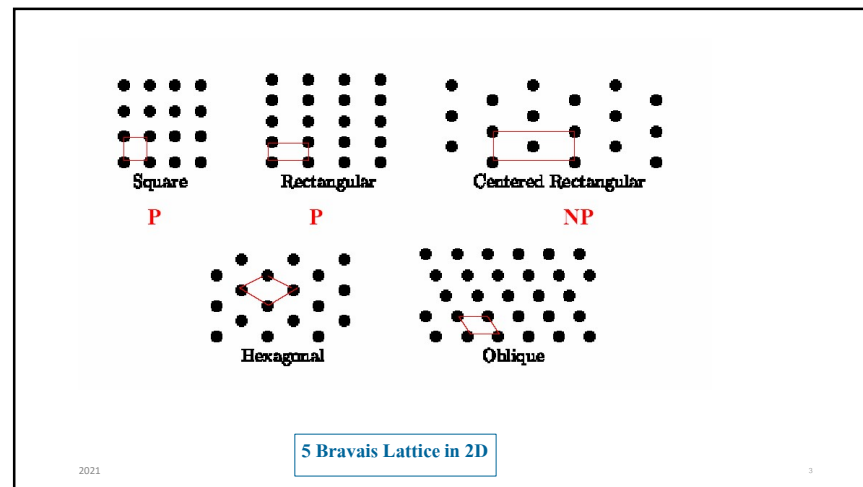


Crystal Structure

คม 331 อนินทรีย์เคมี 1
อ.ดร.นิรวรรณ ธรรมจันทร์

2021



1. โครงผลึก (Crystal lattice) ระบบผลึก (Crystal system) และแลตทิซ บราวเ (Bravais lattice)

lattice point เป็นจุดที่แทนตำแหน่งของอนุภาคในผลึก

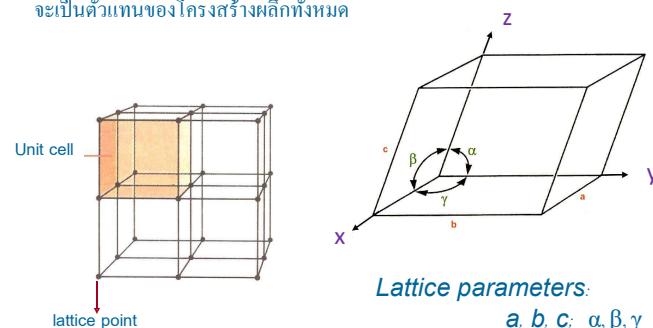
crystal lattice หรือ space lattice เกิดจากจุดแลตทิซหนึ่ง(อะตอม ไอออน หรือโมเลกุล)เกิด การเชื่อมต่อไปยังจุดแลตทิซอื่น ๆ ที่อยู่ข้างเคียงซ้ำๆกันไปสามมิติอย่างเป็นระเบียบแบบแผน

lattice plane ระนาบผลึก พิจารณาแลตทิซของผลึกในลักษณะที่เป็นระนาบ ระนาบ หลาย ๆ ระนาบของแลตทิซภายในผลึกจะขนานกันเป็น ระยะทางที่เท่ากัน

2021

2

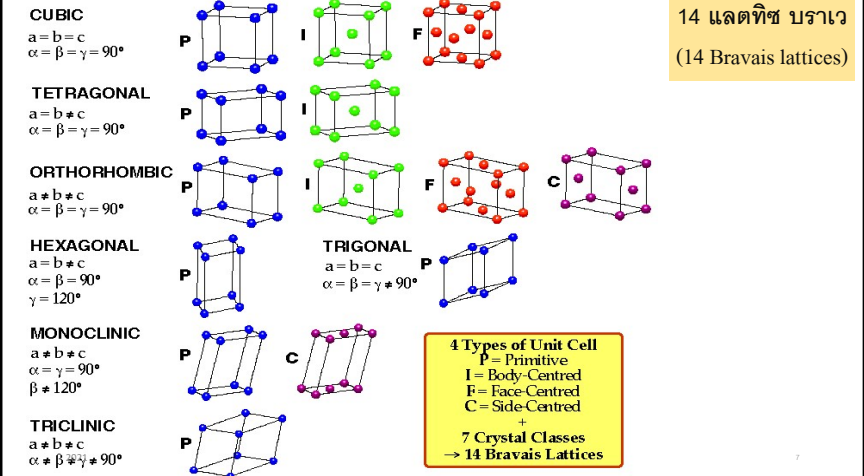
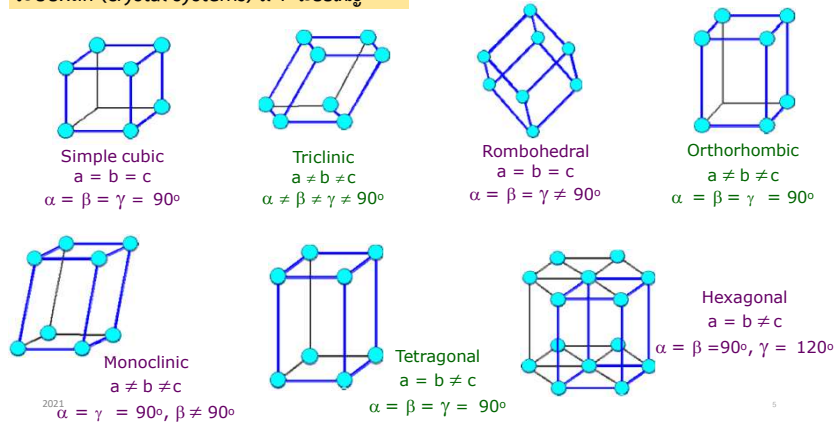
Unit cell (หน่วยเซลล์) คือหน่วยเล็กที่สุดที่เรียงตัวซ้ำๆ กัน รูปร่างของ unit cell จะเป็นตัวแทนของโครงสร้างผลึกทั้งหมด



2021

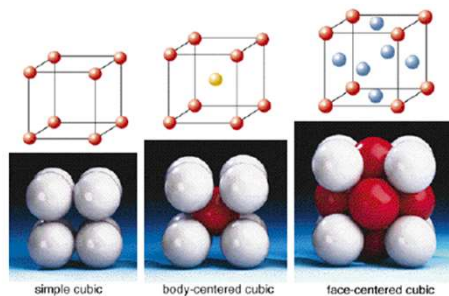
4

ระบบผลึก (crystal systems) มี 7 ระบบใหญ่



ในหน่วยเซลล์บางครั้งไม่ได้มีอนุภาคเฉพาะที่มุมเท่านั้นแต่อนุภาคอาจจะอยู่ที่ตำแหน่งอื่น ๆ เช่น จุดศูนย์กลาง หรือ หน้าตัดของระนาบแลตทิซ ต่อมา August Bravais ได้จัดระบบผลึกใหม่ ได้ 14 Bravais lattices (จะมีอนุภาคเพิ่มเข้ามา) เช่น

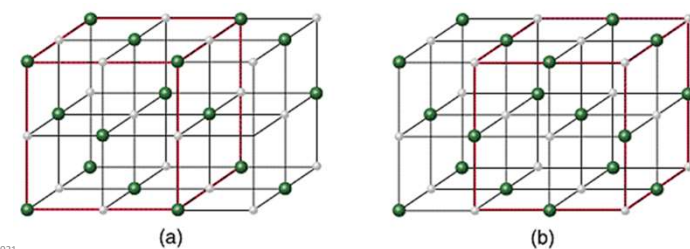
- Body centered cubic (bcc) มีอนุภาคอยู่กลางหน่วยเซลล์เพิ่มเข้ามา
- Faced centered cubic (fcc) มีอนุภาคอยู่ที่กึ่งกลางหน้าทุกหน้าของหน่วยเซลล์



2. การจัดเรียงอนุภาคในโครงผลึก

2.1 เลขโคออร์ดิเนชัน

คือ จำนวนอะตอมที่ล้อมรอบอะตอมใด อะตอมหนึ่งที่ใกล้ชิดที่สุด ด้วยระยะทางที่เท่ากัน เลข CN สูง → ผลึกจะมีความหนาแน่นมากขึ้น (พิจารณาจาก จำนวนอนุภาคที่ล้อมรอบ)



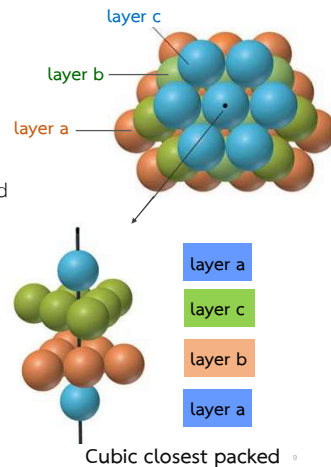
2.2 การบรรจุชิดที่สุดของอนุภาคในผลึกของแข็ง

- มี CN. = 12
 - เป็นการจัดให้มีช่องว่างน้อยที่สุด
 - จัดเรียงได้ 2 แบบ คือ
- cubic closest packed และ Hexagonal closest packed

2.2.1 cubic closest packed, ccp

ABC ABC ABC ... ทำให้อนุภาคมี CN สูงสุด = 12

- เป็นการจัดเรียงแบบบรรจุชิดที่สุด
- หน่วยเซลล์ (unit cell) ของโครงสร้าง ccp
- จะเป็นแบบ face-centered cubic, fcc



2021

Non-close packing

Close packing

Structure	Coordination number	Stacking pattern
Primitive Cubic	6	AAAAA...
Body-centered Cubic	8	ABABAB...
Hexagonal close packed	12	ABABAB...
Cubic close packed	12	ABCABC...

2021

11

2.2.2 Hexagonal closest packed, hcp

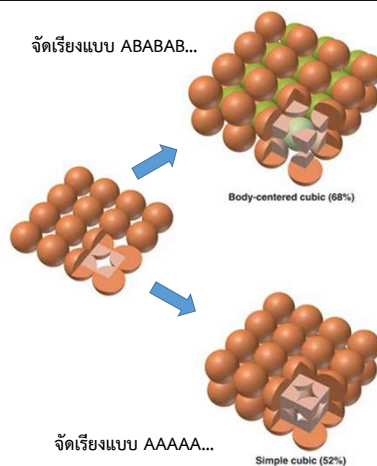
ABABAB...

จัดแบบสลับหว่างกันไปเรื่อย ๆ ในแต่ละ layer

- ทำให้เกิดหน่วยเซลล์แบบเฮกซะโกนัล (hcp)
- CN. = 12
- ยังทำให้เกิดโครงสร้างอีกแบบคือ body-centered cubic, bcc (บรรจุแน่นน้อยกว่า hcp), มี CN. = 8

2.3 ถ้าจัดเรียงแบบ AAAAA...

- เป็นโครงสร้างแบบ simple cubic
- CN = 6 จะมีช่องว่างมากประสิทธิภาพต่ำที่สุด



2021

2.4 จำนวนอนุภาคในหน่วยเซลล์

Atoms	Shared Between	Each atom counts
corner	8 cells	1/8
Face center	2 cells	1/2
Body center	1 cells	1
Edge center	4 cells	1/4

Simple cubic มีจำนวนอนุภาค

มีจำนวนอนุภาค = 1 อนุภาค

คิดจาก

$$n = (1/8) \times (8) = 1$$

Body-centered cubic

มีจำนวนอนุภาค = 2 อนุภาค

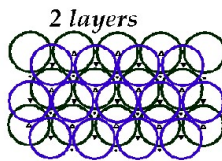
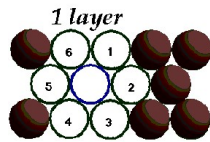
คิดจาก

$$n = [(1/8) \times (8)] + 1 = 2 \text{ อนุภาค}$$

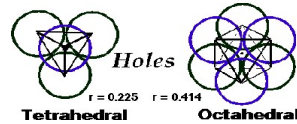
12

2.5 ช่องว่างภายในผลึกที่อนุภาคมีการบรรจุชิดที่สุด

1. Tetrahedral hole, Td ช่องว่างที่ **ถูกปิด** ด้วยชั้นที่ 2
2. Octahedral hole, Oh ช่องว่างที่ **ไม่ถูกปิด** ด้วยชั้นที่ 2



ขนาด Oh hole > Td hole
 จำนวน Td hole = 2 เท่าของจำนวนอนุภาค
 = 2 เท่าของ Oh hole
 จำนวนอนุภาค = n = จำนวน Oh hole



2021

13

2.6 ความหนาแน่นของผลึก

ดูจากค่า packing factor ของหนึ่งหน่วยเซลล์ ถ้า ค่า packing factor หรือ packing efficiency มีค่าสูง ประสิทธิภาพในการบรรจุอนุภาคก็จะมาก โครงผลึกจะมีความหนาแน่นสูง

$$\% \text{ packing efficiency} = \frac{\text{volume of sphere inside the cell} \times 100}{\text{volume of the cell}}$$

$$\% \text{ packing efficiency} = \frac{\text{ปริมาตรของทรงกลม 1 อนุภาค} \times 100}{\text{ปริมาตรลูกบาศก์}}$$

sc	52.3%	hcp	74%
bcc	68%	ccp	74%

2021

15

ดย. 1 ถ้าให้อนุภาค A จัดเรียงตัวแบบใกล้ชิดที่สุด B เข้าไปอยู่ในช่องของ Oh hole จงหาสูตรของสารประกอบ

Solⁿ A : B = n : n = 1 : 1

∴ สูตรโมเลกุลของสารประกอบนี้ คือ **AB**

ดย. 2 ถ้าอนุภาค B เข้าไปอยู่ในช่องของ Oh hole เพียงครึ่งเดียว

จงหาสูตรของ สารประกอบ

A มี n อนุภาค B มี n/2 อนุภาค
 A : B = n : n/2
 = 2n : n

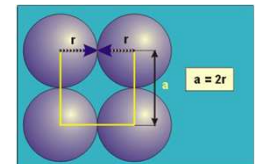
∴ สูตรโมเลกุลของสารประกอบนี้คือ **A₂B**

2021

14

ดย. 3 หา % packing efficiency ของหน่วยเซลล์แบบ Simple cubic

r = รัศมีของอนุภาค
 V = a^3
 จำนวนอนุภาคใน 1 หน่วยเซลล์ = 1 อนุภาค
 ความยาวด้านของลูกบาศก์ = $2r$



$$\% \text{ packing efficiency} = \frac{\text{ปริมาตรของทรงกลม 1 อนุภาค} \times 100}{\text{ปริมาตรลูกบาศก์}}$$

$$= \frac{4/3 \pi r^3 \times 100}{(2r)^3}$$

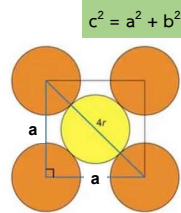
∴ % packing efficiency = 52.3 %

2021

16

ตย. 4 หา % packing efficiency ของหน่วยเซลล์แบบ Cubic closest packed

r = รัศมีของอนุภาค
 V = a^3
 จำนวนอนุภาคใน 1 หน่วยเซลล์ = 4 อนุภาค
 ความยาวด้านของลูกบาศก์ (a) = $4r/\sqrt{2}$



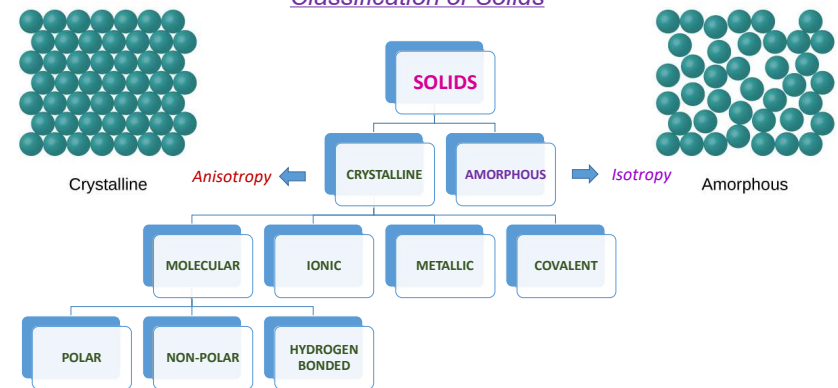
$$\begin{aligned} \text{\% packing efficiency} &= \frac{\text{ปริมาตรของทรงกลม 1 อนุภาค} \times 100}{\text{ปริมาตรลูกบาศก์}} \\ &= \frac{4(4/3 \pi r^3) \times 100}{(4r/\sqrt{2})^3} \end{aligned}$$

$$\therefore \text{\% packing efficiency} = 74 \%$$

2021

17

Classification of Solids



2021

19

Solid State

คม 331 อนินทรีย์เคมี 1
ดร.นิรวรรณ ธรรมพันธุ์

1. การจำแนกชนิดของของแข็ง

1.1 การจำแนกชนิดของของแข็งตามการจัดเรียงตัวของอนุภาค

แบ่งได้ 2 แบบ คือ

1.1.1 ผลึกของแข็ง (Crystalline solids)

- อะตอม ไอออน หรือ โมเลกุล เรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ
- มีรูปทรงทางเรขาคณิตในสามมิติเป็นแบบที่แน่นอน
- มีจุดหลอมเหลวที่แน่นอน
- สมบัติของผลึกมักจะขึ้นอยู่กับทิศทาง เนื่องจากการจัดเรียงตัวของอนุภาคในผลึกในแต่ละทิศทางที่ต่างกันมีผลทำให้สมบัติบางอย่าง เช่น ความนำไฟฟ้า ในแต่ละทิศทางแตกต่างกันไป ลักษณะนี้เรียกว่า

anisotropy

- สารชนิดเดียวกันอาจมีรูปร่างของผลึกเกิดได้หลายแบบ เช่น ผลึกกำมะถัน คุณสมบัติต่างกันส่งผลต่อรูปร่างผลึกต่างกัน ปรากฏการณ์นี้ เรียกว่า *polymorphism* (อุณหภูมิต่ำ เป็น *monoclinic* อุณหภูมิสูง เป็น *orthorhombic*)
- ของแข็งต่างชนิดกันบางชนิดสามารถให้ผลึกแบบเดียวกันได้ เช่น NaF, KCl, MgO, CaS, NaCl ต่างก็มีรูปร่างผลึกแบบเดียวกัน ปรากฏการณ์นี้ เรียกว่า *isomorphism*

2021

20

1.2.4 ผลึกร่างแหหรือผลึกโควาเลนต์ (network or covalent crystals)

ยึดกันด้วยพันธะโควาเลนต์ในลักษณะที่เหมือนร่างแห ต่อกันเป็นโมเลกุลขนาดใหญ่ เช่น เพชร กราไฟต์ ซิลิกอนคาร์ไบด์ (SiC)

มีจุดหลอมเหลวสูง ความดันไอลำ เมื่อหลอมเหลวจะไม่นำไฟฟ้า



2021 diamond



silicon dioxide



silicon carbide



graphite

ตาราง 1 Types of crystals and general properties

Types of crystals	Unit of lattice point	Force holding the units together	General Properties	Example
Ionic	Positive and negative ion	Electrostatic forces	Hard, เปราะ, mp. สูง, นำไฟฟ้าไม่ได้	NaCl (เกลือ)
Covalent	Atoms	พันธะโควาเลนต์	Hard, mp. สูง, นำไฟฟ้า และ ความร้อนไม่ได้	C (เพชร) SiO ₂ (quartz)
โมเลกุล	โมเลกุล, atoms	-แรงลอนดอน -dipole dipole -H-H bond	Soft, mp. ต่ำ, นำไฟฟ้าไม่ได้	CO ₂ , H ₂ O sucrose, Ar
โลหะ	atoms	พันธะโลหะ	Hard, Soft, mp. สูง, นำไฟฟ้าได้ดี	Au

Allotropes of carbon

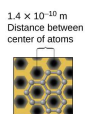
Allotropes are different structural forms of the same element.



diamond



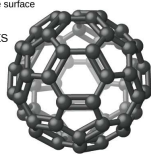
graphite



Graphite surface



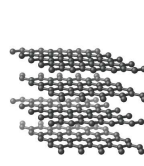
Graphene sheet



Buckyball



Nanotube



Stacked sheets

Graphene is a single sheet of graphite.

- strong and lightweight
- an excellent conductor of electricity and heat
- forming into buckyballs, nanotubes, and stacked layers

Diamond is one of the hardest substances known and melts above 3500 °C.

Graphite is an exceptional example, composed of planar sheets of covalent crystals that are held together in layers by noncovalent forces. Unlike typical covalent solids, graphite is very soft and electrically conductive.

2. โครงสร้างของผลึกไอออนิกบางชนิด

2.1 โครงสร้าง NaCl (Rock salt structure)

Cl⁻ จัดโครงสร้างแบบ *ccp*

Na⁺ เข้าไปอยู่ใน Oh hole ทุกช่อง

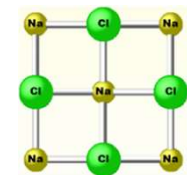
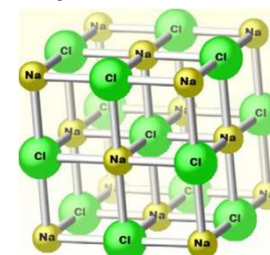
CN ของ Na : Cl = 6 : 6

โครงสร้างผลึกจัดเรียงแบบ *fcc*

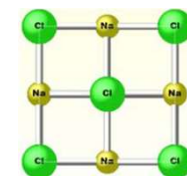
ตัวอย่างเช่น KCl, KBr, LiI, CaO, AgCl, NiO เป็นต้น



2021



Layer 1



Layer 2

Layer 3 = Layer 1

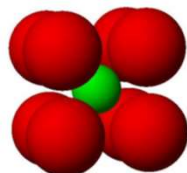
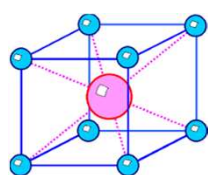
25

2.2 โครงสร้างแบบซีเซียมคลอไรด์ (CsCl structure)

CN ของ $\text{Cs}^+ : \text{Cl}^- = 8 : 8$

Cs^+ กับ Cl^- มีขนาดใกล้เคียงกัน Cs^+ จึงไม่สามารถอยู่ใน Oh hole

เช่น CsBr, CsI, RbCl



ดูเหมือนมีการจัดเรียงแบบ bcc แต่ที่จริงแล้วไม่ใช่ เนื่องจากไอออนที่จุดศูนย์กลางของลูกบาศก์ต่างชนิดกับที่มุมของลูกบาศก์

2021

29

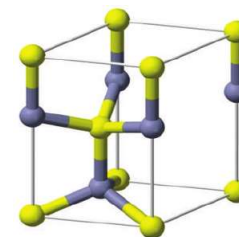
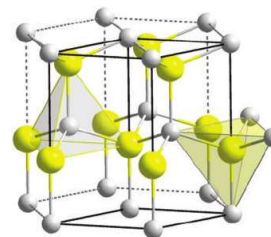
* Wurtzite

S^{2-} จัดโครงสร้างแบบ hcp

Zn^{2+} บรรจุใน Td hole ครึ่งหนึ่ง

CN ของ $\text{Zn}^{2+} : \text{S}^{2-} = 4 : 4$

เช่น BeO, AlN



2021

31

2.3 โครงสร้างแบบซิงค์ซัลไฟด์ (ZnS structure)

มี 2 โครงสร้าง

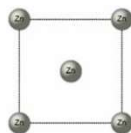
* Zinc blends

S^{2-} จัดโครงสร้างแบบ ccp

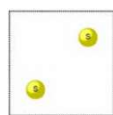
Zn^{2+} บรรจุใน Td hole ครึ่งหนึ่ง

CN ของ $\text{Zn}^{2+} : \text{S}^{2-} = 4 : 4$

เช่น CdS, AgI, SiC



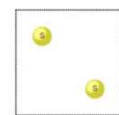
2021 Layer 1



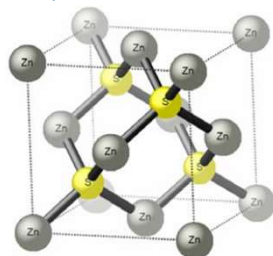
Layer 2



Layer 3



Layer 4



Layer 5 = Layer 1

Layer 4

Layer 3

Layer 2

Layer 1

30

2.4 โครงสร้างแบบฟลูออไรต์ (Fluorite structure)

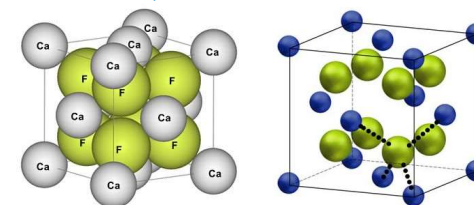
เช่น CaF_2

Ca^{2+} จัดโครงสร้างแบบ ccp

F^- อยู่ใน all Td holes

CN ของ $\text{Ca}^{2+} : \text{F}^- = 8 : 4$

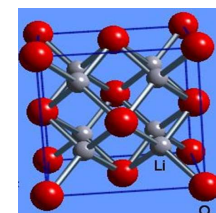
เช่น BaF_2 BaCl_2



Anti-Fluorite structure

- cation and anion positions are reversed
- Anion จัดเรียงแบบ ccp
- Cation บรรจุใน Td holes ทั้งหมด
- CN ของ cation : anion = 4 : 8

เช่น K_2O , Li_2O , Na_2O , Li_2S , K_2S



32

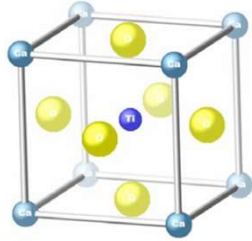
2.5 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (Perovskite structure)

ABO_3

A: M^{2+} (Ca, Sr, Ba, La)

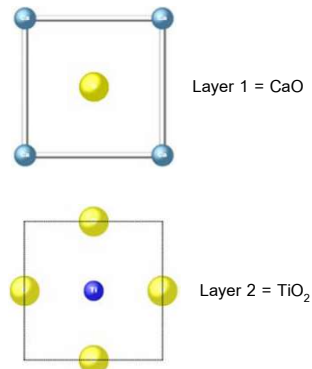
B: M^{4+} (Ti, Zr, Mn)

ประจุรวมของ A และ B ต้องเท่ากับ 6



2021

Perovskite – $CaTiO_3$



33

2.5 โครงสร้างคอร์ันดัม (Corundum $\alpha-Al_2O_3$)

O^{2-} จัดโครงสร้างแบบ *hcp*

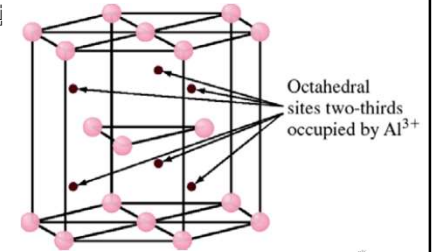
Al^{3+} บรรจุอยู่ 2 ใน 3 ของ Oh hole

ทับทิม $\rightarrow$ มีโครเมียมปนอยู่ในโครงสร้างประมาณร้อยละ 0.1-1.25

แซฟไฟร์สีน้ำเงิน $\rightarrow$ มีเหล็กและไทเทเนียมปนอยู่

แซฟไฟร์สีเขียว $\rightarrow$ มีวาเนเดียมและโคบอลต์ปนอยู่

แซฟไฟร์สีม่วง $\rightarrow$ มีวาเนเดียมปนอยู่



2021

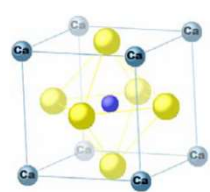
Ca^{2+} และ O^{2-} จัดโครงสร้างแบบ *ccp*

Ca^{2+} ถูกล้อมรอบด้วย O^{2-} 12 อะตอม (CN=12)

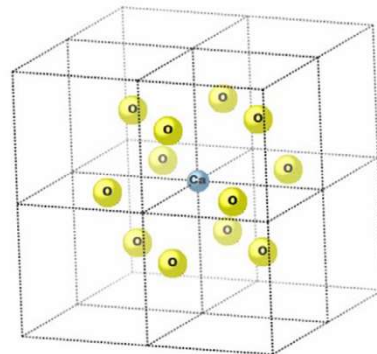
Ti^{4+} อยู่ใน Oh Hole ของ *ccp* array

Ti^{4+} ถูกล้อมรอบด้วย O^{2-} 6 อะตอม (CN=6)

ตัวอย่างเช่น $CaTiO_3$, $BaTiO_3$



2021



34

ตัวอย่างการหาความหนาแน่นของหน่วยเซลล์สำหรับสารประกอบไอออนิก

1. The edge length of the NaCl unit cell is 564 pm. What is the density of NaCl in g/cm^3 ?

Solⁿ $a = 564 \text{ pm} = 564 \times 10^{-10} \text{ cm}$

หาจำนวนไอออนบวก และลบในหน่วยเซลล์

Na^+	12 edges	= 1	Cl^-	8 corner	= 1
	1 center	= 1		6 face	= 3
	3 + 1	= 4 Na^+		1 + 3	= 4 Cl^-

$$\text{จาก } m = nM / N_A = (4)(22.99 + 35.45) / 6.02 \times 10^{23} = 3.89 \times 10^{-22} \text{ g}$$

$$\rho = m/v = m/a^3 = \frac{3.89 \times 10^{-22} \text{ g}}{(564 \times 10^{-10} \text{ cm})^3}$$

$$\rho = 2.17 \text{ g/cm}^3$$

สำหรับความหนาแน่นของระดับผลึกอื่น ๆ ก็สามารถคำนวณได้โดยใช้หลักการเดียวกัน

35

The effect of radius ratio and charge on structure

อัตราส่วนระหว่างรัศมีของไอออน

$$r^+ / r^-$$

-ใช้ทำนายจำนวน Coordination number

-ใช้ทำนายชนิดของโครงสร้างผลึก

CN	Geometry	Limitation (r^+ / r^-)	Possible structure
4	Tetrahedral	0.225 – 0.414	Wurtzite, Zinc blende
6	Octahedral	0.414 – 0.732	NaCl
8	cubic	1.732 – 1	CsCl

2021

37

Fajan's rule

(1) ลักษณะโคเวเลนต์จะสูงขึ้น ถ้า cation มีขนาดเล็ก และ/หรือ มีประจุสูง

$$\text{charge density} = \frac{\text{charge}}{\text{radius}}$$

-ในแต่ละหมู่ลักษณะโคเวเลนต์จะลดลงจากบนลงล่าง

-ในแต่ละคาบลักษณะโคเวเลนต์จะเพิ่มขึ้นจากซ้ายไปขวา (ion มีขนาดเล็กลง มีประจุมากขึ้น)

(2) ลักษณะโคเวเลนต์จะสูงขึ้น ถ้า anion มีขนาดใหญ่ และ/หรือ มีประจุสูงเช่น



(3) cation ที่มีขนาดและประจุใกล้เคียงกัน สารประกอบที่มี cation มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนไม่เหมือนแก๊สมีตระกูล ($ns^2 np^6$) จะมีลักษณะโคเวเลนต์สูงกว่า

เช่น $Na^+ \quad 8e^- \quad mp. 800^\circ C$

$Cu^+ \quad 18e^- \quad mp. 430^\circ C$

2021

39

Fajan's rule

ใช้ในการประมาณความมากน้อยหรือความเป็นไปได้ของไอออนบวกที่จะ polarization

ไอออนลบแล้วเกิด **ลักษณะโคเวเลนต์** ขึ้นในสารประกอบไอออนิก

ผลึกไอออนิก มีลักษณะโคเวเลนต์แฝงอยู่ในพันธะไอออนิก Polarization effect



No polarization



Anion polarization



Cation and Anion polarization

ถ้าทำให้เกิดขั้วมาก (polarization) ก็จะมี %covalent สูง

2021

38

3. Defect structures and non-stoichiometric solids

Ideal lattices (perfect crystal) ที่ 0 K

ความไม่สมบูรณ์ของผลึก เกิดที่ $T > 0$ K

Real crystal เรียกว่า defect crystal

เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจะมีผลทำให้การเรียงตัวของอนุภาคเกิดความไม่เป็นระเบียบขึ้น ทำให้ผลึก

มีความบกพร่อง (imperfection of defect of crystal) เกิดขึ้น ความบกพร่องของผลึกเพียงเล็กน้อยมี

ผลทำให้คุณสมบัติของแข็งเปลี่ยนแปลงไปจากเดิมได้

Defect of Crystal มีหลายชนิด

- point defect (แบบจุด)

- line defect (แบบเส้น)

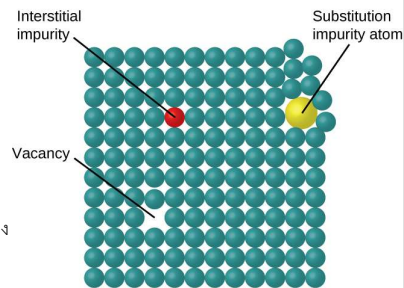
- plane defect (พื้นผิวของผลึก)

2021

40

3.1 Point defects (lattice defect)

- อนุภาคอื่นเข้าไปแทนที่อนุภาคจริง (substitutional impurity)
- มีอนุภาคอื่นแทรกในช่องว่าง (interstitial impurity)
- อนุภาคจริงหลุดหายไปบ้าง จากตำแหน่งที่อยู่ในโครงผลึกจึงทำให้เกิดช่องว่าง (vacancy) ขึ้น มักเกิดในขณะที่ผลึกกำลังโต (ขึ้นกับ T)
- อนุภาคที่แท้จริงอาจอยู่ผิดที่ (self interstitial defect) ทำให้อนุภาคที่อยู่รอบเกิดการบิดเบี้ยว (distortion) สมบัติทางเคมียังคงเหมือนเดิม
- อนุภาคอื่นเข้าไปแทนที่อนุภาคจริงจะมีผลทำให้สมบัติทางเคมีและฟิสิกส์เปลี่ยนไป เช่น พอลอยมีสีสสวยเกิดจากมี impurity atom เกิดขึ้นใน crystal structure

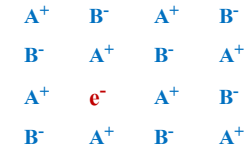


2021

41

F – centres (Farbe centre)

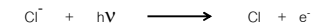
ไอออนลบหลุดไปจากตำแหน่ง lattice ให้ e^- เข้าไปอยู่แทน



เช่น



จะทำให้เกิดเปลี่ยนสี, e^- มีมากจะทำให้สีเข้มมาก



ทำให้ Cl เคลื่อนไปที่ผิวหน้ารวมกันกลายเป็น gas Cl₂ หลุดออกไปเลย

2021

43

3.1.1. Schottky defects

มี vacancy ใน lattice ความหนาแน่นน้อยลง อะตอมหรือไอออนจะหายไป จากตำแหน่งในผลึก ionic จะเกิดขึ้นโดยรักษาความเป็นกลางทางไฟฟ้า เช่น ถ้าเป็น MX

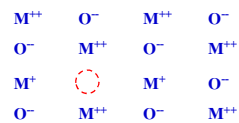
M^+ และ X^- จะหายไปเป็นคู่ ๆ เพื่อรักษาความเป็นกลางทางไฟฟ้าไว้

ถ้าเป็น MX_2

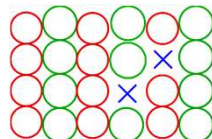
M^{2+} และ $2X^-$ จะหายไป

เกิดขึ้นน้อยมาก เช่น CsCl, KBr (ไอออนบวกกับไอออนลบ จะมีขนาดใกล้เคียงกัน)

กรณี ไอออนลบหายไปจากตำแหน่ง



Schottky defects



2021

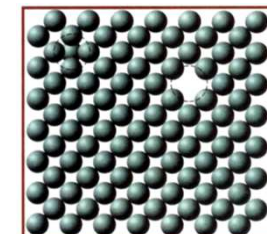
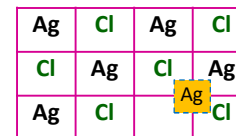
42

3.1.2 Frenkel defects

เกิด vacancy โดยมีอะตอมหรือไอออนเคลื่อนย้ายไปที่ interstitial position มักจะเกิดขึ้นกับเกลือที่มีไอออนบวกขนาดเล็กและไอออนลบมีขนาดใหญ่

เช่น AgBr, AgI และ AgCl ความหนาแน่นของสารยังคงเดิม

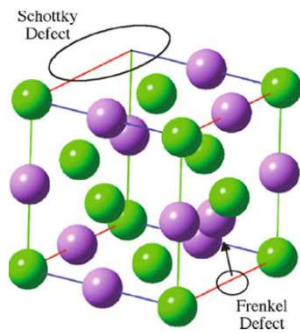
Frenkel defects



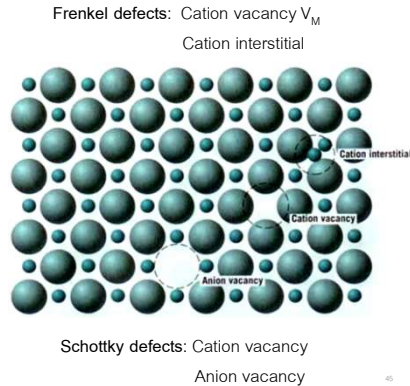
2021

44

ภาพเปรียบเทียบระหว่าง Schottky defect กับ Frenkel defect



2021



45

Defect ที่เกิดขึ้น ทำให้คุณสมบัติของผลึกเปลี่ยนไป

ความแข็ง

ในเหล็กกล้า (carbon steel) Fe มี C แทรกอยู่ในโครงผลึก 0.12 – 0.25% จะทำให้มีความแข็งและเหนียวกว่า Fe บริสุทธิ์ แต่ถ้ามี C แทรกอยู่ 2.2 – 4.5% จะทำให้เหล็กแข็งมากขึ้นจนเปราะ

การนำไฟฟ้าเปลี่ยนไป

ผลึก Si บริสุทธิ์ นำไฟฟ้าได้น้อยมาก แต่ถ้ามี impurity ปน เช่น As หรือ P แทรกในโครงผลึก จะทำให้สมบัติการนำไฟฟ้าดีขึ้น เป็น Semi-conductor มีประโยชน์ในการทำ transistor ที่เป็นองค์ประกอบของเครื่องมีอิเล็คทรอนิกส์

ความหนาแน่น, สี, ความถ่วงจำเพาะ ฯลฯ

เช่น พลอยมีสีสวยเกิดจากมี impurity atom เกิดขึ้นใน crystal structure

2021

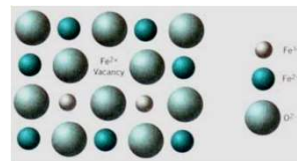
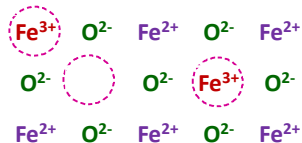
47

Non – stoichiometric defects

ความเป็นกลางทางไฟฟ้าคงอยู่โดยอาจมีการเปลี่ยนประจุบวกบนโลหะไอออน หรือมี e- พิเศษในโครงสร้าง คือ ประจุบวกหายไป แต่ยังคงมีประจุบวกเพิ่มเข้ามาแทนที่

เช่น $\text{Fe}_{0.84}\text{O}$

Fe^{2+} หายไป



45

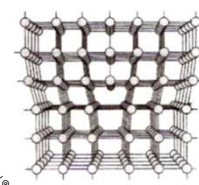
3.2 Line defects

เกิดตามเส้นหรือแนวของ lattice site มีอีกชื่อหนึ่งว่า dislocation of rows of lattice site สามารถแบ่งได้เป็น

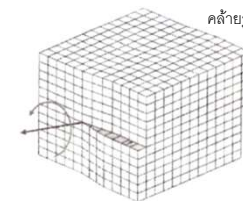
1. Edge dislocation
2. Screw dislocation

ไม่มีผลต่อสมบัติเคมีของผลึก

มีความยาวของชั้นใดชั้นหนึ่งสั้นกว่าในชั้นอื่น จึงมีลักษณะเหมือนถูกกัดและดึง



Edge dislocation



Screw dislocation

เกิดความบกพร่องไปตามแกนรอบ ๆ คล้ายรูปบันไดวน

2021

45

การตรวจสอบความบกพร่องแบบเส้น

เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy, TEM)
ใช้ลำอิเล็กตรอนส่องผ่านไปยังผลึกที่มีความหนาประมาณ 0.1-0.2 ไมครอน
หากมีความบกพร่องแบบเส้นเกิดขึ้น จะเกิดเคลื่อนที่เบี่ยงเบนไป



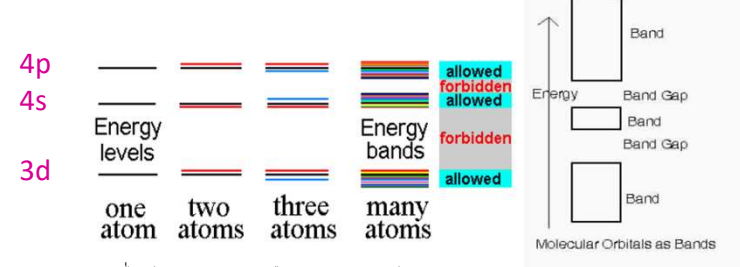
ภาพจาก TEM แสดงความบกพร่องแบบเส้นที่เกิดขึ้นใน
ผลึกโลหะไทเทเนียมผสม

2021

50

4. Band Theory (ทฤษฎีแถบ)

ในผลึกของแข็ง อะตอมหลายอะตอมอยู่ใกล้ชิดกัน จึงทำให้วงโคจรของอิเล็กตรอนหรือระดับพลังงาน
ของอิเล็กตรอนมีการเปลี่ยนแปลง จากระดับพลังงานจะกลายเป็นแถบพลังงาน



แถบพลังงานที่ไม่มีการซ้อนทับกัน หรือ แถบต้องห้าม เรียกว่า forbidden energy band

แถบพลังงานที่แสดงช่วงที่อิเล็กตรอนอยู่ได้ เรียกว่า allowed energy band

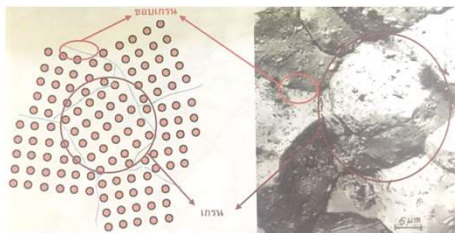
ช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน เรียกว่า band gap

2020

51

3.3 Plane defects

- ระยะระหว่างอนุภาคภายนอกผลึกยาวกว่าระยะระหว่างอนุภาคภายในผลึก เพื่อรักษาความเสถียรของพื้นผิวภายนอก
- ผลึกจะเรียงตัวในทิศทางที่แตกต่างกัน



กลุ่มของผลึกที่เรียงตัวไปในทิศทางเดียวกันเรียกว่า
เกรน (grain) เกรนมักจะมีรูปร่างและขนาดไม่
เท่ากัน ความแตกต่างของทิศทางของแต่ละเกรนไม่
เกิน 10 องศา ระหว่างเกรนจะเกิดรอยต่อขึ้นเรียกว่า
ขอบเกรน (grain boundary) อนุภาคบริเวณขอบ
เกรนเคลื่อนที่ได้ง่ายกว่า มักมีสิ่งเจือปนสูงกว่า ขอบ
เกรนสามารถกีดขวางความบกพร่องแบบเส้นได้ ถ้า
ของแข็งมีขอบเกรนจำนวนมากหรือขนาดเกรนเล็ก
จะเพิ่มความแข็งแรงให้แก่ของแข็งได้

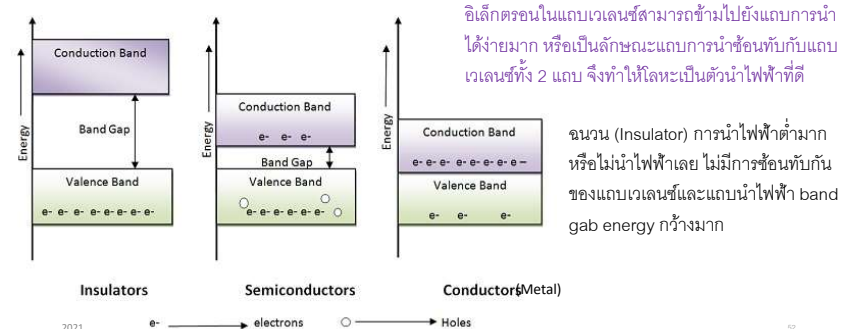
2021

52

ทฤษฎีแถบพลังงานใช้ในการอธิบายการนำไฟฟ้าของของแข็ง
ลักษณะการนำไฟฟ้าของของแข็งมีค่าแตกต่างกันตามชนิดของอะตอม

แถบที่มีเวเลนซ์อิเล็กตรอนอยู่ => Valence band, VB

แถบที่ว่าง ไม่มีอิเล็กตรอนอยู่ => Conduction band, CB



2021

53

ตัวนำ (Conductor)

แถบเวเลนซ์มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่และเคลื่อนที่ไปยังแถบนำไฟฟ้าได้ง่าย
ปัจจัยของความเป็นตัวนำที่ดี

1. ประจุของไอออนบวกต่ำ เช่น TiO เป็นตัวนำ ส่วน TiO_2 เป็นฉนวน
2. เป็นธาตุทรานซิชันในหมู่แรก ๆ ของตารางธาตุ เช่น TiO เป็นตัวนำ ส่วน CuO เป็นสารกึ่งตัวนำที่ไม่ดี
3. เป็นธาตุทรานซิชันแถวที่ 2 และ 3 เช่น Cr_2O_3 เป็นตัวนำที่ไม่ดี ส่วน Mo และ W เป็นตัวนำที่ดี
4. มีไอออนลบที่เป็น electropositive (สามารถให้ e^-) เช่น NiO เป็นตัวนำที่ไม่ดี ส่วน NiS เป็นตัวนำที่ดี

วัสดุตัวนำยิ่งยวด (Superconductor)

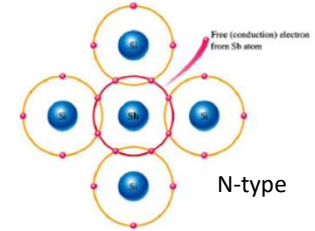
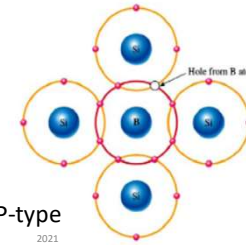
คือ วัสดุที่มีสภาพการนำไฟฟ้าโดยปราศจากความต้านทาน ได้แก่ โลหะ โลหะผสม และเซรามิกส์
เมื่อให้ความเย็นจนถึงอุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิวิกฤต (critical temperature, T_c) แก้ววัสดุ วัสดุจะไม่มีมีความต้านทาน
กระแสไฟฟ้า ยังคงสามารถนำพากระแสไฟฟ้าได้ เนื่องจากอิเล็กตรอนมีการจับคู่กัน (cooper pair) วิ่งไปมาอยู่ใน
โครงผลึกของวัสดุอย่างอิสระ โดยไม่เกิดการชนกันหรือการกระเจิง

2021

53

คุณสมบัติทางไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์สามารถเปลี่ยนแปลงได้ด้วยการเจือสารที่ไม่บริสุทธิ์ลงไป ซึ่งเราเรียกว่า
การโด๊ป (Doping) การเจือสารเจือปนเพียงเล็กน้อย จะเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของแถบพลังงานเป็นอย่างมาก

n-type Semiconductor มีสภาพทางไฟฟ้าเป็นลบ (Negative)
ได้จากการโด๊ปธาตุหมู่ 5 (Sb, As หรือ P) ลงใน Ge หรือ Si บริสุทธิ์
(มีเวเลนซ์ e^- มากกว่า 1 ตัว)



p-type Semiconductor มีสมบัติทางไฟฟ้าเป็นบวก (Positive)
ได้จากการโด๊ปธาตุหมู่ 3 (B, Ga หรือ In) ลงใน Ge หรือ Si บริสุทธิ์
(มีเวเลนซ์ e^- น้อยกว่า 1 ตัว จึงเกิดเป็นช่องว่าง (Hole))

P-type

2021

55

สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor)

มี Band gap energy ห่างกันไม่มากนัก

มีจำนวน e^- 4 ตัว จึงมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมปานกลาง

เป็นฉนวนที่อุณหภูมิต่ำ นำไฟฟ้าได้ดีขึ้นที่อุณหภูมิสูง

ความร้อนที่อุณหภูมิห้องสามารถกระตุ้นให้อิเล็กตรอนบางส่วนข้ามไปยังแถบการนำ จึงสามารถนำกระแสได้บ้าง
สารกึ่งตัวนำที่นิยมใช้ เช่น Silicon และ Germanium

Intrinsic semiconductor

เป็นสารกึ่งตัวนำ เนื่องจากเกิดช่องว่างในแถบเวเลนซ์

อิเล็กตรอนจึงเคลื่อนที่จาก VB ไปยัง CB ได้

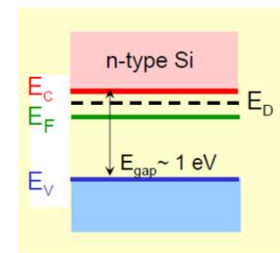
Extrinsic semiconductor

เป็นสารกึ่งตัวนำ เนื่องจากมีการเติมสารอื่น (doping) ลงไปในผลึกแลตทิซของสารกึ่งตัวนำ

มีสองชนิดคือ n และ p

2021

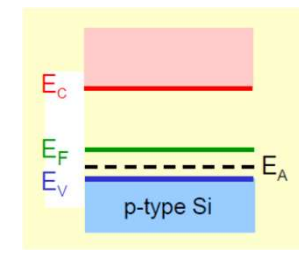
54



n-type เกิดแถบใหม่ เรียกว่า donor band อยู่
ต่ำกว่าแถบนำไฟฟ้า

จำนวน e^- มีมากกว่าจำนวน hole

2021

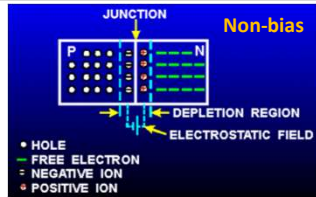


p-type เกิดแถบใหม่ เรียกว่า acceptor
band อยู่สูงกว่าแถบเวเลนซ์

จำนวน hole มีมากกว่าจำนวน e^-

55

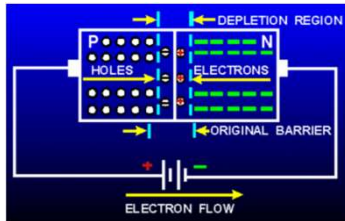
p-n junction



When we bring P-type & N-type together a depletion zone is created around the junction. This produces a barrier, blocking charge flow.

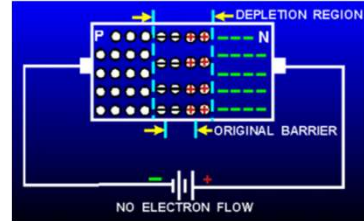
เมื่อมีพลังงานไฟฟ้าจำนวนหนึ่ง จ่ายให้ในขั้วที่ถูกต่อ มันจะนำกระแสได้ (ตัวนำ) และหากจ่ายในขั้วที่กลับกัน มันจะไม่นำไฟฟ้า (ฉนวน)

Forward-Biased P-N Junction



Forward-bias

Reverse-Biased P-N Junction



Reverse-bias

3. Sol gel method การเปลี่ยนสถานะจากของเหลวที่เรียกว่า "Sol" ส่วนมากอยู่ในรูปของสารแขวนลอยที่มีขนาดอนุภาคประมาณ 0.1-1 ไมครอน ไปเป็นของแข็งที่เรียกว่า "Gel" เมื่อนำไปให้ความร้อนด้วยเตาเผาเพื่อกำจัดสารระเหย จะได้ผลิตภัณฑ์ในรูปแบบต่าง ๆ เช่น เส้นใย (fiber) อนุภาคผง (powder) และการเคลือบฟิล์ม (coating film)

ปฏิกิริยาที่สำคัญในการกระบวนการโซล-เจล มี 3 ปฏิกิริยา คือ

- ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis)
- การควบแน่นด้วยน้ำ (water condensation)
- การควบแน่นด้วยแอลกอฮอล์ (alcohol condensation)

โดยปัจจัยสำคัญที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา คือ pH ตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนของน้ำและโลหะ และอุณหภูมิ ดังนั้นการควบคุมปัจจัยเหล่านี้ ในสภาวะที่ต่างกันจึงทำให้เกิดเป็น โซลและเจลที่มีสมบัติและโครงสร้างต่างกัน

การสังเคราะห์ของแข็งยังมีวิธีอื่น ๆ อีก เช่น precipitation, electrochemical, chemical vapour deposition

2021

59

5. วิธีการสังเคราะห์ของแข็ง

1. Solid state reaction เป็นวิธีสังเคราะห์แบบปฏิกิริยาของแข็ง

- ผสมสารตั้งต้นที่เป็นของแข็ง
- กดให้เป็นเม็ดหรือรูปร่างอื่นก่อนนำไปเผาที่อุณหภูมิสูง
- ข้อดี คือ ง่าย และ ไม่ต้องใช้ตัวทำละลาย

2. Hydrothermal เป็นวิธีสังเคราะห์โดยการให้ความร้อนแก่สารตั้งต้นที่อยู่ในน้ำหรือไอ น้ำที่ความดันและอุณหภูมิสูง

- น้ำทำหน้าที่เป็นตัวทำละลายและเป็นตัวกลางให้เกิดการทะลุออกมา
- การละลายของสารตั้งต้นขึ้นกับความดันและอุณหภูมิ
- นำสารตั้งต้นและน้ำใส่ในบอมบ์ (bomb) ที่บรรจุอยู่ในภาชนะสเตนเลส (ควบคุมความดัน) จากนั้นนำไปให้ความร้อนด้วยเตาอบที่อุณหภูมิ 100-150 °C



2021

60

6. การศึกษาโครงสร้างผลึก

X-ray diffraction technique

Main application ของ X-ray diffraction technique

1. Qualitative และ Quantitative analysis element นิยมทำ Qualitative มากกว่า
2. Phase analysis
3. หา cell dimension
4. หาโครงสร้างผลึก
5. หาขนาดของผลึก
6. การวัด preferred orientation (การจัดเรียงของระนาบเป็นแบบใด)

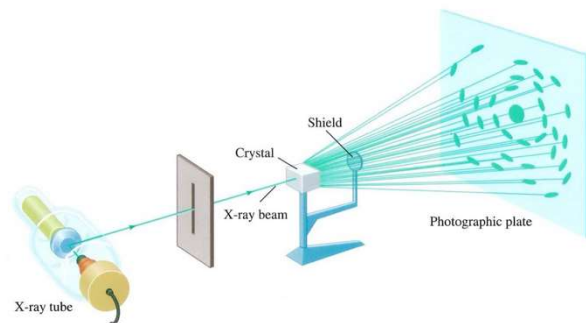
XRD ดังกล่าว ส่วนใหญ่จะใช้วิธีผง (Powder method) เหมาะที่จะใช้ในกรณีที่ไม่สามารถหาลึกเดี่ยวได้ ถ้าตกผลึกได้ขนาด (มีรูปทรงเรขาคณิต) ก็สามารถวิเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค Single X-ray Crystallography

2021

61

หลักการง่าย ๆ

X-ray → ผลึก → detector → dp
 ภาพที่เกิดบนฟิล์ม
 เป็น reciprocal lattice
 Fourier synthesis ทำให้เปลี่ยนเป็น real lattice โดยใช้ computer และมนุษย์



2021

61

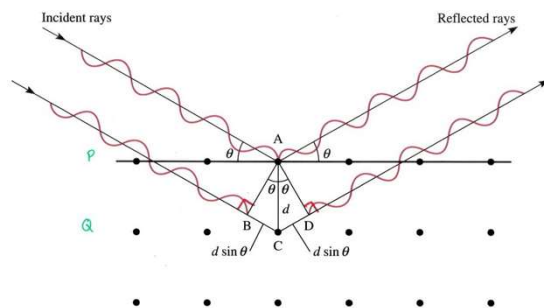
Bragg's Equation

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

เมื่อ λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์
 θ เป็นมุมที่ซึ่งรังสีเอกซ์ผ่านเข้ามายังผลึก
 d เป็นระยะห่างของแต่ละระนาบ
 n เป็นอันดับของการเลี้ยวเบน เป็นเลขจำนวนเต็ม
 (โดยทั่วไปมักใช้ค่า $n = 1$)

2021

63



Bragg's law

$$\begin{aligned} BC &= CD = d \sin\theta \\ BC + CD &= n\lambda \\ BC + CD &= 2d \sin\theta \end{aligned} \quad \text{โดยที่ } n = 1, 2, 3$$

$$\therefore n\lambda = 2d \sin\theta$$

2021

62

ตย. 2 จงหาค่าของระยะห่างระหว่างอะตอม ในผลึกที่น้อยสุด เมื่อรังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่นเท่ากับ 216 pm ผ่านเข้าไปในผลึกด้วยมุมเท่ากับ 31.2 องศา

วิธีทำ

$$\begin{aligned} n\lambda &= 2d \sin\theta \\ n (216 \text{ pm}) &= 2d \sin 31.2 \\ d &= \frac{(1) (213 \text{ pm})}{2 \sin(31.2)} \\ d &= 208 \text{ pm} \end{aligned}$$

เมื่อ n เป็นตัวเลขจำนวนเต็มใด ๆ โดยเริ่มจาก 1
 ดังนั้น ระยะห่างระหว่างอะตอมที่น้อยที่สุดจะมีค่าเท่ากับ 208 pm

2021

64