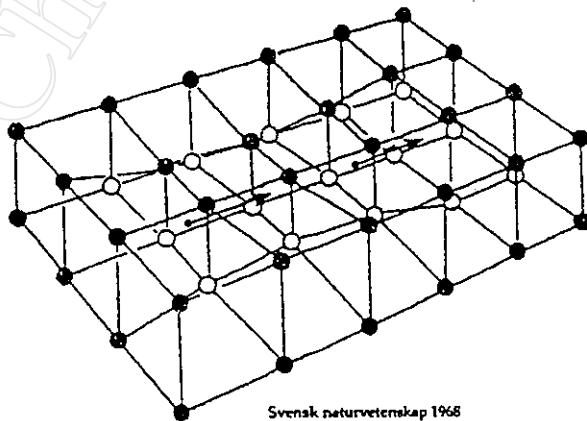


บทที่ 2

ทฤษฎี

2.1 สารตัวนำยิ่งยวด

สารโดยทั่วไปมีสมบัติทางไฟฟ้าแตกต่างกัน สารที่มีความต้านทานไฟฟ้าสูงอิเล็กตรอนจะยึดติดกับอะตอมแน่น ไม่สามารถดึงหรือผลักให้เกิดการไหลได้ เรียกว่า ฉนวนไฟฟ้า (insulator) สารบางชนิดมีความต้านทานไฟฟ้าต่ำ อิเล็กตรอนบางตัวสามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระ และเกิดการไหลของกระแสไฟฟ้า เรียกว่า ตัวนำ (conductor) เมื่อให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าแก่สาร ความต้านทานไฟฟ้าจะเกิดขึ้นจากการชนของอิเล็กตรอนกับแลตทิซ (lattice) ของผลึก หรือการชนของอิเล็กตรอนกับสิ่งเจือปน หรือหรือการชนระหว่างอิเล็กตรอนด้วยกันเอง ถึงแม้ว่าผลึกจะมีความบริสุทธิ์สมบูรณ์ แต่สภาพต้านทานต่อการไหลของกระแสไฟฟ้ายังคงมีอยู่เนื่องจากการสั่นของแลตทิซทำให้พลังงานสูญเสียไปในรูปของความร้อน แต่มีสารตัวนำบางชนิดที่มีสมบัติพิเศษสามารถนำไฟฟ้าได้โดยไม่มีการสูญเสียพลังงานเลย เรียกว่า สารตัวนำยิ่งยวด สาเหตุที่เกิดสมบัติเช่นนี้ ในทฤษฎี BCS⁽²²⁾ ซึ่งเป็นทฤษฎีในระดับจุลภาคมีพื้นฐานเกี่ยวข้องกับอันตรกิริยา (interaction) ของพาหะอิเล็กตรอน (conduction electron) กับคลื่น (elastic wave) ของแลตทิซในผลึก (เรียกว่าโฟนอน) ปกติอิเล็กตรอนจะผลักกันเองตามกฎของคูลอมบ์ แต่ในกรณีของสารตัวนำยิ่งยวด เมื่ออุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิวิกฤต ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่สารเข้าสู่สภาพการนำยิ่งยวดนั้น จะเกิดแรงดึงดูดสุทธิระหว่างคู่อิเล็กตรอนที่มีสปินและโมเมนตัมตรงกันข้าม โดยที่อาศัยโฟนอนซึ่งอยู่ในรูปควอนตัมของคลื่นของแลตทิซเป็นสื่อ ทำให้มีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างคู่ของอิเล็กตรอนให้เคลื่อนที่ โดยไม่มีการสูญเสียพลังงานขณะที่เคลื่อนที่ไป ทำให้ความต้านทานไฟฟ้าเป็นศูนย์ ($R = 0$) ดังแสดงในรูปที่ 2.1 สารตัวนำยิ่งยวดที่กลไกการเกิดสภาพการนำยิ่งยวดอธิบายได้ด้วยทฤษฎี BCS นั้นเรียกว่า conventional superconductors



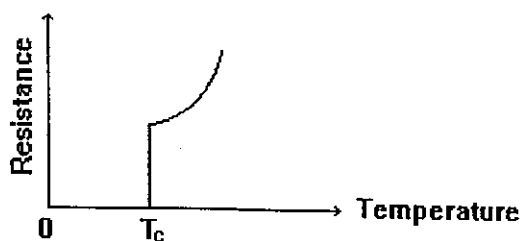
รูปที่ 2.1 แสดงการจับคู่ของอิเล็กตรอนที่มีสปินตรงกันข้ามในสารตัวนำยิ่งยวด

2.2 สมบัติของสารตัวนำยิ่งยวด

โดยทั่วไปแล้ว โลหะ ฉนวน หรือสารกึ่งตัวนำ จะมีธรรมชาติของการเกิดพฤติกรรมทางไฟฟ้าที่แน่นอน แต่ในกรณีของสารตัวนำยิ่งยวดนั้น ถ้าอุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิวิกฤต (T_c) แล้วจะสามารถนำไฟฟ้าได้ โดยไม่สูญเสียพลังงานในขณะเคลื่อนที่ เรียกว่าอยู่ในสภาพการนำยิ่งยวด มีลักษณะเฉพาะ 2 ประการ คือการ แสดงปรากฏการณ์ไมซ์เนอร์ ซึ่งเป็นปรากฏการณ์ที่เกิดจากสารแสดงตัวเป็น diamagnetic สามารถผลักสนามแม่เหล็กออกจากเนื้อสารได้ และการหายไปของสภาพต้านทานไฟฟ้าของสารเมื่ออุณหภูมิน้อยกว่า อุณหภูมิวิกฤต ดังนั้นในการทดสอบทั่ว ๆ ไป จึงมักอาศัยสมบัติสองประการนี้ แต่ยังมีสมบัติทางกายภาพ อื่น ๆ ที่เกิดขึ้นเมื่อมีการเข้าสู่สภาพการนำยิ่งยวด ดังนั้นในที่นี้จะขอกล่าวถึงสมบัติทางกายภาพเพียงบาง ประการที่อาจสังเกตเห็นและเข้าใจได้ไม่ยากนัก

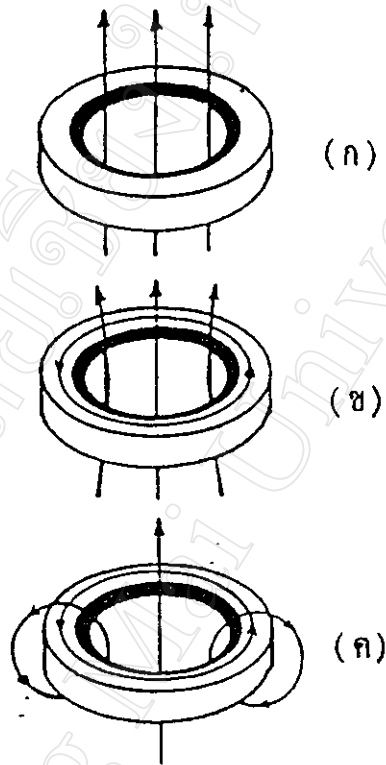
2.2.1 ความต้านทานไฟฟ้าเป็นศูนย์

การนำไฟฟ้าในโลหะหรือตัวนำทั่วไป ประจุที่นำไฟฟ้าจะมีการสูญเสียพลังงานในการเคลื่อนที่ วัดได้ด้วยปริมาณทางฟิสิกส์ ที่เรียกว่า สภาพต้านทานไฟฟ้า (ρ) ของสาร สำหรับสารตัวนำยิ่งยวด เมื่อเข้าสู่สภาพการนำยิ่งยวดแล้ว จะไม่มีการสูญเสียพลังงานดังกล่าวเลย ดังรูปที่ 2.2 ซึ่งในทาง ปฏิบัติแล้ว การสังเกตเห็นความต้านทานไฟฟ้าของสารหายไป $R = 0$ นั้น หากมีความต้านทานไฟ ฟ้าเหลืออยู่เพียงเล็กน้อยขนาดหนึ่งในล้านส่วน อาจเป็นที่สังเกตเห็นได้ยากมาก เพื่อให้แน่ใจว่าการ นำยิ่งยวดนี้ ประจุไฟฟ้าไม่มีการสูญเสียพลังงานเลยนั้น อาจทำได้โดยการผ่านกระแสไฟฟ้าเข้าไปใน วงแหวนของสารที่อยู่ในสภาพการนำยิ่งยวด แล้วสังเกตการสูญหายไปของกระแสที่ตามกาลเวลา จากการทดสอบโดยวิธีนี้ ในเชิงทฤษฎีจะเข้าใจถึงสภาพการนำยิ่งยวดที่ปราศจากความต้านทานได้ ดังนี้



รูปที่ 2.2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับความต้านทานของสารตัวนำยิ่งยวดที่อุณหภูมิวิกฤต

สมมุติว่ามีวงแหวนตัวนำยวดยิ่งอันหนึ่งที่ยังไม่อยู่ในสภาพนำยวดยิ่ง ดังแสดงในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 วงแหวนตัวนำยวดยิ่ง

(ก) ในสถานะตัวนำปกติ

(ข) ในสถานะตัวนำยวดยิ่ง

(ค) ในสถานะตัวนำยวดยิ่งที่มี persistent current ไหลอยู่

ซึ่งวางไว้ในสนามแม่เหล็ก $B(t)$ ที่แปรเปลี่ยนกับเวลา ทำให้เกิดกระแสเหนี่ยวนำ $I(t)$ ขึ้น ตามกฎของเลนซ์ดังนี้

$$A \left[\frac{dB(t)}{dt} \right] = RI(T) + L \left[\frac{dI(t)}{dt} \right] \quad (2.1)$$

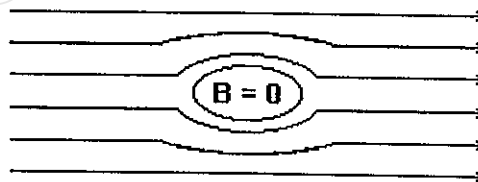
โดยที่ A เป็นพื้นที่ภาคตัดขวางของวงแหวน, R เป็นความต้านทานไฟฟ้า และ L เป็นสภาพการเหนี่ยวนำทางแม่เหล็กของสารตามลำดับ ถ้าหลังจากนี้แล้วในขณะใดขณะหนึ่ง สนามแม่เหล็ก B จากภายนอกถูกทำให้มีค่าคงที่ไม่ขึ้นอยู่กับเวลา จะได้กระแสเหนี่ยวนำ ดังนี้

$$I(t) = I(0)e^{-Rt/L} \quad (2.2)$$

นั่นคือ กระแสไฟฟ้าที่ไหลวนในวงแหวนจะค่อย ๆ สลายตัวเข้าสู่ศูนย์แบบ exponential แต่ ถ้าในขณะที่ทำให้สนามแม่เหล็กคงที่นั้น สารตัวนำยวดยิ่งถูกทำให้เข้าสู่สภาพนำยวดยิ่ง จะทำให้ $R = 0$ แล้ว ผลที่เกิดขึ้นคือ กระแสในสมการที่ (2.2) จะเป็นค่าคงที่ คือ $I(0)$ แสดงว่ามีกระแสไหลวนอยู่ในวงแหวนตลอดเวลาโดยไม่สลายตัวเรียกว่า persistent current ซึ่งได้มีผู้ทำการทดลองตรวจวัดกระแสนี้ หลังจากที่ปล่อยให้กระแสเหนี่ยวนำเกิดขึ้นในวงแหวนที่ทำด้วยสารตัวนำยวดยิ่งนานนับหลายปี พบว่ายังคงมีการไหลวนของกระแสอยู่ นับว่าความเข้าใจที่ว่า $R = 0$ หรือการเคลื่อนที่ของประจุนำไฟฟ้าเมื่ออยู่ในสภาพนำยวดยิ่งไม่มีการสูญเสียพลังงานนั้น ไม่น่าจะคลาดเคลื่อนจากความเป็นจริง

2.2.2 ปรากฏการณ์ไมซ์สเนอร์

เป็นปรากฏการณ์ที่สารตัวนำยวดยิ่งประพฤติตัวเป็น perfect diamagnetic นั่นคือผลึกสนามแม่เหล็กออกจากเนื้อสารของตัวเอง เมื่อสารเข้าสู่สภาพนำยวดยิ่ง ดังแสดงในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 สารตัวนำยวดยิ่งขณะเมื่ออยู่ในสนามแม่เหล็ก

2.3 ผลึกเชิงเดี่ยวและวิธีการปลูกผลึกเชิงเดี่ยว

ในผลึกของแข็งอะตอมหรือโมเลกุลจะเรียงกันในลักษณะที่มีรูปแบบซ้ำ ๆ กันในสามมิติ เรียกแต่ละหน่วยที่ซ้ำ ๆ กันนี้ว่า หน่วยเซลล์ (unit cell) ถ้าผลึกนั้นประกอบด้วยหน่วยเซลล์ที่ซ้ำ ๆ กันตลอดทั้งก้อน เราเรียกผลึกดังกล่าวว่า ผลึกเชิงเดี่ยว⁽²³⁾ (single crystal)

โดยหลักการใหญ่ ๆ แล้วอาจปลูกผลึกเชิงเดี่ยวได้โดยวิธีการดังต่อไปนี้^(24,25)

2.3.1 โดยการปลูกผลึกจากสารละลาย (crystal growth from solution)

หลักการคือ เอาสารที่ต้องการปลูกผลึกเชิงเดี่ยวมาละลายในตัวทำละลายที่เหมาะสม แล้วปล่อยให้แห้งไว้ให้ตัวทำละลายระเหยไปอย่างช้า ๆ เมื่อสารละลายเกิดภาวะอิ่มตัวยิ่งยวด (supersaturated) สารละลายจะเกิดการตกตะกอน ผลึกที่ได้จากตะกอนนี้มักจะเป็นผลึกเชิงเดี่ยวเล็ก ๆ เกิดขึ้นที่ก้นภาชนะ

อาจใช้ผลึกเม็ดเล็ก (seed crystal) เป็นเหยื่อล่อโดยผูกเส้นด้ายแล้วแขวนไว้ตรงจุดกึ่งกลางของสารละลาย ผลึกที่ได้จะเกาะติดกับเม็ดผลึกที่แขวนไว้ และจะมีรูปร่างที่สวยงามมีผิวหน้าเรียบเห็นได้ชัด

2.3.2 โดยการปลูกผลึกจากไอ (crystal growth from vapor)

หลักการคือ นำสารที่ต้องการปลูกเป็นผลึกเชิงเดี่ยว ไปใส่ไว้ในภาชนะปิดเพื่อให้ไอที่ได้ซึ่งอยู่ภายในภาชนะ แล้วนำสารดังกล่าวไปเผาจนสารระเหิดกลายเป็นไอ แล้วไอจะลอยไปรวมตัวกันเป็นผลึกตรงจุดที่เย็นกว่า

2.3.3 โดยการปลูกผลึกจากการหลอมเหลว (melt growth)

เป็นวิธีการที่ทำให้ของแข็งหลอมตัวเป็นของเหลวแล้วทำให้เย็นตัวลงช้า ๆ ซึ่งเป็นวิธีการที่ใช้กันโดยทั่วไปในปัจจุบัน และอาจมีรายละเอียดแตกต่างกันไปได้หลายอย่าง เช่น ใส่ของเหลวที่มีอุณหภูมิสูงกว่าจุดหลอมเหลวลงไปในหลอดแก้วที่มีปลายด้านหนึ่งแหลม จากนั้นจึงทำให้ปลายแหลมเย็นตัวลง จะทำให้ของเหลวแข็งตัวตรงจุดนั้น เป็นที่คาดกันว่าปลายแหลมของหลอดแก้ว ซึ่งมีเนื้อที่จำกัดจะเป็นที่เกิดนิวเคลียสของผลึกอันแรก โมเลกุลของของเหลวมาเกาะและแข็งตัวกลายเป็นผลึกก้อนใหญ่ขึ้นเรื่อย ๆ

นอกจากนี้ยังมีวิธีการที่เรียกว่า "crystal pulling" เป็นวิธีการที่ใช้เม็ดผลึกเล็ก ๆ (seed crystal) จุ่มลงไปในส่วนล่างของเหลวที่เกิดจากการหลอมละลาย (molten liquid) แล้วค่อย ๆ ยกเม็ดผลึกนี้ไปใส่ส่วนที่เย็นกว่าของเครื่องมือ ของเหลวที่ติดเม็ดผลึกขึ้นมาจะแข็งตัวติดเม็ดผลึกกลายเป็นผลึกเชิงเดี่ยวใหญ่ขึ้น ๆ

อีกวิธีการหนึ่งของการปลูกผลึกจากการหลอมละลาย เป็นการใช้แท่งสารที่เป็น poly crystalline โดยใช้แท่ง poly crystalline ผ่านความร้อนเป็นบางส่วน ส่วนที่ถูกความร้อนจะหลอมเหลว แต่เนื่องจากการปรับอุณหภูมิให้พอเหมาะ และแรงตึงผิวของสารส่วนที่หลอมเหลวของสารจะไม่ทำให้สารแยกขาดต่อนอกจากกัน จากนั้นค่อย ๆ ดึงแท่งสารขึ้นอย่างช้า ๆ เพื่อให้แท่งสารผ่านความร้อนในช่วงแคบ ๆ โดยทั่วกัน ถ้าเงื่อนไขในการดึงและอุณหภูมิเหมาะสม ในที่สุดแท่งสารก็จะกลายเป็นผลึก โดยเกิดจากการจัดตัวของโมเลกุลอย่างเป็นระเบียบ

ดังนั้นสามารถกล่าวได้ว่าการเจริญเติบโตของผลึกเป็นขบวนการที่เกิดขึ้นเนื่องจากการเปลี่ยนสถานะ (phase change) อาจจะเป็นการเปลี่ยนจากของเหลวหรือสารละลายหรือไอ ไปเป็นผลึกซึ่งเป็นสถานะของแข็งของสาร

ในงานวิจัยนี้เป็นการปลูกผลึกเชิงเดี่ยว จากสารละลายที่อยู่ในสภาวะหลอมเหลว (solvent melt) โดยการลดอุณหภูมิอย่างช้า ๆ สารละลายซึ่งประกอบด้วยตัวทำละลาย (solvent) และตัวถูกละลาย (solute) ตัวถูกละลายนี้เองเป็นสารหรือสารประกอบชนิดเดียวกับผลึกที่เราต้องการ ส่วนตัวทำละลายอาจเป็นสารที่แตกต่างจากผลึกเชิงเดี่ยว หรืออาจจะเป็นส่วนประกอบหนึ่งที่เราต้องการก็ได้ บางครั้งเราเรียก solvent melt ว่า flux จึงเรียกวินิจฉัยนี้ว่า flux method

2.4 การเกิดผลึกเชิงเดี่ยว

ผลึกเชิงเดี่ยวเกิดจากการเปลี่ยนแปลงสถานะของสาร (phase transition) อาจเกิดจากการเปลี่ยนแปลงจากของเหลวไปเป็นผลึกเชิงเดี่ยว หรือจากไอไปเป็นผลึกเชิงเดี่ยว การเกิดผลึกเชิงเดี่ยวไม่ได้เกิดโดยสม่ำเสมอทั่ว ๆ ไปภายในสถานะเริ่มต้น แต่จะเกิดเป็นหย่อม ๆ หรือจุดโดยทั่วไปในสถานะเริ่มต้นนั้น ๆ

การเกิดผลึกเชิงเดี่ยว⁽²⁶⁾ เกิดขึ้นเป็น 2 ขั้นตอน ขั้นแรกเรียกว่า นิวคลีเอชัน (nucleation) ที่ประกอบไปด้วย การเกิดผลึกเล็ก ๆ ที่มีขนาดแน่นอน (certain critical size) ขั้นตอนที่ 2 คือการเจริญเติบโต (growth) โดยที่กลุ่มผลึกเล็ก ๆ ที่เกิดโดยขบวนการนิวคลีเอชันเรียบร้อยแล้ว เกิดการเจริญต่อไปจนได้ผลึกเชิงเดี่ยวที่มีขนาดใหญ่ขึ้น

2.4.1 การเกิดนิวคลีโอชันในการเปลี่ยนสถานะ

โดยทั่ว ๆ ไปการเปลี่ยนสถานะ (phase transformations) จะเกิดอย่างช้า ๆ ที่อุณหภูมิ สมดุลจะพิจารณาการเกิดนิวคลีโอชันโดยนิยามให้ T_0 เป็น transition temperature เป็นอุณหภูมิ ที่ทั้งสองสถานะมีพลังงานอิสระเท่ากัน ณ อุณหภูมิ T_0 นี้ ซึ่งอาจจะเกิดขึ้นในขณะที่มีการให้ความ ร้อนเพื่อที่จะได้สถานะอุณหภูมิสูง หรือเกิดขึ้นในขณะที่ทำให้เย็นลง เพื่อจะได้สถานะอุณหภูมิต่ำ ในช่วงก่อนที่จะเกิดสถานะใหม่นั้น ตำแหน่งของอะตอมทั้งหมดจะสอดคล้องกับตำแหน่งในสถานะ เดิมการเกิดสถานะใหม่ได้นั้นเกิดจาก fluctuations เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงความร้อน ซึ่งจะทำ ให้อะตอมไปอยู่ ณ ตำแหน่งใหม่ ซึ่งสอดคล้องกับสถานะใหม่ fluctuations เหล่านี้ไม่เสถียร เนื่อง จากมีปริมาตรน้อยกว่าขนาดวิกฤต ซึ่งทำให้ค่าพลังงานอิสระเพิ่มขึ้น บริเวณที่ไม่เสถียรนี้เรียกว่า เอ็มบริโอ (embryo) ของสถานะใหม่ เมื่อเอ็มบริโอเติบโตขึ้นเรื่อย ๆ จนมีขนาดใหญ่กว่าขนาด วิกฤต (critical size) จะเรียกว่า “นิวคลีโอ” (nuclei) ขบวนการในการเกิดนิวคลีโอเรียกว่า “นิวคลีโอชัน” (nucleation) การเจริญเติบโต (growth) ของนิวคลีโอเป็นการทำให้อะตอมของ สถานะเดิมที่อยู่บริเวณรอยต่อของสถานะ (interface) ไปอยู่บนนิวคลีโอของสถานะใหม่

ขนาดวิกฤตของนิวคลีโอ (critical size of nuclei)

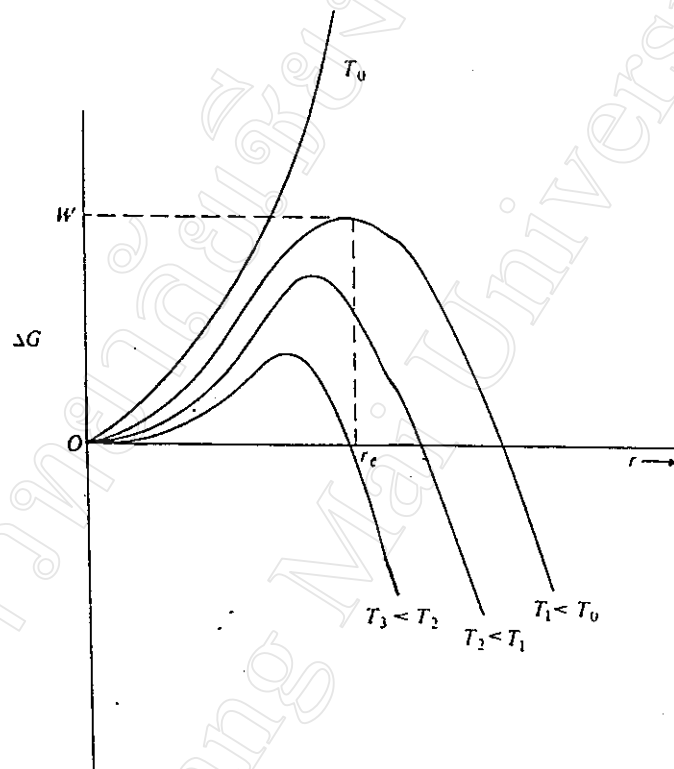
การเกิดนิวคลีโอในของแข็งที่อุณหภูมิ transition temperature เกิดจากการกระเพื่อม ของความร้อน สมมุติว่าค่าปริมาตรจำเพาะ (specific volumes) ของสถานะเดิมและสถานะใหม่ ไม่แตกต่างกัน จะทำให้ไม่มีความเครียด (no strain) ที่ระหว่างรอยต่อสถานะ และให้ γ เป็นพลัง งานระหว่างรอยต่อสถานะ γ ไม่ขึ้นกับทิศทางของผลึก เราจะหาอัตราการเกิดนิวคลีโอชัน

การเปลี่ยนแปลงของพลังงานอิสระ (ΔG) เนื่องจากการเกิดนิวคลีโอทรงกลม (spherical nuclei) ประกอบด้วย 2 เทอมคือ : (1) การลดลงของพลังงานอิสระของก้อนสารต่อหนึ่งหน่วย ปริมาตร (ΔG_v) และ (2) การเพิ่มขึ้นของพลังงานอิสระเชิงพื้นผิวต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ (γ) ถ้ารัศมี ของเอ็มบริโอทรงกลม (spherical embryo) เท่ากับ r แล้ว ΔG เขียนเป็น

$$\Delta G = -\frac{4\pi}{3} r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (2.3)$$

สำหรับรัศมี r น้อย ๆ เทอมที่สองจะมีความสำคัญ (มีค่าเป็นบวกในขณะที่เทอมแรก เป็นลบ) จะทำให้เอ็มบริโอไม่เสถียร ถ้าเอ็มบริโอเจริญเติบโตจนมีขนาดวิกฤตด้วยรัศมี r_0 , ค่า ΔG จะเริ่มลดลง และเกิดการเจริญเติบโตต่อไป ดังแสดงในรูปที่ 2.5 ซึ่งแสดง ΔG ค่าต่าง ๆ กับรัศมี

r ที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน ที่ transition temperature (T_0) ค่า ΔG เป็นบวกและไม่เกิดการนิวเคลียสชันแสดงว่าที่ transition temperature ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะ การลดหรือเพิ่มอุณหภูมิต่ำ ๆ จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะ



รูปที่ 2.5 การแปรผันของค่าพลังงานการเกิดนิวเคลียส (ΔG) เมื่อเป็นฟังก์ชันของรัศมีของนิวเคลียสที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน

ให้ r เป็นรัศมีวิกฤต (critical radius) ซึ่งจะเรียกว่า ขนาดวิกฤตของนิวเคลียส (critical nucleus size) และ ΔG เป็นพลังงานอิสระส่วนเกินวิกฤต (critical excess free energy) ที่อุณหภูมิตransition temperature ไม่มีการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระ จะหา r_c และ ΔG_c ได้จากการให้

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 0$$

จะได้
$$r_c = \frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad (2.4)$$

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta G_v^2} \quad (2.5)$$

สมการ (2.5) แสดงว่าที่ T_0 ไม่มีการเกิดนิวเคลียสที่เสถียรได้ เนื่องจาก $\Delta G_c = \infty$

อัตราการเกิดนิวเคลียสคือ จำนวนนิวเคลียสต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรของสถานะเดิมต่อหนึ่งหน่วยเวลา ถ้ามี N บริเวณต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรของสถานะเดิม และให้ n_r แทนจำนวนเอมบริโอที่มีรัศมี r , ค่าคงที่ที่จุดสมดุล (equilibrium constant) K จะเขียนเป็น

$$K = \frac{n_r}{N} \quad (2.6)$$

K สัมพันธ์กับ ΔG ของสมการ (2.3) โดยสมการ standard thermodynamic

$$K = \frac{n_r}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right)$$

หรือ
$$n_r = N \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \quad (2.7)$$

เมื่อ k เป็นค่าคงที่ของ Boltzmann

T เป็นค่าอุณหภูมิ (เคลวิน)

สำหรับเอมบริโอที่มีขนาดวิกฤต (embryos of critical size) จำนวนเอมบริโอ n_c เขียนได้ดังนี้

$$n_c = N \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{kT}\right) \quad (2.8)$$

เอมบริโอที่มีขนาดวิกฤตเจริญเติบโตเป็นนิวเคลียสโดยการกระโดดของอะตอมข้ามรอยต่อสถานะ ถ้า E_a เป็นพลังงานกระตุ้น (activation energy) ในการกระโดดแต่ละครั้ง อัตราการกระโดดข้ามรอยต่อสถานะ (interface movement) จะเป็นสัดส่วนกับ $\exp(-E_a/kT)$ ให้มี n_s^* อะตอมที่รอยต่อสถานะรอบเอมบริโอวิกฤต ถ้าความถี่ในการสั่นของอะตอมเป็น ν และโอกาสที่อะตอมที่รอยต่อสถานะสั่นในทิศทางเดียวกับเอมบริโอเป็น p , ความถี่ที่ทำให้อะตอมเคลื่อนที่ลงบนเอมบริโอที่มีขนาดวิกฤต หรืออัตราที่ทำให้เอมบริโอที่มีขนาดวิกฤตที่เสถียรเปลี่ยนเป็นนิวเคลียส เขียนได้ว่า

$$n_s^* \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

เอมบริโอที่มีขนาดวิกฤตอาจจะกลับไปสู่สถานะเดิม ซึ่งอาจจะทำให้นิวคลีโอหดตัวลง เนื่องจากการหลุดออกของอะตอม เราสามารถเขียนอัตราการเกิดนิวคลีโอซัน R ซึ่งเป็นผลคูณระหว่างจำนวนเอมบริโอที่มีขนาดวิกฤต และโอกาสในการเกิดนิวคลีโอ

$$\begin{aligned} R &= N \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{kT}\right) n_s^* \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \\ &= A \exp\left[\frac{-(\Delta G_c + E_a)}{kT}\right] \end{aligned} \quad (2.9)$$

2.4.2 การเติบโตของสถานะในขณะที่อยู่ในช่วงแทรกซัน

การเจริญเติบโต (growth) ของนิวคลีโอที่มีขนาดวิกฤต เกิดจากการที่อะตอมข้ามไปมาระหว่างรอยต่อสถานะระหว่างสถานะเดิมและสถานะใหม่ สำหรับสถานการณ์ง่าย ๆ เพื่อที่จะเข้าใจการเจริญเติบโต สมมุติว่าไม่มีความซับซ้อนเกิดขึ้นจากความไม่ต่อเนื่องระหว่างสถานะ เราพิจารณาการเจริญเติบโตเกิดจากการเคลื่อนย้ายของอะตอมต่ออะตอมไปมาระหว่างสถานะ I และสถานะ II การแพร่ของอะตอมไปมาระหว่างรอยต่อสถานะแสดงในรูปที่ 2.6 เมื่อ G_a^{12} และ G_a^{21} เป็นพลังงานอิสระของการกระตุ้น (free energies of activation) ของอะตอมในการข้ามจาก I ไป II และจาก II ไป I ตามลำดับ และ ΔG เป็นพลังงานอิสระของอะตอมในการเปลี่ยนสถานะ จำนวนอะตอมที่ออกจากหนึ่งหน่วยพื้นที่ของสถานะ I ต่อหนึ่งหน่วยเวลา อาจเขียนเป็น

$$p_1 n_1 A_2 v_1 \exp\left(-\frac{G_a^{12}}{kT}\right) \quad (2.10)$$

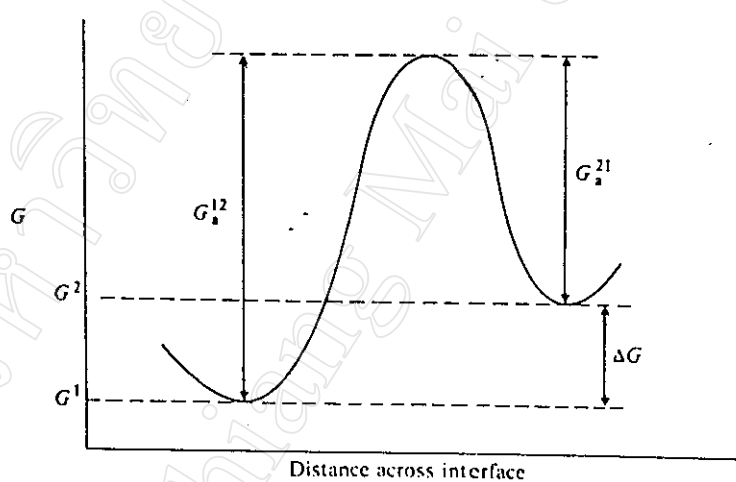
- | | | |
|-------|-------|---|
| เมื่อ | n_1 | เป็น จำนวนอะตอมต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ของสถานะ I ที่บริเวณรอยต่อสถานะ |
| | v_1 | เป็น ความถี่ในการสั่นของอะตอม |
| | p_1 | เป็น โอกาสในการสั่นในทิศทางเดียวกับนิวเคลียสในสถานะ II มีค่า $\sim \frac{1}{6}$ |
| | A_2 | เป็น accommodation coefficient สำหรับนิวเคลียสสถานะ II เป็นสัดส่วนของพื้นที่บนพื้นผิว ซึ่งอะตอมสามารถ accommodated เพื่อเจริญเติบโตต่อไปได้ |

ทำนองเดียวกัน จำนวนอะตอมที่ออกมาจากสถานะ II ต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ มีค่าเป็น

$$p_2 n_2 A_1 v_2 \exp\left(-\frac{G_a^{21}}{kT}\right) \quad (2.11)$$

สัญลักษณ์ต่าง ๆ มีความหมายเหมือนเดิมแต่เทียบกับสถานะ II, อัตราการเพิ่มขึ้นสุทธิของอะตอมบนผิวของสถานะ II ได้จากผลต่างของสมการ (2.10) และ (2.11)

$$p_1 n_1 A_2 v_1 \exp\left(-\frac{G_a^{12}}{kT}\right) - p_2 n_2 A_1 v_2 \exp\left(-\frac{G_a^{21}}{kT}\right) \quad (2.12)$$



รูปที่ 2.6 กำแพงการแพร่ (diffusion barriers) ที่รอยต่อสถานะสำหรับการเจริญเติบโตของนิวคลีไอ

อัตราการเคลื่อนย้ายระหว่างสถานะ (advance of the interface), $\frac{dR_p}{dt}$ คือผลคูณของสมการ (2.12) กับ λ เมื่อ λ เป็นปริมาตรของอะตอมหนึ่งอะตอมในสถานะ II ทำให้ง่ายด้วยการกำหนด : $n_1 \cong n_2 \cong n$; $v_1 \cong v_2 \cong v$; $p_1 \cong p_2 \cong p$ และให้ accommodation coefficient มีค่าเท่ากัน จะได้ว่า

$$\frac{dR_p}{dt} = \lambda p n \nu A \left[\exp\left(-\frac{G_a^{12}}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{G_a^{21}}{kT}\right) \right] \quad (2.13)$$

ที่อุณหภูมิสมดุล $T_0, \frac{dR_p}{dt} = 0$ เพราะ $G_a^{12} = G_a^{21}$

ที่อุณหภูมิใด ๆ เมื่อ $G_a^{12} = G_a^{21} - \Delta G$

$$\begin{aligned} \frac{dR_p}{dt} &= \lambda p n \nu A \left[\exp\left(-\frac{G_a^{12}}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{G_a^{12} - \Delta G}{kT}\right) \right] \\ &= \lambda p n \nu A \exp\left(-\frac{G_a^{12}}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(\frac{-\Delta G}{kT}\right) \right] \end{aligned} \quad (2.14)$$

สำหรับการลดอุณหภูมิบ่อย ๆ, $\Delta G \ll kT$ เมื่อกระจายเทอมเอกซ์โพเนนเชียล สามารถละเลยเทอมที่สูงกว่า first order ได้

$$\frac{dR_p}{dt} = \lambda p n \nu A \exp\left(-\frac{G_a^{12}}{kT}\right) \frac{\Delta G}{kT} \quad (2.15)$$

เพื่อจะหาค่า ΔG เราสังเกตว่าเมื่อลดอุณหภูมิ $\frac{dR_p}{dt}$ ค่อย ๆ เพิ่มขึ้นจนเกือบจะเป็นเชิงเส้น เพราะ $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ สมมุติว่า ΔH และ ΔS ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิมิบริเวณนี้ นอกจากนี้ เพราะว่า $\Delta G = 0$ ที่อุณหภูมิสมดุลย์ T_0 เรามี $\Delta S = \Delta H/T_0$ ดังนั้น

$$\Delta G = \Delta H - \frac{\Delta H T}{T_0} = \frac{\Delta H}{T_0} (T_0 - T) \quad (2.16)$$

สมการ (2.15) กลายเป็น

$$\frac{dR_p}{dt} = \lambda p n \nu A \exp\left(-\frac{G_a^{12}}{kT}\right) \frac{\Delta H \Delta T}{kT T_0}$$

เพื่อให้ง่ายขึ้น

$$u = \frac{dR_p}{dt} = \lambda p n \nu A \exp\left(\frac{-G_a^{12}}{kT}\right) \frac{\Delta S \Delta T}{kT} \quad (2.17)$$

ลักษณะสำคัญของสมการ (2.17) คืออัตราการเจริญเติบโตสูงสุดเมื่อลดอุณหภูมิลง (undercooling)

2.5 การถ่ายภาพแบบเลาเอ (Laue Photograph)

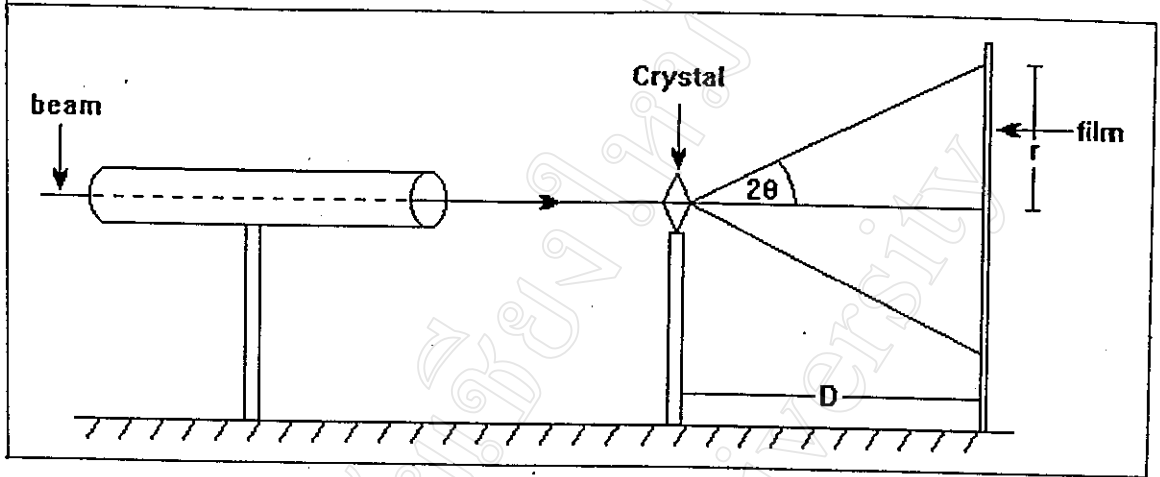
เป็นวิธีของการถ่ายภาพการเกิด diffraction โดยใช้รังสีเอ็กซ์ที่เป็น white radiation ซึ่งมีความยาวคลื่นต่อเนื่องผ่านเข้าไปในผลึกเชิงเดี่ยวที่อยู่หนึ่ง รังสีที่มีความยาวคลื่นที่เหมาะสมกับ Bragg's law จะทำให้เกิด diffraction กับระนาบต่าง ๆ ของผลึก และปรากฏบนฟิล์มที่ใช้รับภาพ กระทำได้โดยการวางผลึกให้อยู่หนึ่งรับลำแสงเอ็กซ์เรย์ ทำให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ออกมา มีลักษณะการกระจายของรังสีดังรูปที่ 2.7 และ 2.8 ซึ่งแสดงถึงลักษณะที่ทำให้เกิดจุดที่เป็นตัวแทนของหน้าผลึกสัมพันธ์กับแนวของลำแสงเอ็กซ์เรย์ เมื่อลำแสงเอ็กซ์เรย์ผ่านผลึกเชิงเดี่ยวเกิดรังสีเลี้ยวเบนตกกระทบบนฟิล์มจากรูปที่ 2.7 ที่แสดงภาพถ่ายแนว transmission มีความสัมพันธ์ระหว่างมุมที่หน้าผลึกกระทำกับเอ็กซ์เรย์ และระยะจากจุดของเลาเอถึงศูนย์กลางฟิล์มดังสมการที่ (2.18)

$$\tan(2\theta) = \frac{r}{D} \quad (2.18)$$

เมื่อ r = ระยะจากจุดของเลาเอถึงศูนย์กลางฟิล์ม

D = ระยะห่างจากผลึกถึงฟิล์ม

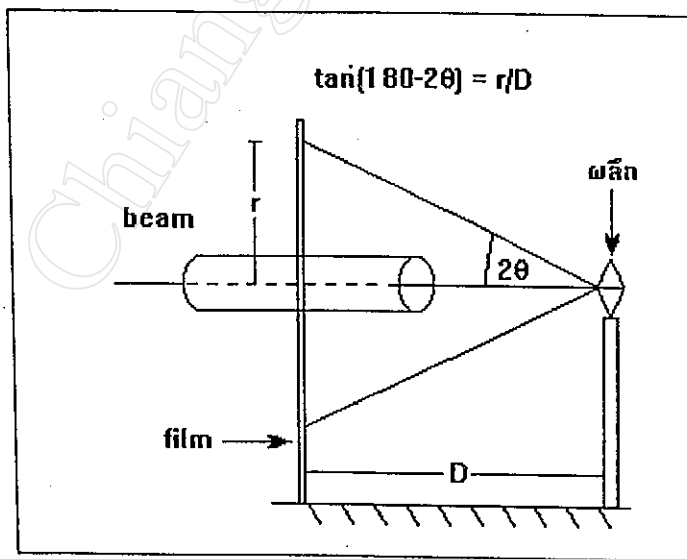
2θ = มุมที่แนวรังสีเลี้ยวเบนกระทำกับแนวรังสีที่ผ่านกลางฟิล์ม



รูปที่ 2.7 แสดงไดอะแกรมของกล้องถ่ายภาพเอ็กซ์เรย์แบบเลาเอในแนว transmission

ในทำนองเดียวกันกับภาพถ่ายในแนว back reflection จากรูปที่ 2.8 จะมีความสัมพันธ์ของมุมและระยะทาง ดังสมการที่ (2.19)

$$\tan(180 - 2\theta) = \frac{r}{D} \quad (2.19)$$



รูปที่ 2.8 แสดงไดอะแกรมของกล้องถ่ายภาพเอ็กซ์เรย์แบบเลาเอในแนว back - reflection

ถ้าผลึกที่นำมาถ่าย Laue photograph เป็นผลึกเชิงเดี่ยวภาพที่ปรากฏบนฟิล์มจะต้องเป็นจุดซึ่งเรียงกันเป็นระเบียบ ถ้าผลึกที่นำมาถ่าย Laue photograph เป็นผลึกเชิงซ้อนแล้วภาพที่ปรากฏบนฟิล์มจะต้องไม่เป็นจุด แต่จะเป็น arc หรือวงกลม เนื่องจากการเรียงตัวของผลึกที่ไม่เป็นระเบียบกันตลอดทั่วทั้งก้อนของผลึก

2.6 การวิเคราะห์สารตัวอย่างโดยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction)

ในการวิเคราะห์หาโครงสร้างของสารโดยใช้วิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ทำได้โดยนำผลึกเชิงเดี่ยวที่ปลูกได้มาบดให้ละเอียด แล้วฉายด้วยรังสีเอ็กซ์ที่เกิดจากเป้าทองแดง ซึ่งให้ค่าความยาวคลื่น (λ) ของรังสีเอ็กซ์รังสีเดียว เท่ากับ 1.542 อังสตรอม เมื่อฉายรังสีนี้ที่มุมต่าง ๆ ตั้งแต่ 10 - 62 องศา จะมี diffraction peak เกิดขึ้นที่มุมต่าง ๆ แล้วนำข้อมูลที่ได้จาก diffraction peak ไปวิเคราะห์หา d-spacing และ lattice parameter กับลักษณะโครงสร้างของสาร โดยใช้กฎของ Bragg คือ

$$\begin{aligned} 2d_{hkl} \sin \theta &= n\lambda \\ d_{hkl} &= \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \end{aligned} \quad (2.20)$$

เมื่อ n คือ ordering number of reflection

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ที่เกิดจากเป้าทองแดง = 1.542 Å

θ คือ diffraction angle

และความสัมพันธ์ระหว่าง d-spacing กับ lattice parameter เมื่อโครงสร้างของสารเป็นแบบ orthorhombic คือ

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.21)$$

เมื่อ hkl คือ ดัชนีมิลเลอร์ (Miller indices)

abc คือ ค่าคงที่แลตทิซ (lattice parameter)

และเมื่อโครงสร้างเป็นแบบ tetragonal คือ

$$\frac{1}{d_{hh}^2} = \frac{(h^2 + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.22)$$

มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Chiang Mai University