

บทที่ 2 หลักการที่เกี่ยวข้อง

บทนี้จะเสนอข้อมูลที่เกี่ยวข้องในงานวิจัย ประกอบด้วยคุณสมบัติและโครงสร้างของแร่
ตระกูลคอรัันดัม (corundum) ทฤษฎีที่อธิบายเกี่ยวกับแสงและวัสดุ อันตรกิริยาระหว่างไอออน
และวัสดุ ทัศนศาสตร์ของผลึก เครื่องมือต่างๆ รวมถึงงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง ดังรายละเอียดต่อไปนี้

2.1 โครงสร้างและคุณสมบัติของคอรัันดัม

2.1.1 คุณสมบัติทั่วไปของคอรัันดัม (Hughes, 1997)

สูตรเคมี	Al_2O_3
ระบบ	Hexagonal
จุดหลอมเหลว	2030 - 2050 °ซ
จุดเดือด	3500 °ซ
ค่าดัชนีหักเห	$n_E = 1.762$, $n_O = 1.770$
ไบเรฟรินเจนส์	0.008 – 0.009
ลักษณะจักษุ	Uniaxial (-)
ความถ่วงจำเพาะ	3.98 – 4.06
ความหนาแน่น	3.986 กรัม/ซม ³
ความแข็ง	9 (Mohs' scale)

Thermal diffusivity (cm² s⁻¹)

- c axis 0.101

- a axis 0.0937

Thermal expansion

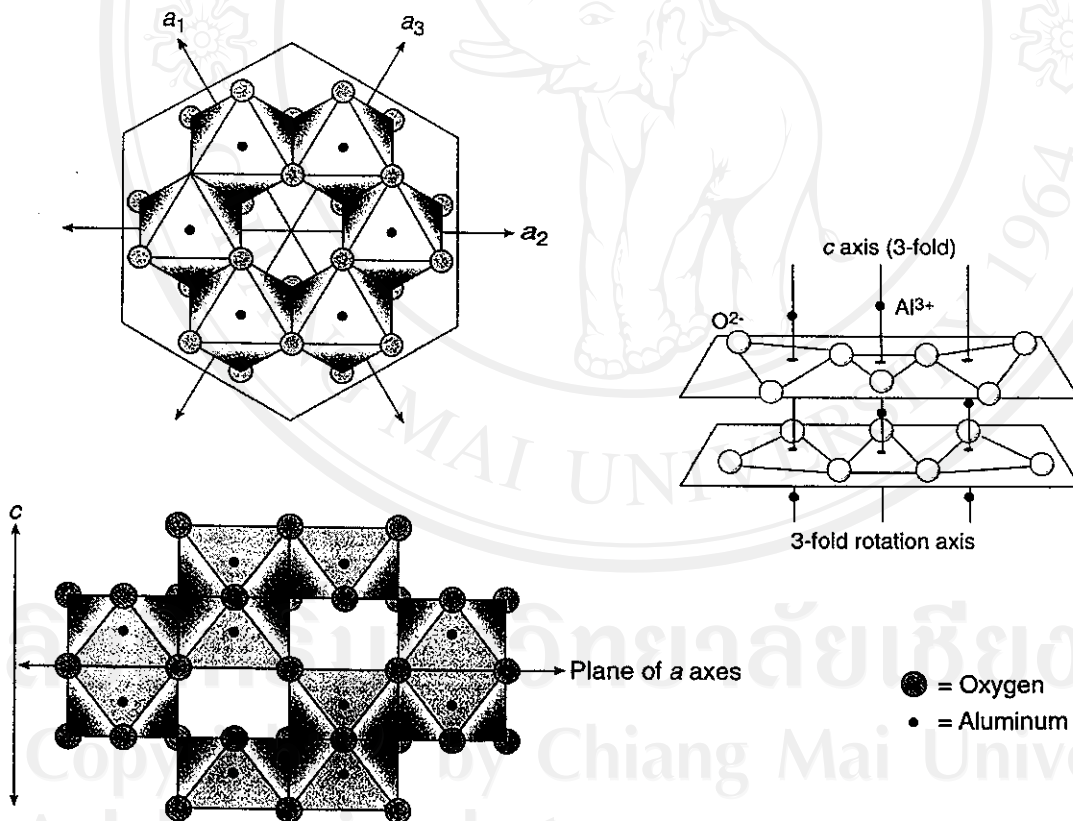
- // to c axis 20-50°C = 6.66×10^{-6}

- // to c axis 20-1000°C = 9.03×10^{-6}

- ⊥ to c axis 50°C = 5.0×10^{-6}

2.1.2 โครงสร้างผลึกของคอรัันดัม

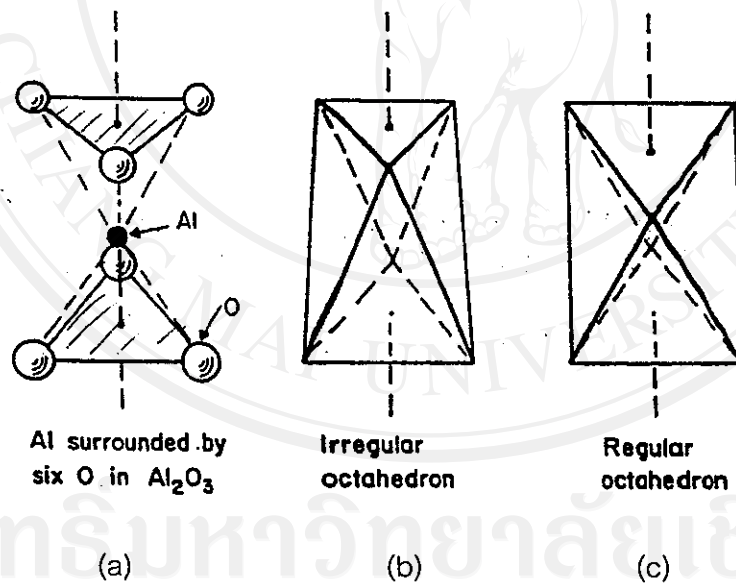
คอรัันดัมบริสุทธิ์จะใสไม่มีสีประกอบด้วยอะลูมิเนียมร้อยละ 52.91 และออกซิเจนร้อยละ 47.08 (Themelis, 1992) เป็นสารประกอบอนินทรีย์ พันธะเคมีในคอรัันดัมมีสองแบบหลักคือ พันธะไอออนิกประมาณร้อยละ 60 และพันธะโควาเลนต์ประมาณร้อยละ 40 (Nassau, 1983) อะตอมอะลูมิเนียมมีอิเล็กตรอนวงนอกสุดสามตัว (Al^{3+}) อะตอมออกซิเจนมีอิเล็กตรอนวงนอกสุดสองตัว (O^{2-}) คอรัันดัมเป็นผลึกที่มีโครงสร้างที่แข็งแรง โดยออกซิเจนไอออนซึ่งมีเส้นผ่าศูนย์กลางไอออน 2.8 อังสตรอม (\AA) จัดเรียงตัวเป็นชั้นแบบเฮกซาโกนอล (hexagonal packed layers) ในช่องว่างระหว่างออกซิเจนไอออนทั้ง 6 ตัว จะมีอะลูมิเนียมไอออนซึ่งมีเส้นผ่าศูนย์กลางไอออน 1.1 อังสตรอม แทรกอยู่ ดังรูป 2.1



รูป 2.1 โครงสร้างของคอรัันดัม ภาพบนแสดงเป็นโครงสร้างที่มองตรงตามแนวแกน c ภาพล่างแสดงทิศทางตั้งฉากกับแกน c ภาพขวาแสดงรูป 3 มิติ (Hughes, 1997)

อะลูมิเนียมไอออนวางตัวในโครงผลึกที่มีออกซิเจนไอออนล้อมรอบ 6 ตำแหน่ง โดยในช่องว่างของ octahedral ทุกๆ สามช่องจะมี Al^{3+} บรรจุเพียงสองช่อง เนื่องจาก bond strength ของพันธะ $\text{Al}^{3+} - \text{O}^{2-}$ จะทำให้มีช่องว่างหนึ่งช่องเกิดขึ้น ออกซิเจนแต่ละตัวจะเข้าร่วมกันระหว่าง octahedral สองกลุ่ม รูป 2.1 บน เป็น basal plane {0001} ที่ออกซิเจนแต่ละตัวแสดงพันธะ Al-O เพียงสองพันธะ นั่นคือออกซิเจนแต่ละตัวจะเป็นตำแหน่งมุมของ octahedral สองกลุ่ม

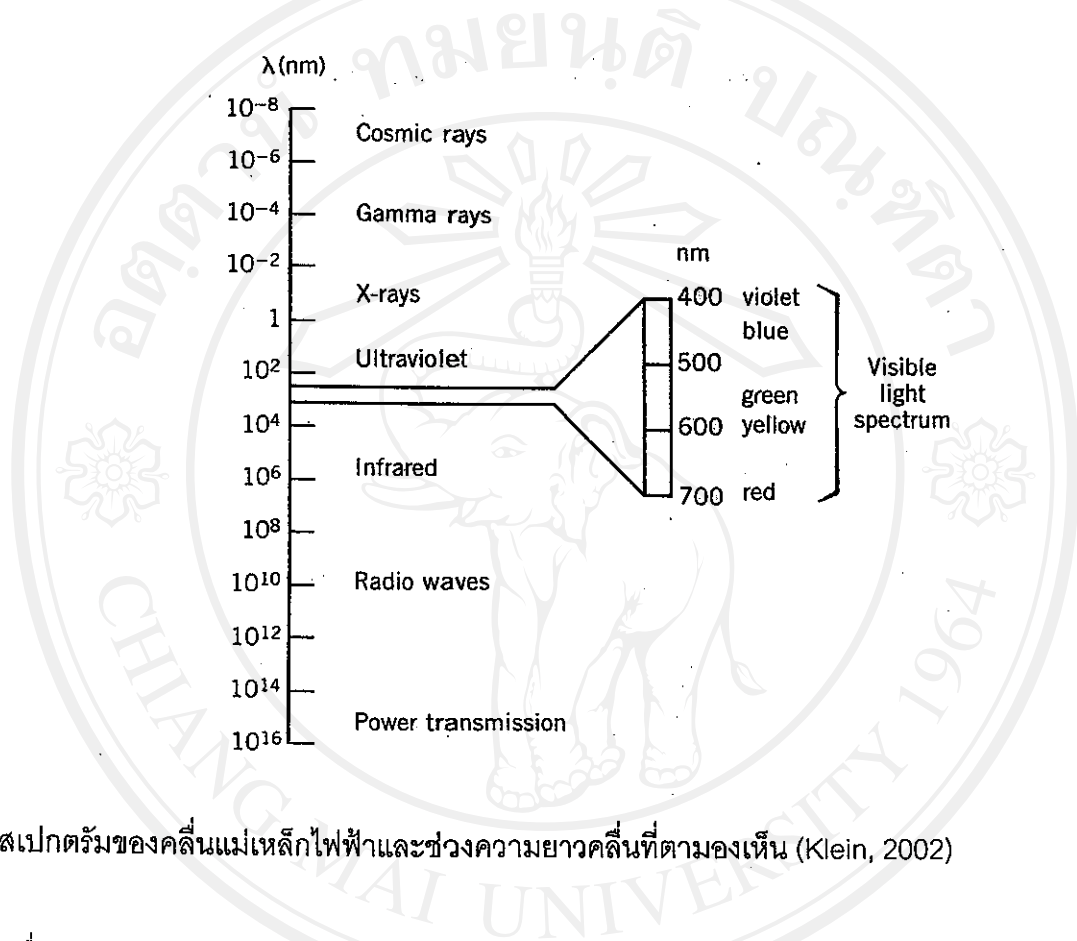
หากพิจารณาเฉพาะบริเวณที่มีอะตอมของอะลูมิเนียมเพียงตำแหน่งเดียวในโครงสร้าง Al_2O_3 จะเห็นว่ามันถูกล้อมรอบด้วยออกซิเจนไอออนหกตัว ทำให้มีลักษณะเป็น distorted octahedral เนื่องจาก bond strength ดังกล่าวมาแล้ว ทำให้ไอออนของอะลูมิเนียมอยู่ต่ำกว่ากึ่งกลางระหว่างชั้นของออกซิเจนเล็กน้อย แสดงดังรูปที่ 2.2 (a) และ (b) ส่วนรูปที่ 2.2(c) ตำแหน่งของอะลูมิเนียมไอออน อยู่กึ่งกลางระหว่างชั้นออกซิเจนไอออนเกิดเป็นโครงสร้างทรงเหลี่ยมแปดหน้าแบบสมมาตรปกติ (regular octahedron)



รูป 2.2 (a) และ (b) แสดง distorted octahedral ของลิแกนด์ออกซิเจนรอบอะลูมิเนียมไอออน (c) ทรงเหลี่ยมแปดหน้าแบบสมมาตรปกติ (Nassau, 1983)

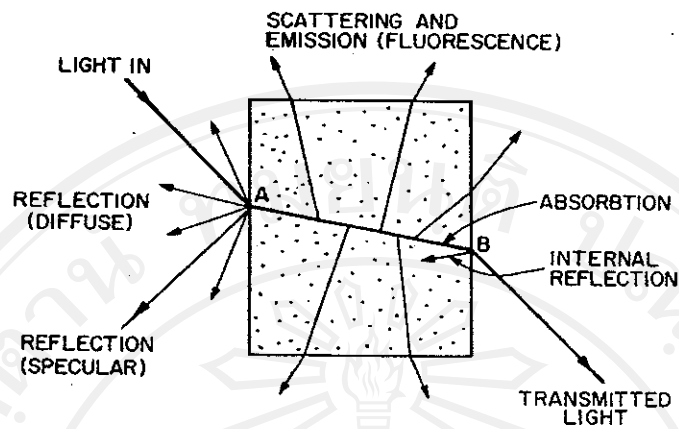
2.2 อันตรกิริยาระหว่างแสงกับวัสดุ

แสงเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic wave) ชนิดหนึ่ง ที่สามารถมองเห็นด้วยตาเปล่า มีความยาวคลื่นประมาณ 400-700 นาโนเมตร ดังรูป 2.3



รูป 2.3 สเปกตรัมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าและช่วงความยาวคลื่นที่ตามองเห็น (Klein, 2002)

เมื่อแสงตกกระทบวัสดุ แสงบางส่วนจะเกิดการสะท้อน (reflection) บางส่วนเกิดการกระจาย (diffuse) แสงที่ผ่านเข้าไปในตัววัตถุ บางส่วนถูกดูดกลืน (absorb) และกระเจิง (scatter) หรือสะท้อนภายในตัววัตถุ (internally reflected) แสงส่วนที่เหลือจะผ่าน (transmit) ออกจากตัววัตถุ ดังรูป 2.4



รูป 2.4 อันตรกิริยาของแสงเมื่อเคลื่อนที่ผ่านวัสดุโปร่งแสง (Nassau, 1983)

การที่วัตถุมีสีเนื่องจากเมื่อแสงตกกระทบผิววัตถุ พลังงานแสงส่วนที่ถูกดูดกลืนจะกระตุ้นอิเล็กตรอน ทำให้อิเล็กตรอนเปลี่ยนย้ายวงโคจรจากระดับพลังงานต่ำกว่าไปยังระดับพลังงานสูงกว่า หากวัตถุนั้นดูดกลืนคลื่นแสงช่วงความยาวคลื่นหนึ่งไว้ สีที่มองเห็นจะเป็นสีในช่วงความยาวคลื่นที่เหลือ ดังนั้นสีที่มองเห็นจึงเป็นสีเติมเต็ม (complementary color) กับสีของพลังงานแสงที่ถูกดูดกลืน เช่น หากวัตถุดูดกลืนเฉพาะช่วงแสงสีแดง แสงที่มองเห็นจะเป็นสีที่เติมเต็มของสีแดง คือช่วงแสงสีเขียว จึงทำให้มองเห็นวัตถุนั้นเป็นสีเขียว เป็นต้น สีเติมเต็มและความสัมพันธ์ระหว่างสีที่ถูกดูดกลืนกับสีที่เข้าสู่เนตตา แสดงไว้ ตาราง 2.1

พลังงานของคลื่นแสงสามารถคำนวณได้จากสมการของ Planck ดังสมการ (2.1)

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (2.1)$$

โดยที่ E คือ พลังงานของคลื่นแสง

h คือ Planck's constant (6.626176×10^{-34} J s)

ν คือ ความถี่ของคลื่นแสง

c คือ ความเร็วของคลื่นแสง

λ คือ ความยาวคลื่น

ตารางที่ 2.1 คลื่นแสงที่ถูกสารดูดกลืนและสีที่มองเห็น

ความยาวคลื่นที่ถูกดูดกลืน (nm)	สีที่ถูกดูดกลืน	สีที่มองเห็น
400 - 450	ม่วง	เหลืองแกมเขียว
450 - 480	น้ำเงิน	เหลือง
480 - 490	เขียวแกมน้ำเงิน	ส้ม
490 - 500	น้ำเงินแกมเขียว	แดง
500 - 560	เขียว	คราม
560 - 580	เหลืองแกมเขียว	ม่วง
580 - 600	เหลือง	น้ำเงิน
600 - 650	ส้ม	เขียวแกมน้ำเงิน
650 - 750	แดง	น้ำเงินแกมเขียว

ในการวัดการดูดกลืนแสงของวัตถุทำได้โดยให้ลำแสงผ่านเข้าไปในสารตัวอย่าง แล้ววัดปริมาณของแสงที่ทะลุออกมา โดยการเปรียบเทียบกับแสงที่ทะลุออกมาเมื่อไม่มีสารตัวอย่าง ค่าการดูดกลืนแสง สามารถคำนวณได้ตามกฎของ Beer ดังสมการ

$$I = I_0 10^{-abc} \quad (2.2)$$

หรือ

$$A = abc = \log \frac{I_0}{I} \quad (2.3)$$

โดยที่ A คือ การดูดกลืนแสง (absorbance)

a คือ แอ็บซอร์ปติวิตี (absorptivity)

b คือ ความกว้างของเซลล์ เป็น ซม.

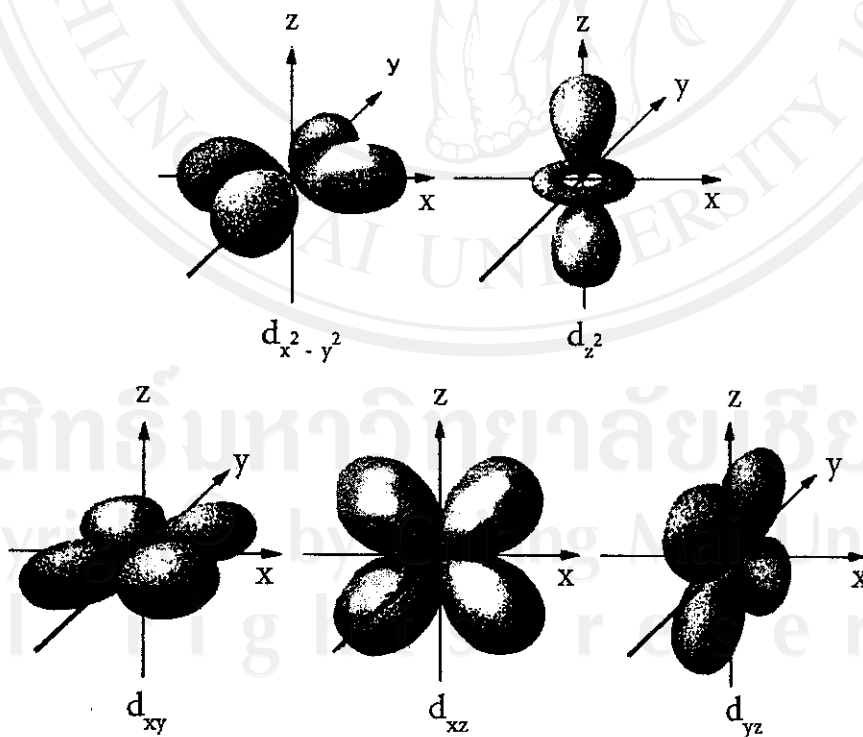
C คือ ความเข้มข้น เป็น โมล/ลิตร

I_0 คือ ความเข้มแสงตกกระทบ (incident light intensity)

I คือ ความเข้มแสงที่ผ่านออกมา (transmitted light intensity)

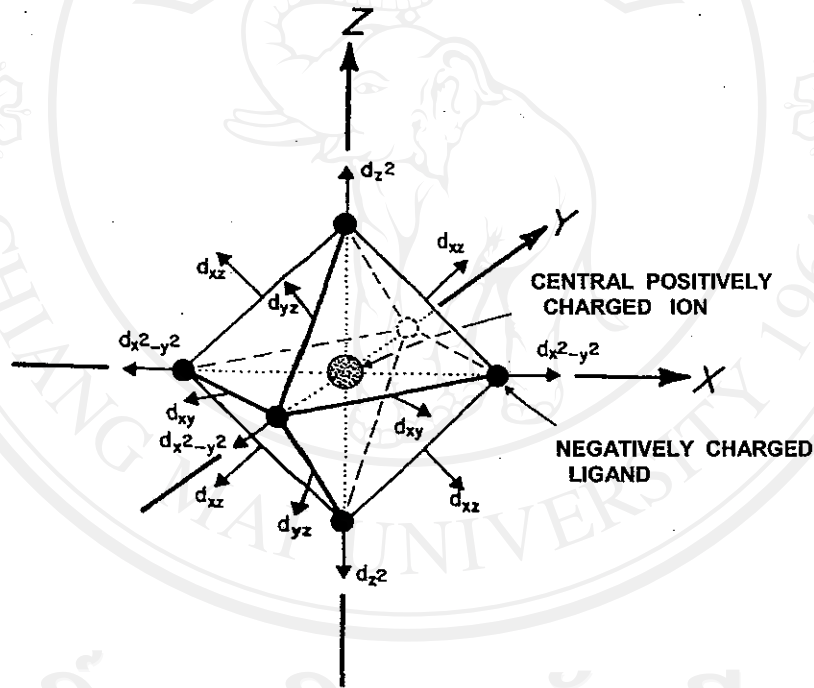
2.2.1 ทฤษฎีสนามผลึก

ทฤษฎีสนามผลึก (Crystal Field Theory, CFT) ที่กล่าวถึงในหัวข้อนี้ได้อาศัยแนวคิดของ Nassau (1983) ซึ่งเป็นทฤษฎีหนึ่งที่ใช้อธิบายการเกิดพันธะในสารเชิงซ้อนของธาตุทรานซิชัน เนื่องจากสามารถอธิบายเกี่ยวกับการมีสีหรือการดูดกลืนแสงในช่วงคลื่นที่ตามองเห็นได้ ทฤษฎีนี้ได้เสนอขึ้นมาครั้งแรกเพื่อใช้อธิบายการดักจับ (trap) ไอออนของโลหะไว้ในโครงผลึก ทฤษฎีสนามผลึกพิจารณาถึงแรงยึดในสารเชิงซ้อนว่าเป็นแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตอย่างเดียว โดยไม่พิจารณาถึงพันธะแบบโคเวเลนต์ คือกล่าวถึงอิทธิพลของสนามลิแกนด์ (ligand field) ที่มีต่อระดับพลังงานของ d-ออร์บิทัล (d-orbitals) ซึ่งรูปทรงของ d-ออร์บิทัล ทั้ง 5 แบบแสดงดังรูป 2.5 โดยเมื่อพิจารณาถึงทิศทางของกลุ่มอิเล็กตรอนพบว่า d_{z^2} และ $d_{x^2-y^2}$ นั้นมีทิศทางที่ไปยังทิศของลิแกนด์ ส่วน d_{xy} , d_{yz} และ d_{xz} นั้นจะชี้ไปในทิศระหว่างลิแกนด์ โดย d-ออร์บิทัล ทั้ง 4 คือ d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} และ $d_{x^2-y^2}$ มีรูปร่างคล้ายกัน คือประกอบด้วยกลุ่มหมอกอิเล็กตรอน (electron cloud) 4 lobes ส่วน d_{z^2} ประกอบด้วย lobe ใหญ่ 2 lobe ซึ่งมีทิศทางที่ไปยังด้านบนและด้านล่างของแกน Z และมีกลุ่มหมอกอิเล็กตรอนที่เป็นวงกลม อยู่บนระนาบ XY



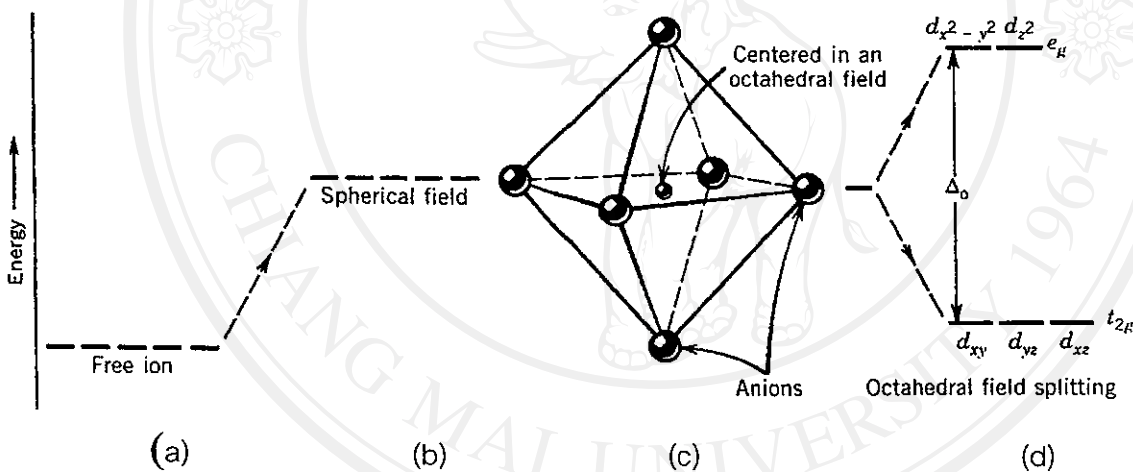
รูป 2.5 รูปร่างและทิศทางของ d-ออร์บิทัล (ทบวงมหาวิทยาลัย, 2538)

เมื่อไอออนอยู่ในสภาวะอิสระ คืออยู่ในสถานะที่เป็นก๊าซ d-ออร์บิทัล ของไอออนโลหะ ทั้ง 5 ออร์บิทัล จะมีพลังงานเท่ากันหมด (5-fold degeneracy) แต่เนื่องจากสารเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชันมักมีรูปทรงทางเรขาคณิตเป็นแบบ octahedron ลิแกนด์ทั้งหกกลุ่มซึ่งเป็น anion จะเข้าไปเกิดพันธะกับ cation ของโลหะทรานซิชันซึ่งเป็นอะตอมกลาง ดังนั้นเมื่อมีแรงทางไฟฟ้าสถิตเกิดขึ้นทำให้เกิดสนามลิแกนด์ขึ้นในสารเชิงซ้อนนั้นส่งผลให้พลังงานใน 3d-ออร์บิทัล ทั้ง 5 ออร์บิทัลไม่เท่ากันทั้งหมด การเรียงลิแกนด์ทั้งหกรอบไอออนของโลหะเมื่อเกิดเป็น octahedral complex และทิศทางของกลุ่มหมอกอเล็กตรอนของ d-ออร์บิทัล แสดงดังรูป 2.6



รูป 2.6 การเรียงลิแกนด์ทั้งหกรอบไอออนของโลหะเมื่อเกิดเป็น octahedral complex
(Nassau, 1983)

ถ้าบรจุอิเล็กตรอน 1 ตัว เข้าไปในออร์บิทัล อิเล็กตรอนนี้จะต้องอยู่ในระดับพลังงานที่ต่ำสุด ด้วยเหตุนี้พลังงานของ d ออร์บิทัล จึงไม่เท่ากันอีกต่อไป คือ มี 3 ออร์บิทัล ที่มีพลังงานต่ำกว่าเดิม คือ d_{xy} , d_{yz} และ d_{xz} แทนด้วย t_{2g} และมี 2 ออร์บิทัล ที่มีพลังงานสูงกว่าเดิม คือ d_{z^2} และ $d_{x^2-y^2}$ แทนด้วย e_g ผลต่างของระดับพลังงานสัมพัทธ์ระหว่าง e_g กับ t_{2g} เรียกว่า splitting energy (หรือ crystal field splitting energy) เขียนแทนด้วย Δ_o ดังรูป 2.7(d) ยิ่งค่า splitting energy มากเท่าไรพลังงานแสง ($h\nu$) ที่ต้องใช้ในการกระตุ้นอิเล็กตรอนจาก t_{2g} ไปยัง e_g ก็ยิ่งเพิ่มมากขึ้น

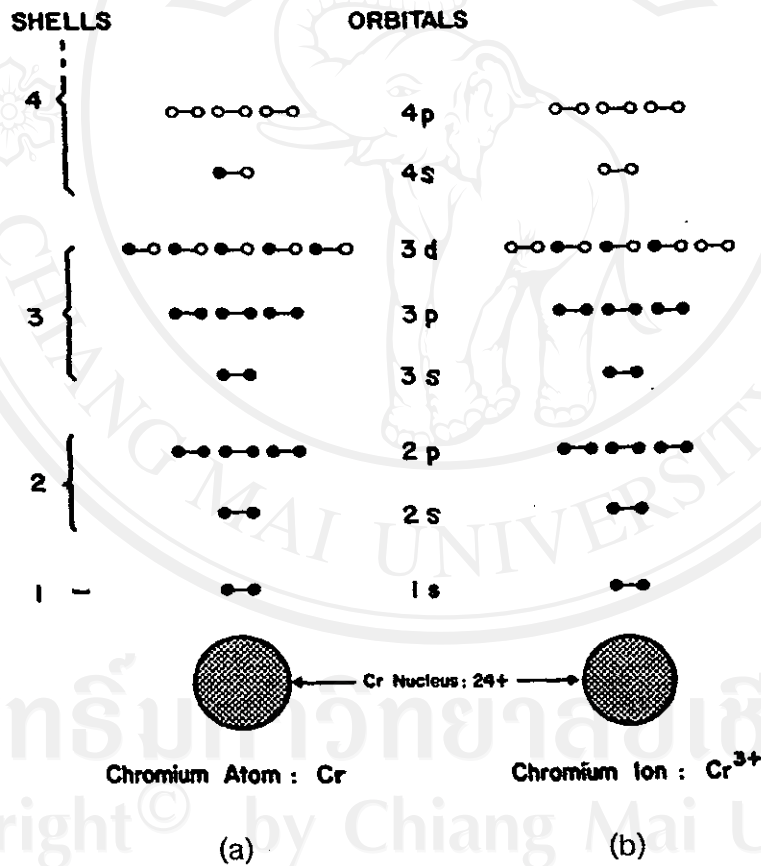


รูป 2.7 ระดับพลังงาน 3d-ออร์บิทัล ของโลหะทรานซิชัน (a) ไอออนอิสระ (b) ไอออนในสภาวะที่ถูกล้อมรอบด้วยประจุลบ (c) ไอออนของโลหะทรานซิชันที่อยู่ใน octahedral field ของแอนไอออน (d) การแยกพลังงาน (energy separation) เนื่องจากสนามผลึก (Klein, 2002)

Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved

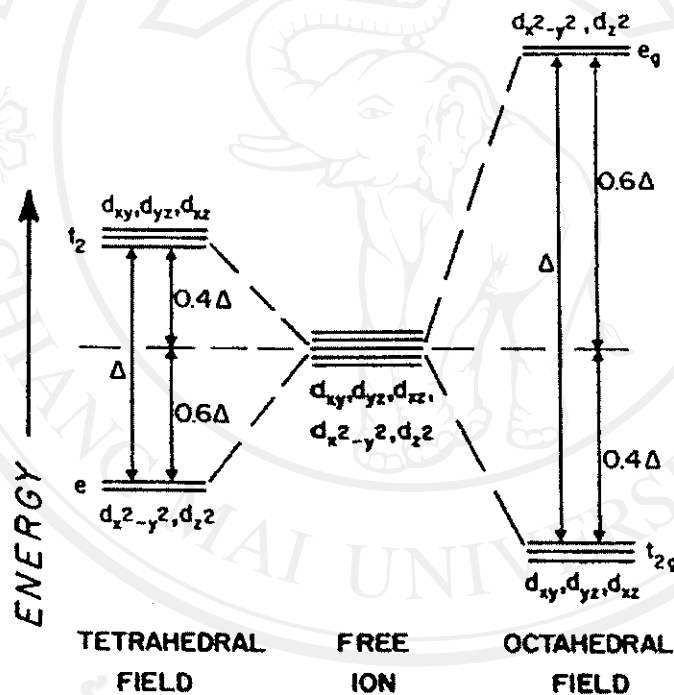
2.2.2 โครเมียมและการเกิดสีในทับทิม

ผลึกคอร์ันดัมที่มีองค์ประกอบเป็น Al_2O_3 บริสุทธิ์จะปรากฏเป็นผลึกใสไม่มีสี เมื่อผลึกคอร์ันดัมมีโครเมียมไอออน (Cr^{3+}) ประมาณร้อยละ 1 เข้าแทนที่ตำแหน่งของอะลูมิเนียมไอออน (Al^{3+}) เกิดเป็น Cr_2O_3 จะทำให้เกิดสีแดงเรียกว่าทับทิม (ruby) ซึ่งรายละเอียดเกี่ยวกับการอธิบายถึงการเกิดสีในทับทิม สามารถอ่านเพิ่มเติมได้จาก Nassau (1983) การที่ Cr^{3+} ซึ่งมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางไอออน 1.2 อังสตรอม สามารถเข้าแทนที่ตำแหน่งของ Al^{3+} ในผลึกได้ง่าย เนื่องจากมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางไอออนใกล้เคียงกัน



รูป 2.8 (a) การจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนในอะตอมโครเมียม (b) การจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนในโครเมียมไอออน (Nassau, 1983)

โครงสร้างการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนในโคโรเมียมดังรูป 2.8 แสดงการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนในอะตอมโคโรเมียมและในโคโรเมียมไอออน ในรูป 2.8 (a) อิเล็กตรอนเรียงตัวอยู่เต็มในชั้น 3s และ 3p และมีอิเล็กตรอนอยู่ในชั้น 3d จำนวน 5 ตัว และอีก 1 ตัวอยู่ในชั้น 4s รูป 2.8 (b) แสดงการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนในโคโรเมียมไอออน อิเล็กตรอนวงนอกสุดมีการจัดเรียงตัวเป็น $3d^3$ จึงเกิดเป็นอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว 3 ตำแหน่ง โดยตามกฎของ Hund (Hund's rule of maximum multiplicity) อธิบายได้ว่าเมื่อมีอิเล็กตรอนหลายตัวในวงโคจรที่พลังงานต่ำสุดหรือสถานะปกติ มักจะพบว่าอิเล็กตรอนเรียงตัวเป็นอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวเสมอเพื่อให้มีพลังงานต่ำที่สุด ดังนั้นโคโรเมียมไอออนจึงสามารถเกิดเป็นสารประกอบได้หลายแบบ เช่น Cr^{2+} , Cr^{3+} และ Cr^{6+} ซึ่งในทับทิมโคโรเมียมอยู่ในรูปของ Cr^{3+} ทำให้เกิดเป็น Cr_2O_3



รูป 2.9 ระดับพลังงานของโคโรเมียมเมื่ออยู่ในสถานะแวดล้อมต่างกัน (Nassau, 1983)

ระดับพลังงานในรูปที่ 2.9 ภาพกลางแสดงระดับพลังงานอิเล็กตรอนแต่ละตัวของโคโรเมียมไอออนอิสระมี 5 ระดับ (d shell) ภาพซ้ายแสดงการแยกชั้นระดับพลังงานเมื่ออยู่ในสนามลิแกนด์ของ tetrahedral ภาพขวาแสดงการแยกชั้นระดับพลังงานเมื่ออยู่ในสนามลิแกนด์ของ octahedral แสดงให้เห็นว่าระดับพลังงานที่แยกออกจากกันจะขึ้นกับลักษณะการวางตัวของอะตอมที่ล้อมรอบในโครงผลึก

2.3 ทักษศาสตร์ของผลึก

วัตถุชนิดต่างๆ สามารถจำแนกตามปฏิกิริยาต่อแสงออกเป็น 2 ประเภท ดังนี้

1) วัตถุไอโซโทรปิก (isotropic substance) เป็นวัตถุที่ทำปฏิกิริยาต่อแสงในทุกทิศทางเหมือนกันหมด ได้แก่ วัตถุอสัณฐานและผลึกที่อยู่ในระบบ isometric

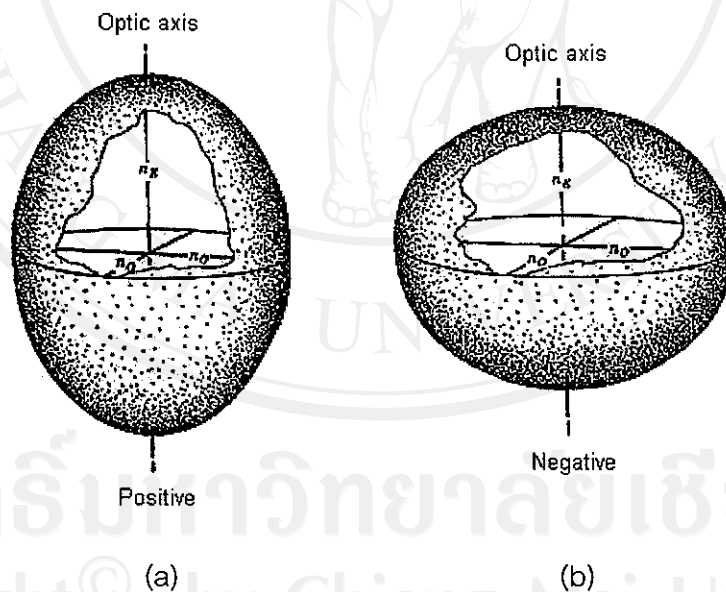
2) วัตถุแอนไอโซโทรปิก (anisotropic substance) เป็นวัตถุที่ทำปฏิกิริยาต่อแสงไม่เหมือนกันในทุกทิศทาง สามารถจำแนกเป็น 2 ชนิดคือ ผลึกแกนเดี่ยว (uniaxial crystal) ได้แก่ ผลึกในระบบ tetragonal, trigonal และ hexagonal และผลึกแกนคู่ (biaxial crystal) ได้แก่ผลึกในระบบ orthorhombic, monoclinic และ triclinic ผลึกแกนแสงเดี่ยวมีทิศทางอยู่ทิศทางหนึ่งทีแสงเคลื่อนที่ผ่านในลักษณะคล้ายกับวัตถุไอโซโทรปิก ผลึกแกนแสงคู่มีทิศทางอยู่สองทิศทางทีแสงเคลื่อนที่ผ่านในลักษณะคล้ายกับวัตถุไอโซโทรปิก ทักษศาสตร์ของผลึกได้กล่าวไว้อย่างละเอียดโดย Wahlstrom (1969) ซึ่งในที่นี้จะกล่าวถึงเฉพาะผลึกแกนเดี่ยวเนื่องจากลักษณะทางแสงของคอรัันดัมเป็นแบบผลึกแกนเดี่ยว

ถ้าให้แสงที่สั้นในระนาบเดียวตกกระทบผลึกแกนแสงเดี่ยว ในทิศทางไม่ขนานกับแกนแสงแสงจะแยกออกเป็นสองรังสี (ray) ซึ่งมีความเร็วต่างกัน ทิศทางการสั่นของคลื่นแสงทั้งสองตั้งฉากซึ่งกันและกัน คลื่นแสงที่สั้นอยู่ในภาคตัดวงกลม (circular equatorial plane) ซึ่งตั้งฉากกับแกนแสง เรียกว่า คลื่นแสงธรรมดา (ordinary wave) หรือ O wave ทิศทางการสั่นของ O wave ขนานกับผิวที่แสงตกกระทบเสมอ ทิศทางการเคลื่อนที่ของ O wave เรียกว่า รังสีธรรมดา (ordinary ray) หรือ O ray ทิศทางตั้งฉากกับทิศทางการสั่นของ O wave เรียกว่า แนวฉากคลื่นแสงธรรมดา (ordinary wave normal) หรือ O wave normal ดัชนีหักเหสำหรับ O wave (index for ordinary wave) มีสัญลักษณ์เป็น n_o หรือ O

คลื่นแสงที่สั้นในภาคตัดหลัก (principle section) เรียกว่าคลื่นแสงพิเศษ (extraordinary wave) หรือ E wave ทิศทางการสั่นของ E wave ขนานกับผิวที่แสงตกกระทบเมื่อมุมตกกระทบเป็นมุมฉาก ทิศทางการเคลื่อนที่ของ E wave เรียกว่า รังสีพิเศษ (extraordinary ray) หรือรังสี E ray ทิศทางตั้งฉากกับทิศทางการสั่นของ E wave เรียกว่า แนวฉากคลื่นแสงพิเศษ (extraordinary wave normal) หรือ E wave normal โดย E wave ที่สั้นขนานกับแกนแสงทำให้ดัชนีหักเหสำหรับคลื่นแสง E มีค่ามากที่สุด (กรณี positive uniaxial crystal) หรือน้อยที่สุด (กรณี negative uniaxial crystal) ดัชนีหักเหสำหรับ E wave มีสัญลักษณ์เป็น n_e หรือ E โดย E wave ที่สั้นไม่ขนานกับแกนแสงทำให้ดัชนีหักเหสำหรับ E ray มีค่าอยู่ระหว่าง n_o และ n_e ทิศทางที่ O ray และ

E ray มีความเร็วเท่ากันนั้นมีเพียงทิศทางเดียว คือทิศทางที่ขนานกับแกน c ซึ่งก็คือ แกนแสง (optic axis) นั่นเอง

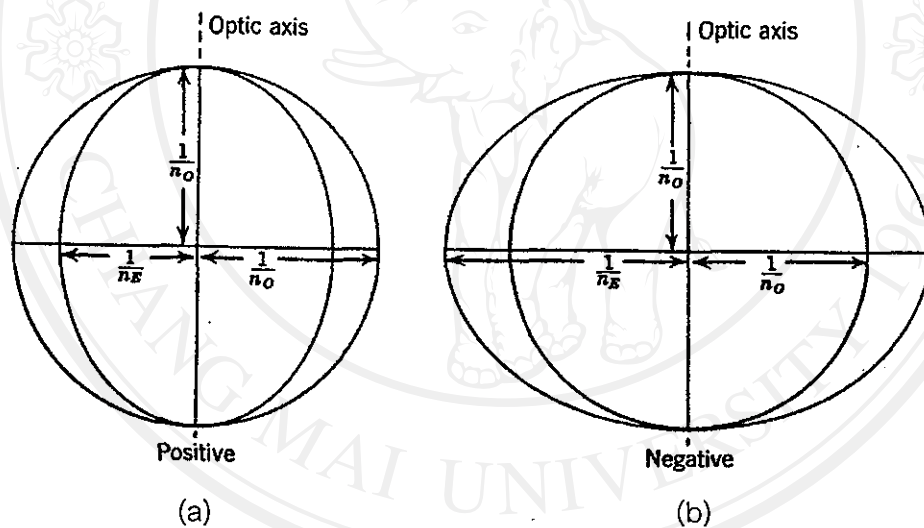
ดัชนีหักเหของผลึกแกนแสงเดี่ยว ขึ้นกับทิศทางการเคลื่อนที่ของแสง โดยเครื่องแสดงลักษณะแกนแสงเดี่ยว (uniaxial indicatrix) มี 2 แบบ ได้แก่ เครื่องแสดงลักษณะแกนแสงเดี่ยวชนิดบวก (positive uniaxial indicatrix) และ เครื่องแสดงลักษณะแกนแสงเดี่ยวชนิดลบ (negative uniaxial indicatrix) โดย Huygens ได้อธิบายลักษณะของแสงที่เคลื่อนที่ผ่านผลึกในทุกทิศทางว่ามีความแตกต่างกันโดย เครื่องแสดงลักษณะแกนแสงเดี่ยวชนิดบวก (รูป 2.10(a)) มีลักษณะคล้ายลูกรีกบี่ (prolate ellipsoid) โดยมีครึ่งหนึ่งของแกนยาวเป็นสัดส่วนโดยตรงกับดัชนีหักเหที่มีค่าสูงสุด (n_E) ครึ่งหนึ่งของแกนสั้นเป็นสัดส่วนโดยตรงกับดัชนีหักเหที่มีค่าต่ำสุด (n_o) ส่วนเครื่องแสดงลักษณะแกนแสงเดี่ยวชนิดลบ (รูป 2.10(b)) มีลักษณะคล้ายจานบิน (oblate ellipsoid) โดยมีครึ่งหนึ่งของแกนยาวเป็นสัดส่วนโดยตรงกับดรรชนีหักเหที่มีค่าสูงสุด (n_o) ครึ่งหนึ่งของแกนสั้นเป็นสัดส่วนโดยตรงกับดัชนีหักเหที่มีค่าต่ำสุด (n_E)



รูป 2.10 (a) เครื่องแสดงลักษณะแกนแสงเดี่ยวชนิดบวก (b) เครื่องแสดงลักษณะแกนแสงเดี่ยวชนิดลบ (Wahlstrom, 1969)

การที่ความเร็วแสงในผลึกแกนเดี่ยวไม่เท่ากัน ทำให้สามารถแบ่งกลุ่มทางแสง (optical group) ของ ผลึกได้เป็นสองกลุ่ม โดยการเชื่อมจุดตัวแทนความเร็วของคลื่นแสง O ray และ E ray ในทิศทางต่างๆ ของรังสี ทำให้เกิดผิวความเร็วของคลื่นแสง (ray-velocity surface) โดยกรณีที่มีผลึกแกนแสงเดี่ยวเป็นชนิดบวก ($n_E > n_o$) O ray-velocity surface มีลักษณะเป็นทรงกลม และมีรัศมีเท่ากับ $1/n_o$ และ E ray-velocity surface มีลักษณะคล้ายลูกกรอกบี ที่มีรัศมีเท่ากับ $1/n_o$ ถึง $1/n_E$ ซึ่ง ray-velocity surface ของภาคตัดหลักแสดงในรูป 2.11(a)

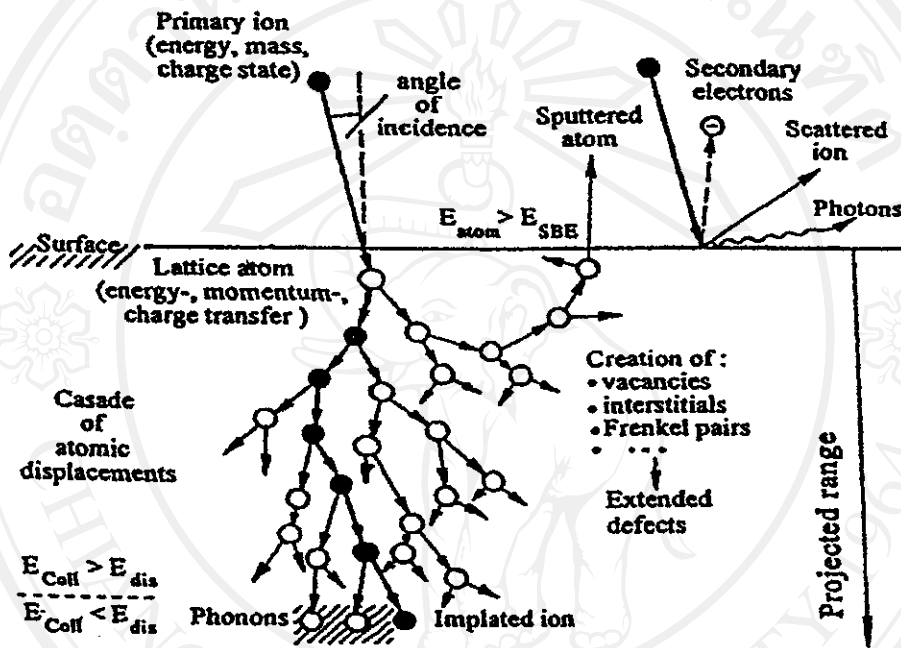
กรณีของผลึกแกนแสงเดี่ยวชนิดลบ ($n_E < n_o$) O ray-velocity surface มีลักษณะเป็นทรงกลม และมีรัศมีเท่ากับ $1/n_o$ และ E ray-velocity surface มีลักษณะคล้ายจานบิน ที่มีรัศมีเท่ากับ $1/n_o$ ถึง $1/n_E$ ซึ่ง ray-velocity surface ของภาคตัดหลักแสดงในรูป 2.11(b)



รูป 2.11 (a) ภาคตัดหลักแสดงผิวความเร็วของคลื่นแสงในทิศทางรังสีของผลึกแกนแสงเดี่ยวชนิดบวก (b) ภาคตัดหลักซึ่งแสดง ผิวความเร็วของคลื่นแสงในทิศทางรังสีของผลึกแกนแสงเดี่ยวชนิดลบ (Wahlstrom, 1969)

2.4 อันตรกิริยาระหว่างไอออนกับวัสดุ

อันตรกิริยาระหว่างไอออนกับวัสดุที่เกิดขึ้นในกระบวนการฝังไอออน รายละเอียดดังกล่าวได้ใน Liangdeng (1997) ในที่นี้จะกล่าวถึงไว้พอสังเขป คือเมื่อไอออนปฐมภูมิซึ่งมีประจุ มวลและพลังงานถูกเร่งให้วิ่งเข้าชนและฝังตัวลงบนผิววัสดุ จะมีปรากฏการณ์หลายอย่างเกิดขึ้น ดังแสดงในรูป 2.12



รูป 2.12 อันตรกิริยาระหว่างไอออนกับวัสดุที่เป็นของแข็ง (Liangdeng, 1997)

เนื่องจากที่บริเวณผิวของเป้าหมายการชนกันของไอออนและอะตอมของเป้า ทำให้อะตอมของเป้าสูญเสียอิเล็กตรอนบางส่วน อิเล็กตรอนที่หลุดออกมานี้เรียกว่า อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) ในขณะที่ไอออนชนกับอะตอมของเป้า อิเล็กตรอนของอะตอมจะถูกกระตุ้น เมื่อมันเคลื่อนที่สู่ชั้นที่มีพลังงานต่ำกว่า ก็จะปลดปล่อยโฟตอน (photons) ซึ่งอาจเป็นแสงช่วงที่ตามองเห็น (visible light) หรือรังสีเอกซ์ (X-rays) ออกมา

ขณะฝังไอออนเมื่ออะตอมบริเวณผิวได้รับพลังงานสูงกว่าพลังงานที่ยึดระหว่างอะตอมบริเวณพื้นผิว อะตอมเหล่านี้ก็สามารถหลุดออกจากของแข็งนั้นได้ เรียก sputtered atom ปริมาณอะตอมบริเวณพื้นผิวที่กระเจิงออกต่อปริมาณของไอออนที่ใช้ยิง เรียกว่า sputtering yield, Y โดย

ค่า sputtering yield ขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายอย่างเช่น พลังงานของไอออนที่ใช้ จำนวนโดส ชนิดของไอออนและเป้า มุมที่ใช้ในการฝังและการจัดเรียงตัวของวัสดุที่เป็นเป้า

ความหนาของบริเวณที่เกิดการกระเจิง สามารถคำนวณได้จากสมการ (2.4)

$$Z = \frac{Yf}{N} \quad (2.4)$$

Z คือ sputtering thickness

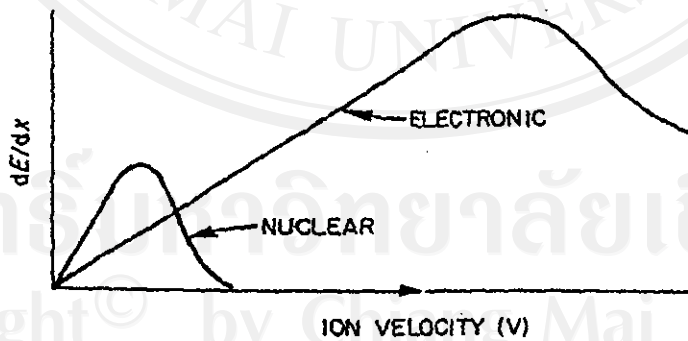
Y คือ Sputtering yield

f คือ ion dose

N คือ target atom density

2.4.1 การสูญเสียพลังงานของไอออน

การสูญเสียพลังงานของไอออนจะพิจารณาเป็นสองส่วน ส่วนแรกคือการสูญเสียพลังงานเนื่องจากเกิดอันตรกิริยาระหว่างไอออนกับนิวเคลียสของอะตอมเป้า หรือที่เรียกว่า nuclear stopping การสูญเสียพลังงานนี้จะเกิดเมื่อไอออนมีพลังงานต่ำ การสูญเสียพลังงานอีกอย่างคือการสูญเสียพลังงานเนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างไอออนกับอิเล็กตรอนในเป้า เรียกว่า electronic stopping ซึ่งจะเกิดขึ้นเมื่อไอออนมีพลังงานสูง ดังแสดงในรูป 2.13



รูป 2.13 ความเร็วของไอออนที่มีผลต่อ nuclear stopping และ electronic stopping

(Liangdeng, 1997)

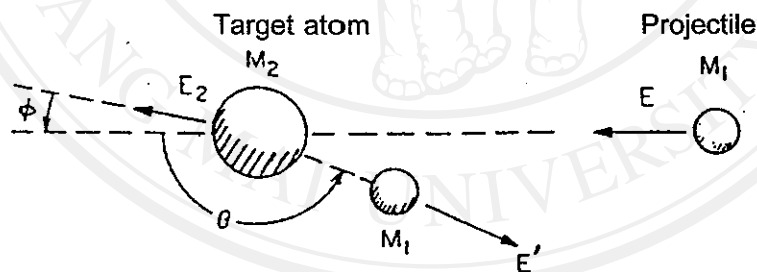
2.4.2 Stopping cross section

เมื่อไอออนเข้าชนเป้าหมายมันจะสูญเสียพลังงานเนื่องจากการชนกับอะตอมของเป้า และในที่สุดจะหยุด การสูญเสียพลังงานนี้อธิบายได้โดย stopping cross section (S)

$$S(E) = \frac{-1}{N} \frac{dE}{dx} \quad (2.5)$$

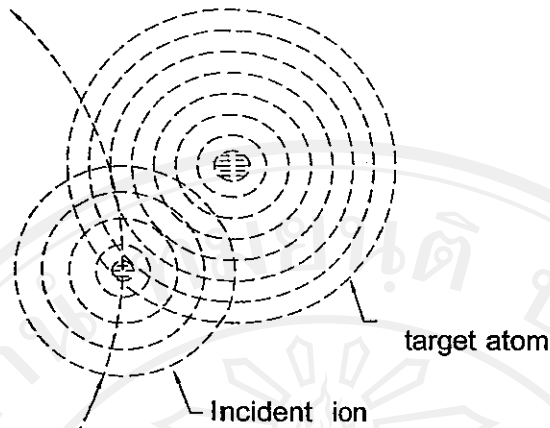
โดย S คือ พลังงานที่สูญเสียไปเมื่อไอออนเคลื่อนที่ผ่านระยะทางหนึ่งในเป้า
 E พลังงานในการเคลื่อนที่ที่ตำแหน่ง x
 N จำนวนความหนาแน่นของอะตอมที่เป็นเป้า
 -dE พลังงานที่สูญเสียไปของไอออนเมื่อเคลื่อนที่เป็นระยะ dx

Nuclear stopping (S_n) เป็นการชนแบบยืดหยุ่น (elastic collision) ระหว่างนิวเคลียส 2 ตัว เนื่องจากแรงคูลอมบ์ ดังรูป 2.14 เป็นการถ่ายเทพลังงานจากไอออนไปยังอะตอมของเป้า ทำให้เปลี่ยนจุดศูนย์กลางมวลของอะตอมที่ถูกชน ปกติกระบวนการนี้จะเกิดที่พลังงานต่ำกว่า 20 keV



รูป 2.14 การชนแบบยืดหยุ่นของอะตอมที่เคลื่อนที่เข้าชนกับอะตอมของเป้า (Liangdeng, 1997)

Electronic stopping (S_e) เป็นการชนแบบไม่ยืดหยุ่น (non-elastic collision) ระหว่างกลุ่มอิเล็กตรอนของไอออนและเป้า ดังรูป 2.15 กระบวนการนี้มักจะเกิดที่พลังงานมากกว่า 10-20 keV เพราะเมื่อพลังงานสูงไอออนสามารถจะเข้าใกล้อะตอมของเป้าได้ทำให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างกลุ่มของอิเล็กตรอนทั้งสองและมีการถ่ายเทพลังงานระหว่างอิเล็กตรอนเกิดขึ้น กระบวนการนี้จะซับซ้อนกว่ากระบวนการแรก

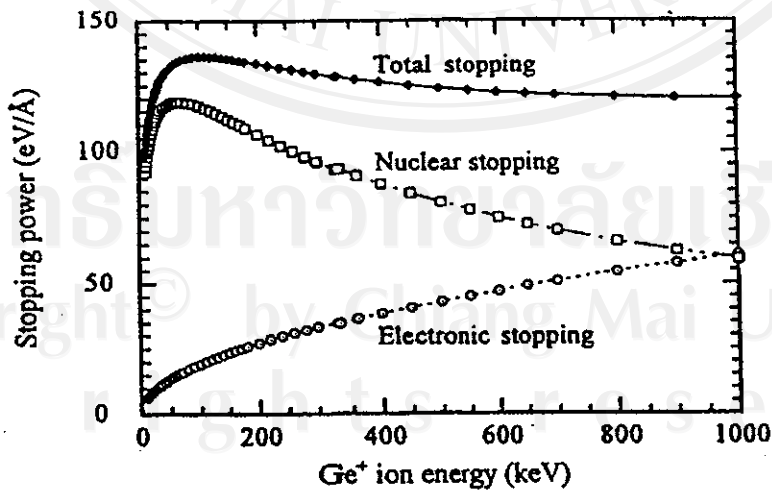


รูป 2.15 อันตรกิริยาของกลุ่มหมอกอิเล็กตรอนระหว่างอะตอมของไอออนและอะตอมของเป้า (Liangdeng, 1997)

โดยผลรวมระหว่าง nuclear stopping (S_n) กับ electronic stopping (S_e) เรียก total stopping (S) เป็นไปดังสมการที่ (2.6)

$$S = S_n + S_e \quad (2.6)$$

ความสัมพันธ์ระหว่าง nuclear stopping, electronic stopping และ total stopping เป็นดังรูป 2.16



รูป 2.16 Stopping power ของ Ge^+ ในซิลิกอนมาตรฐาน (Songsiriritthigul, 1997)

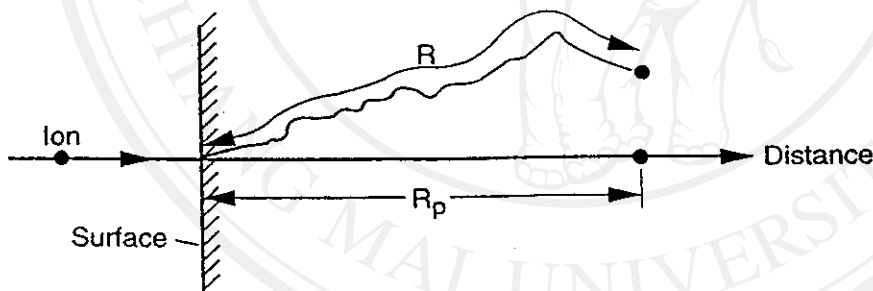
เนื่องจากการสูญเสียพลังงานจากการชนกันระหว่างไอออนเริ่มต้นและอะตอมของเป้า เมื่อไอออนหรืออะตอมมีพลังงานต่ำกว่าพลังงานที่ใช้ในการเคลื่อนที่ อะตอมก็จะหยุดนิ่ง

จากรูป 2.17 ระยะทางทั้งหมดที่ไอออนใช้ในการเคลื่อนที่เรียกว่า total path length (R) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ (2.5) ดังนี้

$$R = \int_0^{E_0} \frac{dE'}{NS(E')} \quad (2.7)$$

เมื่อ E_0 คือ พลังงานของไอออน

เนื่องจากในทางปฏิบัตินั้นมีไอออนจำนวนมากที่เข้าชนเป้า จึงใช้ระยะทางตั้งฉากจากผิวของเป้าถึงจุดที่ไอออนหยุด เป็นความลึกที่ไอออนฝังตัว (penetration depth) เรียกระยะนี้ว่า projected range (R_p) ดังรูป 2.17



รูป 2.17 total path length และ project range ของไอออนในวัสดุ (Nastasi et al., 1996)

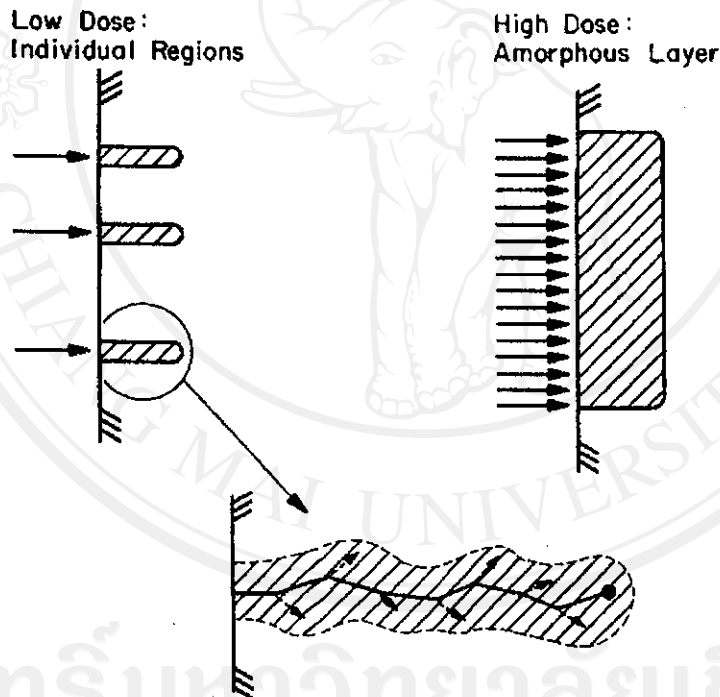
วิธีการที่ใช้ในการคำนวณหา ion range ส่วนมากจะใช้เทคนิค Monte Carlo ซึ่งจะมีโปรแกรมคอมพิวเตอร์สำเร็จรูป เรียกว่า TRIM (Transport of Ion in Matter) program

2.4.3 ความไร้ระเบียบของผลึกเนื่องจากการฝังไอออน

Mayer และคณะ (1970) ได้กล่าวถึงความไร้ระเบียบของผลึกที่เกิดจากการฝังไอออนว่า เกิดขึ้นเนื่องจากระหว่างการฝังไอออนจะมีการชนกันของไอออนและอะตอมของเป้า ถ้าพลังงานที่ใช้ในการชนมีขนาดมากกว่าพลังงานวิกฤต (critical energy) ของการเคลื่อนที่ของอะตอม

อะตอมของของแข็งก็จะสามารถเกิดการเคลื่อนที่ (atomic displacement) ได้และถ้าอะตอมที่เคลื่อนที่ไปมีพลังงานสูงพอก็จะชนอะตอมอื่นๆ ต่อไปอีก จึงทำให้เกิดชุดของการชนและการเคลื่อนที่ที่ต่อเนื่องกัน เรียกกระบวนการนี้ว่า collision cascade ซึ่งเป็นสาเหตุให้เกิดความไม่เป็นระเบียบของผลึก (lattice disorder) เมื่อเสร็จสิ้นกระบวนการนี้จะทำให้เกิดตำหนิ (defect) ต่างๆ ขึ้นมา เช่น ช่องว่าง (vacancies) การแพร่แบบแทรกที่ (interstitials) การแพร่แบบแฟรงเกล (Frenkel) เป็นต้น

นอกจากนี้โดสก็เป็นปัจจัยที่มีความสำคัญต่อบริเวณที่เกิดความไม่เป็นระเบียบ คือ เมื่อโดสต่ำบริเวณที่ไม่เป็นระเบียบจะแยกกัน และหากโดสสูงพอบริเวณที่ไม่เป็นระเบียบจะเกิดการซ้อนทับกัน ทำให้เกิดเป็นชั้นของอสัณฐานขึ้น ดังรูป 2.18

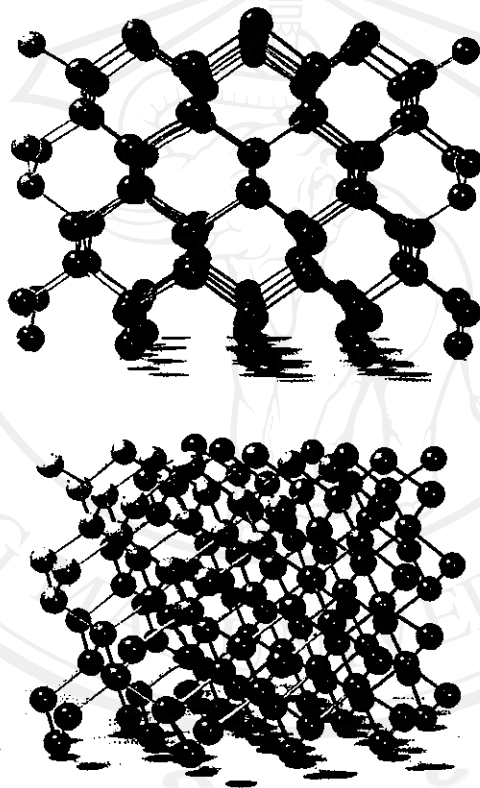


รูป 2.18 ความไร้ระเบียบของแลตทิซในวัสดุที่เป็นเป่า (Nastasi et al., 1996)

นอกจากนี้อันตรกิริยากับระหว่างไอออนและอะตอมของเป่า อาจทำให้เกิดเป็นสารประกอบชนิดใหม่ตกตะกอนในรูปของเฟสทุติยภูมิ (secondary phase precipitation) หรือทำให้มีการเปลี่ยนโครงสร้างเป็นอสัณฐาน (amorphous) หากใช้โดสที่สูงพอ หรือมีการเปลี่ยนแปลง

ของเฟส (phase transformation) เกิดขึ้น เช่นการฝังไอออนของไนโตรเจนลงไปในเหล็กกล้าทำให้เกิดเป็นเหล็กไนไตรด์ (Fe-nitride) ซึ่งทำให้วัสดุนั้นมีความแข็งเพิ่มขึ้น

นอกจากนี้ปัจจัยที่มีผลต่อระยะเวลาการฝังตัวของไอออนคือทิศทางที่ไอออนเคลื่อนเข้าไปในโครงสร้างของผลึก ในบางทิศทาง เช่นในรูปที่ 2.19 (บน) เป็นทิศทางตามแนว $\langle 110 \rangle$ ของผลึกซิลิกอนจะเห็นว่ามีช่องว่างระหว่างอะตอม ช่องว่างเหล่านี้จะสามารถทำให้ไอออนฝังในผลึกได้ระยะทางทะลุทะลวงที่สูงกว่าในรูปล่าง ซึ่งเป็นทิศที่ทำมุม 10 องศาจากด้าน $\langle 110 \rangle$



รูป 2.19 (บน) โครงสร้างผลึกของซิลิกอนในทิศทาง $\langle 110 \rangle$ และ (ล่าง) ที่มุม 10 องศาจากทิศทาง $\langle 110 \rangle$ (Mayer et al., 1970)

2.5 การแพร่ของอะตอมในของแข็ง

การแพร่ (diffusion) เป็นกลไกของการเคลื่อนที่ของอะตอมของสารชนิดหนึ่งเข้าไปสู่สารอีกชนิดหนึ่ง การแพร่ในสถานะของแข็งจะถูกควบคุมด้วยพันธะเคมีที่ยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอม โดย Askeland (1996) ได้กล่าวถึงการแพร่ของอะตอมในของแข็ง มีรายละเอียดดังนี้

กลไกการแพร่ของอะตอมในโครงสร้างผลึกแบ่งออกเป็น 2 กรณี คือ

i) กลไกการแพร่แบบช่องว่างหรือแบบแทนที่ (vacancy or substitutional diffusion mechanism)

อะตอมสามารถเคลื่อนที่ในโครงสร้างผลึกจากตำแหน่งหนึ่งไปยังอีกตำแหน่งหนึ่งหากอะตอมนั้นมีพลังงานก่อกัมมันต์ (activation energy, Q) เพียงพอ โดยในโครงสร้างผลึกนั้นต้องมีตำแหน่งแบบช่องว่าง (vacancy defect) อยู่ อะตอมที่อยู่รอบๆ ช่องว่างสามารถเข้าแทนที่ในช่องว่างได้ หากอะตอมมีพลังงานก่อกัมมันต์มากกว่าพลังงานขวางกั้น (energy barrier) โดยค่าของพลังงานขวางกั้นขึ้นกับชนิดของพันธะเคมีที่ยึดระหว่างอะตอม พลังงานก่อกัมมันต์ของการแพร่แบบแทนที่จะมีพลังงานสูงกว่าแบบแทรกที่ (ดังรูป 2.21) การให้ความร้อนสามารถทำให้อะตอมเกิดการสั่นและหลุดออกจากตำแหน่งเดิมกลายเป็นช่องว่าง (vacancy) หรือความไม่สมบูรณ์เกิดขึ้นในโครงสร้างผลึก หากช่องว่างเหล่านี้มีมากอัตราการแพร่ก็จะสูงขึ้นด้วย อัตราเร็วในการแพร่ของอะตอมนอกจากขึ้นกับพลังงานพันธะระหว่างอะตอมแล้วยังขึ้นกับขนาดของอะตอมด้วย คืออะตอมที่มีขนาดใหญ่และพลังงานพันธะระหว่างอะตอมสูงอัตราเร็วในการแพร่ของอะตอมจะต่ำ การเคลื่อนที่เข้าแทนที่ของอะตอมชนิดเดียวกันจากตำแหน่งที่อยู่รอบๆ ช่องว่าง เรียกการแพร่ลักษณะนี้ว่า self-diffusion โดยกลไกการแพร่แบบแทนที่แสดงดังรูป 2.20 (a)

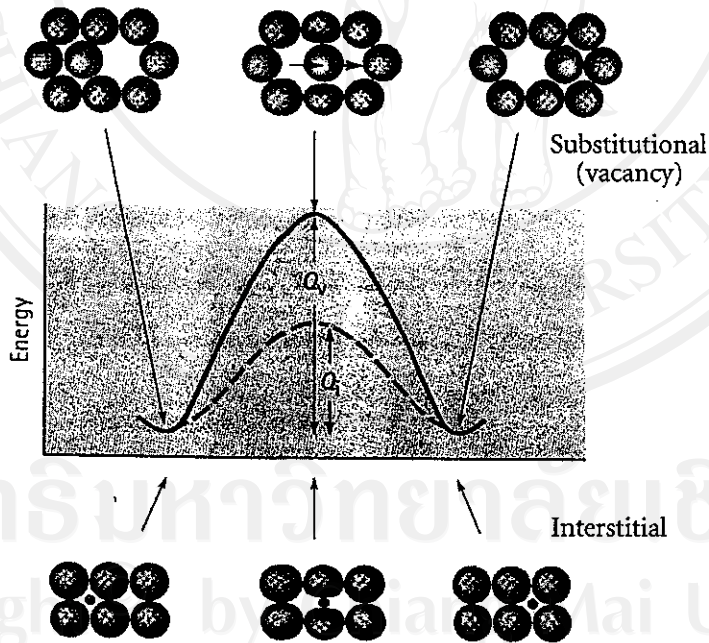
ii) กลไกการแพร่แบบแทรกที่ (interstitial diffusion mechanism)

กลไกการแพร่แบบแทรกที่นี้เกิดขึ้นได้เมื่ออะตอมที่แพร่มีขนาดเล็กกว่าอะตอมของโครงสร้างผลึก โดยอะตอมขนาดเล็กจะเคลื่อนที่จากตำแหน่งที่แทรกอยู่เดิมไม่แทรกในตำแหน่งใหม่ระหว่างอะตอมที่อยู่ข้างเคียง ดังรูป 2.20(b) การแพร่แบบนี้เกิดขึ้นได้เร็ว เช่น การแพร่ของอะตอม H, O, N, C ในโครงสร้างผลึกของโลหะ เป็นต้น

All rights reserved



รูป 2.20 (a) การแพร่แบบช่องว่างหรือแบบแทนที่ (b) การแพร่แบบแทรกที่ (Askeland, 1996)



รูป 2.21 พลังงานก่อกัมมันต์ของการแพร่แบบแทนที่และแบบแทรกที่ (Askeland, 1996)

2.5.1 การแพร่ในสถานะคงตัว

การแพร่ในสถานะคงตัวเป็นการแพร่ของอะตอมจากบริเวณที่มีความเข้มข้นสูงไปยังบริเวณที่มีความเข้มข้นต่ำ โดยความเข้มข้นที่ตำแหน่งนั้นไม่เปลี่ยนแปลงตามเวลา เช่น การแพร่ของก๊าซผ่านแผ่นโลหะบาง โดยไม่มีปฏิกิริยาทางเคมีเกิดขึ้นระหว่างอะตอมที่แพร่และอะตอมของโลหะ เรียกรูปการแพร่แบบนี้ว่า การแพร่ในสถานะคงตัว (steady state) แสดงดังสมการของ Fick's first law ดังนี้

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (2.8)$$

เมื่อ	J	คือ ฟลักซ์ (flux) หรืออัตราการถ่ายโอนของอะตอม (atom/cm ² .s)
	D	คือ ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (cm ² /s)
	$\frac{dc}{dx}$	คือ การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นตามระยะทาง (atom/cm ³ .s)

สมการที่ 2.8 เครื่องหมายลบเพราะการแพร่เกิดขึ้นจากที่ที่มีความเข้มข้นสูงไปยังที่ที่มีความเข้มข้นต่ำ เมื่อระยะทางเพิ่มมากขึ้น

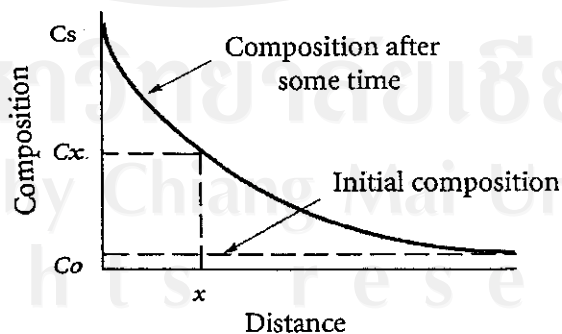
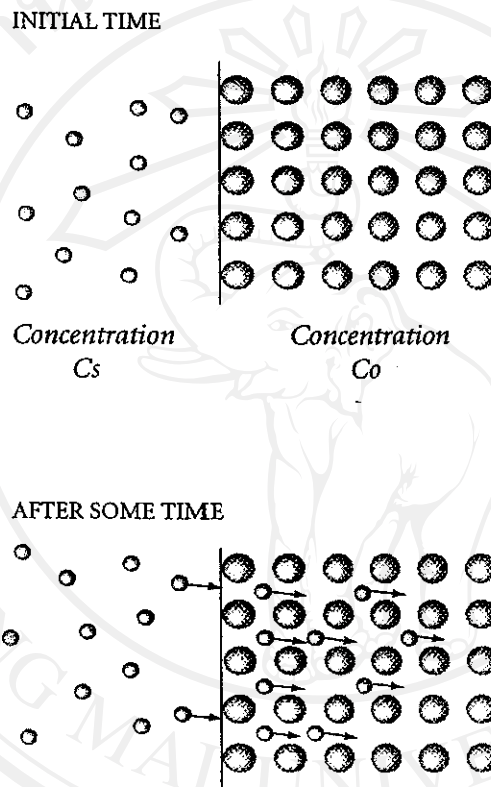
2.5.2 การแพร่ในสถานะไม่คงตัว

การแพร่ในสถานะไม่คงตัว (non-steady state) เป็นกระบวนการแพร่ที่ความเข้มข้นของอะตอม ณ บริเวณหนึ่งเปลี่ยนแปลงตามเวลา ซึ่งเป็นไปตามกฎของ Fick's second law

$$\frac{C_s - C_x}{C_s - C_0} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (2.9)$$

เมื่อ	C_s	คือ ความเข้มข้นของอะตอมที่ผิวของของแข็ง
	C_0	คือ ความเข้มข้นของอะตอมที่มีอยู่ในของแข็งก่อนการแพร่
	C_x	คือ ความเข้มข้นของอะตอมที่ระยะห่างจากผิว x ที่เวลา t
	D	คือ ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของอะตอม
	x	คือ ระยะทางจากผิว
	t	คือ เวลาที่อะตอมใช้ในการแพร่
	erf	คือ error function

พิจารณารูป 2.22 แสดงบริเวณรอยต่อระหว่างตัววัสดุและอะตอมที่อยู่นอกผิววัสดุ เมื่อเวลาผ่านไปอะตอมจากภายนอกจะแพร่เข้าไปในตัววัสดุ โดยความเข้มข้นของอะตอมที่แพร่เข้าไปจะมีปริมาณสูงสุดที่บริเวณพื้นผิว และค่อย ๆ ลดลงเมื่อลึกเข้าไปในตัววัสดุ ดังนั้นในการแพร่แบบนี้ ปริมาณของอะตอมที่แพร่เข้าสู่ผิววัสดุขึ้นกับเวลาที่ใช้ในการแพร่และระยะทางที่แพร่เข้าไป



รูป 2.22 การแพร่ของอะตอมเข้าสู่ภายในผิววัสดุ (Askeland, 1996)

2.5.3 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อสัมประสิทธิ์การแพร่

เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจะมีผลให้อัตราเร็วในการแพร่ของอะตอมเพิ่มขึ้น เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงพลังงานจากความร้อนจะกระตุ้นให้อะตอมมีพลังงานมากกว่า energy barrier ทำให้อะตอมเคลื่อนที่ได้ง่ายขึ้น แต่ที่อุณหภูมิต่ำ (ปกติจะต่ำกว่า 0.4 เท่าของอุณหภูมิหลอมเหลว) การแพร่จะเกิดขึ้นได้ช้ามาก อัตราในเร็วการแพร่ของอะตอมขึ้นกับค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ซึ่งมีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิ ตามสมการของ Arrhenius ดังสมการ (2.10) ซึ่งตัวอย่างของค่า Q และ D_0 ของอะตอมที่เป็นตัวถูกละลายในของแข็งบางชนิดแสดงดังตารางที่ 2.2

$$D = D_0 e^{-Q/RT} \quad (2.10)$$

เมื่อ	D	คือ ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ที่อุณหภูมิ T (m^2/s)
	D_0	คือ ค่าสัดส่วนคงที่โดยไมขึ้นกับอุณหภูมิ (m^2/s)
	Q	คือ พลังงานก่อกัมมันต์ของอะตอมที่แพร่เข้าไป (J/mol)
	R	คือ ค่าคงที่ของก๊าซ (8.314 J/(mol.K))
	T	คือ อุณหภูมิ (K)

ตารางที่ 2.2 ค่า Q และ D_0 ของอะตอมที่เป็นตัวถูกละลายในของแข็งบางชนิด(Askeland, 1996)

Diffusion Couple	Q (J/mol)	D_0 (m^2/s)
Ni in Cu	242,350	2.3×10^{-4}
Cu in Ni	257,450	6.5×10^{-5}
Zn in Cu	183,750	7.8×10^{-5}
Al in Cu	165,350	4.5×10^{-6}
Al in Al_2O_3	477,200	2.8×10^{-3}
O in Al_2O_3	636,250	0.19
Mg in MgO	330,700	2.49×10^{-5}
O in MgO	343,650	4.3×10^{-9}

2.6 การศึกษาเกี่ยวกับการฝังไอออนบนอะลูมิเนียมออกไซด์

อะลูมิเนียมออกไซด์ที่พบในธรรมชาติจะอยู่ในเฟสอัลฟา (α - Al_2O_3) ส่วนเฟสอื่น เช่น β - Al_2O_3 ซึ่งมีโครงสร้างเป็น hexagonal และ γ - Al_2O_3 มีโครงสร้างเป็น cubic สามารถสังเคราะห์ขึ้นได้ แต่โครงสร้างจะเปลี่ยนเป็น α - Al_2O_3 เมื่อได้รับความร้อน (Deer et al., 1962) การสังเคราะห์อะลูมิเนียมออกไซด์นิยมสังเคราะห์แบบ Vernuil process (Klein, 2002) ซึ่งใช้หลักการหลอมละลายโดยใช้เปลวไฟที่มีอุณหภูมิสูงประมาณ 2200 °C หลอมผงเคมีที่มีส่วนประกอบของ Al_2O_3 (alumina powder) ให้ละลายหยดลงสู่ฐานที่หมุนรอบตัวเอง เนื่องจากบริเวณฐานมีอุณหภูมิต่ำกว่าทำให้ผงเคมีที่หยดลงมาเกาะติดกันเกิดเป็นผลึก (Hughes, 1997) หากต้องการให้คอรัันดัมมีสีต่างๆ ทำได้โดยการเติมธาตุโลหะเพื่อให้เกิดออกไซด์ของโลหะ (metallic oxides) เช่น การเติม โครเมียม (Cr) เหล็ก (Fe) และไทเทเนียม (Ti) เป็นต้น

ในการฝังไอออนบนอะลูมิเนียมออกไซด์นั้น สามารถทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างบริเวณพื้นผิว สมบัติเชิงแสง รวมทั้งทำให้เกิดตำหนิขึ้นเป็นจำนวนมาก ปัจจัยที่มีอิทธิพลต่ออัตราการเกิดตำหนิในชิ้นงานนั้นมีหลายประการ เช่น ชนิดของไอออนและวัสดุที่เป็นเป้า ปริมาณของไอออน พลังงานที่ใช้ ทิศทางการฝังไอออน อุณหภูมิและบรรยากาศที่ใช้ในการอบ (annealing) หลังการฝัง ตำหนิที่เกิดในช่องว่างของออกซิเจนจากการฝังไอออนบนอะลูมิเนียมออกไซด์และตำแหน่งการดูดกลืนแสงของตำหนิที่เกิดขึ้น แสดงในตารางที่ 2.3

การทดลองของ Chen และคณะ (1991) ได้ทดลองเกี่ยวกับข้อบกพร่องที่เกิดจากการฝัง Fe^{2+} พลังงาน 3.8 ล้านอิเล็กตรอนโวลต์ (MeV) บน α - Al_2O_3 ผิวหน้าตั้งฉากกับแกน c ที่โดส 0.5×10^{16} และ 2×10^{16} ไอออน/ซม² จากสเปกตรัมการดูดกลืนแสง พบการดูดกลืนแสงมากที่สุดที่ 6.2 อิเล็กตรอนโวลต์หรือประมาณ 200 นาโนเมตร ซึ่งเป็นช่วงของ F center (ช่องว่างในตำแหน่งของออกซิเจนที่มีอิเล็กตรอน 2 ตัว) ส่วนข้อบกพร่องชนิดอื่นๆ เช่น F^+ และ F_2 centers ไม่สามารถมองเห็นจากการวัดการดูดกลืนแสง แต่สามารถพบได้ด้วยการวัดการเรืองแสง (luminescence) และเทคนิค electron paramagnetic resonance (EPR) การศึกษาถึงอิทธิพลของอุณหภูมิทำโดยอบตัวอย่างหลังฝังไอออน พบว่าความเข้มของ F center ลดลง และไม่สามารถวัดได้โดย EPR หลังจากอบที่อุณหภูมิ 800 เคลวิน

ตารางที่ 2.3 ตำแหน่งในช่องว่างของออกซิเจนในอะลูมิเนียมออกไซด์และตำแหน่งการดูดกลืนแสงของตำหนิ (Chen et al., 1991; Katano et al., 1996)

จำนวนช่องว่างของออกซิเจน	จำนวนอิเล็กตรอนที่ถูกดัก	สัญลักษณ์ของตำหนิ	การดูดกลืนแสง		เอกสารอ้างอิง
			นาโนเมตร	อิเล็กตรอนโวลท์	
1	2	F	205	6.05	Chen et al., 1991
			210	6.4	Katano et al., 1996
1	1	F ⁺	258	4.8	Chen et al., 1991
			230	5.4	Katano et al., 1996
			225	5.5	Chen et al., 1991
			203	6.1	Chen et al., 1991
2	4	F ₂	300	4.1	Chen et al., 1991
2	3	F ₂ ⁺	355	3.5	Chen et al., 1991
2	2	F ₂ ²⁺	455	2.7	Chen et al., 1991

ในการวัดการดูดกลืนแสงนั้น Saito และคณะ (1991) ได้ฝังโคบอลต์ไอออน บนเซฟไฟร์สังเคราะห์ ใสไม่มีสี ด้วยพลังงาน 20 กิโลอิเล็กตรอนโวลท์ ที่โดส 5×10^{16} ถึง 5×10^{17} ไอออน/ซม² การวัดการดูดกลืนแสงในช่วง 400-700 นาโนเมตร ก่อนและหลังอบ พบว่าตัวอย่างหลังการฝังไอออนจะมีสีเทาเข้มแต่เมื่อให้ความร้อนที่ 800 °ซ เวลา 3 ชั่วโมง จะเปลี่ยนเป็นสีเขียว และเปลี่ยนเป็นสีน้ำเงินอ่อนเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 1000 °ซ เวลา 3 ชั่วโมง การศึกษาด้วย XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) พบพีคหลักสองพีค ซึ่งให้เห็นว่า Co มีลักษณะของการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอน (electronic configurations) สองแบบ ทำให้มีค่าพลังงานก่อกัมมันต์ต่างกันด้วย ทำให้มองเห็นสีที่แตกต่างกัน

Zhou และ Sood (1991) ได้ทดลองฝัง O⁺ พลังงาน 55 กิโลอิเล็กตรอนโวลท์ บนผลึกเดี่ยวของ α -Al₂O₃ ที่โดส 1.0×10^{15} ถึง 6×10^{16} ไอออน/ซม² จากการตรวจสอบด้วย SEM ไม่พบการพองตัว (blistering) ใด ๆ เกิดขึ้น แต่เมื่อขึ้นงานเหล่านั้นผ่านการอบ ในบรรยากาศของอาร์กอนที่อุณหภูมิ 700, 800 และ 900 °ซ เวลา 0.5 – 7 ชั่วโมง พบว่าการฝังไอออนที่โดสต่ำไม่พบการพองตัวเกิดขึ้น ซึ่งค่าโดสวิกฤต (critical dose) ที่ทำให้เกิดการพองตัวคือที่โดสตั้งแต่ $(3-4) \times 10^{16}$ ไอออน/ซม² การที่ไม่พบการพองตัวในตัวอย่างที่ไม่ผ่านการอบเพราะแลตทิซของ Al₂O₃ นั้นไม่ยอมให้เกิดการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนขององค์ประกอบขึ้น ดังนั้นเมื่อออกซิเจนส่วนเกินนี้ถูกฝังลงใน Al₂O₃ จะประพฤติตัวเหมือนก๊าซเฉื่อย และไม่สามารถเกิดพันธะกับแอนไอออนได้ เมื่อ

ออกซิเจนเหล่านี้ได้รับความร้อนที่ประมาณ 700 °C จะมีอิสระในการเคลื่อนที่ซึ่งเกิดการรวมตัว (agglomeration) กันเนื่องจากความสามารถในการละลายใน Al_2O_3 มีน้อยมาก การทดลองนี้พบว่าโดสวิกฤตที่ทำให้เกิดการพองตัวและโดสที่ทำให้เกิดอสัณฐาน (amorphisation) นั้นมีค่าเท่ากัน จึงต้องศึกษาเพื่อให้ทราบถึงความสัมพันธ์นี้ต่อไป

Ikeyama และคณะ (2001) ฝังไอออนของออกซิเจนและทองแดงบนเซฟไฟร์ โดยเปลี่ยนอัตราส่วนของ O และ Cu คือ 0:1 0.5:1 และ 1:1 โดย Cu^+ ions ใช้พลังงาน 2.1 ล้านอิเล็กตรอนโวลท์ โดส Cu คือ 1×10^{17} ไอออน/ซม² แต่ให้มีการเปลี่ยนแปลงโดสของออกซิเจนไอออน คือ 0, 0.5×10^{17} ($1/2 O + Cu$) และ 1×10^{17} ($O + Cu$) ไอออน/ซม² เพื่อศึกษาเกี่ยวกับการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติหลังฝังไอออน หลังจากนั้นทำการปรับปรุงคุณสมบัติด้านความร้อน (heat treatment) ที่อุณหภูมิ 1270 เคลวิน เวลา 1 ชั่วโมง การดูดกลืนแสงจะเห็นได้อย่างชัดเจนที่ประมาณ 570 นาโนเมตร หลังการฝังไอออนพบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการอบ ขนาดและความเข้มข้นของอนุภาคของ Cu จะเพิ่มขึ้นด้วย เนื่องจากการเกิดอนุภาคนาโนของทองแดง (Cu nanoparticles)

Marques และคณะ (2002) ทดลองฝังโคบอลต์ไอออน พลังงาน 150 กิโลอิเล็กตรอนโวลท์ ลงบน $\alpha-Al_2O_3$ ที่ใส่ ด้วยโดส 1×10^{16} ถึง 5×10^{17} ไอออน/ซม² พบว่าหลังจากฝังไอออนที่โดสสูงสุดบริเวณผิวจะเกิดลักษณะคล้ายโลหะ (metallic-like) สเปกตรัมการดูดกลืนเนื่องจากความเสียหายจากการฝังไอออนจะเห็นได้ชัดที่ 200 นาโนเมตร การอบตัวอย่างในบรรยากาศของออกซิเจนจะทำให้ไอออนของ Co เกิดการแพร่และเกิดเป็นสารประกอบของ Co-Al-O ขึ้น ส่วนการอบในบรรยากาศ reducing จะทำให้เกิดชั้นของ Co (Co-rich) มีความหนาประมาณ 80 นาโนเมตร ชั้นงานจะมีสีน้ำตาลดำ ซึ่งเป็นลักษณะของความเสียหายที่เกิดจากการฝังไอออน

นอกจากนี้การทดลองของ Marques และคณะ (2000) โดยการฝัง W^+ โดส 5×10^{15} ถึง 1×10^{16} พลังงาน 150 กิโลอิเล็กตรอนโวลท์และ Cr^+ โดสตั้งแต่ 3×10^{16} ถึง 3×10^{17} ไอออน/ซม² พลังงาน 170 กิโลอิเล็กตรอนโวลท์ พบว่าบริเวณที่ถูกฝังไอออนในทุกตัวอย่าง กลายเป็นอสัณฐานและสเปกตรัมของการดูดกลืนแสงจะเปลี่ยนไปในช่วงอินฟราเรดช่วงใกล้ (near infrared) ที่ 2000-3000 นาโนเมตร การอบตัวอย่างในช่วง 200- 900°C เวลา 2.5 ชั่วโมง พบว่าโครเมียมจะเริ่มแพร่สู่ตัวชิ้นงานหลังอุณหภูมิ 600°C ในขณะที่ทังสเตนจะเริ่มคงที่ที่ 800°C และพบว่าสีของตัวอย่างหลังฝังด้วยไอออนของโครเมียมที่โดสสูง สีจะเปลี่ยนจากน้ำตาลดำเป็นสีเขียวอ่อนเมื่ออบที่ 800°C

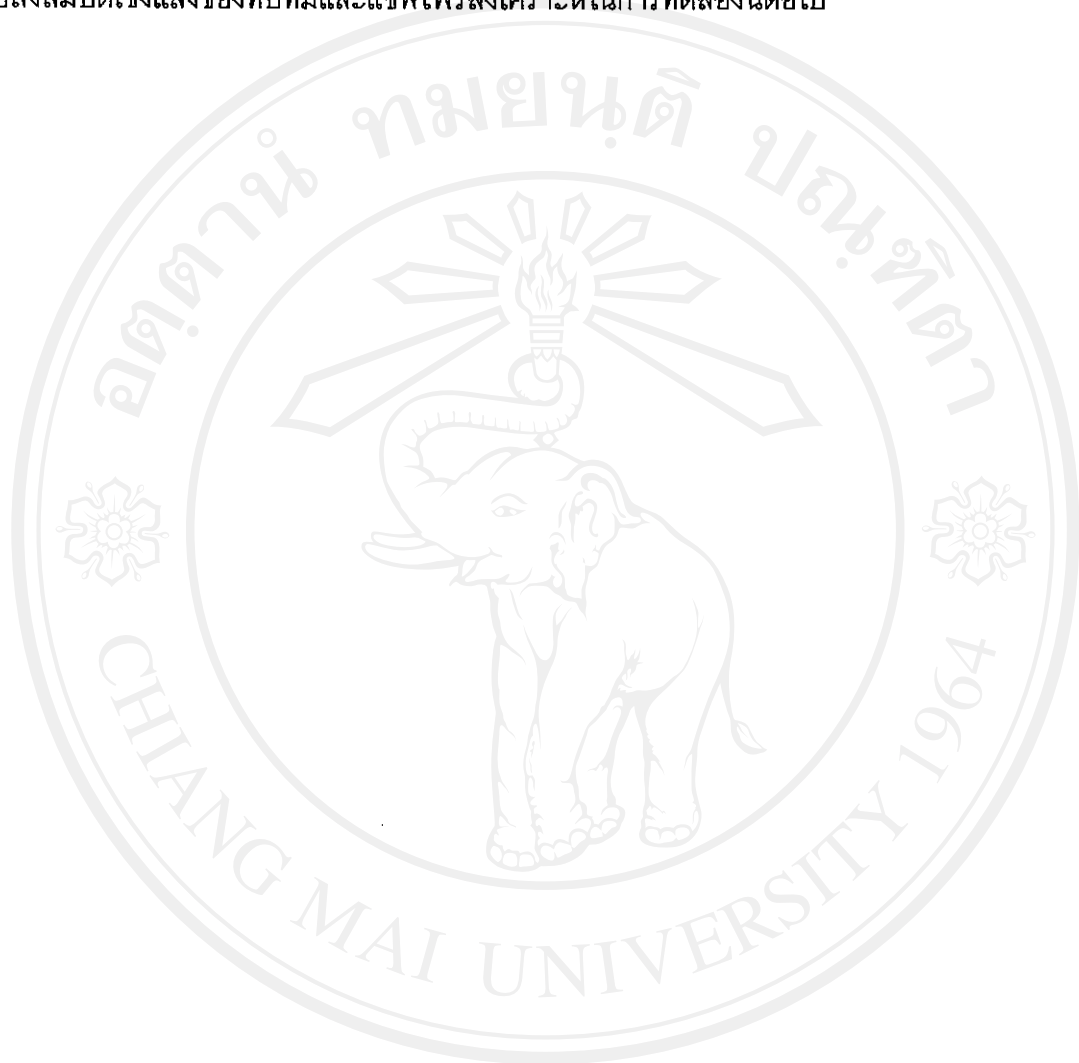
McHargue และคณะ (1987) ศึกษาผลึกเดี่ยวของ $\alpha-Al_2O_3$ ที่ฝังด้วยอาร์กอน (Ar^+) นีออน (Ne^+) และโบรมีน (Br^+) โดส 1×10^{16} ถึง 3×10^{17} ไอออน/ซม² พลังงาน 125 กิโลอิเล็ก-

ตรอนโวลท์ ถึง 3 ล้านอิเล็กตรอนโวลท์ พบว่าการฝัง Ar^+ โดส 1×10^{16} ไอออน/ซม² พลังงาน 230 กิโลอิเล็กตรอนโวลท์ และ Ne^+ โดส 3×10^{17} ไอออน/ซม² พลังงาน 3 ล้านอิเล็กตรอนโวลท์ จะเกิดการพองตัวและหลุม (cratering) บริเวณผิวซึ่งจะเพิ่มจำนวนและขนาดขึ้นตามโดสที่ใช้ ผิวที่ได้มีลักษณะขรุขระและไอออนของแก๊สจะทำให้บริเวณใกล้ผิวเปราะและหลุดออกเมื่อใช้งานที่มีความเค้นเกี่ยวข้อง การฝังไอออนของโบรมีนพบว่าเกิดการพองตัวน้อยกว่า แต่หลังการอบ ผิวตัวอย่างจะเกิดการพองตัวและหลุดออกเพิ่มขึ้นอย่างมาก นอกจากนี้ McHargue และคณะ (1999) ยังได้ทดลองฝังไอออนของเหล็ก ที่โดส 1×10^{16} ถึง 5×10^{17} ไอออน/ซม² พลังงาน 160 กิโลอิเล็กตรอนโวลท์ พบว่าตัวอย่างที่ฝังไอออนในแนวแกน c มีอัตราการเกิดตำหนิมากกว่าตามแนวแกน a และผลึกที่ฝังไอออนตามแนวแกน c จะกลายเป็นอสัณฐานที่โดส 2×10^{17} ไอออน/ซม² ในขณะที่ชิ้นงานที่ฝังไอออนตามแนวแกน a เกิดชั้นที่ไร้ระเบียบ ที่โดส 5×10^{17} ไอออน/ซม²

เนื่องจาก Al_2O_3 มีสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้าที่ดีมาก ในขณะที่ฝังไอออนจึงมีการออกของประจุบวกจำนวนมากบริเวณผิว Liu และคณะ (1997) กล่าวว่าประจุบวกเหล่านี้ทำให้เกิดการหน่วง (decelerate) และการ defocus ของลำไอออน ทั้งยังทำให้เกิดความเสียหายบนชิ้นงานโดยเฉพาะในกรณีของวัสดุกึ่งตัวนำ วิธีการแก้ปัญหานี้ทำได้โดยการเติมอิเล็กตรอนให้ชิ้นงานเพื่อให้เกิดทำให้เป็นกลาง (neutralization) ซึ่งอิเล็กตรอนนี้สามารถผลิตได้โดย flood gun จากการทดลองพบว่า cold electron สามารถทำให้เกิด neutralization ขึ้น สาเหตุของการเกิด cold electron แบ่งได้เป็น 3 สาเหตุ คือ เกิดจาก ionization ของ residual gas เกิดจากการเสียดสีของไอออนกับอิเล็กตรอน บริเวณ extractor หรือเกิดจาก secondary electron ที่เกิดจากการชนของบีมกับชิ้นงานและตัวยึดชิ้นงาน

การเกิด charging เป็นปัญหาหลักในระหว่างการฝังไอออนในสารกึ่งตัวนำ โดยประจุบวกที่เกิดขึ้นบนฉนวนจะเป็นสาเหตุให้เกิด dielectric breakdown โดย Sakai และคณะ (1995) ทดลองโดยยึดชิ้นงานไว้ทางด้านในของ Faraday cup ที่มีเส้นผ่าศูนย์กลาง 10 มม. ชิ้นงานเป็น aluminum film (500 nm) และ silicon wafer วัดความต่างศักย์ระหว่างฝังไอออนของ C^+ และ C^- ในกรณีของ positive-ion implantation พบว่า charging voltage จะเพิ่มขึ้นตามพลังงานของไอออนที่ใช้และจะขึ้นไปจนเกือบจะเท่ากับ voltage ของไอออนที่ถูกเร่งซึ่งอยู่ในช่วง 1-8 กิโลอิเล็กตรอนโวลท์ ในขณะที่ negative-ion implantation จะเกิด charging voltage ต่ำมากคือ 1-4 โวลท์

จากงานวิจัยเหล่านี้จะเห็นว่าการฝังไอออนใน Al_2O_3 นั้นทำให้มีการเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้นหลายอย่าง และมีหลายปัจจัยที่เกี่ยวข้อง ซึ่งการทดลองเหล่านี้จึงเป็นแนวทางในการศึกษาถึงการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงแสงของทับทิมและแซฟไฟร์สังเคราะห์ในการทดลองนี้ต่อไป



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved