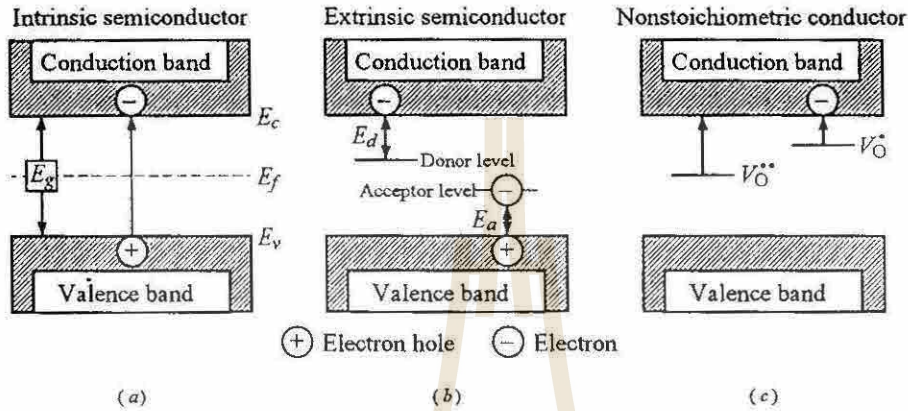


Fig 7.15 Schematic of energy levels for (a) intrinsic semiconductors, (b) extrinsic semiconductors, and (c) non-stoichiometric semiconductors. (จาก Ref 1 หน้า 221)

1) Intrinsic Semiconductors

คือ Semiconductor ที่นำไฟฟ้าด้วยวิธีที่ 1 ข้างต้น ดังที่เกริ่นไว้ว่าเป็นการนำไฟฟ้าโดยที่ electron ที่ได้รับพลังงานที่มากพอ ทำให้สามารถข้าม energy gap ไปอยู่ใน conduction band ได้ อนึ่งสิ่งที่เกิดขึ้นพร้อมๆ กับการที่ electron จากข้าม gap ไปอยู่ใน conduction band ก็คือ hole ใน valence band ทั้ง electron ใน conduction band กับ hole ใน valence band จะเป็นพาหะประจุที่นำไฟฟ้าใน semiconductor “ประเด็นที่สำคัญในที่นี้คือสำหรับ intrinsic semiconductor แล้วจำนวน electron เท่ากับจำนวน hole เสมอ”

เราสามารถหา “โอกาสที่ระดับพลังงาน (Energy state) E ใดๆ ในแถบพลังงาน จะมี electron เข้าไปอยู่ (occupy)” โดยใช้ Fermi dirac distribution ซึ่งจะได้เรียนในขั้นสูงต่อไป ได้เป็นสมการ

$$P(E) = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{E - E_f}{kT}\right]}$$

เมื่อ P(E) คือ โอกาสที่ Energy state (E) ใดๆ จะถูก occupy (คือ มี electron เข้าไปอยู่)

E_f คือ Fermi Energy level

k และ T คือ Boltzman's constant และ Temp ตามลำดับ

สังเกตว่าที่ $E = E_f$ ทำให้ $\exp[\]$ ในสมการข้างต้นเป็น 1 “ดังนั้นโอกาสที่ Energy state ที่มีพลังงานเท่ากับ E_f (Fermi Energy) จะถูก occupy เท่ากับ $1/2$ เสมอ”

จากสมการข้างต้นหากเขียนกราฟ P(E) ต่อ E ของอะตอมที่มี Energy state ตั้งแต่ 0-2 eV และ $E_f = 1$ eV จะได้ดังภาพ 7.16 สังเกตว่าที่อุณหภูมิเดียวกันที่โอกาสที่ Energy state ที่มีพลังงานสูงๆ จะถูก occupy จะต่ำกว่า โอกาสที่ Energy

state ที่มีพลังงานต่ำๆ จะถูก occupy อย่างไม่กี่ตามที่อยู่หนาแน่นสูงขึ้น (1200 °K) โอกาสที่ Energy state สูงๆ จะถูก occupy จะมากขึ้น และที่สำคัญอีกอย่างหนึ่งเห็นจากกราฟคือที่อยู่หนาแน่นใดๆ ก็ตาม ณ $E = E_f$ (ในที่นี้ $= 1 \text{ eV}$) โอกาสที่ energy state จะถูก occupy เท่ากับ $1/2$

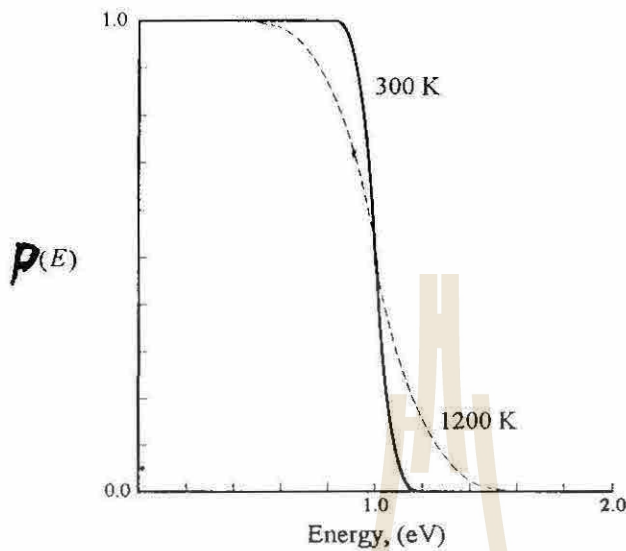


Fig 7.16 Fermi distribution for two different temperature; E_f was assumed to be 1 eV. Note that whereas the distribution shifts to higher energies as the temperature increases, E_f defined as the energy at which the probability of finding an electron is 0.5, does not change however. (จาก Ref 1 หน้า 220)

จากการศึกษาชั้นสูงเราสามารถหาจำนวน electron ต่อ m^3 ใน conduction band ได้จากสมการ

$$n = N_c \exp\left(\frac{-E_c - E_f}{kT}\right) \quad (7.48)$$

และจำนวน hole/ m^3 ใน Valence band จาก

$$p = N_v \exp\left(\frac{-E_f - E_v}{kT}\right) \quad (7.49)$$

เมื่อ E_c คือ Energy state ที่มีพลังงานต่ำที่สุดใน Conduction band

E_v คือ Energy state ที่มีพลังงานสูงที่สุดใน Valence band

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_c^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad \text{และ} \quad N_v = 2 \left[\frac{2\pi m_h^* kT}{h^2} \right]^{3/2}$$

N_c และ N_v คือ Density of states per unit volume in the conduction and valence band

m_c^* และ m_h^* คือ effective mass ของ electron และ hole ตามลำดับ จาก (7.48) และ (7.49) ได้ว่า

$$np = N_c N_v \exp\left(\frac{-E_g}{kT}\right) = N_c N_v K_i$$

สังเกตว่า np ไม่ขึ้นกับ E_f และสำหรับ Intrinsic Semiconductor ซึ่งจำนวน electron ใน Conduction band เท่ากับ

จำนวน hole ใน Valence band ดังนั้น $n = p = \sqrt{N_c N_v} \exp\left(\frac{-E_g}{2kT}\right) \quad (7.51)$

ค่า Electrical conductivity ของ solid จะแปรตาม Temp ดังนี้

$$\sigma_{\text{hop}} = (\text{Const}) \frac{(x_i)(1-x_i)}{kT} \exp\left(\frac{-E_B}{kT}\right) \quad (7.54)$$

เมื่อ X_i คือ mole fraction ของ metal ที่มี Valency ค่าหนึ่ง และ $1-X_i$ คือ mole fraction ของ metal ที่มี valency อีกค่าหนึ่ง

E_B คือ Potential energy well depth ของการเปลี่ยน valency

b) *Large Polaron* คือ distorting ในโครงสร้างที่เกิดจากสาเหตุเหมือนกันกับ small polaron แต่ในกรณีนี้จะต่างกันตรงที่ในกรณีนี้ ion บวกมีประจุไม่มากพอจึงทำให้ไม่สามารถทำให้ electron หยุดการเคลื่อนที่เป็นช่วงๆ เหมือนกับกรณีที่ผ่านมา เพียงแต่จะหน่วงให้ electron หรือ hole เคลื่อนที่ได้ช้าลงเท่านั้น ในกรณีนี้พบว่า mobility ของ electron แปรตาม Temp $T^{-1/2}$ ดังนั้นจาก (7.53) เราเขียน Intrinsic electronic conductivity ใหม่ได้เป็น

$$\sigma_{\text{ele, int}} = (\text{const}) T^{-1/2} T^{3/2} \exp\left(\frac{-E_g}{2kT}\right) = (\text{const}) T \exp\left(\frac{-E_g}{2kT}\right)$$

2) Extrinsic Semiconductors

คือ Semiconductor ที่นำไฟฟ้าโดยการเติม impurity ภายนอกเข้าไปในโครงสร้างของมัน แบ่ง Semiconductor ชนิดนี้ออกเป็น 2 ชนิด คือ (1) N-type และ (2) P-type Semiconductor

(1) N-type Semiconductor เกิดจากการเติมอะตอมที่มี Valency สูงกว่า host ตัวอย่างเช่น dope Si (Valency 4+) ด้วย ธาตุที่มี Valency 5+ เช่น P, As เมื่อเติม impurity ลงไป 1 อะตอมจะทำให้มี electron เหลือ ไม่มีคู่ bond อยู่ 1 ตัว ดังภาพที่ 7.17a เรียก Impurity ที่เติม (dope) ลงไปแล้วให้ electron แก่ host ว่า Donor

(2) P-type Semiconductor เกิดจากการ dope ด้วยอะตอมที่มี Valency ต่ำกว่า host เช่น dope Si, Ge ด้วย Al, B หรือ In เนื่องจากธาตุที่ dope ลงไปมี Valency เพียง 3+ จึง form bond กับ host เพียง 3 bonds ส่วน bond ที่ 4 ของ host จึงขาด electron ไป 1 ตัว เกิดสภาพเป็น hole ดังภาพ 7.17b ลักษณะเช่นนี้เปรียบได้ว่า Impurity รับ electron จาก host เรียก Impurity ชนิดนี้ว่า Acceptor

สรุปว่า “N-type donor-dope นำไฟฟ้าด้วย electron” และ “P-type Acceptor dope นำไฟฟ้าด้วย hole”

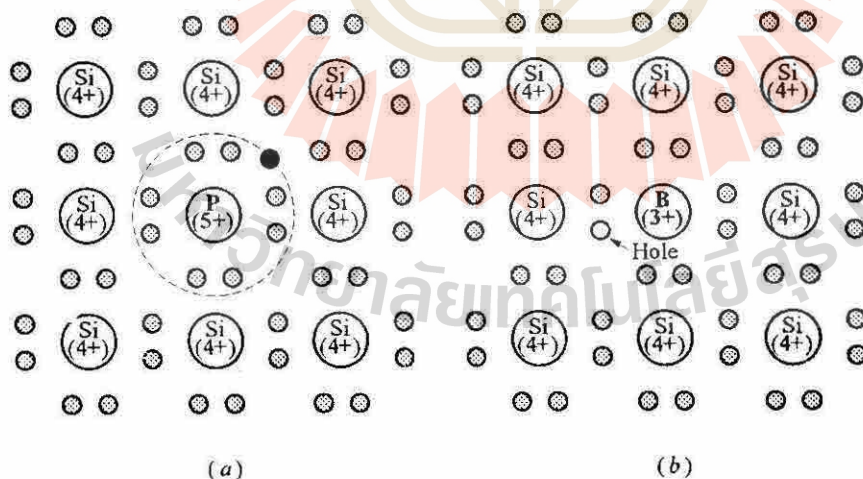
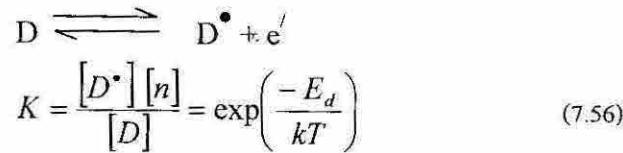


Fig 7.17 Schematic of (a) an n-type semiconductor and (b) a p-type semiconductor. The hole is formed when Al is added to Si. With the input of energy E_a , an electron from the valence band is promoted into the site labeled *electron hole*, and a hole is created in the valence band. (จาก Ref 1 หน้า 224)

คราวนี้มาดูว่า Electrical conductivity ของ Extrinsic semiconductor ว่าแปรตาม Temp อย่างไรบ้าง

N-type Donor dope

เขียนสมการปฏิกิริยาได้ว่า



E_d คือพลังงานที่ต้องใช้ในการ ionized donor ภาพ 7.15b แสดงตำแหน่งระดับพลังงาน E_d (donor dope Energy level) ที่มี electron อยู่เต็มพร้อมที่จะกระโดดข้ามเข้าไปอยู่ใน conduction band เมื่อได้รับพลังงานจากภายนอก $= E_d$

$[D]$ และ $[D^\bullet]$ คือ mole fraction ของ donors ที่ unionized และ ionized ตามลำดับ โดยที่ $[D] = D/N_D$ และ $[D^\bullet] = D^\bullet/N_D$ โดยที่ N_D คือ concentration ของ impurity ทั้งหมดที่ dope ลงไปใน host $N_D = D + D^\bullet$

$$[n] = n/N_c$$

เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่าง electrical conductivity (σ_{elec}) ของ Extrinsic semiconductor กับ Temp จะพบว่า σ_{elec} semiconductor ชนิดนี้จะมีค่าแปรตาม Temp อยู่ 3 ช่วง ดังแสดงโดยภาพที่ 7.18 ซึ่งอธิบายได้ดังนี้

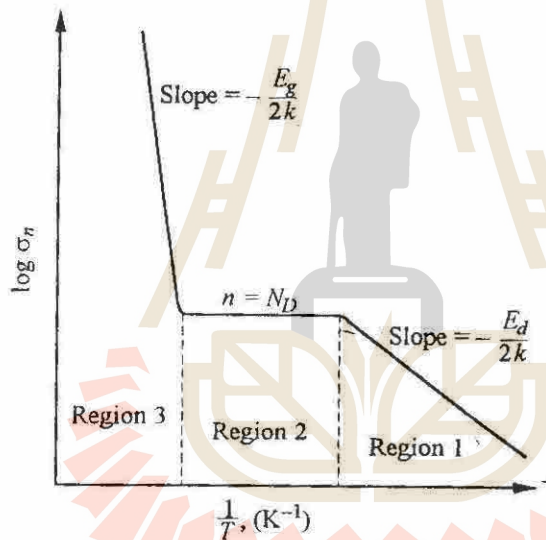


Fig 7.18 Temperature dependence of the electronic conductivity of an extrinsic semiconductor.

Region 2 is sometimes referred to as the *exhaustion region*. (จาก Ref 1 หน้า 226)

1) ในช่วง Temp ต่ำ ๆ electrons มีพลังงานน้อยๆ ดังนั้น electron ที่จะข้าม energy gap ไปสู่ conduction band ได้ จึงมีแต่เฉพาะ electron ที่อยู่ใน Donor dope energy level เท่านั้น ดังนั้นในช่วงนี้ Neutrality condition เขียนได้เป็น $n = D^\bullet \ll N_D$ หรือกล่าวอีกอย่างได้ว่า $[D] \cong 1$ และ $n = [D^\bullet]$

ในกรณีนี้ electronic conductivity จึงเขียนได้จากเดิมเป็น $\sigma = e\mu_n n + e\mu_p p$ เป็น

$$\sigma_{elec} = e\mu_n n \quad (0)$$

จากปฏิกิริยา electronic defect ในบทที่ 6 เราได้ $\Rightarrow \frac{n}{N_c} = [n]$

ดังนั้น
$$n = [n]N_c \quad (1)$$

และจาก (7.56) เราได้ $[n] = \frac{[D]}{[D^*]} \exp\left(\frac{-E_d}{kT}\right)$ (2)

จาก (1) และ (2) $n = N_c \frac{[D]}{[D^*]} \exp\left(\frac{-E_d}{kT}\right)$ (3)

จากนิยาม mole fraction ของ donor ที่ ionize $[D^*] = \frac{D^*}{N_D}$ แทนค่าลงใน (3)

ได้ $n = \frac{N_c [D]}{D^* / N_D} \exp\left(\frac{-E_d}{kT}\right)$

จัดรูปสมการใหม่เป็น $nD^* = N_c N_D [D] \exp\left(\frac{-E_d}{kT}\right)$ (4)

ที่ Temp ต่ำ ๆ อะตอมที่ Ionize ออกไปได้มีจำนวนน้อย ดังนั้น $[D] = 1$ และ $n = D^*$

จาก (4)

$$n^2 = N_c N_D \exp\left(\frac{-E_d}{kT}\right) \quad (5)$$

แทนค่า n ลงใน (0) ได้

$$\sigma_{elec} = e\mu \sqrt{N_c N_D} \exp\left(\frac{-E_d}{2kT}\right)$$

เมื่อ Plot กราฟ ระหว่าง $\log \sigma_{elec}$ กับ $\frac{1}{T}$ ที่ Temp ต่ำ ๆ จึงได้เป็นช่วง Region 1 ในภาพ 7.18 ซึ่ง Slope = $\frac{-E_d}{2k}$

2) ช่วง Intermediate Temp เป็นช่วง Temp กลางๆ ในช่วงนี้ Donor ทุกอะตอม ionized ดังนั้น $[D^*] = 1$ และ $D^* = N_D = n$

แทนค่าลงใน (0) ได้

$$\sigma_{elec} = e\mu_n N_D$$

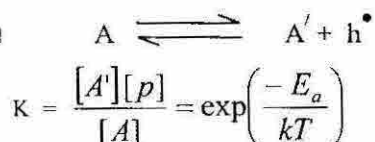
ช่วงนี้ σ_{elec} จึงไม่แปรผันตาม T ในทางปฏิบัติ σ_{elec} อาจลดลงบ้างเล็กน้อยเมื่อ T เพิ่มขึ้น เนื่องจาก Phonon scattering effect ที่ได้พูดไปแล้ว กราฟระหว่าง $\log \sigma_{elec}$ กับ $\frac{1}{T}$ จึงเป็นเส้นที่ Slope = 0 ดังใน region ที่ 2 ของภาพ 7.18

3) ช่วง High Temp เมื่อ heat แท่ง Extrinsic semiconductor ขึ้นไปที่ Temp สูงๆ electron ใน Valance band สามารถกระโดดข้าม energy gap ไปสู่ Conduct band ได้ ดังนั้น conductivity ในช่วงนี้ จึงเหมือนกัน conductivity ของ Intrinsic Semiconductor ดังสมการ (7.53) ที่ผ่านมา และเมื่อ Plot กราฟ ระหว่าง $\log \sigma_{elec}$ กับ $\frac{1}{T}$ จะได้เส้นตรงที่มี Slope

$$= \frac{-E_g}{2k} \text{ ดังใน Region ที่ 3 ในภาพ 7.18}$$

P-type Acceptor dope

เขียนสมการปฏิกิริยา ได้เป็น



เมื่อ E_a คือ พลังงานที่ต้องใช้ในการ ionize acceptor ภาพ 7.15b แสดงตำแหน่งของระดับพลังงาน E_a ที่เกิดขึ้นจาก acceptor dope เรียกระดับพลังงานที่เกิดขึ้นใหม่นี้ว่า acceptor Energy level (E_a) ซึ่งมี hole อยู่จำนวนมากอยู่ในสภาพพร้อมที่จะรับ electron จาก Valence band ที่อยู่ใกล้ๆ ใต้ การนำไฟฟ้าเกิดเมื่อ electron ใน Valence band ซึ่งได้รับพลังงาน $>E_a$ จึงสามารถกระโดดจาก valence band ขึ้นไปอยู่ใน E_a พร้อมกันนี้ จะเหลือ hole ใน valence band ซึ่งจะทำหน้าที่เป็นพาหะประจุได้ทำให้เกิดการนำไฟฟ้าขึ้นใน Extrinsic semiconductor แบบ P-type

ทำนองเดียวกันกับ N-type semiconductor จะพบว่า Electrical conductivity ของสารประกอบจะแปรตาม Temp เป็น 3 ช่วง

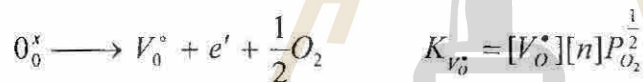
- 1) ที่ High temp จะได้ว่า กราฟระหว่าง $\log \sigma_{\text{elec}}$ กับ $\frac{1}{T}$ เป็นเส้นตรงที่มี slope = $-\frac{E_g}{2k}$
- 2) ที่ Intermediate temp σ_{elec} ไม่แปรตาม Temp ดังนั้น กราฟระหว่าง $\log \sigma_{\text{elec}}$ กับ $\frac{1}{T}$ เป็นเส้นตรง slope = 0
- 3) ที่ Low temp จะได้ว่า กราฟระหว่าง $\log \sigma_{\text{elec}}$ กับ $\frac{1}{T}$ เป็นเส้นตรงที่มี slope = $-\frac{E_a}{2k}$

Non-stoichiometric Semiconductors

เป็นที่ทราบกันแล้วว่า Non-stoic defect คือ defect ที่เมื่อเกิดขึ้นแล้วทำให้ cation ต่อ anion ratio ในสารประกอบไม่เท่าเดิม เช่น M_2O_b เปลี่ยนเป็น $M_{2-x}O_b$ หรือ M_aO_{b+x} ฯลฯ ส่วน Stoic defect คือ defect ที่เมื่อเกิดขึ้นแล้ว cation ต่อ anion ratio ยังคงเท่าเดิมเช่น Schottky และ Frenkel defect สารประกอบ MO ใดๆ อาจจะมี defect ได้หลายแบบเช่น

ใน reducing atm (Cation excess defect = Anion vacancy หรือ Cation interstitial defect) เช่น

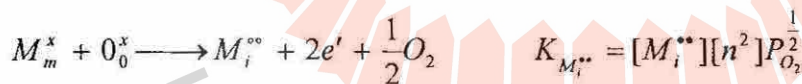
- 1) เกิด V_o^\bullet (กรณี 1^{st} ionized) เขียนสมการได้เป็น



- 2) เกิด V_o^{**} (กรณี fully ionized) เขียนสมการได้เป็น



- 3) เกิด M_i^\bullet (กรณี fully ionized) เขียนสมการได้เป็น



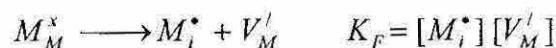
ใน intermediate atm (เกิด Stoic defect) เช่น

- 4) เกิด Schottky defect เขียนสมการได้เป็น



- 5) เกิด Frenkel defect เขียนสมการได้เป็น

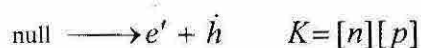
- 5.1) ใน cation เขียนสมการได้เป็น



- 5.2) ใน anion เขียนสมการได้เป็น



- 6) Electronic defect เขียนสมการได้เป็น



เนื่องจาก Conductivity เกิดจากพาหะประจุ 2 ชนิดคือ electron และ hole ดังนั้น Electrical conductivity

$$\sigma = e\mu_n n + e\mu_p p = ne(\mu_n + \mu_p) \quad (7.52)$$

ความสัมพันธ์ระหว่าง Mobility ของ Charge carrier ใน Intrinsic electronic conductivity กับ Temp

การเพิ่ม Temp จะทำให้ mobility ของพาหะประจุของ Intrinsic semiconductor เปลี่ยนแปลงไปตามปัจจัย 2 ประการคือ Lattice Scattering effect และ Polaron mechanism effect

1) **Lattice Scattering effect** เป็น effect ที่เกิดจากการที่อะตอมในโครงสร้างเกิดการ Vibrate เมื่อได้รับความร้อน การ vibrate ของอะตอมทำให้ electron ซึ่งถือว่าเป็นคลื่นนิ่ง เคลื่อนที่ในโครงสร้างได้ยากขึ้น (ใช้มโนภาพพิจารณาว่า ระหว่างคลื่นนิ่งเคลื่อนที่ในกระบอกที่สั้นกับคลื่นนิ่งที่เคลื่อนที่ในกระบอกที่สั้นๆอันไหนจะเคลื่อนที่ได้ดีกว่ากัน?) คงบอกได้ว่าคลื่นในกระบอกสั้นน่าจะได้ดีกว่า ข้อเท็จจริงก็เป็นเช่นนั้น electron ที่เคลื่อนที่ใน lattice ที่สั้นๆ ได้เร็วกว่า ดังนั้น เมื่อ Temp สูงขึ้น effect แบบนี้จึงทำให้ mobility ของ electron ต่ำลง เรียก effect แบบนี้ว่า Lattice หรือ Phonon scattering effect เป็น effect แบบเดียวกันที่เกิดใน metal Effect แบบนี้จะมีผลมากโดยเฉพาะอย่างยิ่งในสารประกอบที่มีแถบพลังงานกว้างๆ (กล่าวแถบพลังงานกว้างๆ ในที่นี้ หมายถึง Valence หรือ Conduction band กว้างๆ ไม่ใช่ Forbidden band กว้างๆ)

ในทางปฏิบัติพบว่า Mobility ของ electron (μ_n) และ Mobility ของ hole (μ_p) จะแปรตาม temp จาก effect ชนิดนี้เท่ากับ $T^{-3/2}$ และ $T^{3/2}$ ตามลำดับ ดังนั้นจากสมการ (7.51) และ (7.52) จะได้ว่า Intrinsic electronic conductivity

$$\sigma_{elec,int} = K'' T^{-3/2} T^{3/2} \exp\left(\frac{-E_g}{2kT}\right) = K'' \exp\left(\frac{-E_g}{2kT}\right) \quad (7.53)$$

2) Polaron Mechanism effect

Polaron คือ distortion ในโครงสร้างที่เกิดจากการที่ ion หรือ point defect ที่มีประจุจับ (capture) electron หรือ hole เอาไว้ทำให้ ion บวม และ ion ลบ ในบริเวณใกล้ๆ นั้นขยับตัวเข้าหาหรือออกจาก electron หรือ hole ที่ถูกจับเอาไว้ ซึ่งผลทำให้โครงสร้างของผลึกเกิดการ distort ตัวอย่างเช่น เมื่อ V_0^+ ในภาพที่ 6.7b จับเอา electron เอาไว้มีผลทำให้ cation รอบๆ V_0^+ ซึ่งก็คือขากอยู่ใกล้ๆ electron พวกนั้นขยับเข้าไปหา electron ที่ถูกจับไว้ด้วย ขณะที่ anion รอบนั้นกลับไม่ขยับอยู่ใกล้ๆ electron จึงพากันขยับตัวออกจาก electron การเคลื่อนที่เข้า-ออก ของ ions เช่นนี้ทำให้โครงสร้างเกิดการ distort ซึ่งจะทำให้ electrical mobility ของพาหะประจุใน lattice เป็นไปได้ยากขึ้น

แบ่ง Polaron mechanism ออกเป็น 2 ชนิดย่อยคือ Small polaron กับ Large polaron

a) **Small polaron** มักจะพบในโครงสร้างที่ Metal ions เป็น ions ที่สามารถเปลี่ยน valency ได้ง่าย เช่น Transition metal เมื่อพาหะประจุเช่น electron เคลื่อนที่ผ่านโครงสร้างชนิดนี้ Metal ion ที่อยู่รอบๆ electron ก็จะขยับไปขอยู่ใกล้ๆ electron เกิดการเปลี่ยนแปลง valency ของตัวเองดังสมการ



การเปลี่ยนแปลงข้างต้นจะลด Free energy ของระบบลงทำให้ระบบเกิดการ stable ขึ้นมา การที่จะให้ electron ซึ่งถูก trap เอาไว้ด้วยวิธีนี้เคลื่อนที่ออกไปเพื่อนำไฟฟ้าต่อไปได้นั้น จะต้องให้พลังงานจำนวนหนึ่ง = E_B แก่ electron ซึ่งส่วนใหญ่แล้วพลังงานเหล่านี้ก็ได้มาจากพลังงานความร้อน ดังนั้น Polaron mechanism effect จึงมีผลทำให้ Mobility ของพาหะประจุเพิ่มขึ้นเมื่อ Temp เพิ่มขึ้น ลักษณะการเคลื่อนที่ของพาหะประจุเมื่อเกิด effect นี้จึงเคลื่อนที่แบบเคลื่อน-หยุด-เคลื่อน-หยุด-เคลื่อน-หยุด เป็นเช่นนี้สลับกันไปเรียกว่า "Hopping" ซึ่งเป็นการเคลื่อนที่แบบกบ กล่าวคือแรกสุด electron ก็เคลื่อนที่ตามปกติแต่เมื่อมาถึง metal ion ตัวที่ 1 ก็จะถูกจับไว้ การที่มันจะเคลื่อนที่ต่อไปต้องให้พลังงานให้แก่มันเพียงพอ เมื่อได้รับพลังงานพอมันก็จะเคลื่อนต่อไปอีก เมื่อเคลื่อนต่อไปก็ถูก Metal ion ตัวต่อไปจับอีกได้รับพลังงานพอก็เคลื่อนต่อไปอีก แล้วถูกจับอีก แล้วเคลื่อนต่อไปอีก เป็นเช่นนี้อยู่ร่ำไป เหมือนนกกระโดด

ใน Oxidizing atm (เกิด Anion excess defect = Anion interstitial หรือ Cation vacancy)

7) เกิด $V_M^{//}$ กรณี fully ionized เขียนสมการได้เป็น



8) เกิด O_i' กรณี first ionized เขียนสมการได้เป็น



ปฏิกิริยาที่ 1-3 และ 7-8 เป็นปฏิกิริยา Nonstoic defect จากปฏิกิริยาทั้ง 5 สรุปได้ว่า

(a) Nonstoic defect เป็นปฏิกิริยาที่ให้ electron หรือ hole ออกมานำไฟฟ้า จึงทำให้เกิดการนำไฟฟ้าแบบ

Electronic conductivity

(b) Nonstoic defect เป็นปฏิกิริยาที่ให้ Vacancy และ Interstitial ของทั้ง Cation และ Anion ด้วย เช่น

$V_0^\circ, V_0^{\circ\circ}, V_M', O_i'', M_i^\circ$ พวกนี้จึงทำให้เกิดการนำไฟฟ้าได้เป็น Ionic conductivity ด้วย

(c) เนื่องจากค่า K ของปฏิกิริยาแปรตาม PO_2 ดังนั้น defect concentration จึงแปรตาม PO_2 ไปด้วยและส่งผลทำ

ให้ electrical conductivity ของ สารประกอบแปรตาม PO_2 ไปด้วย

ส่วนปฏิกิริยาที่ 4-6 ทำให้เกิด Stoic defect จากสมการจะเห็นได้ว่า Stoic defect ก็ทำให้เกิดการนำไฟฟ้าทั้ง Ionic และ Electronic conductivity เช่นเดียวกับ Nonstoic defect แต่ที่แตกต่างกันคือ Concentration ของ defect species ที่เกิดขึ้นไม่แปรตาม PO_2 ดังนั้น electrical conductivity ของ สารประกอบที่เกิด Stoic defect จึงไม่แปรตาม PO_2

ในทำนองเดียวกันกับ Extrinsic defect ของ Covalent semiconductor ที่กล่าวในช่วงก่อน เราอาจจะเขียนแถบพลังงานของสารประกอบที่เกิด Nonstoic defect ได้ดังภาพ 7.15c จากภาพจะเห็นว่าการเกิด non-stoic defect ใน metal oxide จะทำให้เกิดแถบพลังงานที่มี electron เข้าไปอยู่ได้ใหม่ขึ้นมาระหว่าง Valence และ Conduction band ทำให้สารประกอบมี electrical conductivity เพิ่มขึ้น

อนึ่งสมการ (1-8) ข้างต้นเป็นสมการ defect ที่เกิดภายในตัวสารประกอบเอง ยังไม่ได้นำ สมการ defect ที่เกิดจากการ doped จากภายนอกมาพิจารณาเพราะจะระบบที่จะพิจารณาซับซ้อนยิ่งขึ้นจึงไว้พูดท้าย ๆ ในตัวอย่างที่ 4

ตอนนี้มาดูกันว่าสมมุติว่าเราสังเคราะห์สารประกอบ M_2O_x ขึ้นมาได้ตัวหนึ่งในห้อง lab แล้วถ้าต้องการรู้ว่าสารประกอบตัวนั้นจะเกิด ปฏิกิริยา defect อะไรในตัวของมันบ้างในช่วง Oxygen partial pressure ต่างๆ ก็ทำได้ โดยนำสารประกอบนั้นไปวัด (electrical conductivity) ที่ PO_2 ต่าง ๆ แล้ว Plot กราฟ นำมาเทียบกับสมการที่เราทดลองเขียนขึ้นเพื่อทำนายได้ว่าสารประกอบนี้เกิด defect อะไร ถ้าตรงกันก็แสดงว่าสารประกอบอาจจะเกิด defect ตรงตามสมการที่เราทดลองเขียน

ตัวอย่าง 1 วัด electrical conductivity ของ ZnO ณ PO_2 ต่าง ๆ กัน ที่ Temp คงที่ $900^\circ C$ ได้กราฟ $\log \sigma$ ต่อ

$\log PO_2$ เป็นดังภาพ 7.19 a) จงทำนายว่าเกิดปฏิกิริยา defect อะไรบ้าง ใน ZnO ที่ PO_2 ต่าง ๆ

วิธีทำ 1) จากการที่ conductivity แปรตาม PO_2 แสดงว่า major defect ที่เกิดเป็น Non-stoic defect

2) โดยมากแล้ว Electron และ Hole จะมี electrical mobility มากกว่า ions มาก ดังนั้นในกรณีนี้เราจึงอาจจะตั้งสมมุติฐานว่า major defect เป็น electron หรือ hole ชนิดใดชนิดหนึ่ง

3) สังเกตจากสมการ (1-3) จะเห็นว่าถ้าสารประกอบเกิด defect แบบ Cation excess สารประกอบจะนำไฟฟ้าโดย electron เป็นหลัก และเนื่องจาก Mole fraction ของ electron $[n]$ แปรตาม PO_2 ยกกำลังลบ ดังนั้นกรณีนี้ electrical

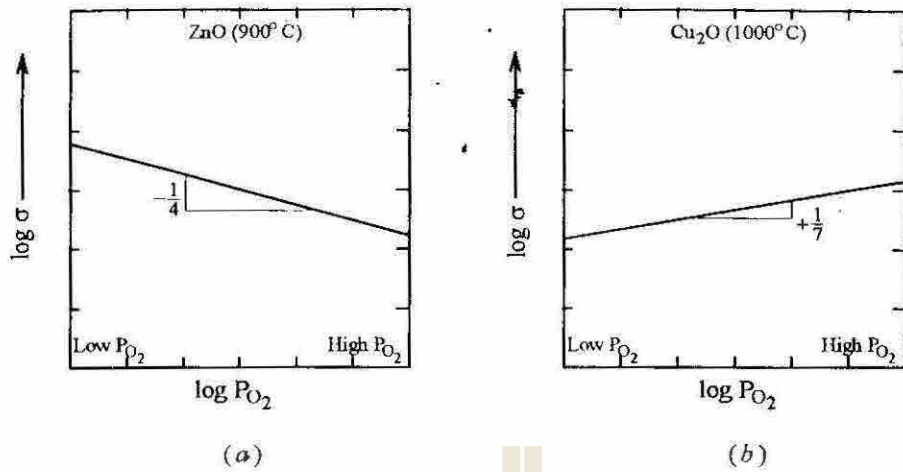


Fig 7.19 Schematic representation of changes in conductivity as a function of oxygen partial pressure for (a) ZnO and (b) Cu₂O. These curves are based on actual experimental (จาก Ref 1 หน้า 228)

conductivity จะแปรตาม PO₂ กำลังติดลบไปด้วย ในทางตรงกันข้ามสังเกตจากสมการ (7-8) จะเห็นว่าถ้าสารประกอบเกิด defect แบบ Anion excess สารประกอบจะนำไฟฟ้าโดย hole เป็นหลัก และเนื่องจาก Mole fraction ของ hole [p] แปรตาม PO₂ ยกกำลังบวก ดังนั้นกรณีนี้ electrical conductivity จะแปรตาม PO₂ กำลังบวกไปด้วย

จากโจทย์กำหนดให้มาว่า ค่า Electrical conductivity ของ ZnO แปรตาม PO₂ ยกกำลังติดลบ ดังนั้นในกรณีนี้เราถือว่า Nonstoic defect ที่เกิดจะเป็น Cation excess defect ซึ่งอาจจะเป็น anion vacancy หรือ cation interstitial อันใดอันหนึ่ง ถ้าสมมุติว่าเป็น Oxygen vacancy defect แล้วมาพิจารณากันว่าควรจะเป็น 1st ionized หรือ fully ionized ถ้าหาก fully ionized จากสมการปฏิกิริยาที่ 2 จะเห็นว่าจำนวน electron เท่ากับ 2 เท่าของ V_o^{••} (เพราะ oxygen vacancy 1 ตัวจะ ionized ให้ electrons 2 ตัว) ดังนั้น [V_o^{••}] = 2n แทนค่าลงใน สมการ equilibrium ของ defect ได้ว่า

$$K_{V_o} = [2n][n^2]PO_2^{\frac{1}{2}} \Rightarrow [n]^3 = \frac{K_{V_o}}{2} PO_2^{-\frac{1}{2}} \Rightarrow [n] = \sqrt[3]{\frac{K_{V_o}}{2} PO_2^{-\frac{1}{2}}}$$

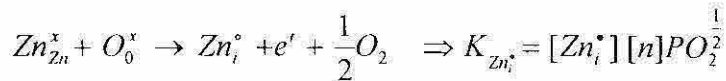
ดังนั้นถ้า Oxygen Vacancy แบบ fully ionized เป็น major defect [n] ∝ PO₂^{-1/6} และ electrical conductivity (σ) ก็จะ ∝ PO₂^{-1/6} ด้วย แต่จากโจทย์กำหนดให้ว่า σ ∝ PO₂^{-1/4} ดังนั้น Oxygen vacancy แบบ fully ionized ไม่ใช่ major defect ใน ZnO ที่ 900 °C

สมมุติใหม่ว่า Oxygen vacancy แบบ 1st ionized เป็น major defect จากสมการ (1) จะเห็นว่ากรณีนี้ [n] = [V_o[•]] แทนค่าในสมการ (1) จะได้

$$K_{V_o} = [n][n] PO_2^{\frac{1}{2}} \Rightarrow [n] \propto PO_2^{-\frac{1}{4}}$$

หากสมมุติฐานนี้เป็นจริงแสดงว่า electrical conductivity แปรตาม [n] ดังนั้น Electrical cond σ ∝ PO₂^{-1/4} ด้วย ซึ่งตรงกับผลการทดลอง แสดงว่าปฏิกิริยาการเกิด V_o[•] เป็นน่าจะเป็น major defect

ยังไม่จบเพื่อความมั่นใจลองเช็คปฏิกิริยาอื่นที่เป็นไปได้ด้วย ซึ่งได้แก่ปฏิกิริยาการเกิด Cation interstitial คู่บ้าง สมมุติว่า Cation interstitial แบบ 1st ionized เป็น major defect เขียนสมการของปฏิกิริยาได้



ถ้าปฏิกิริยาข้างต้นเป็น major defect จะได้ว่า Neutrality condition คือ $[Zn_i^{\bullet}] = [n]$ แทนค่ากลับลงในสมการ

$$K_{Zn_i^{\bullet}} = [n] [n] PO_2^{\frac{1}{2}} \Rightarrow [n] \propto PO_2^{-\frac{1}{4}} \therefore \sigma \propto PO_2^{-\frac{1}{4}}$$

ซึ่งก็ตรงกับผลการทดลองเช่นกัน จึงสรุปได้ว่า ที่ 900 °C ช่วง PO_2 ที่เราทดสอบ Major defect ใน ZnO ควรจะเป็น 1) V_O^{\bullet} defect หรือไมก็ 2) Zn_i^{\bullet} defect

ตัวอย่าง 2 ส่วนประกอบ Cu_2O มีการนำไฟฟ้าที่ 1000 °C แปรตาม $\log PO_2$ ดังภาพ 7.19b (Slope = $+\frac{1}{7}$) จึง

ทำนายว่าเกิด defect อะไร ใน Cu_2O ในช่วงที่ทำการทดลอง

วิธีทำ 1) Electrical conductivity แปรตาม PO_2 ดังนั้น Major defect เป็น Nonstoic defect

2) Electrical conductivity แปรตาม PO_2 slope เป็น + แสดงว่า major defect เป็น Anion Excess defect จะเป็น Metal vacancy หรือไมก็ anion-interstitial defect

3) สมมติว่าเป็น anion interstitial defect เขียนสมการได้ว่า

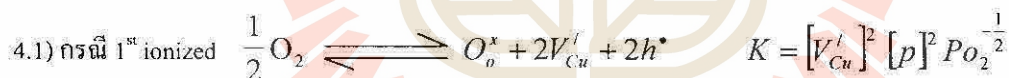


กรณีที่ 3.1) เป็น Major defect reaction $[p] = [O_i'] \Rightarrow K_{O_i'} = [p^2] PO_2^{-\frac{1}{2}} \Rightarrow [p] \propto PO_2^{+\frac{1}{4}}$

กรณีที่ 3.2) เป็น Major defect reaction $[p] = 2 [O_i''] \Rightarrow K_{O_i''} = [p]^2 \left[\frac{p}{2} \right] PO_2^{-\frac{1}{2}} \Rightarrow [p] \propto PO_2^{+\frac{1}{6}}$

แสดงว่าไม่ใช่ทั้ง O_i' & O_i'' ไม่ใช่ major defect เพราะโจทย์กำหนดว่า $\sigma \propto PO_2^{+\frac{1}{7}}$

4) สมมติว่าเกิด Cation Vacancy เป็น major defect เขียนสมการการเกิด defect ได้เป็น



กรณีที่ 4.1) เป็น Major defect reaction $[p] = [V_{Cu}'] \Rightarrow K_{V_{Cu}'} = [p]^2 [p]^2 PO_2^{-\frac{1}{2}} \Rightarrow [p] \propto PO_2^{+\frac{1}{8}}$

เนื่องจาก V_{Cu} มี valency ค่าเดียวคือ 1- ดังนั้นจะพิจารณา case อื่นก็ไม่ได้แล้ว และจากโจทย์ electrical conductivity แปรตาม $\sigma \propto PO_2^{+\frac{1}{7}}$ ซึ่งไม่ตรงกับ case ใดๆ ตั้งแต่ 3.1 ถึง 4.1 จึงต้องนำค่าที่ได้มาเทียบกับค่าจากสมมุติฐาน หาค่าที่ใกล้เคียงที่สุดดังนี้

ค่าจากการทดลอง electrical conductivity แปรตาม $1/7 = 0.1428$; ค่าจากสมมุติฐานที่ใกล้เคียงมี 2 ค่าคือ

1) กรณี major defect เป็น O_i'' electrical conductivity แปรตาม PO_2 ยกกำลัง $1/6 = 0.1667$ กับ 2) กรณี V_{Cu}' เป็น major defect ค่า electrical conductivity แปรตาม $1/8 = 0.125$ เมื่อเทียบกันแล้วจะเห็นว่า $\frac{1}{8}$ ใกล้เคียง $\frac{1}{7}$ มากกว่า ดังนั้นถือว่า Major defect ที่เกิดในส่วนประกอบ Cu_2O ที่ 1000 °C ในช่วง PO_2 ที่ทำการทดลองเป็น V_{Cu}'

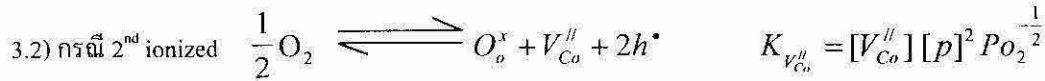
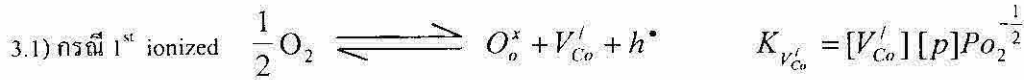
ตัวอย่าง 3 CoO มี Electrical conductivity ที่ high PO_2 แปรตาม $PO_2^{\frac{1}{4}}$ และ ที่ low PO_2 แปรตาม $PO_2^{\frac{1}{2}}$ สมมติ ไม่เกิด Anion interstitial จึงทำนายว่า ที่ high PO_2 และ ที่ low PO_2 CoO เกิด defect อะไรเป็น major defect ?

วิธีทำ 1) Electrical conductivity แปรตาม Po_2 ดังนั้น Major defect เป็น non-stoic defect

2) Electrical conductivity แปรตาม Po_2 กำลังเป็น + แสดงว่า major defect ต้องเป็น Anion excess defect

ซึ่งอาจจะเป็น O_i หรือไม้ก็ V_m แต่โจทย์บอกว่าไม่เกิด O_i ดังนั้นจึงพิจารณาแต่เฉพาะ V_m

3) เขียนสมการเกิด V_m ได้



ถ้า 3.1) เป็น major $[V_{Co}^I] = [p] \Rightarrow K_{V_{Co}^I} = [p][p]Po_2^{-\frac{1}{2}} \Rightarrow p \propto Po_2^{+\frac{1}{4}}$

แต่ถ้า 3.2) เป็น major $2[V_{Co}^{II}] = [p] \Rightarrow K_{V_{Co}^{II}} = [2p][p]^2 Po_2^{-\frac{1}{2}} \Rightarrow p \propto Po_2^{+\frac{1}{6}}$

จากโจทย์บอกที่ high Po_2 ว่า $\sigma \propto Po_2^{\frac{1}{4}}$ ดังนั้น ที่ high Po_2 major defect คือ V_{Co}^I และ โจทย์บอกที่ low Po_2 $\sigma \propto Po_2^{\frac{1}{6}}$ ดังนั้นที่ low Po_2 major defect คือ V_{Co}^{II}

ตัวอย่างที่ 4 ในปี 1959 Kingery ทดลองวัด Electrical conductivity (σ) ของ Ca-doped ZrO_2 ที่มีสูตรว่า $Zr_{0.85}Ca_{0.85}O_{1.85}$ พบว่า electrical conductivity ของสารประกอบ ไม่แปรตาม Po_2 และพบว่า σ ของส่วนประกอบ

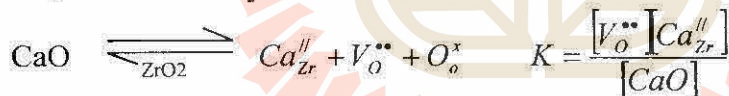
แปรตาม Temp ตามสมการ $\sigma = 1.5 \times 10^5 \exp\left(\frac{-1.26}{RT} eV\right)$

กำหนดให้ density $ZrO_2 = 6.1 \text{ g/cm}^3$ และ Molecular Weight ของ $ZrO_2 = 91.22 \text{ g/mole}$

diffusion coefficient ของสารประกอบเท่ากับ $D = 1 \times 10^{-6} \exp\left(\frac{-1.22 eV}{RT}\right)$

จงวิเคราะห์ว่ามี defect อะไรเกิดขึ้นในส่วนประกอบนี้ โดยใช้สมการ Nernst - Einstein

วิธีทำ 1) σ ไม่แปรตาม Po_2 แสดงว่าเป็น Stoic defect เขียนสมการได้เป็น



โดยมี V_O^{**} เป็น ช่องทางให้ Oxygen ในบรรยากาศซึมผ่านเข้าไปใน ZrO_2 เกิดการนำไฟฟ้า Species ที่ซึมผ่าน

และนำไฟฟ้าคือ Oxygen จากสมการ Nernst-Einstein Equation $\sigma_{ion} = \frac{Z_i^2 e^2 C_{ion} D_{ion}}{RT}$ ion ที่นำไฟฟ้าคือ Oxygen ดัง

นั้น C_{ion} คือ concentration ของ Oxygen ใน lattice ของ doped ZrO_2

2) หา Concentration ของ Oxygen ใน doped ZrO_2

2.1) เริ่มจากหา Volume ของ ZrO_2 1 mole

จาก สูตร density = $\frac{mass}{volume}$ Volume ของ ZrO_2 1 mole = $\frac{(91.22 + 32)}{(6.1)} \text{ cm}^3 / \text{mole}$ (6.1)

2.2) หา จำนวนของ Oxygen ใน doped ZrO_2 1 mole

จากสูตรเคมีที่กำหนดให้ $Zr_{0.85}Ca_{0.85}O_{1.85}$ สารประกอบ 1 mole มี Oxygen $1.85 \times 6.02 \times 10^{23}$ อะตอม

จาก 2.1) และ 2.2) จะได้ว่า Concentration ของ Oxygen ใน doped ZrO_2 1 mole เท่ากับ

$$C_{\text{ion}} = \frac{1.85 \times 6.02 \times 10^{23}}{(91.22 + 31) / (6.1)} \times 10^6 = 5.55 \times 10^{28} \text{ อะตอม/cm}^3$$

แทนค่าทุกอย่างในสมการ Nernst-Einstein ได้ Electrical conductivity ตามสมการ defect ที่ทดลองเขียนขึ้นเท่ากับ

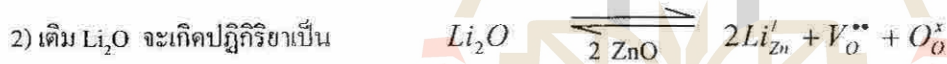
$$\begin{aligned} \sigma_{\text{ion}} &= \frac{(2^2)(1.6 \times 10^{-19})^2 (5.55 \times 10^{28})(1 \times 10^{-6})}{(1.38 \times 10^{-23}) T} \exp \frac{(-1.22 \text{ eV})}{RT} \\ &= \frac{4 (1.6)^2 (5.55) \times 10^{-38} \times 10^{28} \times 10^{-6} \times 10^{23}}{(1.38) T} \exp \frac{(-1.22 \text{ eV})}{RT} \\ &= \frac{4.12 \times 10^8}{T} \exp \left(\frac{-1.22 \text{ eV}}{kT} \right) \text{ s/m} \end{aligned}$$

จากโจทย์บอกว่าผลการทดลองวัด $\sigma = 1.5 \times 10^5 \exp \left(\frac{-1.26 \text{ eV}}{kT} \right)$

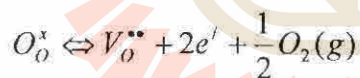
ที่ $T = 1000 \text{ }^\circ\text{K}$ ส่วนที่อยู่หน้า \exp ของ σ จากสมการ defect ที่ทดลองเขียนขึ้น $= 4 \times 10^5$ ซึ่งจะต่างจาก ส่วนที่อยู่หน้า \exp ของ σ จากการทดลองซึ่ง $= 1.5 \times 10^5$ ไม่มาก แสดงว่า major defect ใน Ca - dope ZrO_2 เป็น $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ ตามสมการ defect ที่ทดลองเขียนขึ้นมา

ตัวอย่างที่ 5 ZnO เป็น N-type semiconductor นำไฟฟ้าโดยมี electron เป็นพาหะประจุหลัก หากจะต้อง dope ให้ ZnO นำไฟฟ้าได้มากยิ่งขึ้นจะต้อง dope โดยการเติม Al_2O_3 หรือ Li_2O

วิธีทำ แรกสุดลองเขียนสมการปฏิกิริยา defect ที่เกิดจากการ dope impurity ที่โจทย์ให้มาเข้าไปใน host ZnO



ปฏิกิริยาที่ 2 ทำให้เกิด $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ ซึ่งตามหลักของ Le Chartelier จะไปทำให้ปฏิกิริยาการเกิด $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ ตามสมการ



เกิดได้น้อยลง เมื่อเกิดได้น้อยลงก็จะมี electron ออกมานำไฟฟ้าน้อยลง ดังนั้นการนำไฟฟ้าของ n-type ZnO จึงน้อยลง

ในทางตรงกันข้ามปฏิกิริยาที่ 1 ทำให้เกิด Oxygen interstitial ซึ่งหากรบบมีสมการการเกิด Frenkel defect อยู่ด้วย การเกิด Oxygen interstitial ก็กระตุ้นทำให้เกิด Oxygen vacancy ในระบบมากขึ้น ซึ่งจะทำให้มี electron ในระบบมากขึ้นตามไปด้วย ผลก็จะทำให้ electrical conductivity ของ n-type ZnO มากขึ้น

ถ้ามองในแง่ที่ว่า Al^{3+} มี valency มากกว่า Zn^{2+} Host ก็ได้ ก็จะได้ว่า กรณีการเติม Al_2O_3 เข้าไปใน ZnO เป็นลักษณะ "**n-type Donor dope**" เหมือนกับที่เคยกล่าวถึงในตอนที่สุดถึง Extrinsic defect ในสารประกอบพวก Covalent semiconductor จึงใช้หลักการเดียวกันในการจำได้

บทที่ 8

Sintering & Grain Growth

เมื่อเราขึ้นรูป เซรามิกด้วยวิธีใด ๆ ไม่ว่าจะเป็น slip casting Extrusion, Tape Casting ฯลฯ แล้ว ขั้นตอนต่อไปคือการนำชิ้นงาน ไปอบแห้งแล้วเผา

เมื่อเผาก็จะมีการเปลี่ยนแปลงในตัวชิ้นงานเริ่มจากน้ำระเหยออกไปและสารอินทรีย์ก็ decomposition ตามออกมาแล้วก็เกิด Sintering และ Grain growth ตามลำดับ

นิยามของ Sintering

Sintering ภาษาไทยเรียกว่า “การเผาอบผนึก” คือ ขบวนการที่ผงวัสดุที่ขึ้นรูปแล้วหลอมเป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อได้รับความร้อน (Sintering is the process by which a powder compact is transformed to a strong, dense ceramic body upon heating)

บางคนนิยามว่า Sintering คือ การเปลี่ยนแปลงรูปร่างของ particles หรือ กลุ่ม particles ที่มีส่วนประกอบทางเคมีเหมือนกัน ณ อุณหภูมิสูง (Sintering mean any changes in shape which a small particle or a cluster of particles of uniform composition undergoes when held at high temperature)

Sintering เกิดจากการเอา pore ที่อยู่ระหว่าง particles ออกแล้วการเกิด bond ระหว่าง particles ที่อยู่ติดกัน ปัจจัยประกอบที่ทำให้การ Sintering สำเร็จได้คือ

1) อะตอมภายใน particles ต้องมีการเคลื่อนที่ (Transportation) ซึ่ง mechanisms ของการเคลื่อนที่คือ diffusion และ viscous flow

2) ต้องมีพลังงานกระตุ้น ซึ่ง ได้แก่พลังงานความร้อนที่เราให้ในการ sintering นั้นเอง

Driving force ที่จะให้ sintering เกิดได้ยากหรือง่ายขึ้นกับการเปลี่ยนแปลง free energy ของระบบก่อนและหลัง sintering โดยทั่วไปแล้ว ΔG ของการเกิด sintering มีค่าน้อยมาก กล่าวคือมีค่าไม่กี่ Joule/mole เมื่อเทียบกับ ΔG ของการเกิดปฏิกิริยาเคมีทั่วไป ซึ่งอาจจะมีค่าเป็นพันๆ J/mole ดังนั้นการที่จะทำให้ sintering เกิดได้สมบูรณ์ที่อุณหภูมิต่ำ จึงเป็นเรื่องยากและต้องใช้เวลา

ทำไมต้องสนใจศึกษา Sintering?

ตอบ เพราะเราจะใช้ sintering ไปควบคุม Microstructure แล้วทำไมต้องควบคุม microstructure ? ตอบเพราะ microstructure มีความสำคัญต่อคุณสมบัติของ Ceramics ไม่เพียงแต่ประกอบทางเคมี (Chemical composition) เลย ตัวอย่างเช่นแท่งดิน A ที่ถูกเผอย่างดีควบคุม rate การ heat & การ cool และอุณหภูมิ การเผาจนได้ density สูงสุด ส่วนแท่ง B ซึ่งทำจากดินชนิดเดียวกัน แต่เผาแบบง่าย ๆ ไม่ control อะไรเผถึงอุณหภูมิต่ำๆ ไม่ถึงจุดสุดท้าย ทั้ง rate การ heat และการ cool ก็ปล่อยตามมีตามเกิด เมื่อเอามาทดสอบคุณสมบัติ Fired strength ; Density ; Water absorption ฯลฯ จะพบว่าแท่งดิน A มีคุณสมบัติต่างจากแท่งดิน B เพราะว่า Microstructure ของแท่งดินทั้งสองแตกต่างกัน อีกตัวอย่าง เช่น Alumina ถ้า sinter ตามธรรมดาจะได้แท่ง Alumina สีขาวทึบแสงที่มี microstructure ที่มี pore ในตัวมากและ grain size ใหญ่ๆ ดังภาพ 8.1b ในทางตรงข้ามถ้า sintering โดยควบคุม rate of grain growth ในช่วง final stage ให้ growth ช้า ๆ เพื่อ pore จะได้ diffuse ออกตาม grain boundary ได้ทันก็จะได้ Alumina ที่มี Microstructure ที่มี pore เหลืออยู่น้อยมาก ดังภาพ 8.1a Alumina แบบนี้จะโปร่งแสง จึงนำไปใช้ประโยชน์ได้โดยใช้ทำหลอด Sodium vapor lamp ดังภาพ 8.1c

Table 8.1 Desired microstructures for optimizing properties (จาก Ref 1 หน้า 332)

Property	Desired microstructure
High strength	Small grain size, uniform microstructure, and flaw-free
High toughness	Duplex microstructure with high aspect ratios
High creep resistance	Large grains and absence of an amorphous grain boundary phase
Optical transparency	A pore-free microstructure with grains that are either much smaller or much larger than wavelength of light being transmitted
Low dielectric loss	Small, uniform grains
Good varistor behavior	Control of grain boundary chemistry
Catalyst	Very large surface area

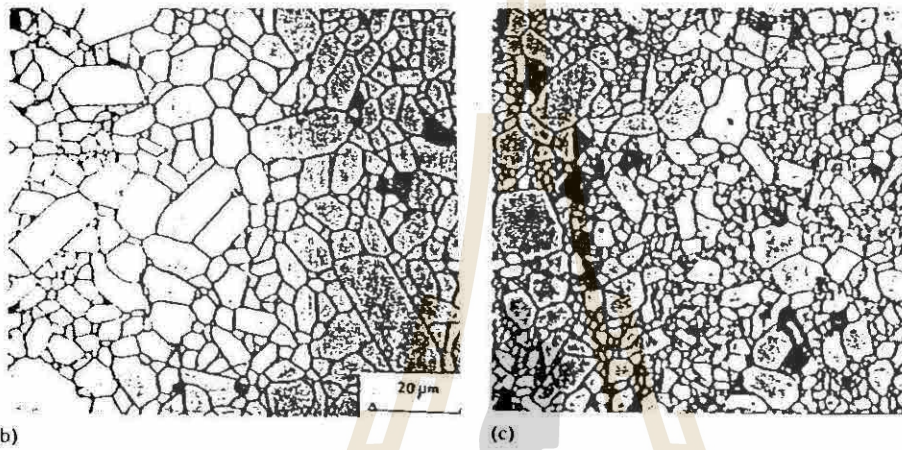


Fig 8.2 Example of microstructure of group Al aluminas showing (b) and (c) coarser-grained material of duplex grain size caused by the onset of grain growth (จาก Ref 25)



Fig 8.3 แสดงลักษณะของผลึกของ Sr-6Al₂O₃ ที่มีลักษณะ High aspect ratio (จาก Ref 3 หน้า 756)

Stages of Sintering

แบ่งการ Sintering ออกเป็น 3 stages คือ

1st Initial Stage 2nd Intermediate Stage 3rd Final Stage

ตารางที่ 8.2 แสดงการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นในแต่ละ stages ของการ sintering

Table 8.2 Stages of sintering

1st stage (initial)
Rearrangement
Neck formation
2nd Stage (intermediate)
Neck growth
Grain growth
High shrinkage
Pore phase continuous
3rd Stage (final)
Much grain growth
Discontinuous pore phase
Grain boundary pores eliminated

Initial Stage ใน stage นี้ particles จะขยับตัวเพื่อให้มีจุดสัมผัสกับ particles รอบข้างมากที่สุด และเริ่มเกิดรอยต่อระหว่าง particles เรียกว่า “Neck” ภาพที่ 8.4a-c แสดงการเปลี่ยนแปลงใน stage นี้ ภาพ 8.4a เป็น particles เริ่มต้น ภาพ 8.4b แสดงการขยับตัว (rearrange) ของ particles เพื่อให้มีจุดสัมผัสกับ particles รอบข้างมากที่สุด ภาพ 8.4c แสดงการเกิด neck (neck formation)

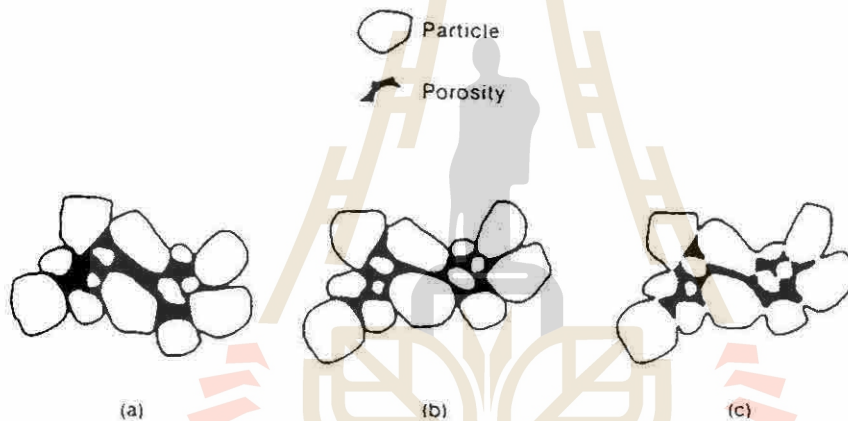


Fig 8.4 Changes that occur during the initial stage of sintering (a) Starting particles (b) rearrangement and (c) neck formation (จาก Ref 3 หน้า 521)

อาจจะกล่าวได้ว่าใน stage นี้มีการเปลี่ยนแปลงที่สำคัญ 2 อย่างคือ 1) rearrange 2) neck formation ตอนจบ Initial stage รัศมีของ neck จะมีค่า $\cong 0.4-0.5$ ของรัศมีของ particles เริ่มต้น ; และ Density จะเพิ่มขึ้นจากตอนก่อน sintering $\cong 25-60\%$ Theoretical density เป็น $60-65\%$ Theoretical density

ภาพ 8.5a-b แสดงลักษณะของ particles ตอนเริ่มต้น และตอนสิ้นสุดของ initial stage of sintering

Intermediate Stage ใน stage นี้จะมีการเปลี่ยนแปลงหลายอย่างเริ่มจาก a) neck โตขึ้น, porosity ลดลงพร้อมกับปริมาตรหดตัวลง และ จุดศูนย์กลางของ particles เคลื่อนที่เข้ามาหากัน b) Pore ต่อเนื่องกันเป็นช่องกลวงยาวเรียกว่า Interconnected pore ; Grain boundary ขยายยาวขึ้นพร้อมกันนี้ particles ใหญ่ (ต่อไปนี้จะเริ่มเรียกว่า grains) บาง grains จะโตขึ้นโดยการกลืนกินเอา grains เล็ก ๆ ที่อยู่ติดกันเข้าไป ทำให้รูปทรงของ grains เปลี่ยนไปซึ่งจะเป็นผลให้ c) Neck โตขึ้นไปอีก พร้อมกับ porosity ลดลงอีก และ ชั่งงานหดต่อ (shrinkage) ต่อกันไปอีก

ภาพที่ 8.6 แสดง Model จำลองการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นใน stage นี้ และภาพที่ 8.7 แสดง microstructure ของ Alumina gel ในช่วง intermediate stage of sintering

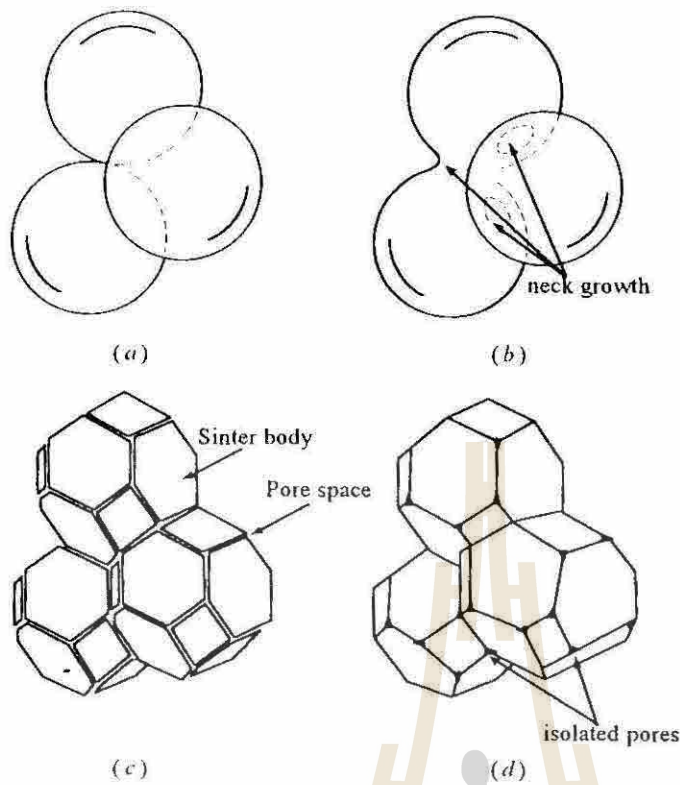


Fig 8.5 Change occur in 3 stages of sintering (จาก Ref 1 หน้า 348)

- (a) Initial stage of sintering model represented by sphere in tangential contact.
- (b) Near end of initial stage; spheres have begun to coalesce.
- (c) Intermediate stage ; grains adopted shape of dodecahedra, enclosing pore channels at grain edges.
- (d) Final stage; pores are tetrahedral inclusions at corners where four dodecahedra meet.

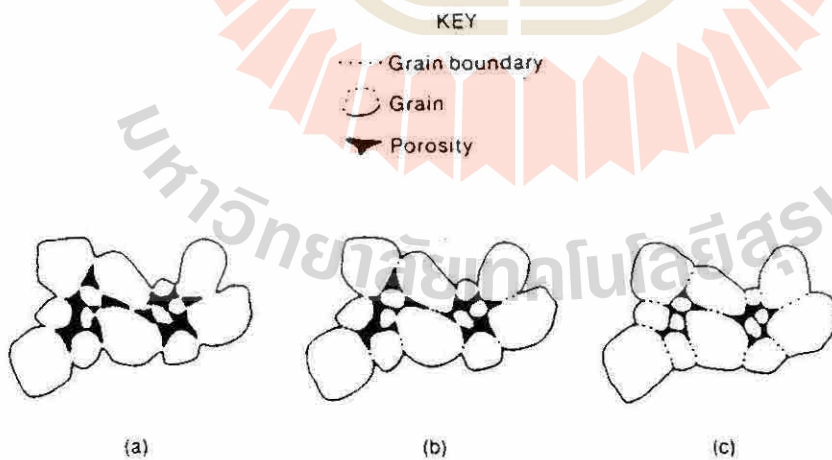


Fig 8.6 Change that the occur during the second stage of sintering. (a) Neck growth and volume shrinkage (b) Lengthening of grain boundaries. and (c) continued neck growth and grain boundary lengthening, volume shrinkage. and grain growth (จาก Ref 3 หน้า 522)

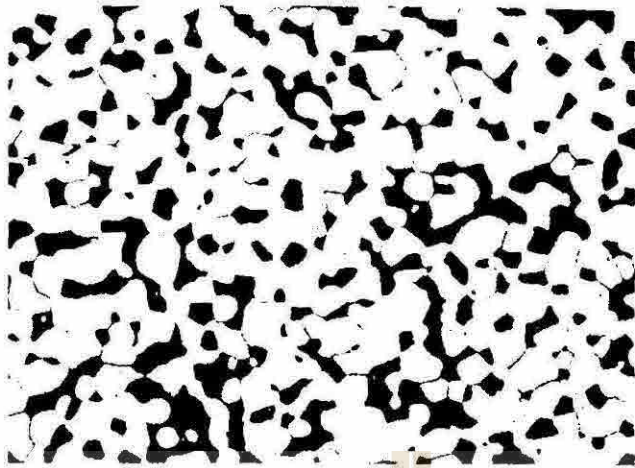


Fig 8.7 Typical intermediate stage structure; alumina gel sintered for 12 h at 1750 °C (จาก Ref 27 หน้า 391)

ในตอนท้ายของการ sintering stage นี้ Density ของชิ้นงานจะเพิ่มขึ้นจาก 65% เป็น \cong 90% Theoretical density อาจกล่าวได้ว่าการ sintering stage นี้ชิ้นงานเกิดการ shrinkage มากที่สุดที่

การเปลี่ยนแปลงข้างต้นจะเกิดต่อเนื่องไปเรื่อยๆ จนกระทั่ง Interconnect pore เปลี่ยนสภาพจาก pore ที่ต่อเนื่องเป็นทางยาวมาเป็น pore ที่แยกเป็นหย่อมๆ เรียกว่า Isolated pore จึงจะถือว่าสิ้นสุด Intermediate stage of sintering

ภาพ 8.5c แสดงภาพ grains จำลองในช่วง intermediate stage of sintering จะเห็นว่า particles เปลี่ยนจาก sphere เป็นรูปหลายเหลี่ยม dodecahedron โดยที่ pore เป็นทางยาวต่อเนื่องอยู่ตามขอบเหลี่ยมของรูปเหลี่ยมเหล่านั้น

Final Stage Stage นี้เริ่มนับตั้งแต่ pore เปลี่ยนจาก continuous pore เป็น isolated pore ดังนั้นใน stage นี้การกำจัด pore ออกไป จะต้องทำโดยควบคุมให้ pore diffuse ออกไปตามร่อง grain boundary

ในขณะเดียวกันระบบก็พยายามลด Surface energy ตัวเอง โดยเป็นไปตามหลักที่ว่า 1) อะตอมที่อยู่บริเวณส่วนที่เป็นรูปโค้ง (เลนส์นูน) จะมี Surface energy สูงกว่า อะตอมที่อยู่ตามผิวเรียบและอะตอมที่อยู่ตามผิวเรียบก็มี Surface energy สูงกว่าอะตอมที่อยู่ตามส่วนนี้เป็นส่วนโค้งของเลนส์นูน (เปรียบอะตอมได้กับคินว่า คินที่อยู่บนยอดภูเขาย่อม stable น้อยกว่าคินที่อยู่ตีนเขา เพราะว่าคินที่อยู่บนยอดเขาจะถูกกลมและฝนพัดพาคัดเซาะทำลายได้มากกว่าคินที่อยู่ตีนเขา และคินที่อยู่ตีนเขาจะถูกกัดเซาะทำลายได้มากกว่าคินที่อยู่ในหุบเหว) 2) อะตอมที่อยู่ในเลนส์นูนที่มีความโค้งมากกว่าจะมี surface energy มากกว่าที่อะตอมที่อยู่ในโค้งเลนส์นูนที่มีความโค้งน้อยกว่า (เปรียบกับคินที่ภูเขาสูงเล็ก (ความโค้งมาก) ย่อมถูกทำลายได้ง่ายกว่าคินที่ภูเขาสูงใหญ่ (ความโค้งน้อย))

ด้วยเหตุนี้เอง grains เล็ก ๆ จึงถูก grains ใหญ่ กัดกิน เพื่อลด Surface energy ของระบบ ผลคือ grains ใหญ่ซึ่งโตอยู่แล้วก็จะโตขึ้นเรื่อยๆ ดังภาพ 8.8

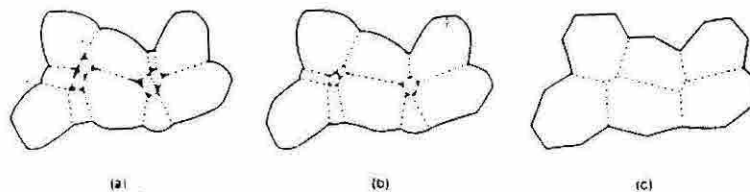


Fig 8.8 Changes that occur during the final stage of sintering. (a) Grain growth with discontinuous pore phase, (b) Grain growth with porosity reduction, and (c) Grain growth with porosity elimination. (จาก Ref 3 หน้า 522)

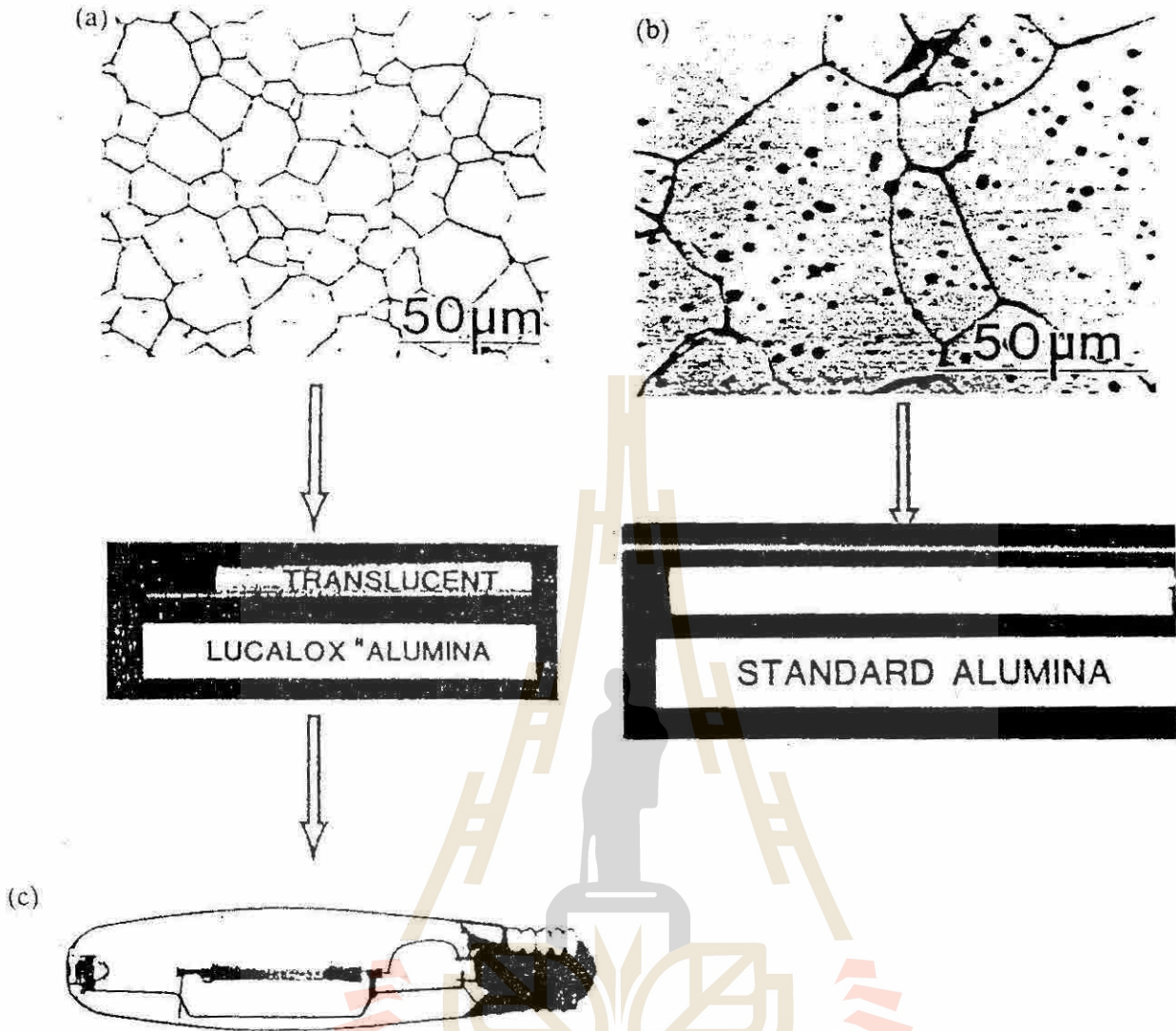


Fig 8.1 Comparison of the microstructure and translucency of relatively pore free Al_2O_3

(a) Microstructure of pore free Al_2O_3 (b) Microstructure of standard Al_2O_3 (c) Translucent Al_2O_3 tube are used in sodium vapor lamp that provide energy efficient street light. (จาก Ref 3 หน้า 530-31)

จากข้างต้นจะเห็นว่า Microstructure มีผลต่อคุณสมบัติของวัสดุมาก ตารางที่ 8.1 แสดงลักษณะของ microstructure ต่อ properties ของชิ้นงาน เช่นถ้ามี microstructure ซึ่งมี grain size เล็ก, สม่ำเสมอไม่มีตำหนิ (flaw) ชิ้นงานก็จะ High strength แต่ถ้ามี microstructure แบบ Duplex structure with high aspect ratio ชิ้นงานก็จะ High toughness ภาพ 8.2 แสดง duplex structure (คือยาวเป็น 2 เท่าด้านกว้าง) และภาพ 8.3 แสดง High aspect ratio (คือด้านยาวมากกว่าด้านกว้างมาก) ดังนั้นหากต้องการให้ผลิตภัณฑ์มีคุณสมบัติแบบใด เราก็ต้องควบคุมการ sintering ให้ผลิตภัณฑ์มี microstructure ที่ให้คุณสมบัติแบบนั้น

ถึงตรงนี้ก็คิดว่าทุกคนคงเห็นแล้วทำไมนักเซรามิกต้องศึกษาเรื่องการ Sintering

หัวใจของการ Sintering ที่ state นี้คือการควบคุมอัตราการโตของ grain และการ diffusion ของ Vacancy ให้เหมาะสม เพราะว่าถ้าปล่อยให้ grains โตขึ้นเรื่อยๆ ในอัตราที่รวดเร็ว ขณะที่อัตราการ diffuse ของ Vacancy ออกไปตาม grain boundary เกิดได้ช้า ผลที่ได้รับก็คือ pores จะค่อยๆ อยู่ห่างจาก grain boundary ออกไปเรื่อยๆ จนสุดท้ายก็ diffuse ออกไปตามร่อง grainboundary ไม่ทัน ต้องเหลือติดค้างอยู่ใน grain boundary ทำให้เราได้ชิ้นงานที่มี microstructure ที่มีรู (pores) ข้างในมากดังภาพที่ 8.1b ซึ่งจะทำให้คุณสมบัติของผลิตภัณฑ์ไม่ดีไปด้วย

Mechanism of Sintering

หัวข้อนี้ในหนังสือ 3 คือ Ref 3(Richerson); Ref 2 (Kingery) และ Ref 1 (Barsoum) เขียนหลักๆ ไว้เหมือนกัน แต่รายละเอียดไม่เหมือนกัน กล่าวคือมีการจัดเอา step of Transport materials แบบเดียวกันเป็นคนละ Mechanism ในที่นี้จะยึดแบบของ Richerson เป็นหลักเพราะว่าเขาจัดไว้เข้าใจง่ายดีอย่างไรก็ตาม แต่ก็ได้หยิบเอาทฤษฎีหลัก ๆ ที่อธิบายละเอียดในหนังสือของ Barsoum & Kingery มาอธิบายเพิ่มเพื่อให้เนื้อหาบทเรียนมีคุณค่ามากขึ้น Richerson แบ่ง Mechanism of Sintering ออกเป็น 4 ชนิดตามตารางที่ 8.3 คือ 1) Vapor Phase 2) Solid State 3) Liquid Phase 4) Reactive Liquid Sintering

Table 8.3 Sintering Mechanisms (จาก Ref 3 หน้า 523)

Type of sintering	Material transport mechanism	Driving energy
Vapor-phase	Evaporation-condensation	Differences in vapor pressure
Solid-state	Diffusion	Differences in free energy or chemical potential
Liquid-phase	Viscous flow, diffusion	Capillary pressure, surface tension
Reactive liquid	Viscous flow, solution-precipitation	Capillary pressure, surface tension

a) **Vapor Phase Sintering** เกิดจากอนุภาคที่ผิวบริเวณโค้งเส้นศูนย์กลางของ particles กลายเป็นไอแล้วมาควบแน่นบริเวณโค้งเส้นรัศมีดังภาพ 8.10 Driving Force ของ Sintering แบบนี้เกิดจากผลต่างของ Vapor pressure ณ บริเวณทั้งสอง ซึ่งจะพูดถึงรายละเอียดอีกครั้งหนึ่งภายหลัง

b) **Solid State Sintering** เกิดจากการ diffusion ของอนุภาคที่อยู่ตามผิวและในตัวของ Particle ดังแสดงโดยรูป 8.10 Driving force ของ mechanism นี้ คือผลต่างระหว่าง free energy หรือ chemical potential ของอนุภาคที่อยู่ Free surface กับของอนุภาคที่อยู่ contact surface

c) **Liquid Phase Sintering** คือ Sintering ที่เกิดจากการไหลของอนุภาคซึ่งอยู่ในสภาพ liquid ไหลแบบ Viscous flow พร้อมกับการเกิด diffusion ด้วย มี Driving force เป็น Capillary pressure และ Surface tension

d) **Reactive Liquid Sintering** คือ Sintering ที่เกิดในลักษณะ Liquid phase sintering แบบไม่ถาวร กล่าวคือเมื่อปฏิกิริยาดำเนินมาได้สักระยะหนึ่ง liquid phase จะถูกกลืนหายไปหมด จะพูดถึงรายละเอียดอีกทีภายหลัง การเคลื่อนที่ของอนุภาคใน Sintering ชนิดนี้เกิดจาก Viscous flow, Solution precipitation ส่วน Driving force เหมือนกันกับ Liquid phase sintering

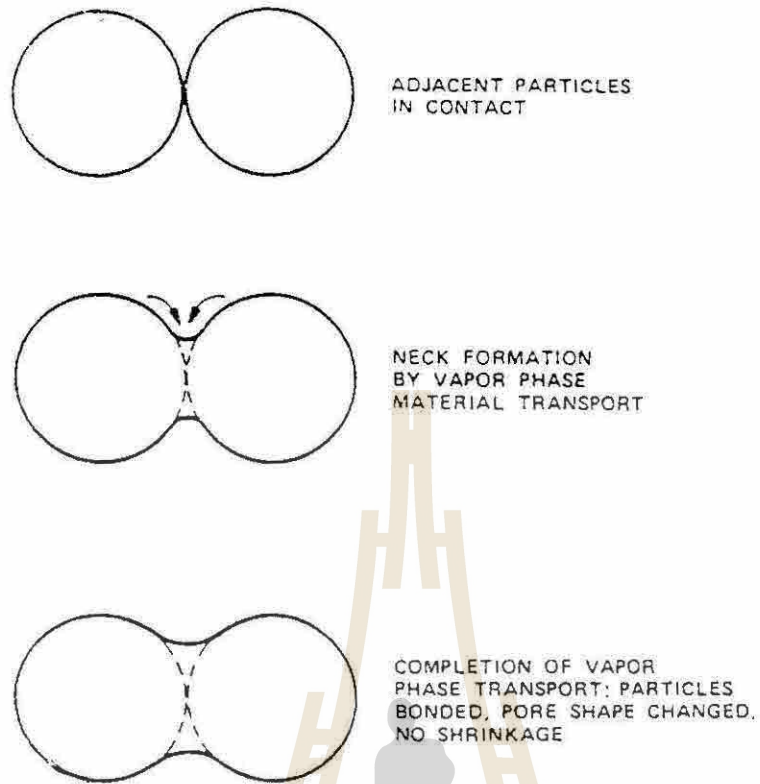


Fig 8.9 Schematic of vapor-phase material transport (จาก Ref 3 หน้า 524)

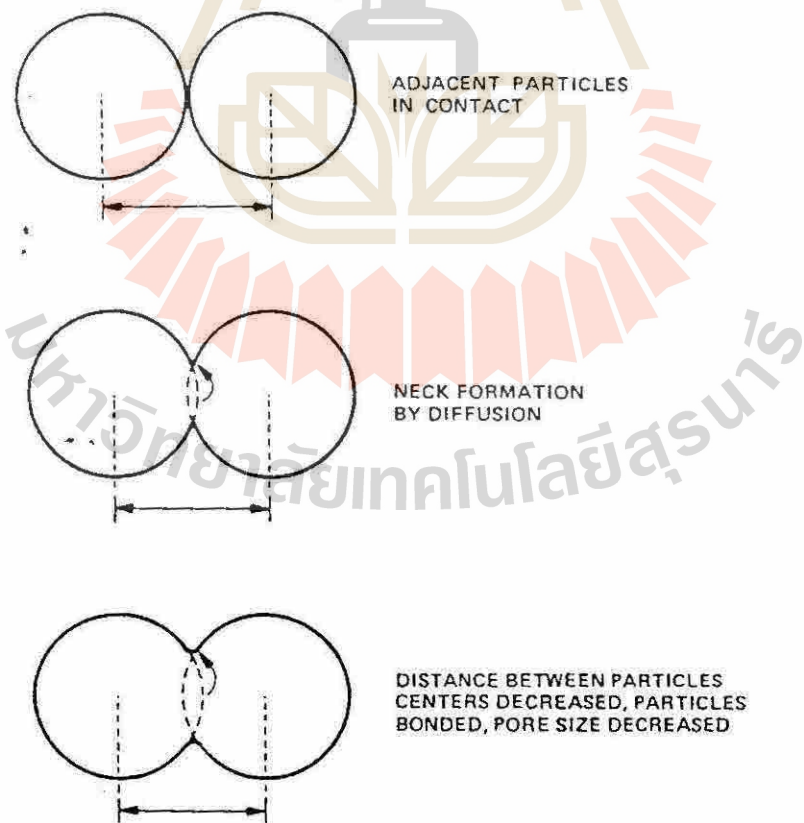


Fig 8.10 Schematic of solid state material transport (จาก Ref 3 หน้า 526)

Vapor Phase Sintering

Vapor phase sintering เป็นการ sintering ที่เกิดจากการเคลื่อนที่ของอนุภาคในรูปแบบของไอจากบริเวณหนึ่งไปสู่อีกบริเวณหนึ่ง มักจะพบการ sintering ด้วย mechanism แบบนี้ในวัสดุพวก halide เป็นส่วนใหญ่ ถึงแม้ว่าจะไม่ค่อยพบ sintering แบบนี้ในสารประกอบพวก oxide ซึ่งเป็นสารประกอบเซรามิกหลัก แต่เนื่องจาก mechanism ของการ sintering แบบนี้มีความซับซ้อนน้อยที่สุด จึงอาจจะใช้เป็นพื้นฐานในการทำความเข้าใจ sintering แบบอื่นๆ ได้ดี จึงนำมาพูดถึงก่อน

Driving force ของการ sintering แบบนี้คือ ผลต่างระหว่าง vapor pressure ของสารระหว่างบริเวณโค้งเลนส์นูน (ซึ่งเป็นบริเวณที่มี vapor pressure สูง) กับ Vapor pressure ของสารบริเวณโค้งเลนส์เว้า ดังภาพ 8.11 แสดง material transportation ในการ sinter ด้วย mechanism นี้

เพื่อให้เห็นภาพพจน์เรื่องนี้ชัดเจนขึ้นขอให้ดูภาพการทดลองเปรียบเทียบ vapor pressure ในพื้นที่ 3 แบบ คือบริเวณโค้งเลนส์เว้า, พื้นราบ และโค้งเลนส์นูน โดยการนำเอา particles ของสารประกอบชนิดเดียวกันมาเรียงใส่ในกล่องในลักษณะต่างกันดังภาพ 8.12 กล่องที่ 1 เรียงเป็นแอ่งเหมือนส่วนของเลนส์เว้า กล่องที่ 2 เรียงเป็นพื้นราบ กล่องสุดท้ายเรียงภูเขาหรือโค้งเลนส์นูน แล้ว Seal กล่อง ทั้ง 3 แล้วนำไป heat จนถึง Equilibrium แล้ววัด partial pressure ของสารประกอบในกล่องทั้ง 3 จะพบว่า partial pressure กล่องที่ 3 > กล่องที่ 2 > กล่องที่ 1

จึงอาจจะสรุปเป็นหลักได้ว่า "Partial pressure ของสารประกอบในบริเวณที่เป็นโค้งเลนส์นูนมีค่าสูงกว่า Pressure ของสารประกอบในบริเวณพื้นราบและ Pressure ของสารประกอบบริเวณพื้นราบมีค่าสูงกว่า Pressure ของสารประกอบบริเวณโค้งเลนส์เว้า"

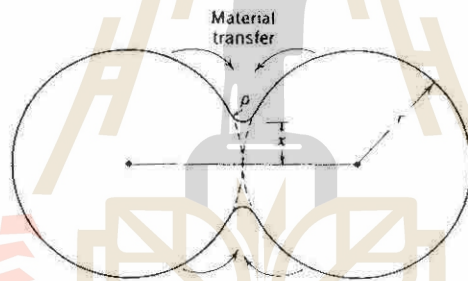


Fig 8.11 Initial stages of sintering by evaporation-condensation (จาก Ref 2 หน้า 471)

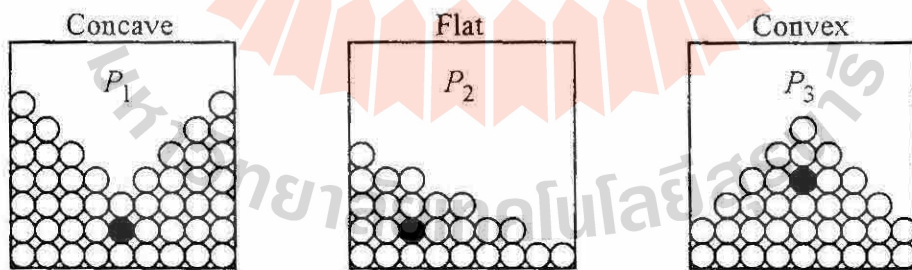


Fig 8.12 Effect of surface curvature on equilibrium pressure. At this scale it is easy to appreciate why $P_1 < P_2 < P_3$ (จาก Ref 1 หน้า 342)

การคำนวณ

จากสมการ Thomson-Freundlich (Ref 2 Chap 5) ดูภาพ 8.11 ประกอบ

$$\ln \frac{P_1}{P_o} = \frac{\gamma M}{dRT} \left(\frac{1}{\rho} + \frac{1}{x} \right) \tag{10.14}$$

เมื่อ P_1 = Partial pressure ของสารที่บริเวณโค้งใด ๆ

P_0 = Partial pressure ของสารที่บริเวณที่ราบ

M = Molecular weight ; γ = Solid-Vapor surface energy

d = density $x = \frac{1}{2}$ ของ neck radius (ดูภาพ)

R = gas constant T = Temperature

ρ = radius ของ curve ที่ neck (ดูภาพ) กำหนดให้เส้นศูนย์กลาง radius เป็นบวก ; เส้นโค้ง radius เป็นลบ

กรณีที่ $x \gg \rho$ และ $P_0 - P_1$ มีค่าน้อย $\ln \frac{P_1}{P_0} \approx \frac{\Delta P}{P_0}$

เขียนสมการ (10.14) ใหม่ได้ว่า

$$\Delta P = \frac{\gamma M P_0}{d \rho R T} = \text{ผลต่างของ vapor pressure ที่โค้งเส้นโค้งกับที่พื้นราบ}$$

Langmuir นำสมการ ไปแก้สมการต่อหา rate of condensation (m) ได้ว่า

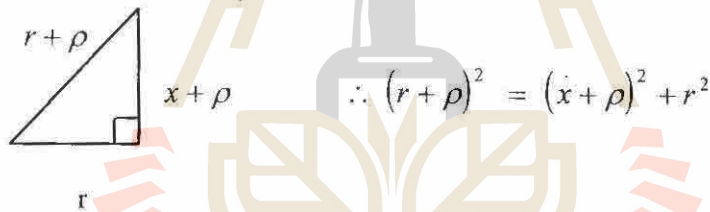
$$m = \alpha \Delta P \left(\frac{M}{2\pi R T} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{g/cm}^2/\text{sec} \quad (10.16)$$

เมื่อ α = accommodation coefficient มีค่า ≈ 1

จาก (10.16) หาปริมาตรบริเวณ neck ที่เพิ่มขึ้นต่อ 1 วินาที ได้เป็น

$$\frac{dv}{dt} = \frac{mA}{d} \quad (10.17)$$

จากภาพ 8.11 ดูให้ตีจะเห็นว่าภาพ Δ มุมฉาก



กรณีที่ $x/r < 0.3$ ได้ว่า $\rho = \frac{x^2}{2(r-x)} \approx \frac{x^2}{2r}$ (ก)

พื้นที่บริเวณรอยต่อ $A = \frac{\pi^2 x^3}{r}$ (ข)

ปริมาตรบริเวณรอยต่อ $v = \frac{\pi x^2}{2r}$ (ค)

แทนค่า (ก), (ข), (ค) และหาจาก (10.16) ลงใน (10.17) ได้

$$\frac{x}{r} = \left(\frac{3\sqrt{\pi} \gamma M^{\frac{3}{2}} P_0}{\sqrt{2} R^{\frac{1}{2}} T^{\frac{3}{2}} d^2} \right)^{\frac{1}{3}} r^{-\frac{2}{3}} t^{\frac{1}{3}} \quad (10.19)$$

$\frac{x}{r}$ คือ สัดส่วนของ $\frac{1}{2}$ ของความยาวของ Neck ต่อ particle size ratio ค่านี้จะเกี่ยวเนื่องถึงพื้นที่ที่ form bond ของ particles ซึ่งจะส่งผลต่อ strength และคุณสมบัติการนำไฟฟ้าของวัสดุ

หาก Plot กราฟระหว่าง $\frac{x}{r}$ ต่อ t ของ NaCl ซึ่ง sinter ด้วย mechanism นี้จะได้กราฟ 8.13a จากภาพจะเห็นว่า

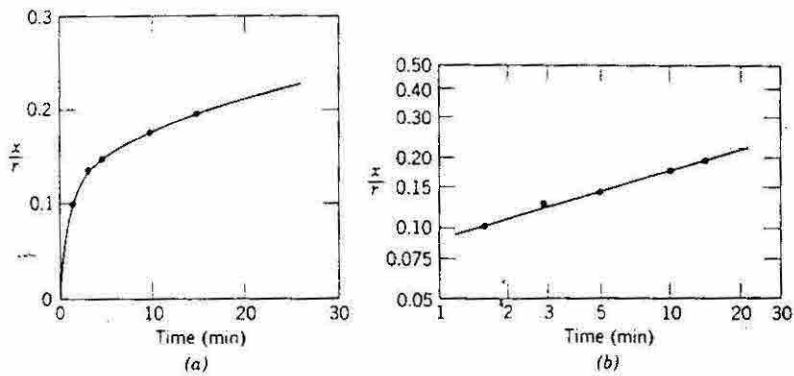


Fig 8.13 (a) Linear and (b) log-log plots of neck growth between spherical particles of NaCl at 725 °C (จาก Ref 2 หน้า 472)

ช่วงแรก ๆ $\frac{X}{r}$ เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ซึ่งหมายความว่า sintering rate เพิ่มขึ้นเร็ว แต่ต่อมา slope ของกราฟลดลงแสดงว่า sinter rate ลดลง เพราะกำลังเข้าใกล้จุด end point ของ sintering mechanism อย่างไรก็ตามสังเกตว่ากราฟ $\frac{X}{r}$ ต่อ $\log t$ เป็นเส้นตรงดังภาพที่ 8.13b

ภาพที่ 8.11 แบบจำลองแสดงการ sintering mechanism นี้ เนื่องจากในการ sintering ด้วย mechanism นี้ อนุภาคที่ transport มาจากผิวของ particles ดังนั้นระยะระหว่างจุดกึ่งกลางของ sphere particles ทั้ง 2 ลูก จึงไม่เปลี่ยนแปลง แสดงว่าการ sintering แบบนี้ไม่น่าจะทำให้เกิดการ shrinkage ใน structure แนวคิดดังกล่าวได้รับการสนับสนุนจากการทดลอง sinter NaCl ที่อุณหภูมิ 750 °C ซึ่งแสดงในภาพที่ 8.14a-b โดยที่ภาพที่ 8.14a เป็นภาพถ่าย particles ในตอนเริ่มต้น sintering ส่วนภาพที่ 8.14b เป็นภาพ particles หลังจาก sintering 90 นาที จากภาพทั้งสองจะเห็นว่าเมื่อ sinter ไป 90 นาที ปรากฏว่า neck ที่เชื่อมระหว่าง particle โตขึ้นมากทั้งๆ ที่ระยะระหว่าง particles ไม่ได้เปลี่ยนแปลงเลย

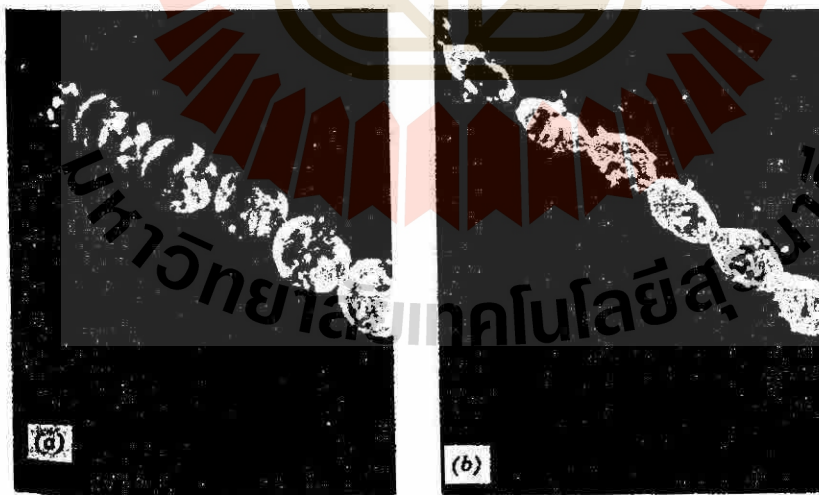


Fig 8.14 Photomicrographs of sintering sodium chloride at 750 °C : (a) 1 min ; (b) 90 min (จาก Ref 2 หน้า 473)

จากที่กล่าวมาแล้วข้างต้นสรุปได้ว่า vapor phase sintering ทำให้มีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของ pore ทำให้เกิด bond ระหว่าง particles ทำให้ชิ้นงานแข็งแรงขึ้น แต่จะไม่ทำให้เกิด shrinkage และไม่ทำให้ bulk density เพิ่มขึ้นด้วย

การเกิด vapor phase sintering ขึ้นมาได้ เราจะต้อง heat สารให้ระเหยกลายเป็นไอให้มี vapor pressure 10^{-5} ถึง 10^{-4} atm ดังนั้นสารประกอบที่จะ sinter ด้วยวิธีนี้จะต้องมี melting point ต่ำๆ เช่นพวก Halide ด้วยเหตุนี้เองสารประกอบ Oxides ซึ่งส่วนใหญ่มี melting point สูงๆ จึงเกิดการ sintering ด้วยวิธีนี้น้อยมาก

จากการศึกษาพบว่า particle size นี้มีผลต่อการ sintering rate กล่าวคือ ยิ่ง particle size เล็กเท่าไร sintering rate จะมากขึ้นเท่านั้น ทั้งนี้เนื่องจากอนุภาคที่มี particle size เล็กจะมีความโค้งงอของเส้นโค้งเลนส์นูนมากกว่า อนุภาคที่มี particle size ใหญ่ ตารางที่ 8.4 แสดงให้เห็น “ผลต่าง ระหว่าง vapor pressure ที่บริเวณ โค้งกับ flat surface” ของ particles ขนาดต่างๆ ของสารประกอบชนิดต่างๆ จะเห็นว่ายิ่ง particle size เล็กเท่าใดจะมี Pressure different มากขึ้นเท่านั้น และยังมี Pressure different มากขึ้นเท่าใด driving force ของการ sintering แบบนี้จะมากขึ้นด้วย ดังนั้นชิ้นงานที่มี particle size เล็ก จะมี sintering rate สูงกว่าที่มี particle size ใหญ่

Table 8.4 Effect of Particle Size or Surface Curvature on the Pressure Difference and Relative Vapor Pressure Across a Curved Surface(จาก Ref 3 หน้า 525)

Material	Surface diameter (μm)	Pressure difference		Relative vapor pressure (P/P_0)
		MPa	psi	
Liquid water at 25°C	0.1	2.8	418	1.02
	1.0	0.28	41.8	1.002
	10.0	0.03	4.2	1.0002
Liquid cobalt at 1450°C	0.1	67.3	9750	1.02
	1.0	6.7	975	1.002
	10.0	0.67	97.5	1.0002
Silica glass at 1700°C	0.1	12.1	1750	1.02
	1.0	1.2	175	1.002
	10.0	0.12	17.5	1.0002
Solid Al ₂ O ₃	0.1	36.2	5250	1.02
	1.0	3.6	525	1.002
	10.0	0.36	52.5	1.0002

นอกจากนี้ sintering rate นี้ยังแปรตามอุณหภูมิอย่างมากด้วย ทั้งนี้เนื่องจาก diffusion coefficient ของอนุภาคจะแปรตาม อุณหภูมิอย่าง exponetially ดังที่ได้กล่าวมาแล้วในบทที่ 7

โดยทั่วไปแล้วเมื่อ sintering ด้วย mechanism นี้ เราจะควบคุม rate of การ sintering โดยการคุมขนาดของ particles เริ่มต้นและอุณหภูมิ เป็นหลัก เพราะ paramters นอกจากนี้เป็นตัวที่คุมได้ยาก

Solid State Sintering

Kingery (Ref 2) แบ่งการ transport ของอะตอมจากส่วนต่างๆ ของ particles ไปยัง neck เป็น 6 paths ดังแสดงใน ตารางที่ 8.5 และภาพ 8.15 และรายละเอียดต่อไปนี้

Path 1 เป็น Surface diffusion โดยอะตอมจะ diffuse จาก source ซึ่งอยู่ที่ surface ไปยัง neck

Path 2 เป็น Lattice diffusion หรือ Volume diffusion โดยอะตอม diffuse จาก lattice ของ surface ไปยัง neck

Path 3 เป็น Vapor transportation ซึ่งอะตอมจะระเหย (evaporate) จาก surface แล้วไป condense ที่ neck (สังเกตว่า ที่จริงแล้ว path นี้คือ Vapor phase sintering ในหัวข้อที่แล้วนั่นเองซึ่งอาจจะนับว่าเป็น path ย่อยๆ path หนึ่งใน solid state sintering ก็ได้)

Path 4 เป็น Boundary diffusion โดยอะตอม diffuse จาก grain boundary ไปยัง neck

Path 5 เป็น Lattice หรือ Volume diffusion โดยอะตอมจะ diffuse จาก lattice ใน grain boundary ไปยัง neck

Path 6 เป็น Lattice diffusion หรือ Viscous or Creep flow ของอะตอมจากบริเวณที่เป็น line defect หรือ dislocation ไปยัง neck

Table 8.5 Alternative Paths for Matter Transport During the Initial Stages of sintering (จาก Ref 2 หน้า 474)

Mechanism Number	Transport Path	Source of Matter	Sink of Matter
1	Surface diffusion	Surface	Neck
2	Lattice diffusion	Surface	Neck
3	Vapor transport	Surface	Neck
4	Boundary diffusion	Grain boundary	Neck
5	Lattice diffusion	Grain boundary	Neck
6	Lattice diffusion	Dislocations	Neck

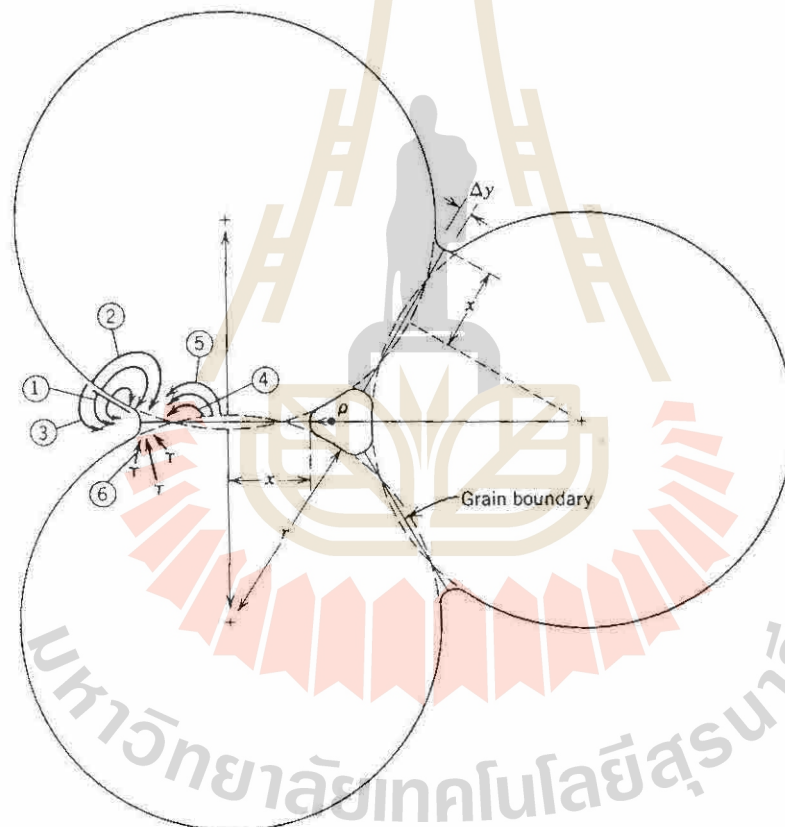


Fig 8.15 Alternate paths for matter transport during the initial stages of sintering (จาก Ref 2 หน้า 475)

อนึ่ง Barsom (Ref 1) ได้แบ่งการ Transport อะตอมใน Solid state sintering จากส่วนต่างๆ ของ particles ไปยัง neck ออกเป็น 5 paths ตาม source ของอะตอม ดังแสดงโดยภาพที่ 8.16a,b ซึ่งมีรายละเอียดต่อไปนี้

1. Evaporation-Condensation เป็นการ Transport โดยการระเหยเป็นไอของอะตอมที่ surface แล้วควบแน่นอีกครั้งหนึ่ง neck ตาม path #1 ในภาพ (จะเห็นว่าที่จริงแล้ว path นี้เป็น vapor phase sintering นั่นเอง)

2. Surface diffusion เป็นการ Transport โดยการ diffuse ของอะตอมจาก source ที่ surface ตาม path # 2 ในภาพ
3. Lattice หรือ Volume หรือ Bulk diffusion เป็นการ Transport โดยการ diffuse ของอะตอมจาก source ที่ lattice หรือ bulk ตาม path #3, #5 ในภาพ
4. Boundary diffusion เป็นการ Transport โดยการ การ diffuse ของอะตอมจาก source ที่ grain boundary ตาม path #4 ในภาพ
5. Viscous หรือ Creep Flow เป็นการ Transport โดยการ plastic deformation หรือ viscous flow ของอะตอมที่อยู่ตามบริเวณที่มี high stress (มี defect) ไปยังบริเวณที่มี low stress (ไม่มี defect)

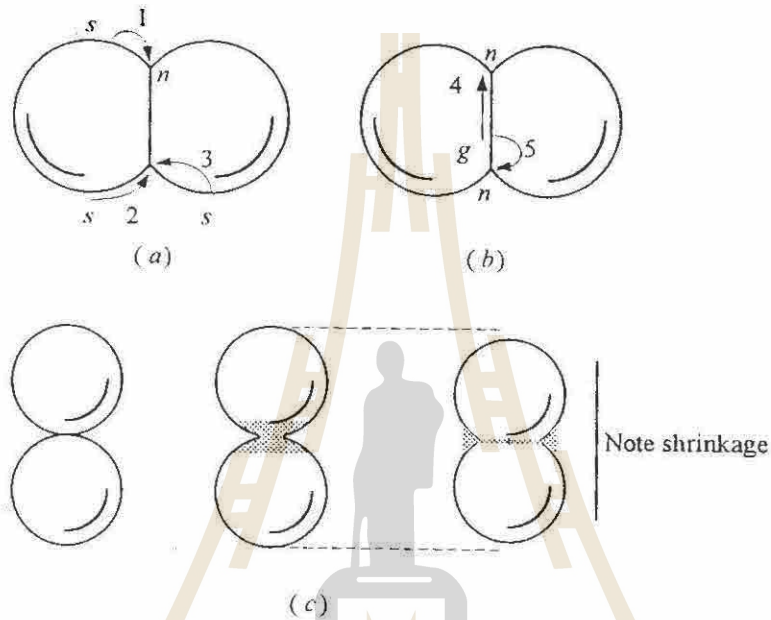


Fig 8.16 Basic atomic mechanisms that can lead to (a).Coarsening and change in the pore shape and (b) densification (c) Thought experiment illustrating how removal of material from the area between particles into the pore leads to shrinkage and densification (จาก Ref 1 หน้า 344)

Driving force ของ Transportation ทุก paths ข้างต้นคือผลต่างระหว่าง free energy หรือ chemical potential ของอะตอมที่ neck กับอะตอมที่ source

ความยากง่ายของการเกิด diffusion เหมือนกับความยากง่ายของการเกิดปฏิกิริยาเคมีซึ่งแปรตาม Activation energy ของการ diffusion จากการศึกษาพบว่า activation energy ของการ diffusion จาก source ต่างๆ เรียงจากน้อยสุดไปหามากสุดตามลำดับดังนี้

$$\text{Surface diffusion} < \text{Grain boundary diffusion} < \text{Lattice diffusion}$$

ดังนั้น Surface diffusion จึงควรเกิด ขึ้นก่อนถัดมาจึงเกิด Grain boundary diffusion แล้วเกิด Lattice diffusion ตามลำดับ กลับไปดูภาพแสดงการเรียงตัวของอะตอมที่ส่วนต่างๆ ในโครงสร้าง ภาพที่ 6.1 จะเห็นว่า อะตอมที่ Surface ถูกยึดเกาะน้อยสุด เพราะฉะนั้นการที่มันจะหลุดจากแรงยึดเกาะแล้ว diffuse ไปที่ neck จึงง่ายที่สุด ในขณะที่อะตอมที่ Normal Lattice ถูกยึดเกาะด้วยแรงยึดเหนี่ยวที่แข็งแรงที่สุดดังนั้นการที่มันจะหลุดจากแรงยึดเกาะแล้ว diffuse จึงเกิดได้ยากที่สุด

นอกจากนี้แล้ว Dislocation ก็เป็นช่องทางอีกช่องทางหนึ่งที่น่าจะเกิดการ diffuse ได้ง่ายเนื่องจากเป็นบริเวณที่เป็น defect อะตอมยึดกันอย่างหลวมๆ

จากการศึกษาพบว่า การ diffuse ของอะตอมจาก surface ไปสู่ neck ไม่ได้มีผลทำให้เกิดการ shrinkage เช่นเดียวกับ vapor phase sintering แต่การ diffuse ของอะตอมจาก Grain boundary และ Bulk จะทำให้จุดศูนย์กลางของ grains ขยับเข้าใกล้กันมากขึ้นดังภาพ 8.16c

ขณะที่อะตอมกำลัง diffuse จาก Grain boundary หรือ Bulk ไปที่ neck นั้น Vacancy ก็กำลัง diffuse ออกจาก neck ไปตาม Grain boundary เพื่อจะ diffuse ต่อไปๆ จนถึงผิวของชิ้นงาน ปริมาตรอะตอมที่ diffuse เข้ามาที่ neck จะเท่ากับ ปริมาตร vacancy ที่ diffuse ออกไปจาก neck

เราสามารถคำนวณหา ratio ระหว่าง neck radius ต่อ initial radius (x/r) โดยใช้หลักคล้ายๆ กับที่ใช้ใน vapor phase sintering อย่างไรก็ตามเนื่องจากใน solid state sintering มีการหดตัวของระยะระหว่าง grains อีกทั้งยังมี path การ transport หลาย paths ทำให้แนวทางคำนวณซับซ้อนยิ่งขึ้น ดังนั้นสมการที่ได้จากการคำนวณของนักวิจัยแต่ละคนอาจจะแตกต่างกันบ้างในบางรายละเอียด แต่หลักใหญ่ยังคงเหมือนกัน ผู้ที่สนใจอ่านรายละเอียดได้จาก Ref 2 (Kingery) และ Ref 1 (Barsoum) ในที่นี้จะยกตัวอย่างการคำนวณบาง path เป็นสังเขปเท่านั้น

ต่อไปนี้เป็นตัวอย่างการคำนวณ Solid state sintering กรณีที่ Transportation ของอะตอมส่วนใหญ่เป็น transport โดย lattice diffusion ที่มี source อะตอมที่อยู่บริเวณ Grain boundary (path ที่ 5 ในภาพ 8.15)

จากภาพที่ 8.15 X คือ รัศมีของ neck; ρ คือ รัศมีความโค้งของโค้งเลนส์นูนที่ขอบของ neck; r คือรัศมีของ Particle เริ่มต้น โดยอาศัยการคำนวณพื้นที่และปริมาตรในเชิงเรขาคณิต เราอาจจะคำนวณหารัศมีของโค้งเลนส์นูน, พื้นที่ และปริมาตรของ neck ในรูปความสัมพันธ์กับ X และ r ตามดังสมการต่อไปนี้

$$\rho = \frac{x^2}{4r}; \quad A = \frac{\pi^2 x^2}{2r}; \quad V = \frac{\pi x^4}{4r} \quad (10.20)$$

เนื่องจากปริมาตรอะตอมที่ diffuse เข้าไปที่ neck เท่ากับปริมาตร vacancy ที่ diffuse ออกไปจาก neck ดังนั้นแทนที่จะพิจารณา rate การเคลื่อนที่ของอะตอมไปที่ neck เราจะพิจารณา rate เคลื่อนที่ของ vacancy ออกจาก neck

ให้ concentration ของ vacancy ที่โค้งใด ๆ = C ; ให้ concentration ของ vacancy บริเวณที่ราบ(plane surface) = C_0 และ ผลต่างของ concentration ของ vacancy ระหว่างที่โค้งกับที่ราบใด ๆ = ΔC ในทำนองเดียวกันกับ (10.15) เราอาจจะพิจารณา ΔC ได้ว่า

$$\Delta C = \frac{\gamma a^3 C_0}{kT\rho} \quad (10.21)$$

เมื่อ γ = surface energy

a^3 = volume ของ vacancy ที่กำลัง diffuse

k = Boltzman constant

T = Temp

Flux ของ vacancy ที่ diffuse ออกไปจาก neck ต่อวินาที ต่อความยาวเส้นรอบวง หาได้จาก

$$J = 4D_v \Delta C \quad (10.22)$$

D_v คือ diffusion coefficient ของ vacancy ถ้ากำหนดให้ D^* คือ Self diffusion coefficient $D_v = D^* / a^3 c_0$

รวม (10.21), (10.22) เทียบกับ (10.17) จะได้ว่า

$$\frac{x}{r} = \left(\frac{40\gamma a^3 D^*}{kT} \right)^{\frac{1}{5}} r^{-\frac{3}{5}} t^{\frac{1}{5}} \quad (10.23)$$

t = time

ขณะที่ diffuse particles จะเคลื่อนที่เข้าหากัน ด้วยอัตรา $d(x^2 / 2r) / dt$ แทนสิ่งนี้ลงใน (10.23) ได้

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{3\Delta L}{L_0} = 3 \left(\frac{20\gamma a^3 D^*}{\sqrt{2}kT} \right)^{\frac{2}{5}} r^{-\frac{6}{5}} t^{\frac{2}{5}} \quad (10.24)$$

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \text{linear shrinkage } (\equiv \text{ประมาณว่า เท่า ๆ กับ sintering rate})$$

จากข้างต้นจะเห็นว่า $\frac{\Delta L}{L_0}$ แปรตาม time ยกกำลัง 0.4 มีคน derive สูตร shrinkage ใน solid state sintering ในทำนองนี้อีกหลายคน ได้สูตรคล้ายๆกับ สูตรในสมการ (10.24) แตกต่างกันบ้างในรายละเอียด เช่น เลขยกกำลังของ t ในสมการ คนอื่นอยู่ในช่วง 0.3-0.5 ซึ่งก็ใกล้เคียงกับสมการ (10.24) ซึ่ง $\frac{\Delta L}{L_0}$ แปรตาม t กำลัง 0.4

จากสมการ (10.23) และ (10.24) สรุปได้ว่าอัตราการโตของ bond หรือ neck growth $\left(\frac{x}{r}\right)$ แปรตาม time $t^{1/5}$ และอัตราการ shrink หรือ densification แปรตาม time $t^{2/5}$ ค่าดังกล่าวเข้ากันได้กับผลการทดลองที่ทดลองกับวัสดุจริง ดังแสดงในภาพที่ 8.17 ซึ่งเป็นกราฟ plot ระหว่าง $\frac{\Delta L}{L_0}$ ต่อ time สเกลธรรมดาและ สเกล log โดยเฉพาะอย่างยิ่งกราฟสเกล log จะเห็นว่ามี slope เท่ากับ 0.4 ใกล้เคียงกับ สมการ (10.24)

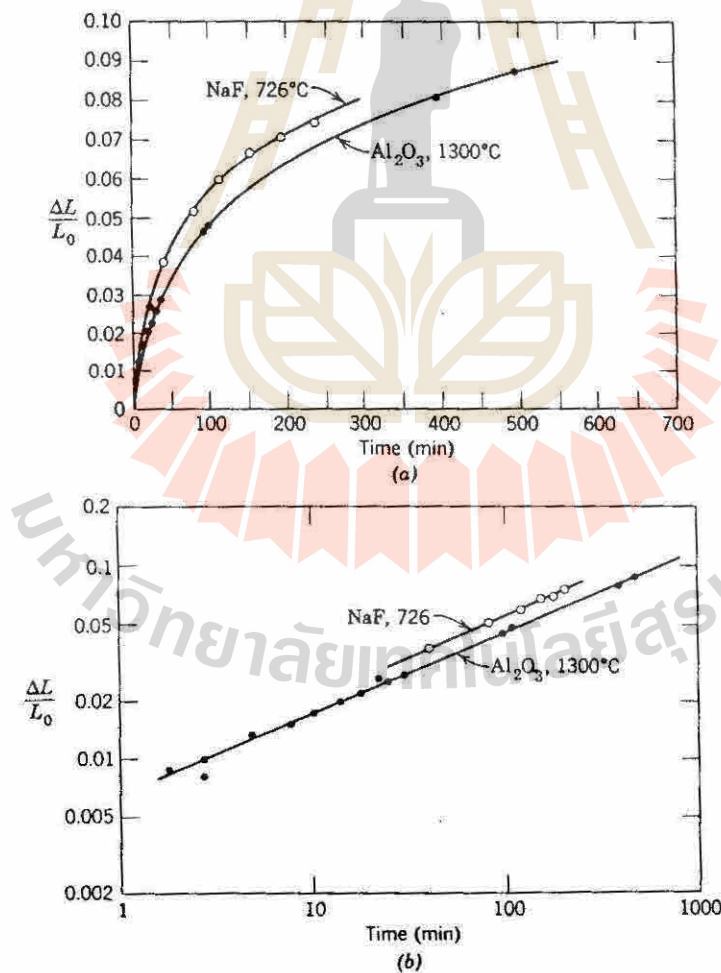


Fig 8.17 (a) Linear and (b) log-log plots of shrinkage of NaF and Al_2O_3 versus time (จาก Ref 2 หน้า 477)

จากสมการ 10.24 จะเห็นว่า sintering rate แปรผกผันกับ particle size เริ่มต้น (r) กล่าวคือยิ่ง particle size เริ่มต้นเล็ก sintering rate ยิ่งเร็ว

กราฟ 8.18 แสดง $\frac{X}{r}$ ต่อ $r^{(-3/5)}$ ของ Al_2O_3 ที่ sinter ณ temp $1600^\circ C$ นาน 100 ชั่วโมง. แกน Y แสดง $\frac{X}{r}$ ส่วนแกน X แสดง r ยกกำลัง $-\frac{3}{5}$ หมายความว่าด้านซ้ายสุดของแกน X คือส่วนที่ ขนาดอนุภาคเริ่มต้น (initial particle radius) ใหญ่ ขณะที่ด้านขวาของแกน X คือส่วนที่ initial particle radius เล็ก จากกราฟจะเห็นว่า การใช้อนุภาคเริ่มต้นที่มีขนาดใหญ่ จะได้ $\frac{X}{r}$ น้อยกว่าการใช้ อนุภาคเริ่มต้นเล็ก ทั้งๆ ที่ sinter เป็นเวลา 100 ชั่วโมง เท่ากัน ดังนั้นหากต้องการ sintering เร็วควร ใช้ particles เริ่มต้นที่มีขนาดเล็กๆ

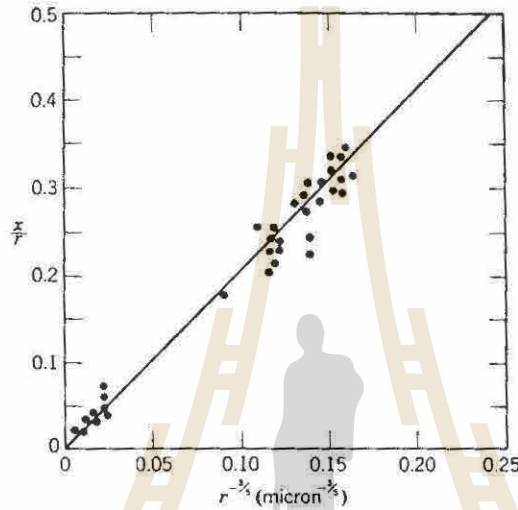


Fig 8.18 Effect of particle size on the contact area growth in Al_2O_3 heated 100 hr at $1600^\circ C$. (จาก Ref 2 หน้า 478)

นอกจากนี้จากการศึกษายังพบว่า Sintering rate ($\frac{\Delta L}{L_0}$) แปรตามอุณหภูมิอย่างมากด้วย ภาพที่ 8.19 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{\Delta L}{L_0}$ ต่อ time และ $\log \frac{\Delta L}{L_0}$ ต่อ \log time ที่อุณหภูมิต่างๆ จากภาพแสดงให้เห็นว่า Sintering rate แปรตามอุณหภูมิอย่างมาก ภาพที่ 8.19a ยังได้แสดงให้เห็นว่าตอนช่วงแรกๆ rate ของ sintering จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว แต่เมื่อเวลาผ่านไประยะหนึ่ง sintering rate จะลดลงอย่างรวดเร็ว แสดงว่า หลังจาก Sintering ไปช่วงระยะเวลาหนึ่ง การขยายเวลาการเผาจะมีผลต่อ Sintering น้อยมาก

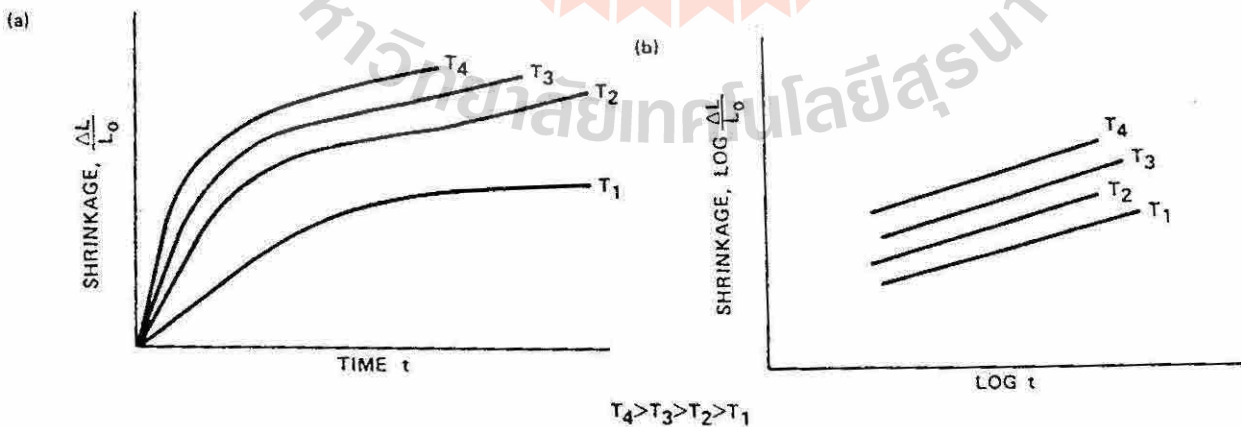


Fig 8.19 Typical sintering rate curves showing the effects of temperature and time (จาก Ref 3 หน้า 527)

เพื่อให้เห็นได้ว่า initial particle radius “r” มีผลต่อการ sintering เพียงใด ? ต่อไปนี้จะเป็นตัวอย่างการคำนวณ

ตัวอย่าง ในการ sinter สารประกอบ A ให้ density เพิ่มขึ้นจาก 60% เป็น 70% Theoretical density พบว่าถ้าใช้ particles เริ่มต้นที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 0.1 μm จะต้องใช้เวลาในการ sinter = 0.2 ชั่วโมง (12 นาที) จงหาว่า ถ้าเปลี่ยนมาใช้ particle เริ่มต้นที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางขนาด 10 μm. และใช้อุณหภูมิในการ sintering เท่าเดิมจะต้องใช้เวลาในการ sintering นานเท่าใด จึงได้ product ที่มี density = 70% theoretical density (สมมติว่า mechanism ของการ sintering เป็น Solid-state sintering และ path การ transport เป็น lattice diffusion ตาม grain boundary ตาม path ที่ 5 ในภาพที่ 8.15)

วิธีทำ จาก (10.23)
$$\left(\frac{x}{r}\right) = \left(\frac{40\gamma\alpha^3 D^*}{kT}\right)^{\frac{1}{5}} r^{-\frac{3}{5}} t^{\frac{1}{5}}$$

$$t = \left(\frac{x}{r}\right)^5 \left(\frac{kT}{40\gamma\alpha^3 D^*}\right) r^3 \dots\dots\dots (A)$$

ตอนแรกใช้ Particle 0.1 μm. ใช้เวลา 12 นาที (0.2 ชั่วโมง) แทนค่าลงในสมการ (A)

$$0.2 = \left(\frac{x}{r}\right)^5 \left(\frac{kT}{40\gamma\alpha^3 D^*}\right) (0.05 \times 10^{-6})^3$$

$$\left(\frac{x}{r}\right)^5 \left(\frac{kT}{40\gamma\alpha^3 D^*}\right) = \frac{0.2}{(0.05 \times 10^{-6})^3} \dots\dots\dots (B)$$

เนื่องจากโจทย์บอกว่าต้องการ Sintering ให้ทั้งสองครั้งมี density เท่ากัน $\therefore \left(\frac{x}{r}\right)$ ครั้งหลัง = $\left(\frac{x}{r}\right)$ ครั้งแรก

และเนื่องจาก sinter ที่อุณหภูมิเท่าเดิม ดังนั้น k, γ, α^3, D^* ของการ sintering ทั้ง 2 ครั้งเท่าเดิม

แทนค่า สมการ (B) ในสมการ (A) และแทนค่า r เท่ากับ r ในการ sintering ครั้งที่ 2 คือ $r = 5 \times 10^{-6}$ จะได้ว่า

$$t = \frac{0.2}{(0.05 \times 10^{-6})^3} (5 \times 10^{-6})^3$$

นั่นคือ ต้องใช้เวลา

$$t = \frac{0.2 \times 5^3}{(0.05)^3} = 2 \times 10^5 \text{ ชม.}$$

จากตัวอย่างการคำนวณข้างต้นจะเห็นว่า การใช้วัสดุที่มี r เริ่มต้นโตกว่าเดิม 100 เท่าจะทำให้ต้องใช้เวลาในการ sintering นานกว่าเดิมถึง 10^6 เท่า เพราะฉะนั้นเมื่อใช้ r เริ่มต้นโตเกินไปไม่ว่าเราจะ ใช้อุณหภูมิสูงแค่ไหน? ก็ไม่สามารถ sintering ให้ได้ density สูงได้ในเวลาสั้นๆ

มีการจำลองภาพและเขียนสมการสำหรับ Solid state sintering ที่เกิดจากการ transport ของอะตอม path อื่น ในทำนองเดียวกันกับ path ที่ 5 ในภาพ 8.15 ในตัวอย่างข้างต้น Barsom รวบรวมสมการค่า $\left(\frac{x}{r}\right)$ ของทุก paths ได้ดังนี้

1) Evaporation-Condensation (path #1 ในภาพ 8.16a)

$$\left(\frac{x}{r}\right)^3 = \left[\frac{6\alpha\gamma_{sv}\Omega_{MX}^2 P_{flat}}{\sqrt{2\pi m_{MX}} kT [kT] r^2} \right] t \quad \left(\text{นั่นคือ } \frac{x}{r} \propto t^{\frac{1}{3}} \& r^{-\frac{2}{3}}\right)$$

2) Lattice diffusion of atom from grain boundary (path #5 ในภาพ 8.16b)

$$\left(\frac{x}{r}\right)^4 = \left[\frac{64 D_{ambi}\gamma_{sv}\Omega_{MX}^2}{kTr^3} \right] t \quad \left(\text{นั่นคือ } \frac{x}{r} \propto t^{\frac{1}{4}} \& r^{-\frac{3}{4}}\right)$$

3) Grain boundary diffusion of atom from grain boundary (path #4 ในภาพ 8.16b)

$$\left(\frac{x}{r}\right)^6 = \left[\frac{192\delta_{gb}D_{gb}\gamma_{sv}\Omega_{MX}^2}{kTr^4}\right]t \quad \left(\text{นั่นคือ } \frac{x}{r} \propto t^{\frac{1}{6}} \& r^{-\frac{2}{3}}\right)$$

$$\left(\frac{\Delta L}{L_o}\right)^3 = \left[\frac{3\delta_{gb}D_{gb}\gamma_{sv}\Omega_{MX}}{kTr^4}\right]t$$

4) Surface diffusion of atom from surface area near the neck (path #2 ในภาพ 8.16a)

$$\left(\frac{x}{r}\right)^5 = \left[\frac{225\delta_s D_s \gamma_{sv} \Omega_{MX}}{kTr^4}\right]t \quad \left(\text{นั่นคือ } \frac{x}{r} \propto t^{\frac{1}{5}} \& r^{-\frac{4}{5}}\right)$$

(Ω_{MX} = volume of formula ; P = vapor pressure ; D = diffusion coeff ; δ_{gb} = grain boundary width และ γ = surface energy)

จากที่กล่าวมาแล้วจะเห็นว่าตามทฤษฎีแล้ว ปริมาณการเกิด solid state sintering ขึ้นกับปัจจัยหลักอยู่ 2 อย่าง คือ
1. Initial particle radius "r" หรือ ขนาดของ Particle เริ่มต้น 2. อุณหภูมิ และปัจจัยรองอยู่ 1 อย่าง คือ time อย่างไรก็ดี ตาม ในทางปฏิบัติปริมาณการเกิด solid state sintering ยังขึ้นกับปัจจัยสำคัญอื่น ๆ อีกหลายอย่างเช่น

1.Green density ยิ่ง green density สูง particles เริ่มต้นยิ่งอยู่ชิดกันมาก ทำให้มี pore ที่ต้องไล่ออกไปน้อยลง ดังนั้นจึง sintering ได้ง่ายขึ้น

2.Uniformity of green microstructure คือการที่ microstructure ของชิ้นงานก่อน sinter มีความสม่ำเสมอเท่า ๆ กัน ตลอดทั่วทั้งชิ้นงาน ไม่มีช่องอากาศที่ถูกล็อก (Trap) อยู่ในชิ้นงาน ; ไม่มีการ Agglomerate (คือ particles เกาะติดกันเป็นกระจุก ๆ หรือเป็นหย่อม ๆ) ; ไม่มีการแยกชั้น (Segregation) เช่นบางบริเวณ particle size ใหญ่ บางบริเวณ particle size เล็ก (ซึ่งมักเกิดขึ้นในชิ้นงานที่ขึ้นรูปแบบ Slip casting)

Uniformity มีความสำคัญต่อ การ Sintering มากถ้าชิ้นงาน green ไม่ uniform ก็จะไม่ sintering ได้ microstructure ที่ไม่สม่ำเสมอด้วย

3.Particle shape มีผลต่อ solid state sintering คือ ถ้า Particle shape ไม่กลม แต่กลับแบนๆ หรือเป็นแท่งยาวๆ โอกาสที่ particles จะเกาะติดกัน หรือกองถ่ายกันอย่างไม่เป็นระเบียบก็จะมากดังรูป 8.20 ซึ่งก็จะส่งผลให้เกิด pore ที่มีขนาดใหญ่และรูปร่างไม่แน่นอน ขจัดออกไปได้ยาก



Fig 8.20 แสดงการกองถ่ายกันอย่างไม่เป็นระเบียบของ particles ที่ไม่เป็น sphere shape)

4. Particle size and Particle size distribution ขึ้นนี้จะมีผลต่อ packing density กล่าวคือ ถ้าเป็น Particle size เดียว โดยเฉพาะพวกที่มี size ที่โตกว่า 500 \AA จะมี pore ใน green body มาก (Particle ที่ใช้ในงาน green body ของ ceramic ส่วนใหญ่มีขนาดเป็น μm ($1 \mu\text{m} = 10000 \text{ \AA}$) ซึ่งโตกว่า 500 \AA มาก ดังนั้นในทางปฏิบัติควรใช้ Particles ใน range ต่างๆ หลายๆ ขนาด จะช่วยทำให้มี Packing density สูงขึ้นมาก และก็ทำให้ sintering ให้มี density ได้สูงตามมา

อนึ่ง particle size เล็ก ในที่นี้ก็ได้ไม่ได้หมายถึงเล็กจนเกินไป เพราะถ้าเล็กเกินไปก็จะทำให้มี electrostatic (ไฟฟ้าสถิต) ทำให้ particles เกาะกันเป็นก้อน (เกิด agglomerate) ซึ่งมีผลทำให้ sintering ได้ไม่ดี รายละเอียดเกี่ยวกับนี้จะได้เรียนในวิชา Powder technology

5. Atmosphere effect คือบรรยากาศของห้องเผาไหม้ในการ sintering ปกติแล้ว effect ของ atmosphere ไม่แน่นอน การ sintering ในบาง atmosphere อาจจะมีผลช่วยให้เกิด point defect บางชนิดซึ่งจะมีผลช่วยเพิ่มการ diffusion และทำให้ sintering ได้เร็วขึ้น แต่การ sintering ใน atmosphere บางชนิด ก็กลับจะทำให้ sintering ได้ช้าลง ดังแสดงด้วยภาพ 8.21 a,b,c ภาพ a) แสดง microstructure ของ Fe_2O_3 ที่ sinter ใน air atmosphere ภาพ b) เป็น microstructure ของ Fe_2O_3 ที่ sinter ใน HCl atmosphere กราฟ c) แสดงให้เห็นว่าการ sinter ใน air จะมี percent shrinkage มากกว่า ขณะที่การ sinter ใน HCl atmosphere มี shrinkage น้อย จะเห็นว่า ถึงแม้ sinter ใน HCl จะได้ grains ใหญ่กว่า แต่จะมี density ต่ำกว่า เพราะมี pore มาก อาจกล่าวได้ว่าการ sintering ในบรรยากาศที่มี HCl เกิด *coarsening* ส่วนการ sintering ใน air ถึงแม้จะได้ grain ขนาดเล็กกว่า แต่ density สูงกว่า เพราะมี pore น้อยกว่า ถือได้ว่าการ sintering ใน air เกิด *densification*

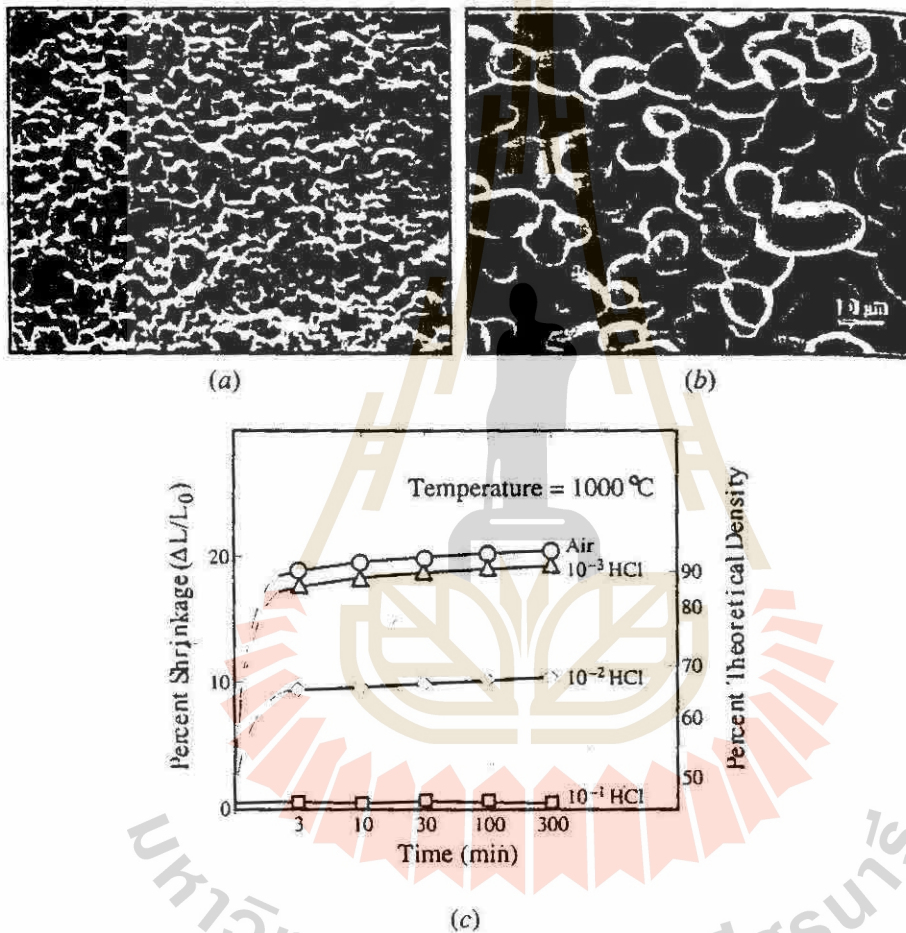


Fig 8.21 (a) Microstructure of air-sintered Fe_2O_3 . (b) Microstructure of Fe_2O_3 sintered in HCl containing atmospheres. Note that in the latter case, significant coarsening of the microstructure occurred.

(c). Effect of atmosphere on relative density versus time for Fe_2O_3 sintered at 1000°C . (จาก Ref 1 หน้า 340)

ภาพที่ 8.22 แสดง model การเกิด densification และ coarsening

6) Impurity บทบาทของ impurity กว้างมากไม่สามารถชี้ชัดลงไปได้ว่า impurity ทำให้ sintering ได้เร็วขึ้นหรือช้าลง แต่ก็พอสรุปได้ว่า ปัจจุบันมีการเติม impurity ไปช่วยส่งเสริมหรือหน่วงการ sintering ดังนี้

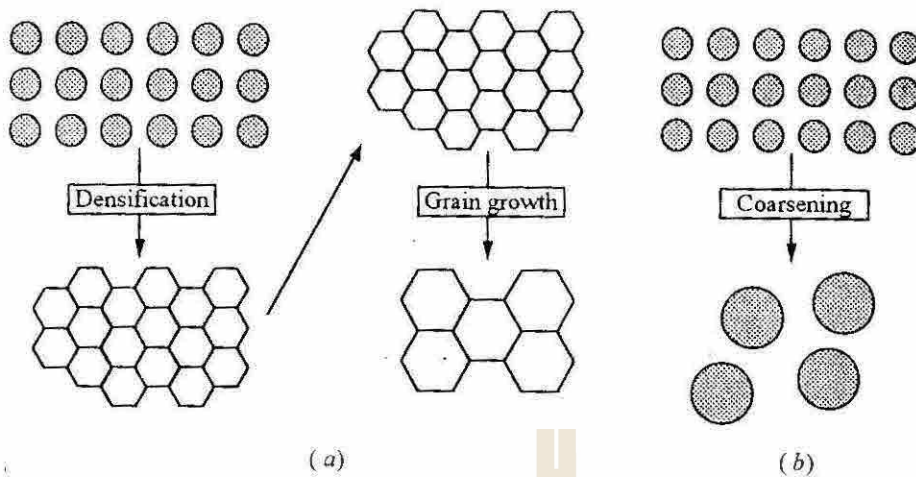


Fig 8.22 Schematic of two possible paths by which a collection of particles can lower its energy.

- (a) Densification followed by grain growth. In this case, shrinkage of the compact has to occur.
 (b) Coarsening where the large grains grow at the expense of the smaller ones. (จาก Ref I หน้า 334)

6.1) ใช้เป็น “Sintering Aid” คือ impurity บางชนิดจะ form เป็น Liquid phase ช่วยทำให้เกิด Liquid phase sintering ทำให้ sintering ได้ง่ายขึ้น (จะกล่าวถึงอีกรายละเอียดอีกครั้งหนึ่งในหัวข้อ liquid phase sintering) แต่ impurity บางชนิดอาจจะไปรวมกับสารหลักทำให้เกิด phase ใหม่ที่มี melting point ต่ำลง ซึ่งทำให้ชิ้นงานทนไฟได้น้อยลงจึงอาจจะไม่เป็นที่ต้องการก็ได้ ดังนั้นต้องระวังในการเลือกใช้ impurity ที่เหมาะสมมาเป็น sintering aid

6.2) เพื่อ “Suppress Coarsening” คือ impurity บางชนิดถูกเติมลงไปเพื่อปรามการเกิด coarsening เช่น การเติม Boron และ Carbon ลงไปในการ Sinter SiC โดย Carbon จะไปจับกับ SiO₂ ที่เป็น impurity ที่ปนเปื้อนใน SiC เพื่อแยก impurity SiO₂ ออกจาก SiC ส่วน Boron จะไปลดอัตราการระเหยของ SiC ทำ Vapor phase sintering เกิดได้ช้าลง ทำให้อะตอมที่อยู่ส่วนอื่นๆ มีเวลา diffuse เข้าหากันได้มากขึ้น ทำให้เกิด densification ได้บ้าง ไม่เกิดแต่ coarsening อย่างเดียว

สารประกอบพวก Covalent bond solid เช่น SiC, Si₃N₄ เป็นพวกที่มี Vapor pressure สูง ดังนั้นเมื่อถูก heat ที่อุณหภูมิเพียงพอจึงเกิด Vapor phase sintering และ Solid state sintering path ที่มีอะตอมจาก surface diffuse ไป neck ได้มาก ดังนั้นพวกนี้จึงมี shrinkage ที่เกิดจาก sintering ต่ำ โดยทั่วไปในการ sinter สารประกอบพวกนี้เขามักเติม B ลงไปเพื่อหน่วง Vapor Phase & Solid state sintering จาก path ที่ว่าไปแล้ว ถ้าไม่มี B ก็จะไม่สามารถ sinter ชิ้นงานให้ dense ได้เลย เพราะจะเกิด coarsening มาก

ภาพที่ 8.23 แสดงชิ้นงาน SiC ที่ sintering โดยการเติม B และ C ลงไป

6.3) เพื่อ “Suppressing grain growth” คือเติม impurity ลงไปหน่วงการเกิด grain growth ดังที่ยกตัวอย่าง กรณี Al₂O₃ ในตอนต้นของบทนี้ กล่าวคือ หากปล่อยให้ sintering ตามปกติ rate ของการเกิด sintering จะเร็วเกินไปทำให้ air หรือ void ออกไปไม่ทัน เหลือติดใน microstructure เต็มไปหมด ดังนั้นจะได้ชิ้นงานที่มี porosity สูงชิ้นงานจึงทึบแสง แต่หากเติม MgO ลงไป 0.25 Wt% จะหน่วง grain growth ทำให้ porosity มีเวลาพอที่จะ diffuse ออกไปได้ทัน เมื่อ sinter แล้วจึงได้ grains ที่มี porosity น้อย เป็น Al₂O₃ ที่โปร่งแสงใช้ทำหลอดไฟฟ้าได้

6.4) เพื่อ “Enhance diffusion rate” คือเติม impurity ลงไปเพื่อ dope ให้เกิดมี defect บางชนิด เช่น vacancy defect ในโครงสร้าง ซึ่ง defect จะทำให้การ diffusion ของ ions ในโครงสร้างเกิดได้เร็วขึ้น sintering ก็จะได้เร็วขึ้นไปด้วย

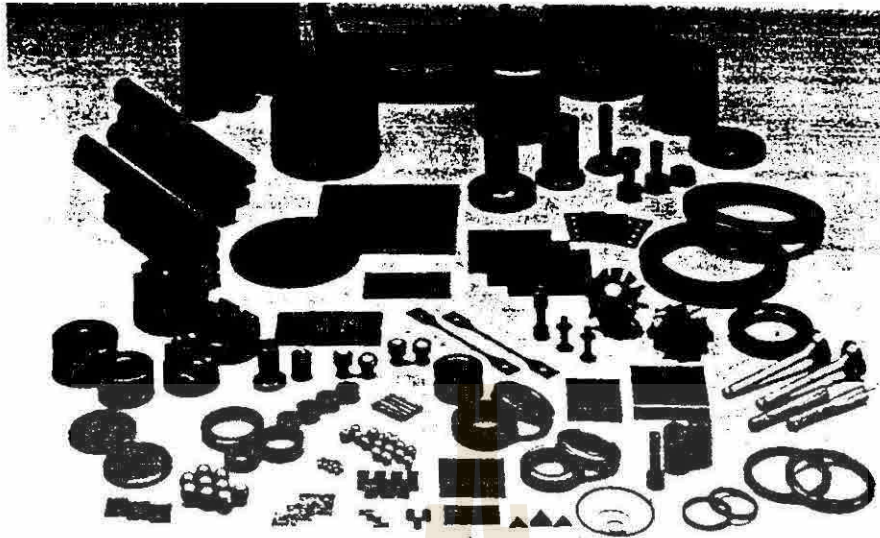


Fig 8.23 Variety of SiC parts fabricated by Solid-state sintering using beta-SiC powder with additions of B and C. (จาก Ref 3 หน้า 533)

Liquid Phase Sintering

Liquid Phase Sintering คือการ Sintering ที่เนื้อสารที่ sinter บางส่วนหรือทั้งหมดอยู่ในสถานะของเหลว liquid phase sintering เป็น sintering mechanism ที่สำคัญในการ sinter สารประกอบ silicate เกือบทุกชนิด ดังนั้นผลิตภัณฑ์พวก conventional ceramic เกือบทุกชนิด เช่น กระเบื้อง, จาน, ชาม, สุขภัณฑ์ ฯลฯ จึงถูก sinter ด้วย mechanism นี้ นอกจากนี้ผลิตภัณฑ์พวก new ceramic หลายชนิด ดังแสดงในตารางที่ 8.6 ก็ถูก sinter ด้วย mechanism นี้

Table 8.6 Some Liquid Phase Sintering Systems for the Production of Ceramic Materials (จาก Ref 27 หน้า 516)

Ceramic system	Additive content (wt %)	Application
$\text{Si}_3\text{N}_4(\text{MgO})$	5-10	Structural ceramics
$\text{MgO}(\text{CaO}-\text{SiO}_2)$	<5	Refractories
$\text{ZnO}(\text{Bi}_2\text{O}_3)$	2-3	Electrical varistors
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{talc})$	5	Electrical insulators
$\text{UO}_2(\text{TiO}_2)$	1	Nuclear ceramics
$\text{BaTiO}_3(\text{TiO}_2)$	<1	Dielectrics
$\text{ZrO}_2(\text{CaO}-\text{SiO}_2)$	<1	Ionic conductors
$\text{MgO}(\text{LiF})$	<3	Refractories
$\text{BaTiO}_3(\text{LiF})$	<3	Dielectrics

ขณะเกิด Liquid phase sintering Liquid ซึ่งอยู่ระหว่าง grains ดังภาพที่ 8.24 จะช่วยให้การ rearrange ของอนุภาคในช่วงต้นของการ sinter เกิดได้อย่างง่ายดายยิ่งขึ้น และต่อมาขณะที่อนุภาคของ solid diffuse เข้าหากัน liquid เดียวกันนี้ก็ช่วยให้ การ diffusion ของอนุภาค เกิดขึ้น ได้เร็วยิ่งขึ้น

ภาพที่ 8.25 เป็นภาพ model เปรียบเทียบระหว่าง solid state กับ liquid phase sintering จากภาพจะเห็นว่า liquid layer ที่อยู่ระหว่างอนุภาคใน liquid phase sintering จะหนามากกว่า grain boundary ใน solid state sintering มาก แต่การ diffuse ของอนุภาคจาก solid หนึ่ง ไปอีก solid หนึ่ง ใน liquid phase sintering กลับจะเกิดได้เร็วกว่า เพราะว่าการ diffuse ใน

Liquid phase sintering อนุภาคจาก solid particle ที่หนึ่งจะละลายเข้าไปใน liquid แล้ว diffuse จึงเข้าไปหา solid อีก particle หนึ่ง ซึ่งวิธีการข้างต้นจะทำให้ diffusion rate เร็วขึ้นมากเพราะเป็นการ diffuse ในรูปของ solid แทนที่จะเป็นการ diffuse ใน solid แบบใน solid state sintering

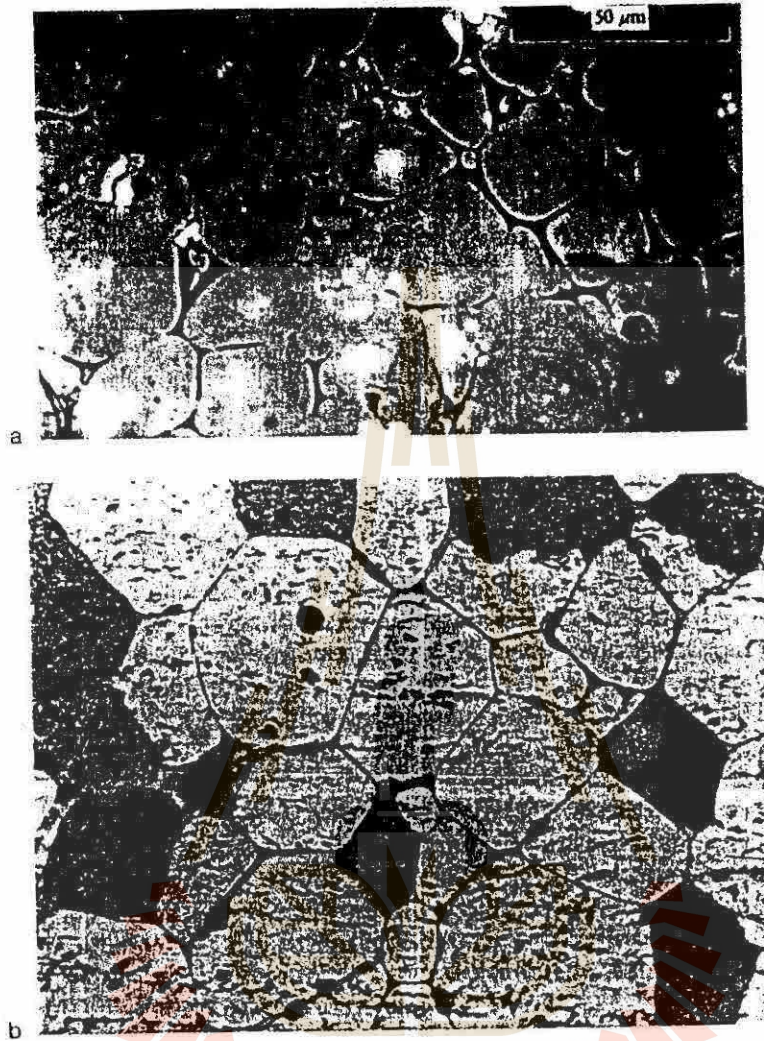


Fig 8.24 Commonly observed microstructure of ceramics produced by liquid-phase sintering. (a) Rounded grains produced with a moderated liquid content (above 5 vol %) ; (b) grains with flat contact surfaces produced with a low volume fraction of liquid (<2-5 vol %) (จาก Ref 27 หน้า 522)

จากข้างต้นจะเห็นว่าข้อดีของ Liquid phase sintering คือช่วยให้ sinter ได้เร็วขึ้น ใช้อุณหภูมิต่ำลงแต่กลับได้ density สูงขึ้น ทำให้ประหยัดเวลาและพลังงาน ทั้งยังช่วย sinter สารประกอบเซรามิกบางชนิดที่ sinter ยากๆ เช่น Al_2O_3 , ZrO_2 ให้ sinter ได้ง่ายขึ้นด้วย อย่างไรก็ตาม Liquid phase sintering ก็มีข้อเสียเช่นกัน กล่าวคือการ sinter แบบนี้จะทำให้เกิด Glassy grain boundary ซึ่งไม่มีความทนไฟ , และไม่ทน creep เท่าเนื้อวัสดุส่วนที่เป็น grains ดังนั้น Liquid phase sintering จึงทำให้คุณสมบัติทางกล, ความทนไฟ ตลอดจนคุณสมบัติทางไฟฟ้าบางอย่างของ Bulk ทั้งก่อนดัดยดง

สำหรับสารประกอบ silicate ขณะที่ sintering ซิลิเกตเหลวหนืด (viscous liquid silicate) ที่เกิดระหว่างการ sinter จะช่วยเชื่อมยึดประสานให้ particles ในชิ้นงานเกาะกันเป็นเนื้อเดียว อย่างไรก็ตาม เราจะต้องควบคุม Temp และ time ในการ sinter ให้เหมาะสมด้วย เพื่อให้ทั้งปริมาณและความหนืดของ viscous liquid อยู่ในช่วงที่เหมาะสม เพราะถ้ามี liquid

ปริมาณมากเกินไปหรือมีความหนืดมากเกินไป ชิ้นงานจะยุบตัว ดังนั้นถ้าจะ sinter ผลิตภัณฑ์ silicate มีขนาดใหญ่หรือที่มีรูปทรงตั้ง จะค้ำยันหรือหนุนรองผลิตภัณฑ์ให้ถูกต้องดังภาพ 8.26 เพื่อป้องกันการยุบตัวหรือบิดเบี้ยวขณะ sinter

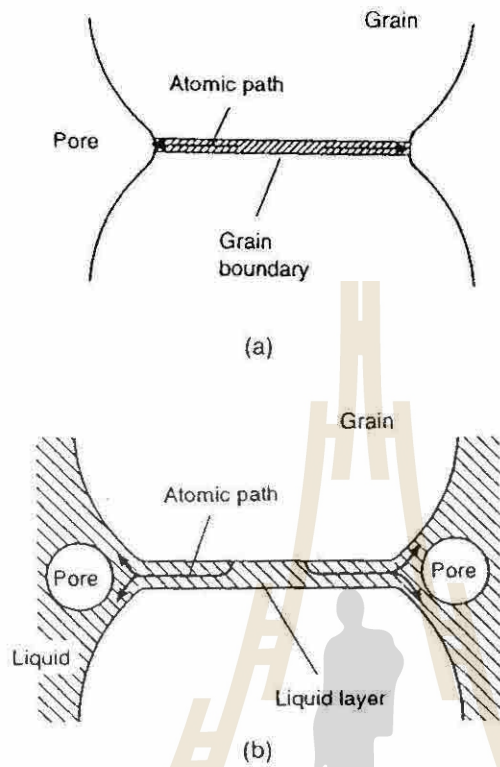


Fig 8.25 Sketch of an idealized two-sphere model comparing the microstructural aspects of solid-state sintering (a) with those of liquid-phase sintering (b) (จาก Ref 27 หน้า 517)

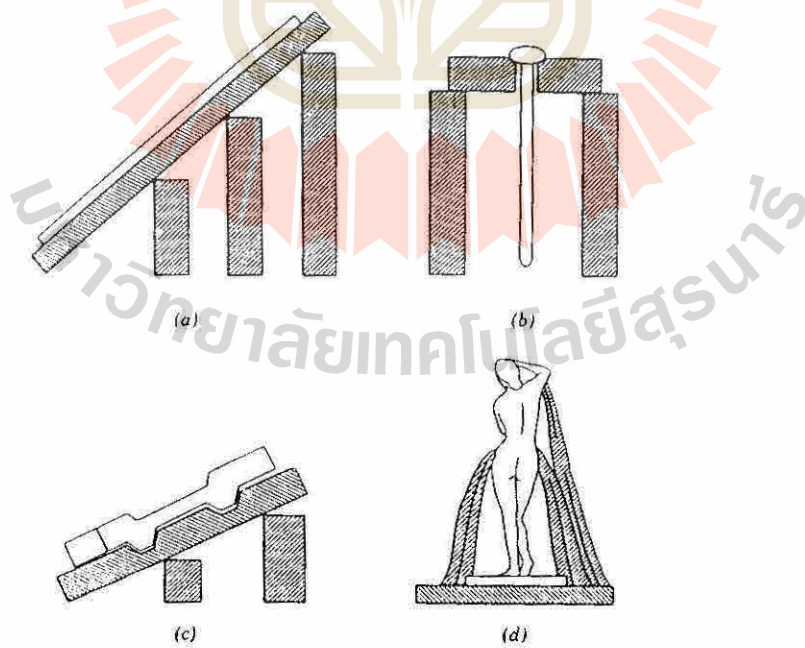


Fig 8.26 Setting methods for special shapes. a) Large tile set an angle of repose b) slender rod supported by collar c) special shape d) sculptured piece (จาก Ref 2 หน้า 512)

Wetting Behavior and The Contact Angle

เมื่อหยด liquid ลงบน solid liquid อาจจะ แสดงคุณสมบัติการเปียกบนผิว solid ได้หลายลักษณะดังภาพที่ 8.27a แสดง Good wetting มุม θ จะ $< 90^\circ$ ภาพ b แสดง poor wetting มุม θ จะ $> 90^\circ$ เรียกมุม θ ว่า contact angle มุม contact angle จะมากหรือน้อยขึ้นกับ surface energy ที่ผิวของ liquid, solid กับ vapor ที่สมดุลย์ surface energy ทั้ง 3 ที่ผิวของวัสดุ จะ Balance กัน ดังภาพ 8.27d จึงเขียนเป็นสมการได้ว่า

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos\theta$$

เมื่อ γ_{sv} คือ surface energy ระหว่าง solid กับ vapor γ_{sl} คือ surface energy ระหว่าง solid กับ liquid

γ_{lv} คือ surface energy ระหว่าง liquid กับ vapor θ คือ contact angle

จากข้างต้นเมื่อ fully wet $\theta = 0$ จะได้ว่า

$$\gamma_{sl} + \gamma_{lv} - \gamma_{sv} = 0$$

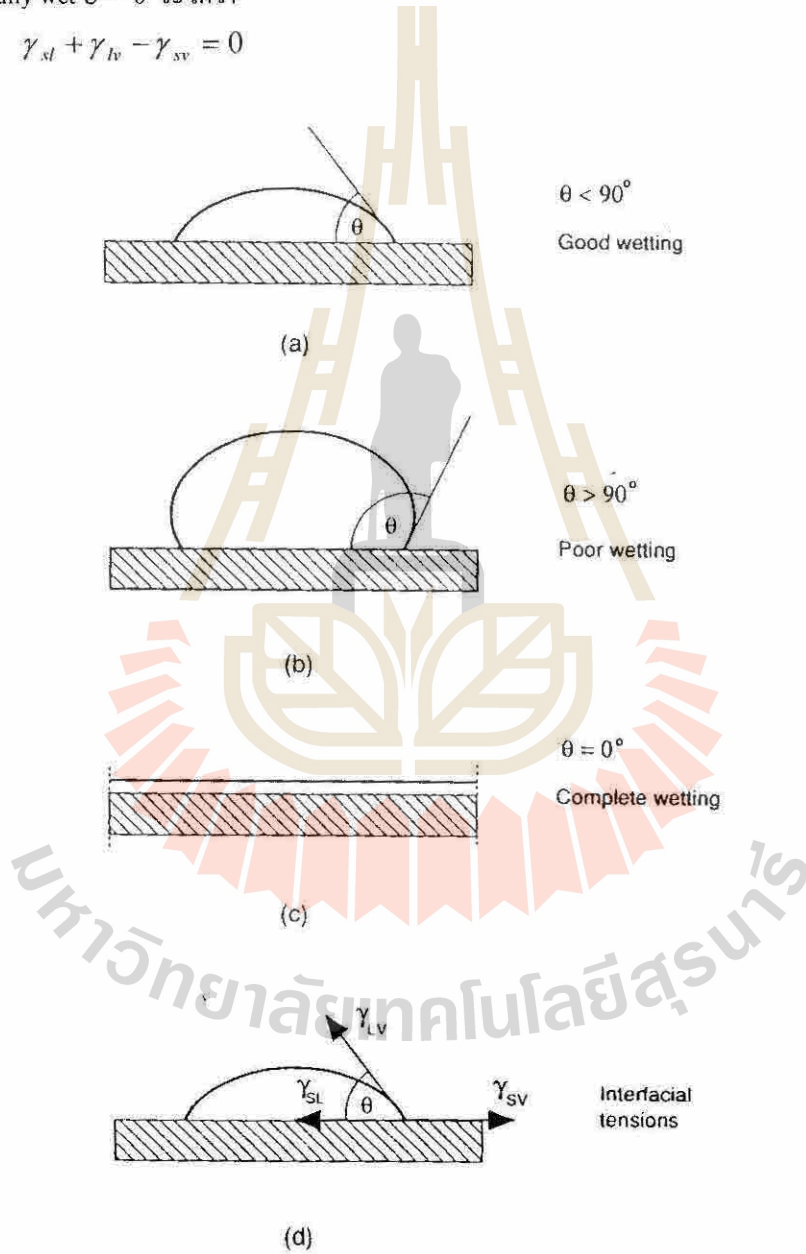


Fig 8.27 Wetting behavior between a liquid and a solid showing (a) good wetting, (b) poor wetting, (c) complete wetting, and (d) the balance between the interfacial tensions for a liquid with a contact angle of θ (จาก Ref 27 หน้า 527)

Dihedral Angle

เนื่องจากในระบบจริง liquid phase ไม่ได้สัมผัสกับ solid particle เดียวเหมือนกับหยด liquid บน solid ในหัวข้อที่แล้ว แต่จะถูกล้อมรอบโดย particle หลายๆ particles ดังนั้นจึงพิจารณาความสามารถที่ liquid จะ wet บนผิวของ solid ในรูปของ dihedral angle ซึ่งกรณี liquid phase sintering เป็นมุมระหว่าง solid-liquid surface energy γ_{sl} เขียนแทนด้วย Ψ ในภาพที่ 8.28b หรือกรณี vapor phase sintering เป็นมุมระหว่าง solid-vapor surface energy γ_{sv} เขียนแทนด้วย ϕ ในภาพที่ 8.28a

จากภาพ 8.28a เนื่องจากแรงที่เกิดจาก Grain boundary surface energy จะต้อง balance กับแรงที่เกิดจาก Solid/vapor surface energy ดังนั้น Dihedral angle มีความสัมพันธ์กับ Grain boundary และ Solid/liquid surface energy ดังต่อไปนี้

$$\gamma_{gb} = 2\gamma_{sv} \cos \frac{\phi}{2} \quad (\text{ดูภาพ 8.28a ประกอบ})$$

เมื่อ γ_{gb} = Grain boundary surface energy

γ_{sv} = Solid/vapor surface energy

ϕ = Dihedral angle

ในทำนองเดียวกันจะได้ว่า dihedral angle จะมีความสัมพันธ์กับ Solid/liquid surface energy (γ_{sl}) ดังนี้

$$\gamma_{gb} = 2\gamma_{sl} \cos \frac{\Psi}{2} \quad (\text{ดูภาพ 8.28b ประกอบ})$$

เมื่อ γ_{sl} = Solid/liquid surface energy

Ψ = Dihedral angle



Fig 8.28 (a) Equilibrium dihedral angle between grain boundary and solid vapor interfaces.

(b) Equilibrium dihedral angle between grain boundary and liquid phase. (จาก Ref 1 หน้า 335)

มุม Dihedral angle (ϕ หรือ Ψ) มีความสำคัญในการทำให้เกิดรูปร่างของ pore ระหว่าง particles หรือรูปร่างของหยด liquid ระหว่าง particles ต่างๆ กัน ดังแสดงในภาพที่ 8.29 จากภาพจะเห็นว่าถ้า dihedral angle โต (Wet ไม่ดี) หยด liquid จะเป็นรูปโค้งเสถียร (ไม่ stable) แต่ถ้า dihedral angle เล็ก (Wet ดี) หยด liquid จะเป็นรูปโค้งเสถียร (stable)

ภาพที่ 8.30 เป็นภาพ 3 มิติ แสดงภาพ liquid ที่อยู่ระหว่าง solid particles ที่มีมุม Dihedral angle ต่างๆ ภาพที่ 8.30a เป็นกรณีที่ Dihedral angle = 0° เป็นกรณีที่ Liquid สามารถ penetrate เข้าไปเคลือบอยู่ผิวของ solid particle ได้อย่างสมบูรณ์ กรณีนี้ grains จึงอยู่แยกจากกันไม่มีส่วนสัมผัสกัน ภาพ 8.30b เป็นภาพ liquid เมื่อ Dihedral angle = 45° จะเห็นว่า particles เข้ามาใกล้กันมากขึ้น แต่ Liquid ยังคงสามารถแทรกอยู่ระหว่าง particles ของ solid ได้อย่างสมบูรณ์อยู่ ภาพที่ 8.30c-e แสดงให้เห็นว่าเมื่อ Dihedral angle โดกว่า 60° Liquid ไม่สามารถแทรกอยู่ระหว่าง grains ได้อย่างสมบูรณ์ได้อีกต่อไป คือ liquid จะแยกกันอยู่เป็นหย่อมๆ ไม่ต่อเนื่อง (isolated) จะเห็นว่ยังมี dihedral angle โต liquid ยิ่งแยกกันได้มาก

ตารางที่ 8.7 แสดง ความสัมพันธ์ระหว่าง $\gamma_{gb} / \gamma_{sl}$ กับ Dihedral angle (Ψ) และ Microstructure (หมายเหตุในตารางเขาเขียนว่า γ_{ss} ซึ่งก็เท่ากับ γ_{gb} นั่นเอง)

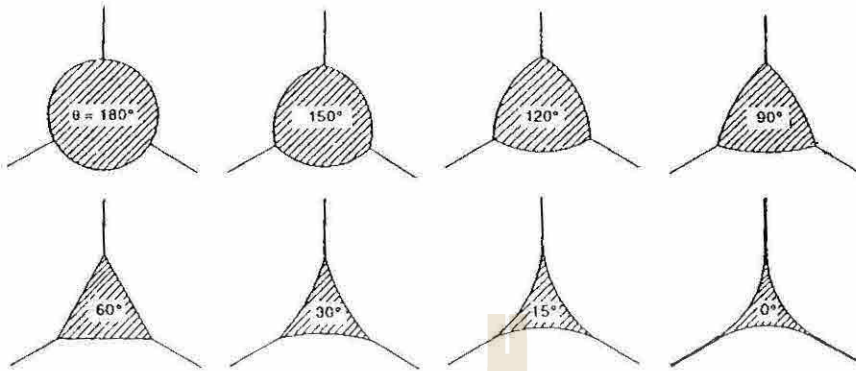


Fig 8.29 Effect of the dihedral angle on the idealized shape (in two dimensions) of the liquid phase at the corners of three grains (จาก Ref 27 หน้า 530)

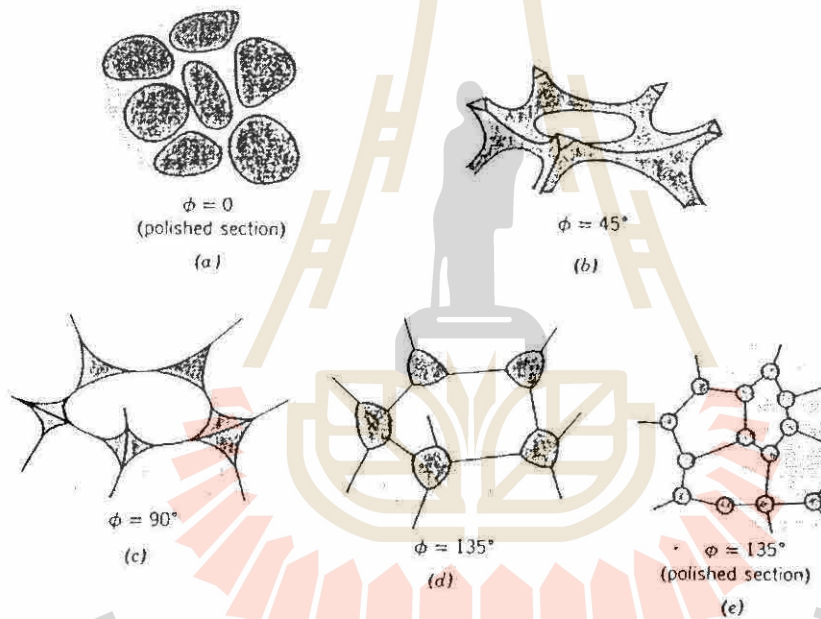


Fig 8.30 Idealized liquid-phase distribution (in three dimensions) for selected values of the dihedral angle (จาก Ref 27 หน้า 531)

Table 8.7 Microstructure features obtained for two phase ceramics produced by liquid phase sintering for various ratios of the interfacial Energy $\gamma_{ss} / \gamma_{sl}$ and the corresponding dihedral angle Ψ (จาก Ref 27 หน้า 531)

$\gamma_{ss} / \gamma_{sl}$	ψ	Microstructure
≥ 2	0°	All grains separated by liquid phase
$\sqrt{3}-2$	$0-60^\circ$	Continuous liquid phase penetrating all three-grain junctions; partial penetration of the grain boundaries by the liquid
$1-\sqrt{3}$	$60-120^\circ$	Isolated liquid phase partially penetrating the three-grain junctions
≤ 1	$\geq 120^\circ$	Isolated liquid phase at four-grain junctions

ปัจจัยที่ควบคุม Liquid Phase Sintering

Kingery (Ref 3) อาศัยภาพที่ 8.15 derive สูตรหา rate of initial neck growth ใน Liquid phase sintering ได้ว่า

$$\frac{x}{r} = \left(\frac{3\gamma}{2\eta\rho} \right)^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}}$$

เมื่อ γ = Surface Tension r = radius of particles t = time

x = radius of neck ρ = รัศมีความโค้งเส้นโค้ง (บางทีเรียกโค้งอานม้า Saddle curve)

จากสมการข้างต้นเขาได้เขียนสูตรหา shrinkage ในช่วง initial ของการ Liquid phase sintering ได้ว่า

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{3\Delta L}{L_0} = \frac{9\gamma t}{4\eta r}$$

จากสมการ shrinkage จะเห็นว่า shrinkage ใน liquid phase sintering ขึ้นกับปัจจัย 3 อย่างคือ

- (1) Surface Tension (γ) (2) Particle size เริ่มต้น (r) และ (3) Viscosity (η)

1) Surface Tension (γ) & Capillary Force

Surface tension มีผลทำให้เกิดแรงดึงให้ particles ของ solid เข้าหากัน หากนำเอาก้อน ceramic รูปทรงระบอบมาไว้ระหว่างแผ่น hot plate 2 แผ่นดังภาพที่ 8.31 แล้วค่อยๆ heat แผ่น hot plate ทั้งสองจนกระทั่งก้อน ceramic หลอมจะพบว่า Liquid ที่อยู่ระหว่าง hot plate อาจจะอยู่ได้ทั้งหมด 3 รูปแบบดังแสดงในภาพที่ 8.31a,b และ c

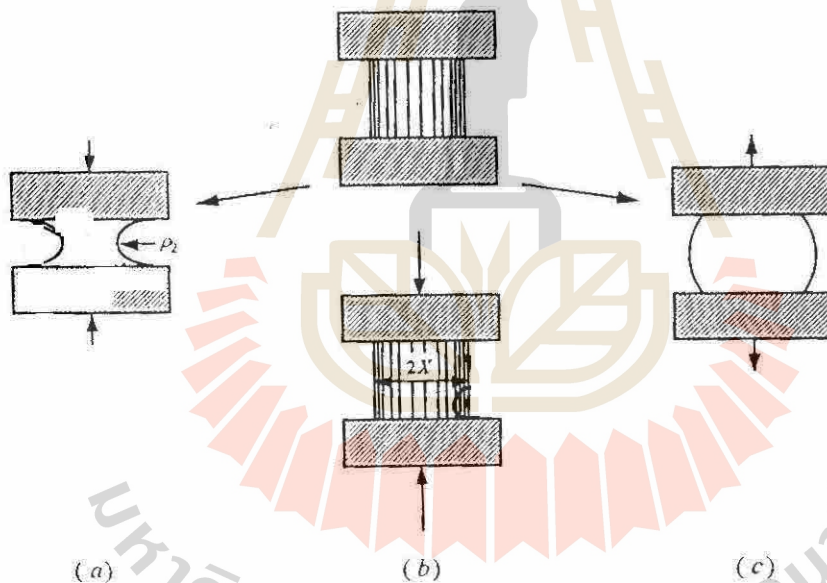


Fig 8.31 Thought experiment illustrating the origin of the two forces acting on a liquid drop for (a) wetting, $\theta < 90^\circ$, (b) $\theta = 90^\circ$, and (c) $\theta > 90^\circ$ for the first two cases the net force is attractive. (จาก Ref 1 หน้า 374)

รูปแบบที่ 1 contact angle $\theta = 90^\circ$ (ดังรูป 8.31b) กรณีนี้จะเกิดขึ้นเมื่อ $\gamma_{sv} = \gamma_{sl}$ และมีทิศทางตรงกันข้าม ดังแสดงในภาพ ดังนั้นแรงที่เกิดจาก surface energy ทั้งสองจึงหักล้างกันหมดเหลือแต่ surface energy ระหว่าง liquid กับ vapor ซึ่งมีทิศทางดึงให้ hot plate ทั้งสองเคลื่อนที่เข้าหากันจึงจัดเป็น attractive force มีค่าคำนวณได้จากสมการ

$$F_{alt} = -2\pi x \gamma_{lv}$$

$2\pi x$ คือเส้นรอบวง

อย่างไรก็ตามถึงแม้ว่า contact angle = 90° แต่เนื่องจากแท่ง ceramic มีรูปเป็นทรงกระบอก เป็นโค้งเลนส์นูน ดังนั้นจึงจะมี pressure ภายในแท่งทรงกระบอก ดังภาพ มีค่าเท่ากับ

$$\Delta P = \frac{\gamma_{lv}}{x}$$

Pressure นี้ทำให้เกิดแรงผลัก Plates ออกจากกัน แรงผลักนี้คำนวณได้จาก

$$F_{repulsion} = \pi x^2 \frac{\gamma_{lv}}{x} = \pi x \gamma_{lv}$$

แรงสุทธิที่ liquid กระทำต่อแผ่น hot plate Net force = attractive force + repulsion force

เพราะฉะนั้น

$$F_{net} = -\pi x \gamma_{lv}$$

จะเห็นว่า Net force เป็น attractive force แสดงว่า liquid รูปทรงตามรูป 8.31b ทำให้เกิดแรงดึง hot plate เข้าหากัน

รูปแบบที่ 2 Contact angle > 90° ในกรณีนี้ของเหลวพองขึ้นเป็นเม็ด ดังภาพที่ 8.31c ลักษณะ โค้งเลนส์เว้าที่ซึ่งไม่ stable จะเกิดแรงผลักให้ hot plate ทั้ง 2 ออกจากกัน

รูปแบบที่ 3 Contact angle < 90° กรณีนี้ liquid จะแผ่ออกปกคลุมผิว Solid ดังภาพที่ 8.31a จะเกิดแรงดึง plate เข้าหากัน 2 แรงคือ

a) แรงเกิดจาก liquid-vapor surface energy ซึ่งทำให้เกิด attraction force ดังที่กล่าวมาแล้วในภาพที่ 8.31b อย่างไรก็ตามเนื่องจากคราบน้ำ Surface tension มีทิศทางเป็นแนวเฉียงดังนั้น γ_{lv} ที่ทำให้เกิดแรงดึงให้ hot plate เข้าหากันจึงเป็น $\gamma_{lv} \sin \theta$ เมื่อ θ คือ contact angle

$$\therefore F_{att} = -2\pi x \gamma_{lv} \sin \theta \quad (10.40a)$$

b) แรงจาก โค้งเลนส์เว้า ซึ่งมีค่า

$$F_{att} = \pi x^2 \Delta P$$

เมื่อ ΔP คือ Pressure ที่โค้งเลนส์เว้า และ $\Delta P = -\frac{\gamma_{lv}}{\rho_2}$ (10.41)

โดยทั่วไป แรง attraction ชุด a) มีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับ b) เราอาจจะตัดทิ้งแรง attraction force ในข้อ a) ไปได้ ยกเว้นกรณีที่ θ มีค่ามาก ๆ (คือ $\theta \approx 90^\circ$)

เรียกแรง attraction ที่ดึง Particles เข้าหากันว่า “Capillary Force”

ถ้าลองเปลี่ยนภาพแผ่น hot plates ในภาพที่ 8.31 เป็น particles และเปลี่ยนภาพก่อน ceramic melt เป็น liquid phase ที่อยู่ระหว่าง particles ในขณะที่เกิด liquid phase sintering จะได้ว่าภาพที่ 8.32 ออกมา จากภาพจะเห็นว่า หาก liquid wet บนผิวของ particles ได้ดี มุม contact angle จะน้อย และทำให้ liquid มีลักษณะเป็น โค้งเลนส์เว้า ซึ่งจะมี capillary force ดึงให้ particles เคลื่อนที่เข้าหากันขณะ sintering นอกจากนี้จะเห็นว่า contact angle น้อยก็คือ dihedral angle น้อยด้วย

นักวิจัยพบว่า Capillary force ที่เกิดมีค่าสูงมาก ใน Silicate liquid capillary force มีค่า >7 MPa (1015 psi)

Capillary force ช่วยให้เกิด Liquid phase sintering ได้ดีขึ้นดังนี้

- 1) ช่วยทำให้เกิด contract pressure ระหว่าง particles
- 2) ช่วยเพิ่ม rate ของการ diffuse ของอะตอมทั้งในส่วนที่เป็น solid และ liquid
- 3) ช่วยเพิ่ม vapor transport และ grain growth

ถึงแม้ว่า Capillary force มีส่วนช่วยในการเกิด liquid phase sintering ทั้งทางตรงและทางอ้อมอย่างมาก อย่างไรก็ตามถ้ามี Capillary force มากเกินไปไม่ดี เพราะจะทำให้ชิ้นงานเกิด creep และ deformation ได้ง่าย

จากสมการที่ 10.40a และภาพที่ 8.32 จะเห็นว่า ตัวแปรที่มีผลต่อ Capillary force คือ (1) Surface Tension และ (2)

Particle size

ถึงแม้ว่าสารประกอบทั่วไปจะมี surface tension เปลี่ยนแปลงตาม chemical composition ของ solid และ liquid phase แต่สำหรับสารประกอบ Silicate นักวิจัยพบว่า surface tension กลับไม่เปลี่ยนแปลงตาม chemical composition มากนัก ดังนั้นหากต้องการควบคุม capillary force ของสารประกอบพวกนี้จึงมักจะควบคุม particle size แต่เพียงอย่างเดียว

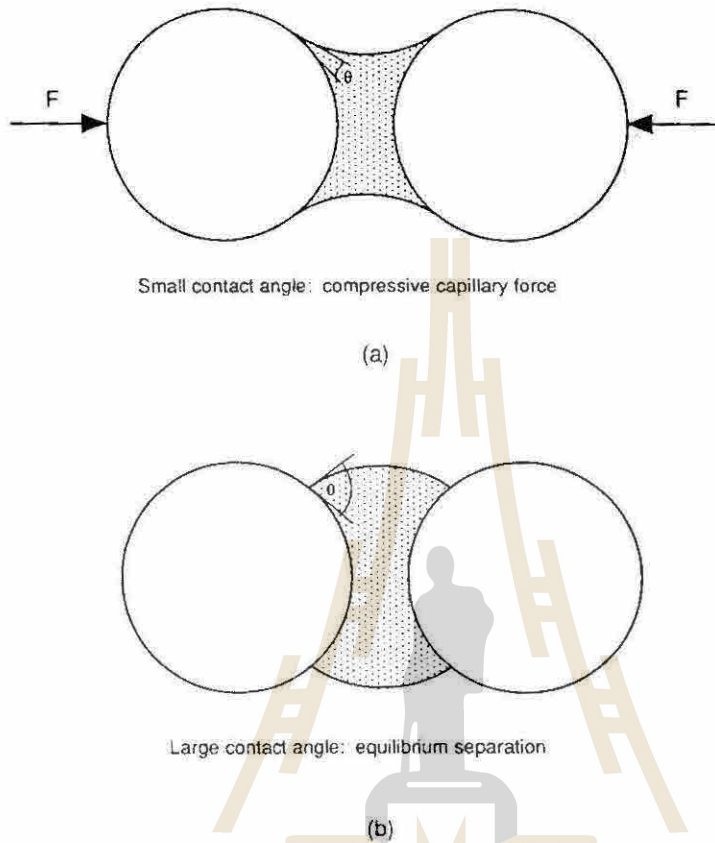


Fig 8.32 The effect of two extreme values of the contact angle on the capillary force between two spherical separated by the liquid bridge. (a) Good wetting leading to the compressive capillary force; (b) Poor wetting leading to an equilibrium separation of the particles. (จาก Ref 27 หน้า 536)

2) Particle size

Particle size มีผลอย่างมากต่อ liquid phase sintering ยิ่ง particle size เล็ก ยิ่งเกิด sintering ยิ่งดีขึ้น เพราะจากสมการ (10.41) จะเห็นว่า ยิ่ง particle size เล็ก ยิ่งทำให้ ρ เล็ก ; ยิ่ง ρ เล็ก ยิ่งทำให้ ΔP มาก ; ยิ่ง ΔP มาก ยิ่งทำให้ capillary force มาก ; และสุดท้ายยิ่ง capillary force มาก ยิ่งทำให้เกิดการ sintering ได้เร็วขึ้นดังกล่าวมาแล้วข้างต้น

Scan & Crooz พบว่าเขาสามารถลด porosity ของชิ้นงานของเขาจาก 17% เหลือ 0.3% โดยการบดส่วนผสมของ clay-feldspar-flint 100 ชั่วโมง ก่อนนำไปขึ้นรูป แล้วนำมา sinter ที่ condition เดียวกันเทียบกับที่ไม่บด

ในทางปฏิบัติเพื่อให้ได้ชิ้นงานที่ดีมี strength สูง porosity ต่ำเราควรบดวัตถุดิบ ให้มีขนาด $< 1\mu\text{m}$ หรือมี surface area $> 5\text{ m}^2/\text{g}$ ก่อนนำมา sintering

3) Viscosity

Viscosity (η) เป็นปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อ liquid phase sintering อย่างมาก ยิ่ง η สูงเท่าไรจะทำให้ rate การเกิด liquid-phase sintering ช้าลงเท่านั้น Viscosity ของสารประกอบ จะเปลี่ยนแปลงตามปัจจัยภายนอก 2 อย่างคือ อุณหภูมิ และ Composition

a) อุณหภูมิ พบว่า η ของสารประกอบเปลี่ยนแปลงได้มากเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไปเพียงเล็กน้อย ตัวอย่างเช่น Soda lime silica glass จะมี η จะลดลงถึง 1000 เท่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเพียง 100°C ดังนั้น ในการทำ liquid-phase sintering เราจึงต้องควบคุมอุณหภูมิให้เหมาะสม เพราะว่าถ้าอุณหภูมิสูงเกินไปเพียงนิดเดียว อาจจะมีผลทำให้ชิ้นงานยุบตัวได้ ขณะที่ถ้าอุณหภูมิต่ำไปเพียงนิดเดียว ชิ้นงานอาจจะยังไม่สุกตัวได้

b) composition มีผลอย่างมากต่อ viscosity จะได้เรียนเรื่องนี้ในหัวข้อเรื่อง Glass formation ในบทต่อไป

Liquid Phase Sintering Mechanism

แบ่งขั้นตอนการเกิด liquid phase sintering ได้ 3 ขั้นตอน คือ

1) Liquid Formation คือเกิด liquid เช่น กรณีที่เรา sinter porcelain body ที่มี ratio ของ Kaolin :K-feldspar : Silica เป็น 50:25:25 ที่ temp 1200°C จะเกิด equilibrium ระหว่าง Mullite กับ Liquid ที่มี Viscosity สูง ที่เป็นตัวช่วยในการเกิด Liquid Phase Sintering ซึ่งมีสูตรเป็น $75\text{SiO}_2, 12.5\text{K}_2\text{O}, 12.5\text{Al}_2\text{O}_3$ อนึ่งสูตรเคมีของ liquid นี้ก็จะเปลี่ยนแปลงได้บ้างเล็กน้อยตามขนาดวัตถุดิบ (particle size) เพราะว่าถ้าขนาดวัตถุดิบละเอียด SiO_2 อาจจะละลายลงไปใน liquid นี้ได้มากขึ้น

2) Particle Rearrangement liquid ที่เกิดขึ้นในขั้นตอนนี้จะช่วยทำหน้าที่เป็นสารหล่อลื่น (lubricant) ทำให้ particles สามารถจัดเรียงตัวใหม่ (rearrangement) ได้ ; โดยอาศัยแรงกดจาก capillary force ทำให้การ rearrange ของ particles และ packing ดีขึ้น เหลือ pore น้อยลง

ขณะเดียวกันก็จะเกิด liquid flow ขึ้นด้วยในขั้นตอนนี้ liquid จะไหลไปแทนที่ส่วนต่าง ๆ ที่เป็น pore ทำให้ pore ในชิ้นงานลดลงอย่างรวดเร็ว จนบางครั้งพบว่า pore ลดเหลือ $\approx 0\%$ ในเกือบทันทีทันใด ถ้ามี liquid ปริมาณมากพอ

3) Solution Reprecipitation ขั้นนี้มีการเปลี่ยนแปลงที่อะตอมของ solid 3 อย่างคือ Solution, Diffusion และ Reprecipitation

Driving force ของการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวคือ ผลต่างของ Chemical potential (μ) ณ จุดที่ solid particles contact กัน กับ Chemical potential (μ_0) บริเวณที่ particles ไม่สัมผัสกัน (เช่น บริเวณ pore) ซึ่งหาได้จาก

$$\mu - \mu_0 = kT \ln \frac{a}{a_0} = \Delta P \Omega_{MX}$$

เมื่อ a = activity of the solid in the liquid at the point of contact

a_0 = activity of the solid in the liquid at the point of non-contact

$$\Delta P = \text{Pressure across the curved surface} = \frac{-\gamma_{lv}}{r}$$

Ω_{MX} = Volume of a formula unit

หมายเหตุ

1) Capillary force ที่บริเวณ solid particles contact จะช่วยเพิ่มผลต่างของ Chemical potential ที่บริเวณดังกล่าว

2) ผลต่างของ chemical potential ข้างต้นทำให้อะตอมของ solid บริเวณ contact point ละลายแล้ว diffuse ไปตกผลึก (reprecipitation) บริเวณที่ไกลออกไป ซึ่งทำให้เกิด densification และ shrinkage เหมือนที่เกิดใน Solid state sintering ที่กล่าวมาแล้ว แต่ densification & shrinkage ใน Liquid phase sintering เกิดได้เร็วกว่าที่เกิดใน Solid state sintering มาก เพราะว่าการ diffusion ของอะตอมในที่นี้เป็นการ diffuse ใน liquid ซึ่งมี diffusion coefficient มากกว่ากันหลายเท่า

3) ในตำราบางเล่ม เช่น Ref 27 ของ Rahaman จัดขั้นตอนการเกิด liquid phase sintering ต่อจาก solution reprecipitation เพิ่มอีก 1 ขั้นตอน คือขั้น Ostwald ripening ดังภาพที่ 8.33 เป็นขั้นการ เกิด grain growth โดย grains ใหญ่จะกลืน grains เล็กและ pore ถูกขจัดออกไป Rahaman บอกว่าขั้นตอนนี้เป็นขั้นตอนที่ใช้เวลานานที่สุด เนื่องจาก diffusion distance มาก ภาพ 8.34 แสดง Relative density ต่อ sintering time จะเห็นว่าขั้นสุดท้ายใช้เวลาาน แต่ density กลับเพิ่มน้อยมาก

อย่างไรก็ตามในที่นี้จะแบ่งขั้นตอนการเกิด liquid phase sintering ออกเป็นเพียง 3 ขั้นเพราะว่าขั้นที่ 4 (Ostwald ripening) เป็นขั้นตอนหนึ่งของ Grain Growth ซึ่งจะเกิดหลังจาก sintering อีกที

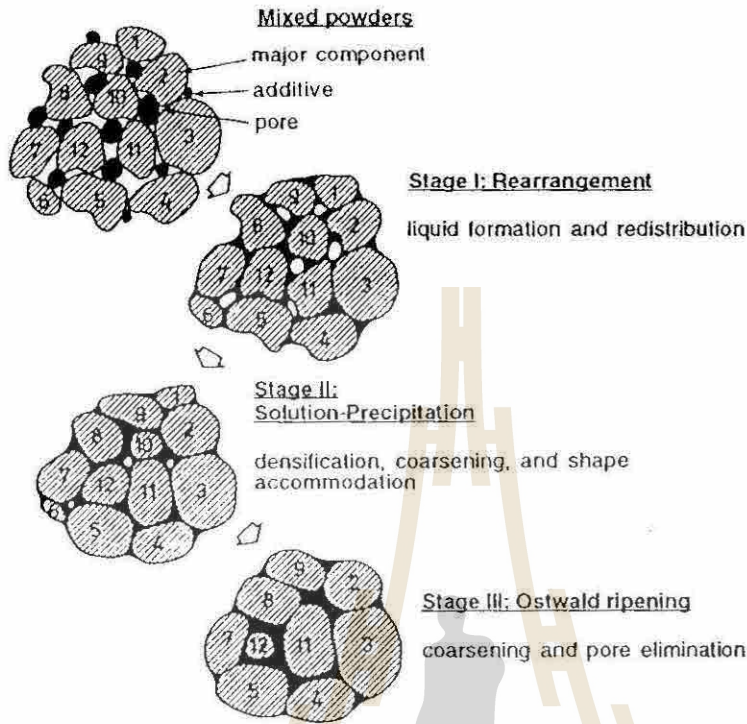


Fig 8.33 Schematic illustrating the three stages of liquid-phase sintering, with the dominant mechanism and processes occurring in each stage. (จาก Ref 27 หน้า 523)

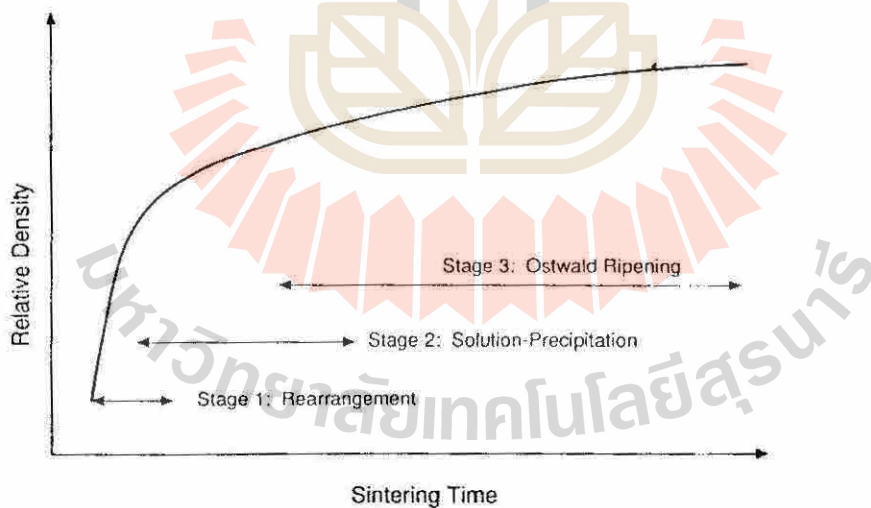


Fig 8.34 Schematic diagram illustrating the 3 stages of liquid-phase sintering on a typical sintering curves (Ref 27)

Amount of Liquid in Liquid Phase Sintering

ในการ sinter โดยวิธี liquid phase sintering จะใช้ ปริมาณ liquid ไม่เท่ากัน ขึ้นกับคุณสมบัติของชิ้นงานที่ต้องการ เช่น ถ้า sinter พวก conventional ceramic ซึ่งไม่ต้องการคุณสมบัติพิเศษมากนัก จะใช้ liquid ปริมาณมาก (\cong 25-35% by volume) เพราะจะทำให้ sinter ได้เร็ว ใช้พลังงานในการ sinter น้อย ชิ้นงานที่ได้จากการ sinter อย่างนี้จะมี Microstructure

ลักษณะ Round Grain ดังภาพที่ 8.24a แต่สำหรับการ sinter พวก new ceramic ที่ต้องการให้ชิ้นงานที่ sinter แล้วมีคุณสมบัติดีมากเป็นพิเศษ จะต้องจำกัดปริมาณ liquid ให้มีปริมาณน้อย (ไม่เกิน 5%) ชิ้นงานที่ได้จากการ sinter แบบนี้จะมี Microstructure ขอบเรียบ (flat contact surface) ดังภาพที่ 8.24 b

อนึ่งการใช้ปริมาณ Liquid ปริมาณมาก ๆ (25-35% by volume) liquid จะมีปริมาณเพียงพอที่จะ fill ใน pore volume ระหว่าง solid-solid ดังนั้นเมื่อเกิด Liquid formation แล้ว อนุภาค solid ก็จะ rearrange ได้ fully density โดยไม่ต้องผ่านขบวนการอื่นๆ ต่อไปอีก เรียก Liquid phase sintering ที่ liquid มีปริมาณเพียงพอที่จะ fill up ช่องว่างระหว่าง solid-solid particles ว่า “VITRIFICATION”

สรุปการเกิด Liquid Phase Sintering

1. Solid บริเวณ contact point จะละลายใน liquid แล้ว diffuse ออกไปยังบริเวณที่ไกลออกไป
2. ยิ่ง Particles มีขนาดเล็กเท่าใดยิ่งทำให้ ρ เล็ก; ยิ่ง ρ เล็กยิ่งทำให้ capillary force ยิ่งมาก และยิ่ง capillary force มากยิ่งจะทำให้ผลต่างของ chemical potential ยิ่งสูงซึ่งเป็นผลทำให้เกิดการ sintering ได้เร็วขึ้น
3. Liquid phase sintering จะเกิดได้ดีต่อเมื่อ liquid สามารถ wet บน solid ได้ดี
4. ยิ่งมีปริมาณ liquid มากเท่าใด ยิ่งจะทำให้ liquid phase sintering เกิดได้เร็วยิ่งขึ้น แต่ทั้งนี้ solid ต้องสามารถละลายใน liquid ได้ดีด้วย

จากที่พูดมาจะเห็นได้ว่า Liquid phase sintering เป็นการ sintering แบบที่ประหยัดพลังงานมากกว่า Solid state sintering มาก ดังนั้นในทางการค้าส่วนใหญ่จึงเลือกที่จะ sinter แบบนี้ก่อน ผลผลิตขั้น Conventional ceramic เกือบทั้งหมดรวมทั้งผลิตภัณฑ์ advance ceramic ที่ไม่จำเป็นต้องมีคุณสมบัติสูงมากเป็นพิเศษนิยม sinter แบบนี้ ตัวอย่างเช่น การ sinter Si_3N_4 เขาจะเติม MgO , Al_2O_3 , Y_2O_3 หรือ Rare earth oxide ลงไปช่วย โดย Oxide เหล่านี้จะทำปฏิกิริยากับ SiO_2 ที่บนผิวของ Si_3N_4 เกิดเป็น silicate liquid

5. อุณหภูมิมีผลต่อการ sintering เนื่องจากอุณหภูมิมีผลต่อปริมาณ และ viscosity ของ liquid และมีผลต่อ diffusion ของอะตอมของ solid particles ภาพที่ 8.35 แสดง microstructure ของ sintering Si_3N_4 ที่ sinter โดยมี Al_2O_3 และ Y_2O_3 เป็น sintering aid ที่ temp 1600, 1750 และ 1850°C จะเห็นว่า การ sinter ที่ temp 1600°C ได้ solid ที่ยังมี microstructure เป็นรูปทรงเป็นเม็ดกลมๆ (sphere) เหมือนๆ กับ particles ตอนเริ่มต้นยังไม่ sintering ไม่มี grain; ไม่มี grain boundary และ ไม่เกิด densification อย่างไรก็ตามเมื่อ sintering ที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น 1750 และ 1850°C ได้ชิ้นงานที่ dense

6) Glassy phase ที่เคลือบรอบ ๆ particles ซึ่ง sinter ด้วย mechanism นี้จะทำให้คุณสมบัติหลายๆ อย่างของ ceramic ค่อยลงไป เช่น

1. Creep resistance ลดลง เพราะว่า glass มี melting point ต่ำ
2. Ionic conductivity เพิ่มขึ้น เพราะ ion ในโครงสร้างของ Glass ยึดกันด้วยพันธะที่อ่อนแอ จึงทำให้ ionic conductivity ของวัสดุเพิ่มขึ้น ความเป็น Insulator ของชิ้นงานจึงลดลง
3. Other electronic properties ; Glass ทำให้คุณสมบัติทาง electronic หลายๆ อย่างเสียไป

ดังนั้นถ้าจะต้องการคุณสมบัติพิเศษสูง ๆ จะต้องหลีกเลี่ยงไม่ให้เกิด liquid phase sintering หรือให้เกิดในปริมาณที่จำกัด

Reactive Liquid Sintering

คือการ sintering ที่มี liquid phase เกิดขึ้นเหมือนกับ liquid phase sintering แต่แตกต่างกันตรงที่ว่าเมื่อเวลาผ่านไป liquid phase จะหายไปหมดก่อนที่การ sintering จะดำเนินมาถึงช่วงสุดท้ายของการ sintering บางทีจึงเรียกการ sintering แบบนี้ว่า “Transient Liquid Phase Sintering”



Fig 8.35 Si_3N_4 containing Y_2O_3 plus Al_2O_3 sintering aids in nitrogen at (a) 1600 °C (b) 1750 °C (c) 1850 °C (จาก Ref 3 หน้า 535-537)

วิธีการที่ Liquid phase หายไป เกิดได้หลายวิธีดังนี้

- 1) Incorporation into the solid phase to produce a solid solution คือการที่ liquid ค่อยๆ ละลายเข้าไปเป็น solid solution กับ solid ในระบบ
- 2) Crystallization of the liquid คือการที่ liquid ตกผลึกเป็น solid ใหม่
- 3) Evaporation คือการที่ liquid ระเหยออกไป เช่นที่เกิดในการ sinter BaTiO_3 โดยใช้ LiF เป็น sintering aid

เนื่องจาก liquid phase หายไปหมดก่อนสิ้นสุดการ sintering จึงทำให้ชิ้นงานที่ได้มีคุณสมบัติต่างๆ ไม่มี glassy phase ชิ้นงานที่ sinter ด้วยวิธีนี้จึงมีคุณสมบัติใกล้เคียงกับชิ้นงานที่ sinter แบบ solid state sintering และบางครั้งพบว่าชิ้นงานที่ sinter ด้วยวิธีนี้สามารถทนอุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการ sinter เสียอีก

ตัวอย่าง การ sinter แบบ reactive liquid phase sintering

ปกติแล้วการ sinter SiC โดยวิธี solid state sintering ที่ใช้ B และ C ช่วย ต้อง sinter ที่อุณหภูมิ 2150 °C ไม่น้อยกว่า 30 นาที แต่เราสามารถ sinter SiC ที่อุณหภูมิเพียง 2000 °C (ในใช้เวลาเพียง 10 นาที) โดยไม่ทำให้คุณสมบัติทางด้าน Thermal properties ต่ำลง โดยอาศัย Reactive liquid phase sintering ดังนี้

วิธีการทำได้โดยผสม Al_2O_3 กับ $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ ในสัดส่วนที่เกิดเป็น liquid phase ที่ eutectic temp 1850 °C (ดูภาพที่ 8.36) จากนั้นเราจะควบคุมให้เกิดปฏิกิริยาที่ทำให้ liquid phase ที่เกิดขึ้น เปลี่ยนเป็น Al_2O_3 ในระหว่างการ sintering เนื่องจาก Al_2O_3 เป็น solid ที่มี crystal structure เหมือน βSiC ดังนั้น Al_2O_3 จึงสามารถละลายเป็น solid solution กับ βSiC ได้ ดังนั้น liquid phase จึง ค่อยๆ ถูกกลืนหายไปในรูปแบบของ Solid solution ระหว่าง Al_2O_3 กับ βSiC เราจึงสามารถ sinter SiC ได้ที่อุณหภูมิเพียง 2000 °C โดยใช้เวลาเพียง 10 นาที จากการตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน พบว่าไม่มี glassy phase เหลืออยู่ที่ Grain boundary ของ ชิ้นงานที่ sinter ด้วยวิธีนี้ ชิ้นงานจึงมีคุณสมบัติไม่แพ้ที่ sinter โดยวิธี solid state sintering

Reactive Liquid Sintering Mechanism

แบ่ง reactive liquid sintering ออกเป็น 4 ขั้นตอน โดยที่ 3 ขั้นตอนแรก เหมือน Liquid phase sintering แต่ขั้นที่ 4 ที่เพิ่มขึ้นคือ Solid state sintering ซึ่งเกิดขึ้นเมื่อ liquid ในระบบหมดไป solid ที่เหลือจับกันเป็นโครงสร้างเรียก "Solid Skeleton" จะ sinter ต่อไปแบบ solid state sintering ซึ่ง rate ของการ sinter ในช่วงนี้จะช้ากว่า rate ของการ sinter 3 ขั้นตอนก่อนหน้านี้มาก

ภาพที่ 8.37 แสดง % Shrinkage : log time ของการ sinter แบบนี้ slope ของกราฟจะบอกถึง rate ของการ sintering จากภาพจะเห็นว่า ในช่วงแรก ๆ particle arrangement จะกินเวลาไม่กีนาที ขณะที่ในช่วงสุดท้าย มี rate ช้ามาก ๆ เพราะ

ว่าเป็นขบวนการที่ขึ้นกับการ diffusion ผ่าน liquid หรือ solid

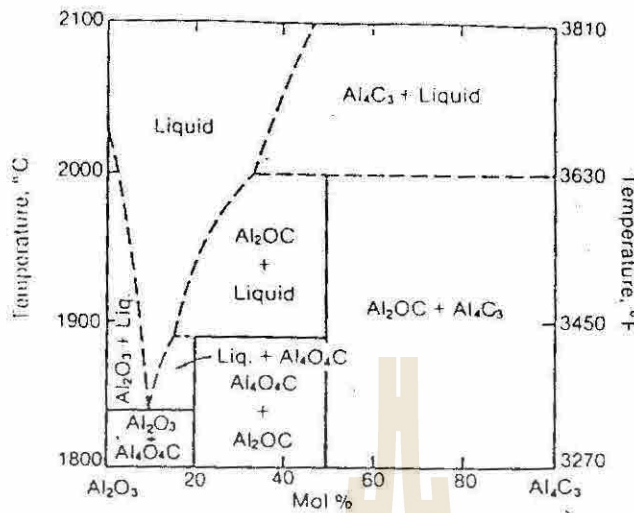


Fig 8.36 Phase equilibrium diagram of system Al_2O_3 , Al_4C_3 showing the eutectic between Al_2O_3 and Al_4O_4C at about 1830 °C (จาก Ref 3 หน้า 540)

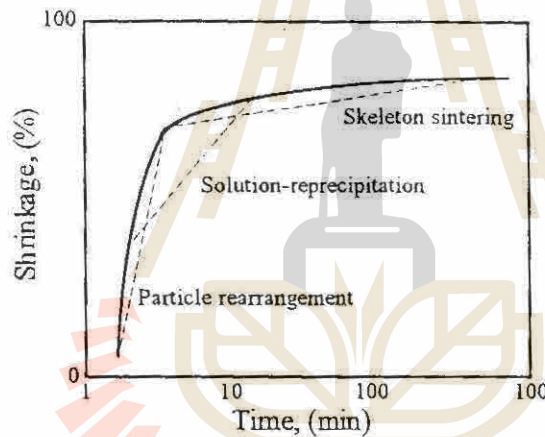


Fig 8.37 Time dependence of shrinkage evolution as a result of the mechanisms (จาก Ref 1 หน้า 377)

ก่อนจะจบหัวข้อนี้ขอยกภาพที่ 8.38 ซึ่งแสดง model การ sintering 3 แบบคือ Solid state sintering, Liquid phase sintering และ Reactive liquid sintering ภาพดังกล่าวทำให้เห็นภาพพจน์ของความแตกต่างของการ sintering ทั้ง 3 วิธีได้ดี

Densification and Coarsening

หากมองในแง่ของ surface energy แล้วจะเห็นว่า การ sintering เป็นการลด surface energy ของอนุภาคเริ่มต้น วิธีการลด surface ทำได้ 2 วิธีคือ 1) Densification 2) Coarsening

Densification คือ วิธีการลด Solid/Vapor surface energy ลง โดยการเกิด grain boundary ดังแสดง โดยภาพ 8.22a โดยทั่วไปหลังจาก densified แล้วก็จะเกิด Grain growth ต่อไป

Coarsening คือ วิธีการลด Solid/Vapor surface energy โดยการเพิ่มขนาดของ grains ดังภาพ 8.22b

โดยทั่วไปในขณะ sintering จะเกิดทั้ง coarsening & densification ทั้งสองอย่างเกิดขึ้นพร้อมกัน ถ้า coarsening dominate (คือเกิดได้มากกว่า) จะได้ชิ้นงานที่ grains ใหญ่, pore ใหญ่ และ density ต่ำ ดังภาพ 8.21b แต่ถ้า densification dominate จะได้ชิ้นงานที่ grains เล็ก pore เล็ก และ density สูง ดัง Fe_2O_3 ที่ sinter ใน air ตามภาพ 8.21 a

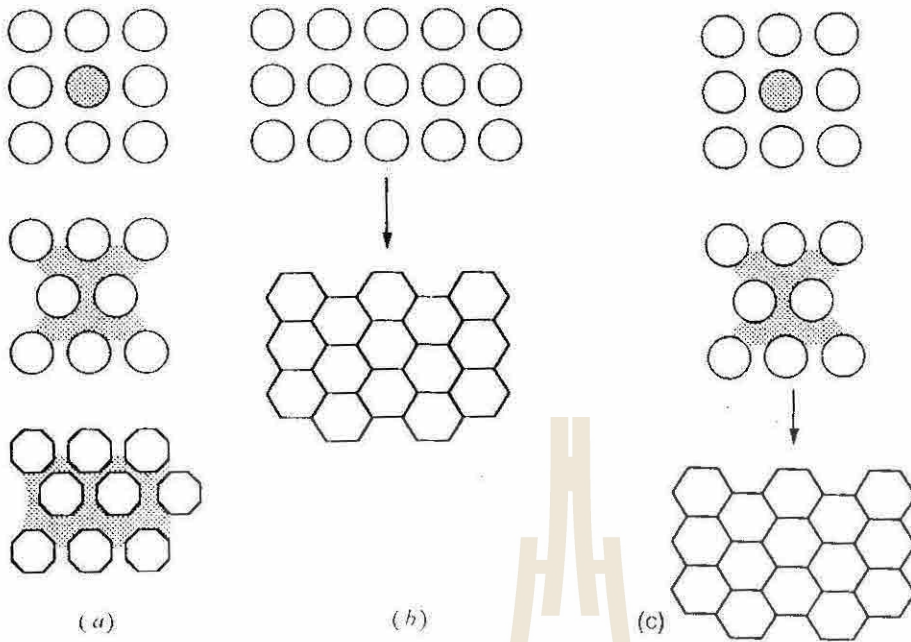


Fig 8.38 (a) Liquid-phase sintering; (b) Solid-state sintering; (c) Reactive liquid sintering (ปรับปรุงจาก Ref 1 หน้า 333)

หากเรา Plot กราฟ grain size ต่อ % density ของชิ้นงานที่ sinter แบบต่างๆ จะได้ดังภาพ 8.39 เส้น X แสดง สิ่งที่เกิดขึ้นเมื่อ Coarsening dominate ในการ sintering ; ส่วนเส้น Y เป็นกรณีที่เกิดทั้ง Coarsening & Densification เกิดขึ้นได้เท่าๆ กันในการ sintering และสุดท้ายเส้น Z แสดงกรณี Densification dominate ซึ่งจะได้ชิ้นงานที่ fully dense ออกมา ดังเช่น การ sinter Al_2O_3 โดยการเติม MgO เข้าไปควบคุมอัตราการเกิด grain growth ซึ่งผลก็จะได้ Al_2O_3 ที่ density สูง pore น้อยมีคุณสมบัติ Translucent

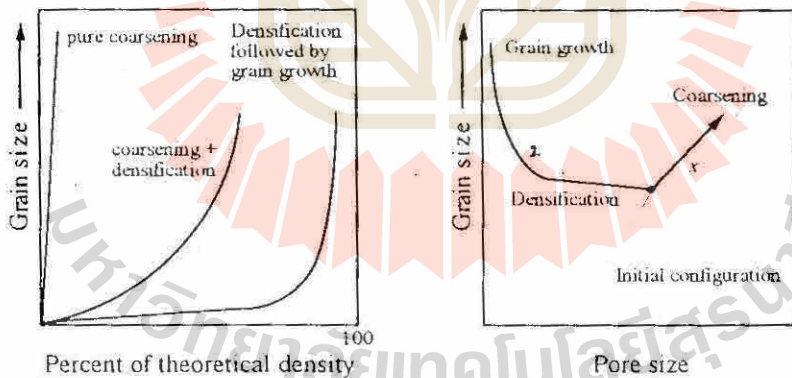


Fig 8.39 (a) Grain size versus density trajectories for densification (curve Z) and coarsening (curve X)

Curve Y shows a powder for which both coarsening and densification are occurring simultaneously.

(b) Alternate scheme to represent data in terms of grain and pore size trajectories. (จาก Ref 1 หน้า 337)

GRAIN GROWTH

Grain Growth เป็นขั้นตอนที่เกิดต่อการ sintering Kingery (Ref 2) นิยาม Grain Growth ว่า is the process by which the average grain size of strain free or nearly strain free material increase continuously during heat treatment

without change in the grain-size distribution (Grain Growth คือ ขบวนการเพิ่มขนาดเฉลี่ยของ grains ในวัสดุที่ไม่มี strain ในระหว่างได้รับความร้อน)

แบ่งการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้น ตั้งแต่ช่วง final stage of sintering จนกระทั่งได้ชิ้นงานที่สมบูรณ์ เป็น 3 processes คือ

- 1) Primary Recrystallization
- 2) Grain Growth
- 3) Secondary Recrystallization บางที่เรียกว่า Abnormal grain growth

Primary Recrystallization is the process by which nucleation and growth of a new generation of strainfree grain occurs in a matrix which has been plastically deformed คือ การตกผลึกเป็น solid ใหม่ (ที่ไม่มี strain) ใน matrix ที่เกิด plastic deformation มาก่อน การเปลี่ยนแปลงแบบนี้พบในการ sinter ของแข็งที่เกิด plastic deformation เท่านั้น ดังนั้นจึงพบ Primary Recrystallization ในโลหะเป็นส่วนใหญ่ แต่ไม่ค่อยพบใน ceramic เนื่องจากโดยทั่วไปแล้ว ceramic ไม่ค่อยเกิด plastic deformation มี ceramicไม่กี่ชนิดที่เกิด plastic deformation ได้ ที่อุณหภูมิสูง ๆ ต.ย. เช่น NaCl, CaF₂ และ MgO

ตอนแรกๆ ของการเกิด primary recrystallization solid จะต้องใช้เวลา t_0 ในการเกิด nucleation ก่อน ดังนั้นหาก Plot กราฟ grain size ต่อเวลา t ในขณะที่เกิด primary recrystallization จะได้ดังภาพ 8.40 จากภาพจะเห็นว่า ต้องใช้เวลา ≈ 4 นาทีกว่า ๆ ในการเกิด nucleation ในตอนต้นของขั้นตอน Primary recrystallization ของ NaCl (ที่มี stress 4000 g/mm²) ที่ 470 °C จากนั้น grains จึงมีขนาดโตขึ้น อาจจะเขียนสมการความสัมพันธ์ระหว่าง grain size (d) กับ Growth rate (U) ได้ว่า

$$d = U(t - t_0)$$

เมื่อ d = grain size ณ เวลา t ใด ๆ

U = growth rate (cm/sec)

t_0 = induction period ในการเกิด nucleation

จากการศึกษา rate ของการเกิด nucleation ของ NaCl นักวิจัยพบความสัมพันธ์ระหว่าง rate ของการเกิด nucleation กับอุณหภูมิว่า

$$\frac{N}{dt} = N_0 \exp\left(\frac{-\Delta G_N}{RT}\right)$$

เมื่อ N = จำนวนของ nuclei

ΔG_N = free energy of nucleation

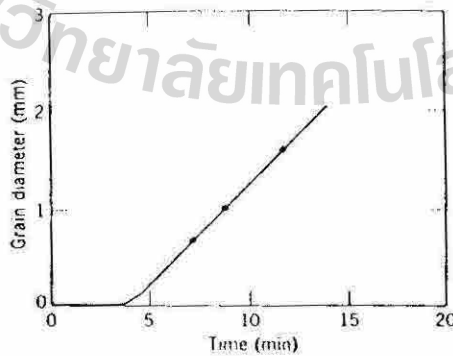


Fig 8.40 Recrystallization of NaCl deformed at 400 °C(stress = 4000 g/mm²) and recrystallized at 470 °C (จาก Ref 2 หน้า 450)

เมื่อได้ nuclei ออกมา nuclei จะเติบโตใน rate คงที่ (U) จนกระทั่ง grain 2 ตัวที่อยู่ติดกันสัมผัสกัน ถึงตอนนั้นถ้า grain จะโตขึ้นต่อไปอะตอมต้อง diffuse จากข้างหนึ่งของ boundary ไปหาอีกข้างหนึ่งของ boundary ซึ่งเขียน rate เขียนได้เป็น

$$U = U_0 \exp\left(\frac{E_u}{RT}\right)$$

เมื่อ E_u = activation energy

เนื่องจาก Primary recrystallization และ Grain Growth จะขึ้นกับอุณหภูมิอย่างมาก กล่าวคือที่อุณหภูมิสูงๆ อะตอมจะ diffuse ได้มาก ดังนั้น final grain จึงมีขนาดใหญ่ขึ้น หากเขียนกราฟระหว่าง Grain diameter ต่อ Temp จะได้กราฟรูป 'เข่า' (Knee shape) ดังภาพ 8.41

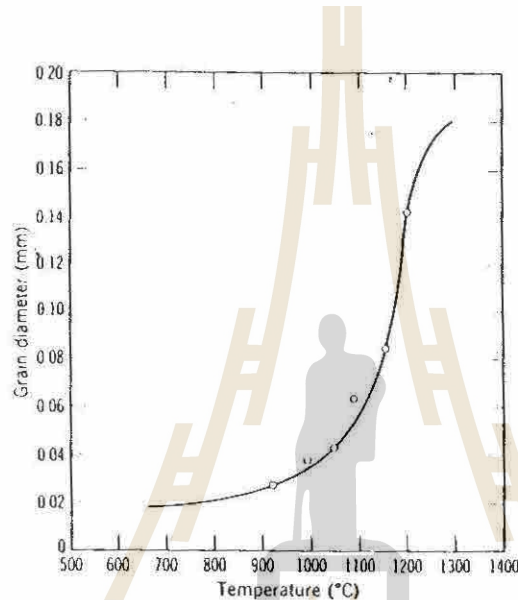


Fig 8.41 Effect of annealing temperature on grain size of CaF_2 following compression at 80,000 psi and 10 hr at temperature (จาก Ref 2 หน้า 451).

เราอาจจะสรุปสาระต่างๆ ในขั้นตอน Primary Recrystallization ได้ 4 ข้อ คือ

- 1) Some minimum deformation is required for recrystallization (จะต้องมี deformation ในเนื้อสาร จึงจะเกิด recrystallization ได้)
- 2) With small degree of deformation a higher temperature is required for recrystallization (ยังมี degree of deformation น้อยลงเท่าใด primary recrystallization ก็จะต้องมีอุณหภูมิสูงขึ้นไปเท่านั้น)
- 3) An increased annealing time lowers the temperature of recrystallization (ถ้าเราเพิ่มเวลาในการ anneal ให้นานขึ้น ไปอีกก็จะสามารถลดอุณหภูมิที่ต้องใช้ในขั้นตอน primary recrystallization ให้ต่ำลงได้)
- 4) Final grain size depend on degree of deformation, the initial grain size and temp of recrystallization (ขนาดของ grain ในตอนท้ายของ process Primary Recrystallization จะขึ้นกับ degree ของ deformation ในชิ้นงาน; ขนาดของ grain size ตอนเริ่มต้น และอุณหภูมิที่ใช้)

ถัดจาก Primary Recrystallization จะเกิด Grain Growth เนื่องจากสารประกอบเซรามิกส่วนใหญ่ไม่เกิด plastic deformation ดังนั้นเซรามิกส่วนใหญ่จะเกิด Grain Growth โดยไม่เกิด Primary Recrystallization ก่อน

Grain Growth คือการเปลี่ยนแปลงในช่วงอุณหภูมิสูงๆ ทำให้ average grain size โตขึ้น ในขณะที่ grain size distribution ไม่ได้เปลี่ยนแปลง ภาพที่ 8.42(a-d) แสดง Grain Growth ใน CsI เมื่อถูกเผาขึ้นไปที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 5, 10, 60 และ 120 นาที ตามลำดับ ส่วนภาพ 8.42e และ f แสดง fracture surface ของภาพ 8.42a และ d

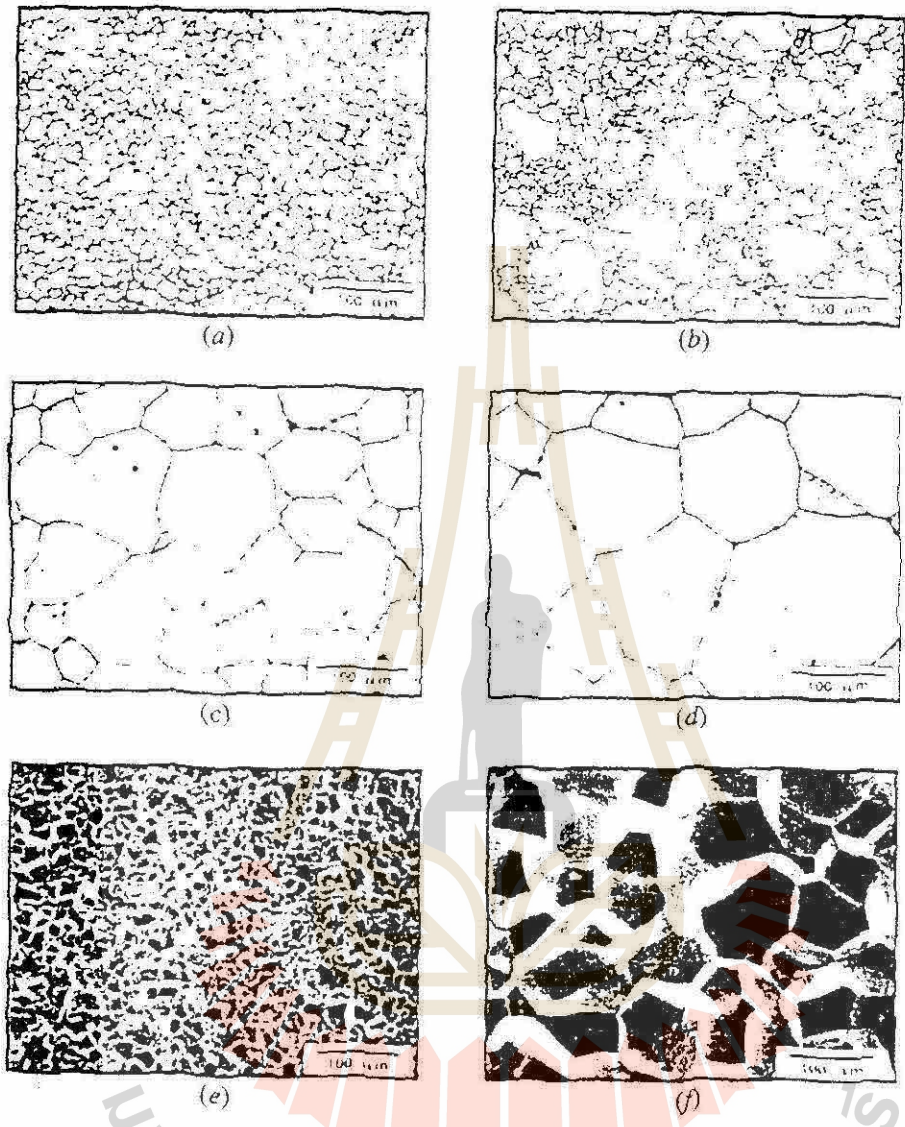


Fig 8.42 Time evolution of microstructure of CsI hot pressed at 103 Mpa at 100 °C for (a) 5 min (b) 20 min (c) 1 h (d) 120 min (e) Fractured surface of a, (f) fractured surface of (จาก Ref 1 หน้า 362)

ในขณะที่เกิด Grain Growth พวก grains ขนาดใหญ่ๆ จะโตขึ้นไปเรื่อยๆ ขณะที่ grains เล็กๆ ถูก grains ใหญ่ๆ กลืนเข้าไป Driving force ของการเกิด Grain growth คือผลต่าง ของ Free energy ระหว่าง grain ใหญ่ กับ grain เล็ก ซึ่งหาได้จาก

$$\Delta G = \gamma \bar{V} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \tag{10.4}$$

- เมื่อ ΔG คือ Change in free energy on going across the curved interface
- γ คือ Boundary energy
- \bar{V} คือ Molar Volume
- r_1 และ r_2 คือ radius ของ grain ก่อนและหลัง growth

เนื่องจากความแตกต่างของ free energy เป็น driving force ให้อะตอมเคลื่อนที่ข้าม grain boundary จาก grains เล็กไปหา grains ใหญ่ ดังภาพ 8.43 ดังนั้น rate ของ grain growth จึงเกี่ยวข้องกับ rate ของการเคลื่อนที่ของอะตอมข้าม grain boundary หากพิจารณาภาพ 8.43a จะเห็นว่าอะตอมใน grain B อยู่ภายใต้โค้งพลังงานสูง ดังนั้นจึง stable กว่า หรือมี free energy ต่ำกว่าอะตอมใน grain A ซึ่งอยู่ภายใต้โค้งพลังงานต่ำ ภาพที่ 8.43b แสดง free energy ของอะตอมใน grains ทั้ง 2 อาจเขียนสมการแสดงความถี่ที่อะตอมจะเคลื่อนที่จาก grain A ไป B ได้ว่า

$$f_{AB} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right)$$

เมื่อ N = จำนวน nuclei ; R = gas constant ; T = Temperature

ΔG^\ddagger = energy ที่ต้องใช้ในการข้ามจาก A ไปยัง B

และความถี่ที่อะตอมจะเคลื่อนที่จาก grain B กลับไป A ได้เท่ากับ

$$f_{BA} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(-\frac{(\Delta G^\ddagger + \Delta G)}{RT}\right)$$

เมื่อ $(\Delta G^\ddagger + \Delta G)$ คือ energy ที่ต้องใช้ในการข้ามกลับจาก B ไปยัง A

ถ้าให้ λ คือ ระยะที่ที่ต้อง Jump แต่ละครั้งจะได้ว่า rate of growth เท่ากับ

$$U = \lambda(f_{AB} - f_{BA}) = \frac{RT}{Nh} (\lambda) \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)\right)$$

และเนื่องจากว่า $-\exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \approx \frac{\Delta G}{RT}$

จาก (10.4)
$$\Delta G = \gamma V \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)$$

และ
$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

ดังนั้น
$$U = \left(\frac{RT}{Nh}\right) (\lambda) \left[\frac{\gamma V}{RT} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)\right] \exp\left(-\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \quad (10.8)$$

จากสมการ (10.8) จะเห็นว่า rate of growth (U) แปรตามอุณหภูมิอย่าง exponentially

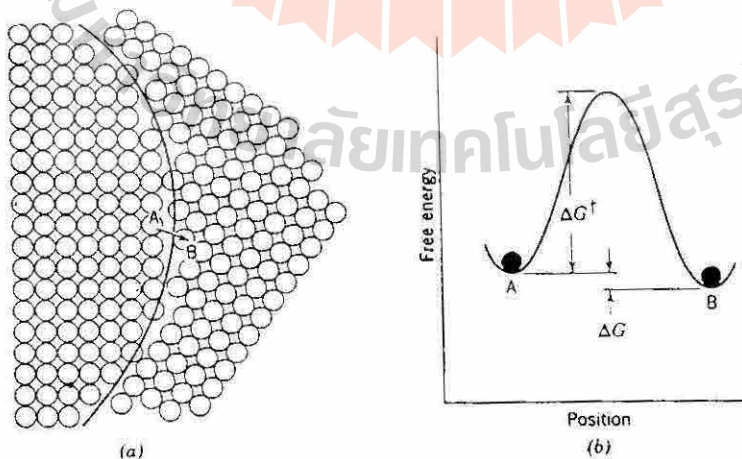


Fig 8.43 (a) Structure of boundary and (b) energy change for atom jump. (จาก Ref 2 หน้า 453)

Grains อาจจะมีรูปร่างได้หลายแบบ ตั้งแต่ 3 เหลี่ยมจนถึง infinite เหลี่ยม ดังภาพ 8.44 เมื่อนำ grain เหล่านี้มาต่อกัน เป็น microstructure อาจจะได้ดังภาพ 8.45 ซึ่งนำมาเขียนเป็นภาพ polygon ค่อยๆ กันจะได้ดังภาพ 8.46a

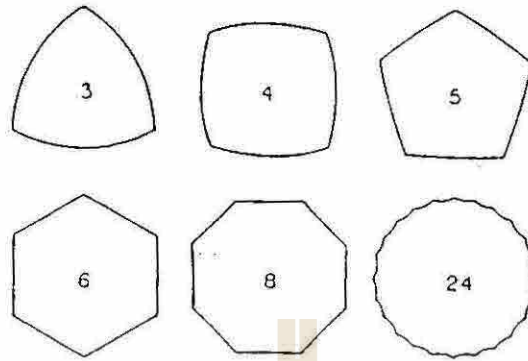


Fig 8.44 Polygons รูปหลายเหลี่ยมด้านเท่าที่มีด้านจำนวนต่างๆ (จาก Ref 27 หน้า 460)

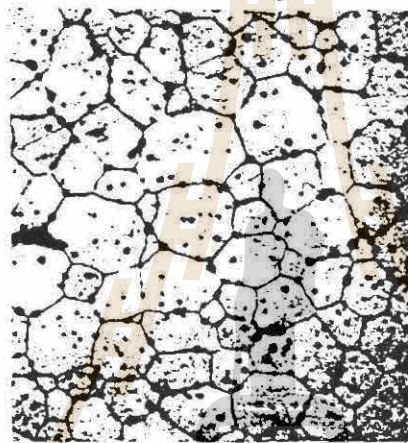


Fig 8.45 ภาพ Microstructure จริงของผลึก CaF₂ จะเห็นว่าเป็น Polygons ที่มีด้านจำนวนต่างๆ กัน (จาก Ref 2 หน้า 455)

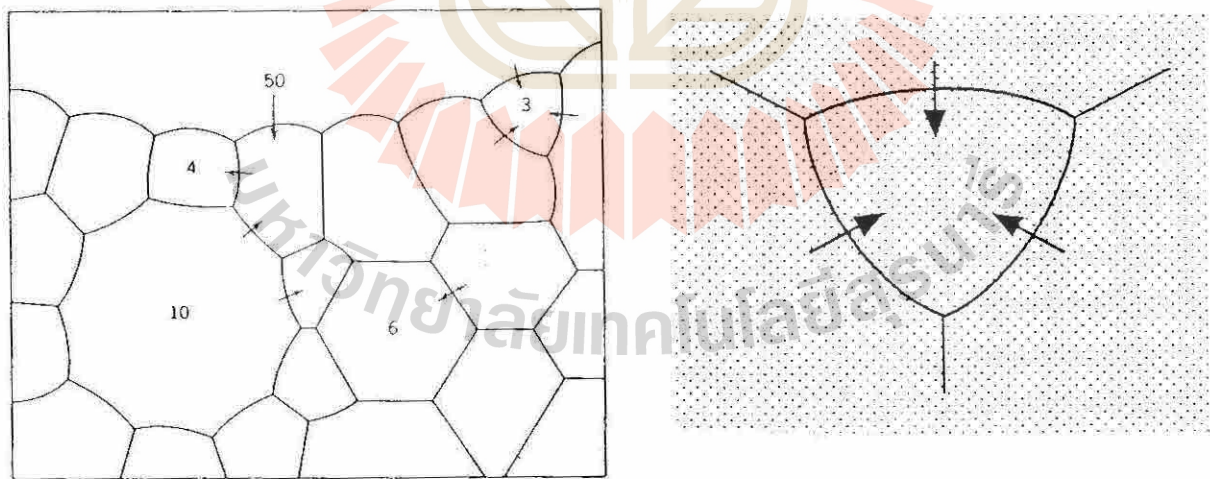


Fig 8.46 (a) Schematic drawing of polycrystalline specimen. The sign of curvature of the boundaries changes as the number of sides increases from less than six to more six, and the radius of curvature is less, the more the number of sides differs from six. Arrows indicate the directions in which boundaries migrate. (จาก Ref 2 หน้า 454) (b) Movement of the grain boundary toward its center of curvature (จาก Ref 27 หน้า 448)

หากพิจารณามุมระหว่าง grain 3 grains ใดๆ เราจะได้ว่า “มุมระหว่าง grain 3 grains ที่ stable ต้องเท่ากับ 120° เพราะถ้ามุมไม่เท่ากับ 120° แล้ว grain boundary energy จะไม่ balance กล่าวคือจะมี grain boundary energy ด้านหนึ่งมากกว่าอีกด้านหนึ่ง ทำให้ grain boundary ต้องขยับตัวเพื่อไปลด grain boundary ด้านที่มากกว่านั้นให้เหลือน้อยลง”

ข้อความข้างต้นสามารถอธิบายได้โดยภาพ 8.47a-b สมมุติว่าที่ ภาพ 8.47a เป็นมุมระหว่าง grain หมายเลข 1, 2 และ 3 ที่ทำมุมระหว่างกันเท่ากับ $\theta_1 = \theta_2 = \theta_3 = 120^\circ$ องศา เนื่องจาก grains ทั้ง 3 เป็น grain ของสารประกอบชนิดเดียวกัน ดังนั้น surface energy ที่รอยต่อระหว่าง grain ทั้ง 3 เท่ากันคือ $\gamma_{gb_{1-2}} = \gamma_{gb_{2-3}} = \gamma_{gb_{1-3}}$ หากพิจารณาแรงที่เกิดจาก surface energy จะได้ดังภาพที่ 8.47b คือ แรงไปทางซ้าย = $\gamma_{gb_{1-3}} \cos 30^\circ$; แรงไปทางขวา = $\gamma_{gb_{1-2}} \cos 30^\circ$; แรงไปข้างล่าง = $\gamma_{gb_{2-3}}$ และแรงไปข้างบน = $(\gamma_{gb_{1-2}} \sin 30^\circ + \gamma_{gb_{2-3}} \sin 30^\circ)$ เนื่องจาก $\gamma_{gb_{1-2}} = \gamma_{gb_{2-3}} = \gamma_{gb_{1-3}}$ และ $\sin 30^\circ$ เท่ากับ $1/2$ ดังนั้นจะได้ว่า “แรงไปทางซ้าย = แรงไปทางขวา และ แรงไปข้างบน = แรงไปข้างล่าง” หรือกล่าวอีกอย่างได้ว่า “แรงทุกทิศ balance” ดังนั้น grain ที่มีรูปเป็น polygon ที่มีมุมที่ด้านเท่ากับ 120° จึง stable ซึ่งก็ได้แก่ grains ที่มีรูปเป็น 6 เหลี่ยมด้านเท่านั่นเอง ส่วน grains ที่มีรูปเป็น polygons แบบอื่นที่มีมุมที่ด้านไม่เท่ากับ 120° จะไม่ stable เพราะแรงที่เกิดจาก surface energy ไม่ balance ทำให้ grain boundary มีการเคลื่อนที่ โดยที่ grains ที่เป็นรูป Polygon ที่มีด้านมากกว่า 6 เหลี่ยมจะค่อยๆ กลืนกิน grains ที่มีรูปเป็น Polygons ที่มีด้านน้อยกว่า 6 เหลี่ยมเข้าไปทำให้มันมีขนาดโตขึ้นดังภาพที่ 8.46b

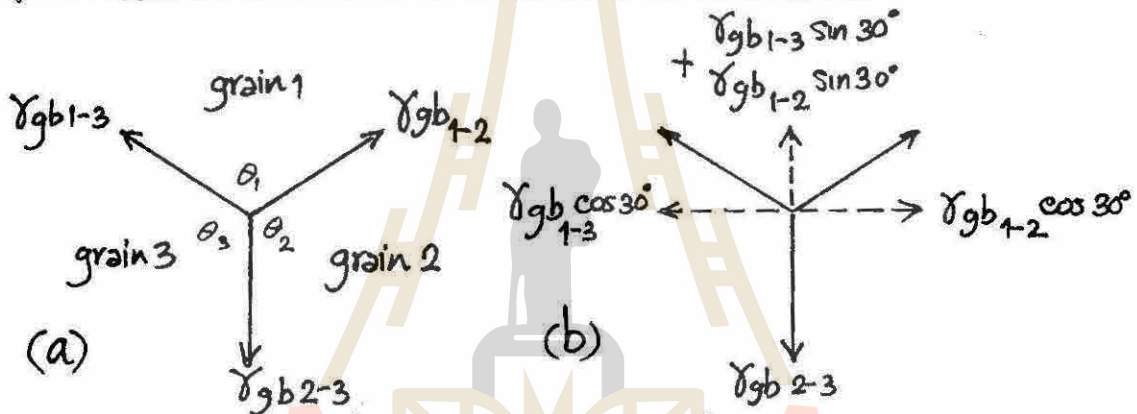


Fig 8.47 แสดงการ balance ของแรงที่เกิดจาก surface energy ของ grain ที่มีมุมระหว่าง grain เท่ากับ 120°

วิธีพิจารณา grains รูป 8 เหลี่ยมด้านเท่า ว่ามุมที่ด้านเป็นเท่าไร? จะ stable หรือไม่? ดูภาพ 8.48 ประกอบ

- 1) ต่อเส้นภายใน 8 เหลี่ยมด้านเท่าให้ผ่านจุดศูนย์กลางได้ภาพ ข.
- 2) ใช้กฎที่ว่ามุมรอบๆ จุด ใดๆ รวมกัน = 360° ดังนั้นมุมที่ section เดียวที่จุด $x = \frac{360}{8} = 45^\circ$
- 3) ใช้กฎที่ว่ามุมภายใน Δ ใดๆ รวมกัน = 180° ดังนั้น มุม 1 + มุม 2 + มุม X = 180°
- 4) เนื่องจากเป็นรูป 3 เหลี่ยมหน้าจั่ว ดังนั้น มุม 1 = มุม 2
- 5) เนื่องจากเป็น 8 เหลี่ยมด้านเท่า ดังนั้น มุมที่จุด 1 = มุมที่จุด 3 \therefore มุมที่ด้าน 8 เหลี่ยม (มุม y) = $180^\circ - 135^\circ$

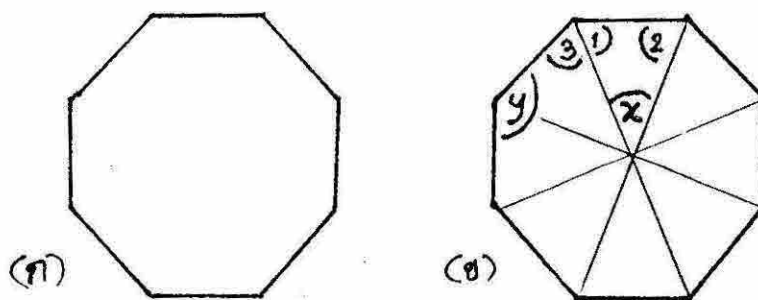


Fig 8.48 แสดงการคำนวณมุมที่ด้านของ 8 เหลี่ยมด้านเท่า

เนื่องจากมุมที่ด้านไม่เท่ากับ 120° ดังนั้น grains รูป 8 เหลี่ยมด้านเท่าจึงไม่ stable เพื่อให้ stable ขึ้น grains พวกนี้จึงพยายามบีบมุมของตัวเองให้ใกล้เคียง หรือ เท่ากับ 120° ผลก็จะได้รูป Polygon ที่มีด้านเป็นมุมเว้าเข้าหาจุดศูนย์กลาง ยิ่ง grain มีด้านมาก มุมที่ด้านก็จะยิ่งมากขึ้น Grain ก็ยิ่งบีบมุมตัวเองเป็นมุมเว้ามากยิ่งขึ้น ดังภาพ 8.44 และ 8.46a ในทางตรงกันข้าม grains ที่มีด้านน้อยกว่า 6 มีมุมภายในไม่ถึง 120° ก็พยายามโค้งตัวออกเพื่อให้มุมภายในเป็น 120° จะได้ stable ดังนั้นจึงได้ grains ที่มีด้านโค้งออกเป็นโค้งเลนส์นูน ดังภาพ 8.44 และ 8.46a เมื่อนำ grain เหล่านี้มาอยู่ด้วยกัน grains ใหญ่ที่มีด้านเป็นโค้งเลนส์เว้าจึงกลืนกินเอง grains เล็กที่มีด้านเป็นโค้งเลนส์นูน ทำให้ grains ที่โตอยู่แล้วโตยิ่งขึ้น ขณะที่ grains เล็ก ค่อยๆ หายออกไป

Rate ของ grain growth แปรผกผันกับ grain size ถ้าให้ d_0 คือ diameter ของ grain ที่เวลา $t = 0$ และ d คือ diameter ของ grain ที่เวลา t ใดๆ จะพบว่า

$$\frac{d(d)}{dt} = \frac{k}{d} \quad (10.9)$$

เมื่อ k เป็นค่าคงที่

อินทิเกรต สมการ (10.9)

$$\text{ได้} \quad d - d_0 = (2k)^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}} \quad (10.10)$$

จากสมการ (10.10) Plot $\log d$ ต่อ $\log t$ ควรได้กราฟเส้นตรง slope = 0.5 แต่จากการทดลองจริง จะได้ slope = 0.1 ถึง 0.5 ดังภาพ 8.49 ซึ่ง Kingery (ref 2) อธิบายสาเหตุที่ผลการทดลองไม่ตรงกับทฤษฎีว่า

- 1) เนื่องจาก d_0 มีค่าต่างจาก d ไม่มากพอ
- 2) ในการ sintering วัสดุจริง ๆ จะมี อนุภาค impurity หรือเกิด solute segregation มาหน่วงทำให้ grain ไม่ growth ตามทฤษฎี ดูภาพ 8.50

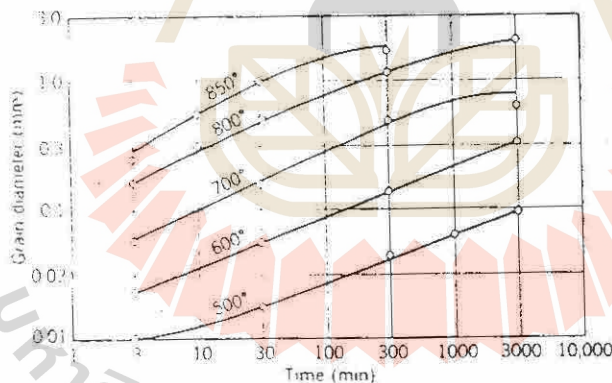


Fig 8.49 Log grain diameter versus log time for grain growth in pure α -brass. (จาก Ref 2 หน้า 455)

ปัจจัยที่ effect grain growth

จากสมการข้างต้นจะเห็นว่าปัจจัยที่ effect Grain Growth มีอย่างที่สำคัญคือ ขนาด & รูปร่างของ Grain ตอนเริ่มต้น, อุณหภูมิ, Grain boundary surface energy และ time อย่างไรก็ตามยังมีปัจจัยภายนอกอีกหลายข้อที่มีผลต่อการเกิด grain growth ได้แก่

1) *Lattice Defect และ Solution Segregation* จะ ทำให้ grain boundary เคลื่อนที่ได้ช้าลง ผลก็คือ grain growth rate จะช้าลงไปด้วย

2) *Inclusion* คือ อนุภาคแปลกปลอมที่เราเติมลงไปในระบบ อนุภาคเหล่านี้จะหน่วงทำให้ grain growth เกิดได้ช้าลง ดังแสดงโดยภาพ 8.50 ยิ่ง Inclusion มีขนาดใหญ่หรือ มี volume fraction มากเท่าไร ยิ่งจะทำให้ growth rate ช้าลงไปเท่า

นั่น ตัวอย่างการเติม inclusion ไปหน่วง (inhibit) Grain Growth เช่น การเติม CaO ลงไปในการ sinter ThO_2 หรือการเติม MgO ลงไปในการ sinter Al_2O_3

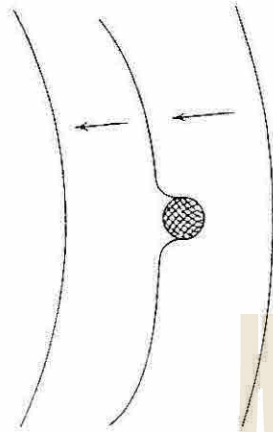


Fig 8.50 Changing configuration of a boundary while passing an inclusion (จาก Ref 2 หน้า 457)

ภาพ 8.51 เป็นกราฟแสดง grain size ต่อ density ของ Al_2O_3 ที่ sinter โดยเติม MgO เข้าไปหน่วงการเกิด grain growth เทียบกับ grain size และ density ของ Al_2O_3 ที่ sinter โดยไม่ dope MgO จะเห็นว่า ที่เติม Mg dope Al_2O_3 จะมี grain size เล็กกว่า แต่จะมี density สูงกว่า

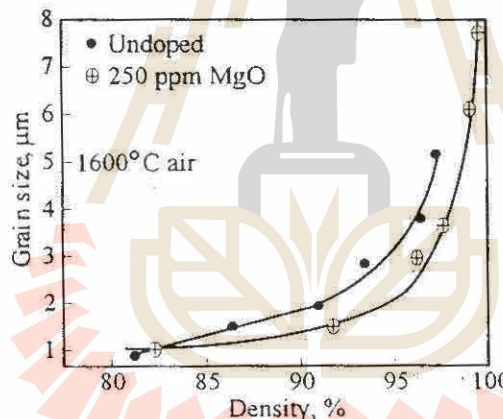


Fig 8.51 Grain size versus density of the undoped and 250 ppm MgO doped alumina sintered in air at 1600 °C (จาก Ref 1 หน้า 339)

ภาพ 8.52 a-f แสดง microstructure ของ MgO-dope Al_2O_3 ที่ sinter 1600 °C ที่เวลาต่างๆ ไล่จากน้อยไปหามาก จะเห็นว่า MgO ทำให้ grain size อย่างสม่ำเสมอ ทำให้ pore หลุดออกไปได้ทันชิ้นงานที่ได้จะมี Density สูงๆ

3) Porosity จะหน่วงการเคลื่อนที่ของ Grain boundary คล้ายๆ กับ inclusion ที่กล้วมาแล้วแต่เนื่องจาก pore มี mass น้อยกว่า จึงหน่วง ได้ไม่มากเท่า inclusion ; ในตอนต้นๆ ของการ grain growth ซึ่ง Driving force ของการ Growth มีค่าสูง grain boundary เคลื่อนที่ได้เร็ว ดังนั้น grain boundary มักจะเคลื่อนที่ผ่าน หรือ ข้าม pore ไปได้ ทำให้ชิ้นงานที่ได้มี pore อยู่ติดค้างใน grain เป็นจำนวนมาก ดังแสดงโดยภาพที่ 8.53 เรียก pore ที่ค้างใน grain ว่า “intragranular pore” แต่ตอนท้ายๆ ของการ Growth เมื่อ driving force เหลือน้อยลง grain boundary เคลื่อนที่ได้ช้าลง จึงไม่สามารถวิ่งข้าม pore ไปได้ จึงมักจะลาก pore ไปด้วยได้ เมื่อ sinter เสร็จจึงจะได้ microstructure ดังภาพที่ 8.54 จะเห็นว่ามี pore สะสมอยู่ตามขอบและมุมของ grain มาก เรียก pore ที่อยู่ตามขอบและมุมของ grain boundary ว่า “intergranular pore”

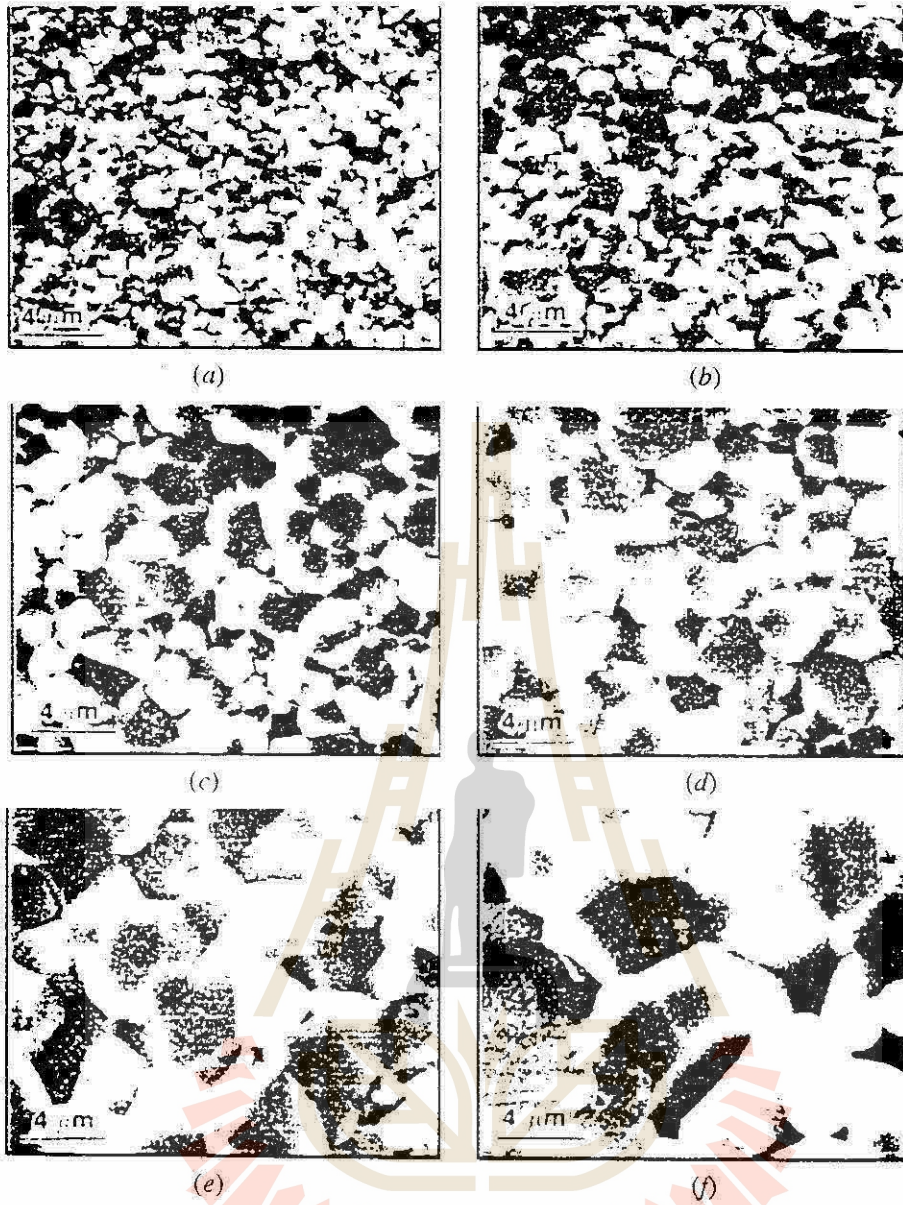


Fig 8.52 (a-f) Microstructure development for MgO- doped alumina sintered in air at 1600 °C as a function of time (จาก Ref 1 หน้า 338)

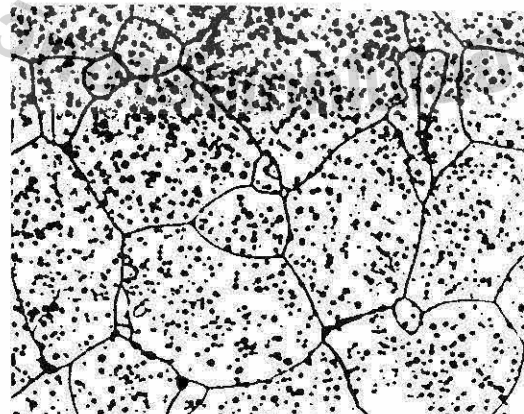


Fig 8.53 Intragranular pore (จาก Ref 27 หน้า 451)

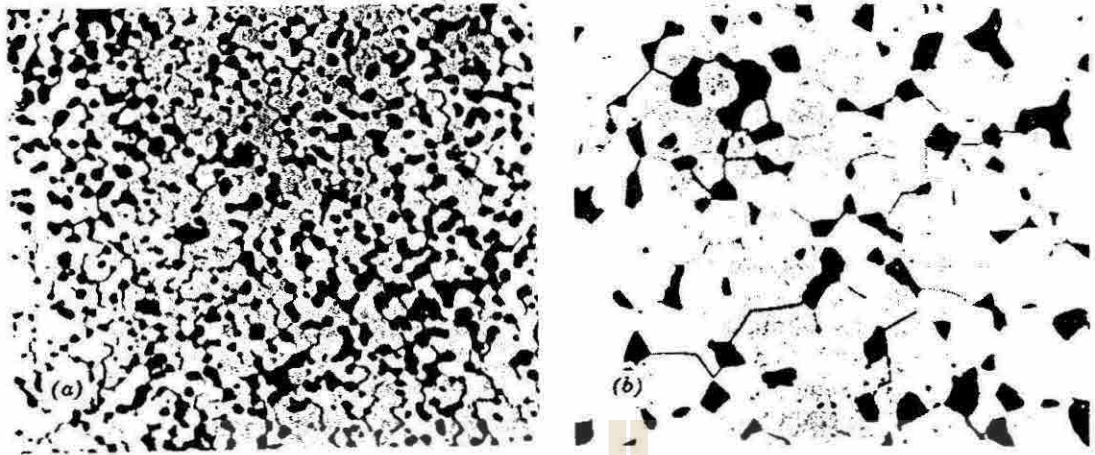


Fig 8.54 Intergranular pore (จาก Ref 2 หน้า 460)

4) *Liquid Phase* มีผลต่อ grain growth ไม่แน่นอนกล่าวคือถ้ามี liquid ปริมาณไม่มาก liquid จะทำให้ driving force ของการเกิด grain growth น้อยลงเพราะโดยทั่วไปแล้ว surface energy ระหว่าง liquid-solid จะน้อยกว่า surface energy ระหว่าง grain boundary นอกจากนี้ liquid ที่เกิดขึ้นยังทำให้ diffusion path ยาวยิ่งขึ้นด้วย อย่างไรก็ตามถ้ามี liquid ปริมาณมากๆ หรือ liquid ในระบบเป็น reactive liquid phase liquid กลับจะช่วยให้เกิด grain growth ได้เร็วยิ่งขึ้น นอกจากนี้ในบางกรณี liquid phase จะทำให้เกิด abnormal grain growth ขึ้นซึ่งจะกล่าวในรายละเอียดต่อไป จึงสรุปตรงนี้ว่า effect ของ liquid phase ต่อ grain growth ไม่แน่นอนบางกรณีจะช่วยเร่งบางกรณีกลับจะหน่วง grain growth

5) *Atmosphere* เนื่องจาก การ sinter solid ในบรรยากาศแตกต่างกันจะทำให้เกิด defect ต่างชนิดกัน และ defect เหล่านี้มีผลต่อการ diffuse ใน solid ไม่เหมือนกัน ดังนั้นการ sintering ในบรรยากาศบางแบบจะช่วยเร่งอัตราการเกิด grain growth ขณะที่การ sintering ในบรรยากาศบางแบบกลับจะหน่วงอัตราการเกิด grain growth จึงกล่าวได้ว่า effect ของ atmosphere ต่อการเกิด grain growth ไม่แน่นอนขึ้นกับชนิดของวัสดุและ defect ที่เกิดขึ้นในบรรยากาศที่ sinter

Secondary Recrystallization หรือ Abnormal Grain Growth คือการมี grains บาง grains (ไม่กี่ grain) ที่โต (growth) ขึ้นอย่างรวดเร็วผิดปกติกว่า grains ปกติซึ่งโตขึ้นด้วย rate ธรรมดา ซึ่งจะทำให้เกิด microstructure ดังภาพที่ 8.55 และภาพที่ 8.56 สาเหตุของการเกิด abnormal grain growth มักเกิดจากการที่เราเติมสารภายนอกไปเพื่อ inhibit grain growth แล้วปรากฏว่า inhibitor ไปหยุดยั้งการ growth ของ grains ที่มีขนาด average size เท่านั้น แต่ไม่สามารถหยุดยั้งการ growth ของ grains บาง grains ที่มีขนาดโตกว่าปกติอยู่ก่อนแล้วได้ ผลจึงทำให้ grains ที่มีขนาดโตกว่า average size อยู่ก่อนแล้วจึงโตขึ้นได้เร็วมาก เพราะไม่มีคู่แข่ง ขณะที่ grains ที่มีขนาด average size ไม่โตขึ้น

โดยทั่วไป abnormal grain growth มีผลทำให้ mechanical properties ของชิ้นงานต่ำลงมาก ดังนั้น abnormal grain growth จึงไม่เป็นที่ต้องการโดยทั่วไป ยกเว้นแต่บางกรณี เช่น การ sinter hard ferrite $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ซึ่งต้องการให้เกิด orientation เป็นพิเศษในทิศทางเดียวกัน ภายใน grain บาง grains

Abnormal grain growth มักเป็นสาเหตุที่ทำให้เกิด pore ใน microstructure ที่ sintering ออกมาได้ ภาพที่ 8.53 เป็นภาพของ Intragranular pore ที่เกิดจากใน alumina ที่เกิดจาก abnormal grain growth

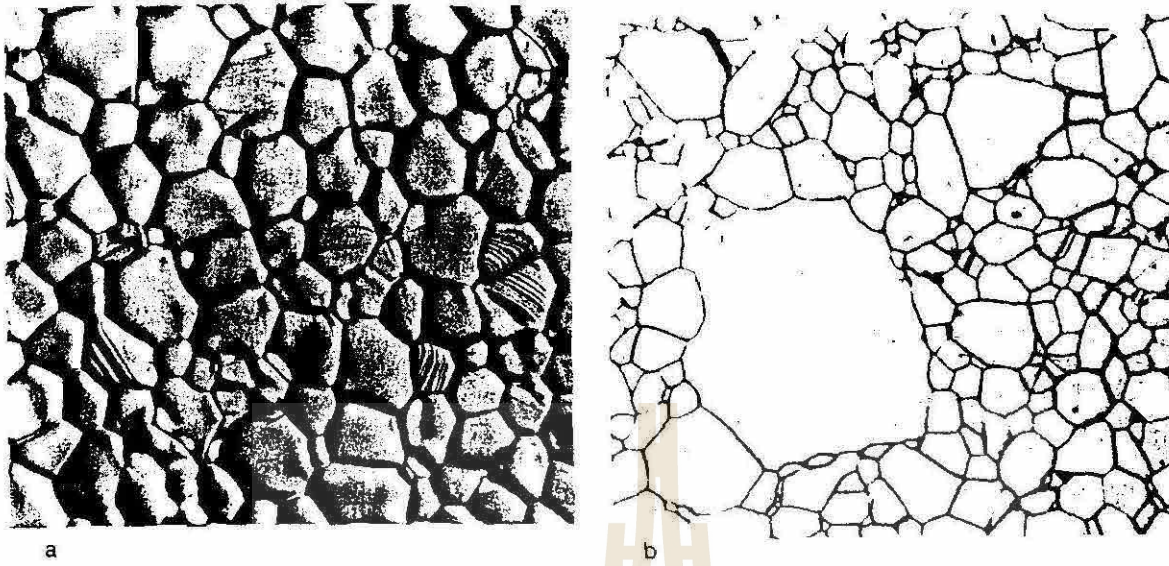


Fig 8.55 (a) a normal grain size distribution in an Al_2O_3 (b) Abnormal grain growth in Al_2O_3 (จาก Ref 27 หน้า 450)

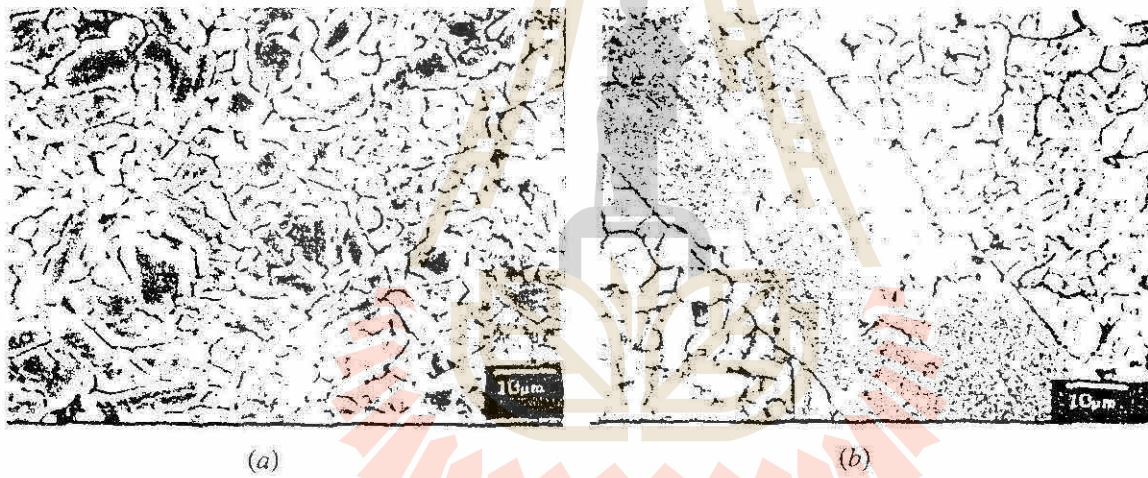


Fig 8.56 Microstructure showing (a) normal and (b) abnormal grain growth in Ti_3SiC_2 (จาก Ref 1 หน้า 368)

บรรณานุกรม

- 1) Michel Barsoum, "Fundamentals of Ceramics, " The Mc Graw-Hill Companies, Inc., Singapore, 1997.
- 2) W.D. Kingery, H.K.Bowen, D.R. Uhlmann, "Introduction to Ceramic, " 2nd Edition, John Wiley & Sons, Singapore, 1976.
- 3) David W. Richerson, "Modern Ceramic Engineering, " 2nd Edition, Marcel Dekker, Inc., Hong Kong, 1992.
- 4) Clive Whiston, "X-ray Methods, " John Wiley & Sons, Singapore, 1991.
- 5) B.D. Cullity, "Elements of X-ray diffraction, " 2nd Edition, Addison-Wesley Pub., Comp., Inc., Sydney, 1978.
- 6) Charles Kittel, "Introduction to Solid State Physics, " 7th Edition, John Wiley & Sons, Inc. Singapore, 1996.
- 7) ชาตรี หลักทองและคณะ, "วัสดุวิศวกรรมเบื้องต้น เล่ม 1, " McGraw-Hill Inc., กทม., 2539.
- 8) ผศ. ดร. ศักดา ไตรศักดิ์, "โครงสร้างอะตอมและพันธะเคมีพื้นฐานทฤษฎีควอนตัม, " สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, กทม., 2540.
- 9) Lawrence H. Van Vlack, "Elements of Materials Science and Engineering, " 6th Edition, Adison-Wesley Pub., Com., Singapore, 1989.
- 10) ศ.ดร.กฤษณา ชูติมา, "หลักเคมีทั่วไป เล่ม 1, " พิมพ์ครั้งที่ 10, สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2539.
- 11) Robert M. Ross, Lawrence A.Shepard, John Wulff, "Electronic Properties, " Wiley Eastern Private Limited, New Delhi, 1974.
- 12) R. C. Evans, "An Introduction to Crystal Chemistry, " 2nd Edition, Cambridge University Press, Cambridge, 1979.
- 13) William D. Callister, Jr., "Materials Science and Engineering An Introduction, " 3rd Edition, John Wiley & Sons, Inc., Singapore, 1994.
- 14) รศ. ปวีดา พิมพ์ขาวขำ, "เซรามิกส์, " พิมพ์ครั้งที่ 4, สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, กทม. 2539.
- 15) W.E. Worrall, "Clays and Ceramic Raw Materials, " Applied Science Pub., Ltd., London, 1975.
- 16) รศ. ดร. ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ, "เทอร์โมไดนามิกส์วิศวกรรมเคมี, " สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2538.
- 17) Michel F. Ashby & David R.H. Jones, "Engineering Materials 1 An Introduction to their Properties and Applications, " Pergamon Press, Oxford, 1980.
- 18) Leonid V. Aza'roff, "Elements of X-ray Crystallography, " McGraw Hill Book Comp., St. Louis, 1968.
- 19) ตารางธาตุ, สำนักพิมพ์พรานกวิทยา.
- 20) ผศ. รติพันธุ์ ภาวังกุศลิตย์, "คุณสมบัติเบื้องต้นของสารเซรามิก, " คณะวิทยาศาสตร์, มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- 21) Physical & Solid State Electronic.,

- 22) ดร.ไพรัช ธัชยพงษ์, อ. สมเกียรติ ศุภเดช, "อิเล็กทรอนิกส์สารกึ่งตัวนำ," คณะวิศวกรรมศาสตร์, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้า วิทยาเขตเจ้าคุณทหาร ลาดกระบัง, 2521.
- 23) David W. Richerson, "เอกสารแจกในการสัมมนาเรื่อง Ceramic Fabrication and Structural Applications, ณ ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ, กทม, 2540.
- 24) Randall M. German, Garry L. Messing and Robert G. Cornwall, "Sintering Technology, " Marcel Dekker Inc., New York, 1996.
- 25) Handbook of Prob of Technica & Engineering Mat part 2 section I High Alumina Ceramic.
- 26) รศ. วิโรจน์ ปิยวัชรพันธุ์, "เคมีเชิงฟิสิกส์ 1, " ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี สถาบันราชภัฏ-ยะลา, สำนักพิมพ์โอเดียนสโตร์, 2540.
- 27) M.N. Rahaman, "Ceramic Processing and Sintering, " Marcel Dekker Inc., Hong Kong, 1995.

