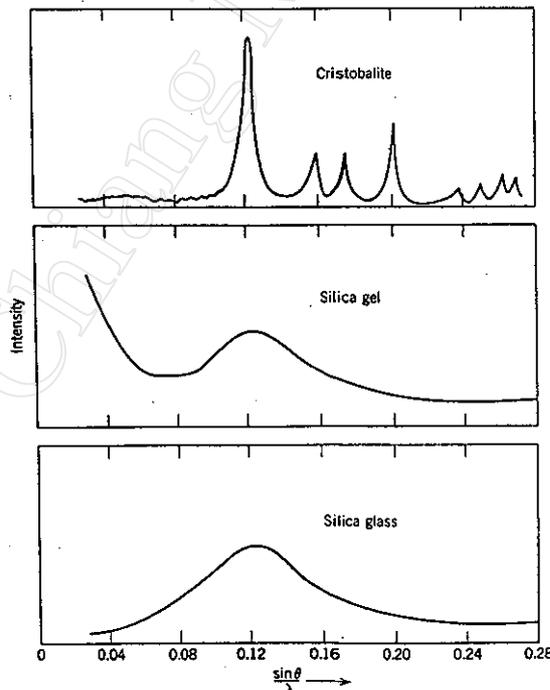


บทที่ 2 ทฤษฎี

ในปัจจุบันสามารถแบ่งวัสดุสถานะของแข็ง ได้เป็น 2 แบบ⁽²⁾ คือ

1. วัสดุผลึก (crystal material) โดยมีลักษณะคือ อะตอมมีการเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ ทั้ง 3 มิติ ด้วยจำนวนอนันต์ (long – range order and repeating pattern) ดังนั้นจึงมีรูปร่างและโครงสร้างแน่นอน เมื่อนำมาศึกษาโครงสร้างภายใน โดยดูจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (x – ray diffraction) พบว่ามีพีค (peak) เกิดขึ้น และลักษณะของพีคจะมีรูปแบบแน่นอนตามลักษณะการเรียงตัวของอะตอมภายในวัสดุนั้น

2. วัสดุอสัณฐาน (amorphous material) โดยมีลักษณะคือ อะตอมเรียงตัวกันอย่างไม่เป็นระเบียบหรือเป็นระเบียบได้ในบริเวณสั้นๆ (short – range order) จึงมีรูปร่างและโครงสร้างไม่แน่นอน เมื่อนำมาศึกษาโครงสร้างภายในโดยดูจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จะไม่พบพีคที่มีลักษณะคมชัดเหมือนในผลึกหรืออาจจะไม่พบร่องรอยของพีคใด ๆ เลย



รูปที่ 2.1 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในคริสโตบาไลต์ของซิลิกาซึ่งเป็นวัสดุผลึก ซิลิกาเจล และกลาสแบบซิลิกาเกตซึ่งเป็นวัสดุอสัณฐาน⁽¹¹⁾

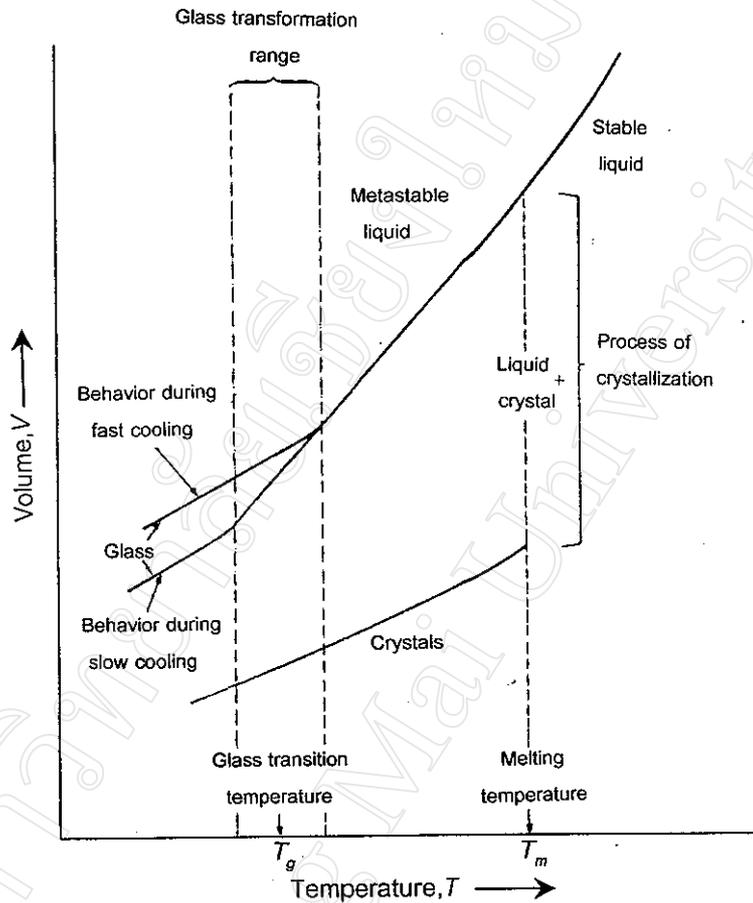
โดยทั่วไปถ้าอะตอมเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบแล้วพลังงานของอะตอมจะมีค่าน้อยที่สุด ดังนั้นสภาพการเป็นผลึกจึงเป็นธรรมชาติมากกว่าสภาพการเป็นอสัณฐาน วัสดุอสัณฐานเช่น ก๊าซ ถูกสร้างขึ้นมาได้เงื่อนไขที่ว่าไม่เปิดโอกาสให้อะตอมได้เรียงตัวตามที่น่าจะเป็น เช่น การลดอุณหภูมิของของเหลวลงอย่างรวดเร็ว การควบคุมของไหลของไอลงบนแผ่นรองรับที่เย็น

2.1 ธรรมชาติของกลาส (Nature of glassy state) ^(5,9,11)

เมื่อให้ความร้อนแก่สารอนินทรีย์จนกระทั่งหลอมรวมกันเป็นของเหลวจากนั้นจึงลดอุณหภูมิลง เพื่อให้เป็นของแข็ง จะมีการเปลี่ยนแปลงของสารอนินทรีย์จากภาวะของเหลวไปยังภาวะของแข็งอย่างต่อเนื่อง ทำให้สามารถแบ่งของแข็งออกเป็นผลึกและกลาส ดังรูปที่ 2.2

โดยผลึกจะเกิดขึ้นเมื่อภาวะของเหลวของสารอนินทรีย์ถูกทำให้เกิดการเย็นตัวอย่างช้าๆ จนถึงอุณหภูมิต่ำซึ่งเป็นจุดหลอมเหลว (melting point : T_m) จะมีการเปลี่ยนแปลงของปริมาตรและคุณสมบัติกายภาพอื่น ๆ อย่างฉับพลัน และของเหลวจะกลายเป็นของแข็งซึ่งอยู่ในรูปทรงของผลึก และเมื่อให้เกิดการเย็นตัวอย่างรวดเร็วของภาวะของเหลว โดยที่ไม่มีการเปลี่ยนปริมาตรอย่างฉับพลัน ไม่ว่าจะที่อุณหภูมิต่ำๆ แต่จะมีการเปลี่ยนปริมาตรอย่างช้าๆ เมื่ออุณหภูมิลดลงถึงจุดหนึ่งที่ภาวะของเหลวมีความหนืด 10^{13} พอยซ์ (poise) ของเหลวก็กลายเป็นของแข็งซึ่งอยู่ในรูปทรงกลาส และจะเรียกอุณหภูมิต่ำที่ให้ความหนืดนี้ว่า อุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงจากของเหลวเป็นของแข็ง (transformation temperature : T_g)

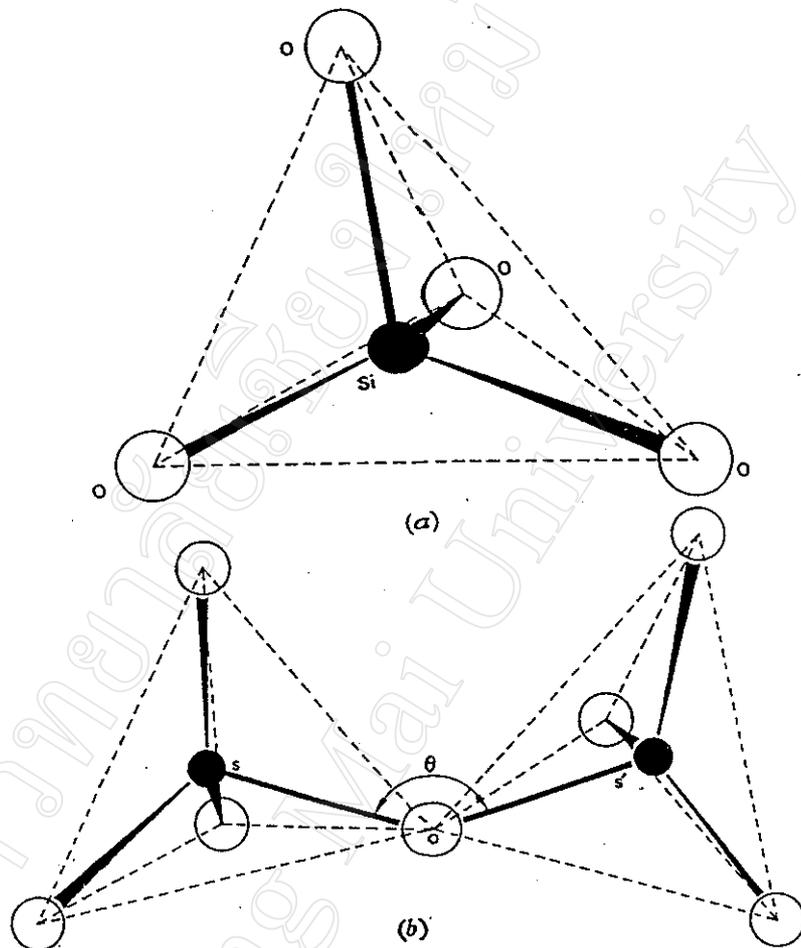
เมื่ออุณหภูมิต่ำ อัตราการเปลี่ยนแปลงปริมาตรกับอุณหภูมิของผลึกและกลาสมีส่วนคล้ายกัน แต่ปริมาตรของกลาสมีมากกว่า และสำหรับกลาสที่มีอัตราการเย็นตัวต่างกัน ก็จะมีปริมาตรต่างกันด้วย โดยกลาสที่มีอัตราการเย็นตัวเร็วกว่าจะมีปริมาตรมากกว่า



รูปที่ 2.2 แสดงการเปลี่ยนแปลงปริมาตรของภาวะของเหลว ของผลึกและกลาส⁽⁸⁾

2.2 โครงสร้างของกลาส (Structure of glass)^(8,9,10,11)

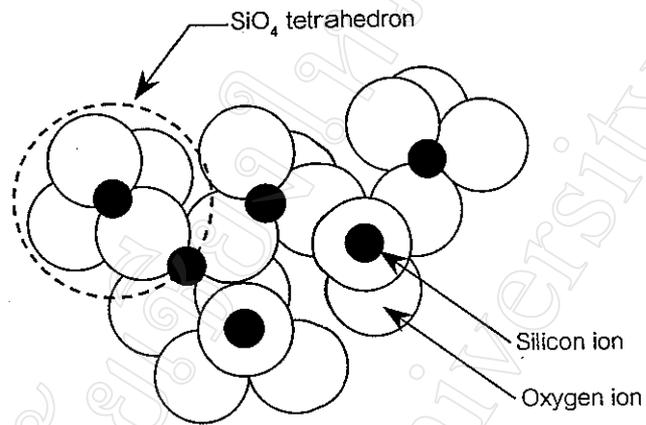
ได้มีการศึกษาถึงโครงสร้างของกลาสโดย W.H. Zachariasen ซึ่งพบว่า สำหรับกลาสกับผลึกที่มีองค์ประกอบเหมือนกันจะมีความแตกต่างทางด้านพลังงานน้อยมาก Zachariasen จึงสรุปว่า กลาสจะมีพันธะทางเคมีหรือโครงสร้างในหน่วยย่อยเกิดขึ้นเหมือนในผลึก สำหรับผลึกเช่น ซิลิกา (SiO_2) จะมีการฟอร์มตัวเป็น ปริมาตรฐานสามเหลี่ยม (tetrahedron) โดยซิลิกอนไอออนจะอยู่ที่ศูนย์กลาง และออกซิเจนไอออนอยู่ที่มุมทั้งสี่ของปริมาตรฐานสามเหลี่ยม เมื่อฟอร์มกันเป็นโครงสร้างเครือข่าย (network) ออกซิเจนไอออนที่อยู่ทีมุมก็จะมีพันธะกับซิลิกอนไอออนของปริมาตรฐานสามเหลี่ยมชุดถัดไป โดยจะเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบใน 3 มิติ ตามรูปที่ 2.3



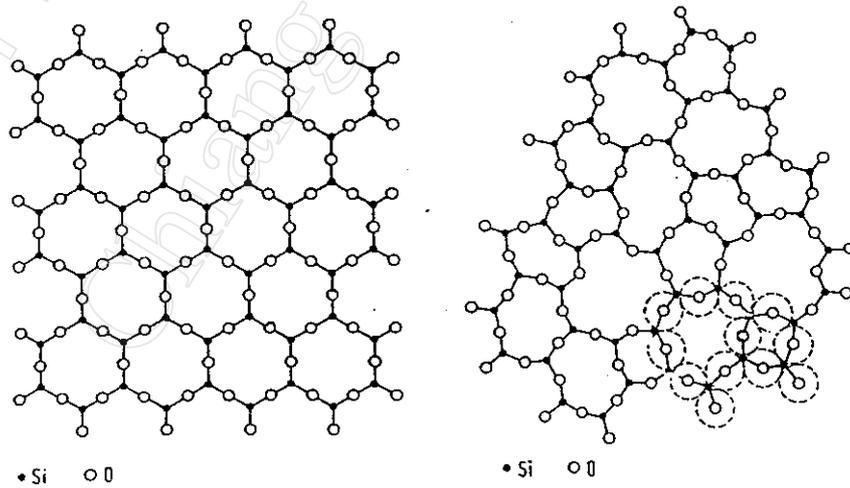
รูปที่ 2.3 แสดงการจัดเรียงตัวเป็นปริมาตรฐานสามเหลี่ยม ของ SiO_4 ซึ่งเป็นผลึก⁽⁹⁾

สำหรับในกลาสจะมีการฟอร์มของไอออนเหมือนในผลึก โดยมีการฟอร์มแบบโพลีฮีดรอน (polyhedron) และจะจัดเรียงตัวเป็นโครงสร้างเครือข่ายแบบอิสระ (random network) ตามรูปที่ 2.4 โดย W.H. Zachariasen ได้ตั้งกฎการฟอร์มเป็นโครงสร้างเครือข่ายแบบอิสระของกลาสที่มีส่วนประกอบหลักเป็นพวกออกไซด์ (oxide glass) ดังนี้

1. จำนวนพันธะของออกซิเจนไอออนกับแคทไอออน (cation) ที่อยู่ที่ศูนย์กลางต้องมีจำนวนน้อย โดยเท่ากับ 4 หรือน้อยกว่า
2. ออกซิเจนไอออนจะมีพันธะกับแคทไอออนได้ไม่เกิน 2 ตัว
3. ในโพลีฮีดรอนจะมีออกซิเจนอยู่ที่มุมเท่านั้น จะไม่พบที่ขอบหรือที่ด้านหน้า
4. ในแต่ละโพลีฮีดรอน จะมีออกซิเจนซึ่งมีอยู่ที่มุมอย่างน้อย 3 มุม ที่มีพันธะเคมี



รูปที่ 2.4 แสดงการจัดเรียงตัวใน 3 มิติของ SiO_4 ที่เป็นกลาส⁽⁸⁾

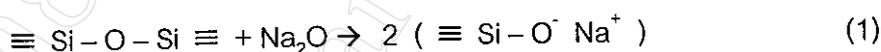


รูปที่ 2.5 แสดงการจัดเรียงตัวของ $\text{SiO}_4^{(11)}$ (ก) แบบเป็นระเบียบซึ่งเป็นผลึก
(ข) แบบโครงสร้างเครือข่ายแบบอิสระซึ่งเป็นกลาส

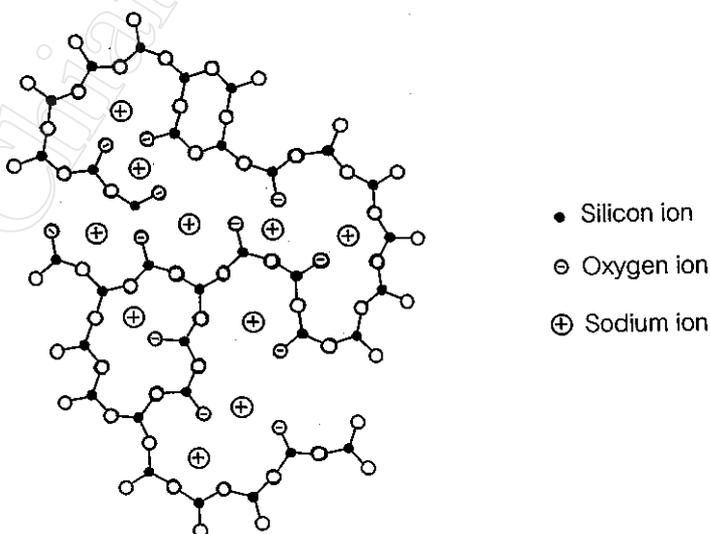
การฟอร์มเป็นกลาสแบบโพลีอีตรอนอาจเป็นไปได้ทั้งการฟอร์มแบบสามเหลี่ยม (triangles) และการฟอร์มแบบปิระมิดฐานสามเหลี่ยม ขึ้นอยู่กับจำนวนพันธะของออกซิเจนไอออนกับแคทไอออนที่อยู่ศูนย์กลางของโพลีอีตรอนนั้น สำหรับแคทไอออนที่เป็นตัวเชื่อมระหว่างโพลีอีตรอนแล้วฟอร์มกันเป็นกลาสเรียกว่า ไอออนที่ฟอร์มโครงสร้างเครือข่าย (network formers) สำหรับซิลิเกต กลาส ไอออนที่ฟอร์มโครงสร้างเครือข่ายจะเป็น ซิลิกอนไอออน

สำหรับออกซิเจนไอออนที่มีพันธะกับแคทไอออน 2 ตัว เรียกว่าออกซิเจนที่เป็นตัวเชื่อมระหว่างโพลีอีตรอน (bridging oxygen) แต่หากว่ามีพันธะกับแคทไอออนเพียงตัวเดียวจะเรียกว่าออกซิเจนที่ไม่เป็นตัวเชื่อม (nonbridging oxygen)

เมื่อมีการเติมโลหะอัลคาไลน์ เช่น โซเดียมไดออกไซด์ (Na_2O) ลงในซิลิเกต กลาส ทำให้มีการเปลี่ยนแปลงในโครงสร้างเครือข่าย โดยอัลคาไลไอออนจะทำให้พันธะในโครงสร้างเครือข่ายแตกทำให้เกิดออกซิเจนที่ไม่เป็นตัวเชื่อมระหว่างโพลีอีตรอนเพิ่มขึ้นมา โดยมีปฏิกิริยาดังนี้⁽⁸⁾



อัลคาไลไอออนซึ่งมีประจุเป็นบวก จะกระจายเป็นส่วนหนึ่งของโครงสร้างเครือข่าย โดยอยู่ในตำแหน่งแทรกระหว่างไอออน ซึ่งอยู่บริเวณใกล้เคียงกับออกซิเจนไอออนที่มีประจุเป็นลบและมีพันธะเดียว เพื่อความเป็นกลางของประจุ มีลักษณะใน 2 มิติ ดังรูปที่ 2.6

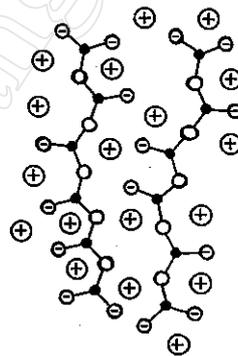


รูปที่ 2.6 แสดงลักษณะ 2 มิติของโครงสร้างเครือข่าย ที่มีการเติมอัลคาไลไอออน⁽⁸⁾

สำหรับแคทไอออน ที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงในโครงสร้างเครือข่ายจะเรียกว่า ตัวเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเครือข่าย (network modifiers) ตัวอย่างเช่น โซเดียมไดออกไซด์ (Na_2O) โพแทสเซียมไดออกไซด์ (K_2O) แคลเซียมออกไซด์ (CaO) ลิเทียมไดออกไซด์ (Li_2O) และเมื่อมีการเพิ่มจำนวนตัวเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเครือข่ายจะทำให้จำนวนพันธะระหว่างออกซิเจนกับซิลิกอนที่เชื่อมระหว่างโพลีอีตรอนลดลง โดยเฉลี่ยเป็นดังตาราง 2.1 ⁽⁶⁾ และมีลักษณะดังรูป 2.7

ตาราง 2.1 แสดงอัตราส่วนของ O/Si กับจำนวนพันธะของ O-Si ที่เป็นตัวเชื่อมระหว่างโพลีอีตรอนต่ออะตอมของซิลิกอน

อัตราส่วนของ O/Si	พันธะของ O-Si ที่เป็นพันธะเชื่อมระหว่างโพลีอีตรอน/อะตอมของซิลิกอน
2	4
2.5	3
3	2

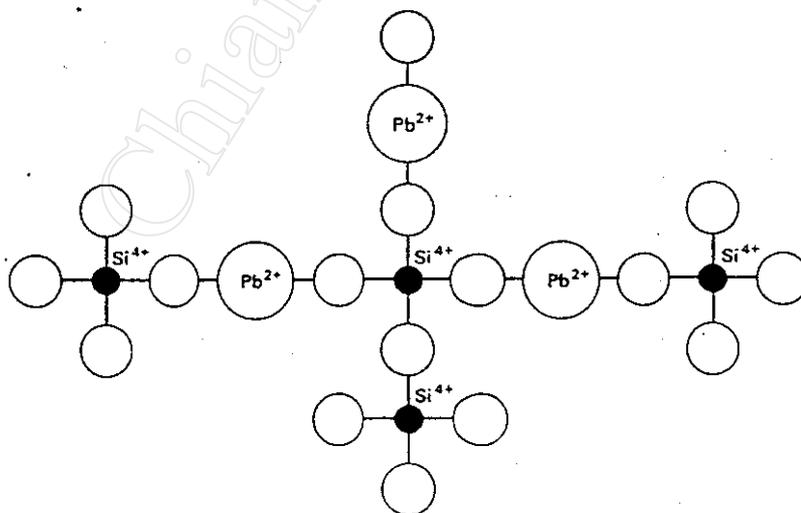


รูปที่ 2.7 แสดงจำนวนพันธะระหว่างออกซิเจนกับซิลิกอนที่เชื่อมระหว่างโพลีอีตรอนลดลงเมื่อมีการเพิ่มจำนวนของตัวเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเครือข่าย ⁽⁶⁾

การเพิ่มของตัวเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเครือข่าย จะช่วยลดความยาวของลูกโซ่ ซึ่งส่งผลให้พันธะเคมีของโครงสร้างเครือข่ายอ่อนลง ทำให้กลาสมีจุดหลอมเหลวและอุณหภูมิที่ใช้งานต่ำ โดยมีความหนืดน้อยลง แต่อาจทำให้เกิดเป็นผลึกในขณะฟอร์มเป็นกลาสได้

สำหรับเลด ซิลิเกต กลาส ซึ่งมี เลดออกไซด์ (PbO) เป็นองค์ประกอบพบว่า ถ้ามีการเติมเลดออกไซด์ในปริมาณมาก ~ 80 โมล % เลดไอออน (Pb^{2+}) จะเป็นส่วนหนึ่งในการสร้างโครงสร้างเครือข่าย โดยสามารถมีพันธะกับออกซิเจนไอออนที่อยู่ทีมนุมได้⁽⁹⁾ ทำให้เป็นตัวเชื่อมระหว่างโพลีอีตรอน ดังรูป 2.8

มีรายงานสนับสนุนในเรื่องนี้จาก R.D Greenough และคณะ⁽⁷⁾ ซึ่งทำการศึกษาเรื่องการขยายตัวทางความร้อนของ เลด ซิลิเกต กลาส รายงานว่าสำหรับกลาสที่มีเลดออกไซด์ 21 โมล% เป็นองค์ประกอบ ควรจะมีความหนาแน่นเป็น 5.7 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ถ้าหากว่าเลดไอออนไปอยู่ในตำแหน่งแทรกระหว่างไอออน แต่ถ้าเลดไอออนเข้าไปเป็นส่วนหนึ่งของโครงสร้างเครือข่าย จะมีความหนาแน่นเป็น 4 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ผลการทดลองปรากฏว่ากลาสมีความหนาแน่นเป็น 3.7 ± 0.1 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตรซึ่งสอดคล้องกับความคิดที่ว่าเลดไอออนจะเข้าไปอยู่ในโครงสร้างเครือข่ายของซิลิกา และ Mydlar et al. ได้รายงานผลจากการศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ของซิลิเกต กลาส ที่ประกอบด้วย $PbO \geq 50$ โมล% ซึ่งพบว่า เลดไอออน เข้าไปเป็นส่วนหนึ่งของโครงสร้างเครือข่ายของซิลิกาเป็นประจำ



รูปที่ 2.8 แสดงเลดไอออนเป็นส่วนหนึ่งในโครงสร้างเครือข่าย โดยสามารถมีพันธะกับออกซิเจนไอออน⁽⁹⁾

2.3 คุณสมบัติทางไฟฟ้าของกลาส (Electrical properties of glass)⁽⁹⁾

กลาสมักถูกกล่าวว่าเป็นฉนวนไฟฟ้าที่ดีโดยมีความต้านทานสูงที่อุณหภูมิห้อง แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นความต้านทานก็จะลดลง ซึ่งการนำไฟฟ้าในกลาสที่มีส่วนประกอบเป็นพวกออกไซด์ จะเกิดจากการเคลื่อนที่ของไอออนภายในโครงสร้าง (structure) โดยเป็นตัวนำไฟฟ้าแบบอิเล็กโทรไลติก (electrolytic conductor) เช่นในพวกซิลิเกต กลาส โซเดียมไอออนจะกระโดดจากซิลหนึ่งไปยังอีกซิลหนึ่งภายในโครงสร้าง ทำให้เกิดการไหลของกระแสไฟฟ้า ซึ่งมีการทดลองในช่วงแรกโดย R.C Burt ในปี 1925 เพื่อทดสอบการนำไฟฟ้าใน โซดา ไลม์ ซิลิกา กลาส ว่าเกิดจากการเคลื่อนที่ของโซเดียมไอออนที่เกิดทับถมในหลอดไฟ โดยจะสัมพันธ์ กับกฎของฟาราเดย์ (Faraday's law) และมีรายงานจาก I.Peychis ซึ่งใช้วิธีเรดิโอแอคทีฟ แทรเซอร์ (radioactive tracer method) เพื่อศึกษาการนำไฟฟ้าใน โซดา ไลม์ ซิลิกา-กลาส ซึ่งผลการทดลองที่ได้ สนับสนุนผลการรายงานของ R.C Burt ที่ว่ากระแสไฟฟ้าเกิดจากการเคลื่อนที่ของโซเดียมไอออนและสัมพันธ์กับกฎของฟาราเดย์

ต่อมา Peter C. Schuilty และคณะ⁽¹²⁾ ได้ทำการศึกษากการนำไฟฟ้าของ เลด ซิลิเกต กลาส ที่มีธาตุกลุ่ม ฮาโลเจนเป็นองค์ประกอบ โดยใช้วิธีทูบันด์ (tubandit) และการตรวจสอบโดยอิเล็กตรอน ไมโครโพรบ (electron microprobe examination) พบว่ากลไกการนำไฟฟ้าเกิดจากการเคลื่อนที่ของแอนไอออนและยังสัมพันธ์กับกฎของฟาราเดย์อีกด้วย

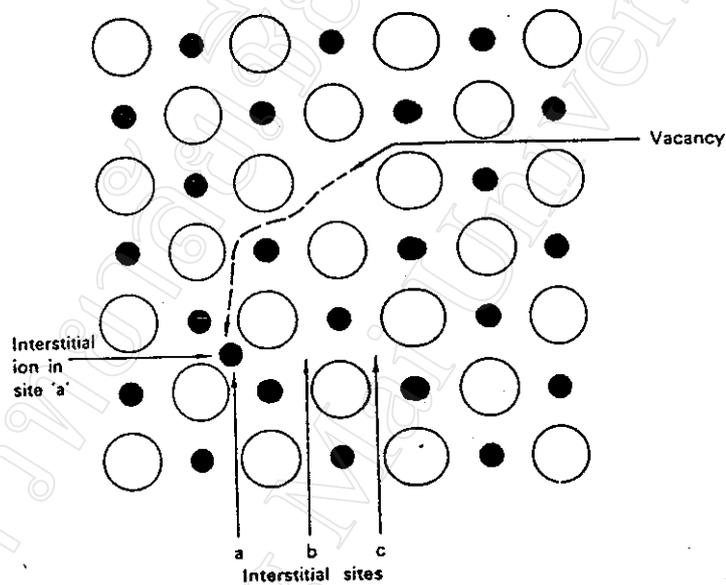
2.3.1 กลไกการนำไฟฟ้าของไอออนในผลึก

(Ionic conduction mechanism in crystal)

ผลึกไอออนิก เช่นโซเดียมคลอไรด์ (NaCl), แมกเนเซียมออกไซด์ (MgO) เป็นตัวนำไฟฟ้าแบบอิเล็กโทรไลติก ซึ่งเกิดจากการเคลื่อนที่ของไอออน⁽⁹⁾ โดยไอออนสามารถเคลื่อนที่ได้ในผลึกเนื่องจากมีความผิดปกติของแลตทิซ (lattice defect) เกิดขึ้นในโครงสร้างของผลึก ตัวอย่างเช่นในซิลเวอร์ ฮาไลด์ (silver halides)ซิลเวอร์ไอออนบางตัวสามารถเคลื่อนที่ออกจากตำแหน่งเดิมไปแทรกตัวอยู่ระหว่างไอออนที่เป็นตำแหน่งใหม่ทำให้เกิดโฮล ณ ตำแหน่งเดิมของซิลเวอร์ไอออนและเกิดไอออนแทรก ณ ตำแหน่งใหม่ ตามรูป 2.9 โดยการเคลื่อนที่ของไอออนแทรกนี้ อยู่ภายใต้อิทธิพลของสนามไฟฟ้า (E) ซึ่งเกิดจากการให้กระแสไฟฟ้าเข้าไป

โฮลในผลึกไอออนิก จะย้ายตำแหน่งไปอยู่ตำแหน่งใหม่ เมื่อไอออนตัวอื่น ซึ่งมีสภาพมีขั้ว (polarity) เหมือนกัน เข้ามาอยู่ในตำแหน่งโฮลนั้น ทำให้เกิดโฮลในตำแหน่งใหม่ที่ไอออนตัวอื่น

เคยอยู่ โดยการย้ายตำแหน่งของโฮล รวมถึงการเคลื่อนที่ของไอออน จะเป็นกลไกการนำไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในผลึก โดยการเกิดคู่ของ ไอออนแทรก - โฮล (interstitial-hole pairs) จะอยู่ภายใต้ความสมดุลทางอุณหพลศาสตร์ (thermodynamic equilibrium) และจะเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น โดยเมื่อมีโฮลหรือไอออนแทรกเกิดขึ้น จะทำให้พลังงานของผลึกเพิ่มขึ้นด้วย



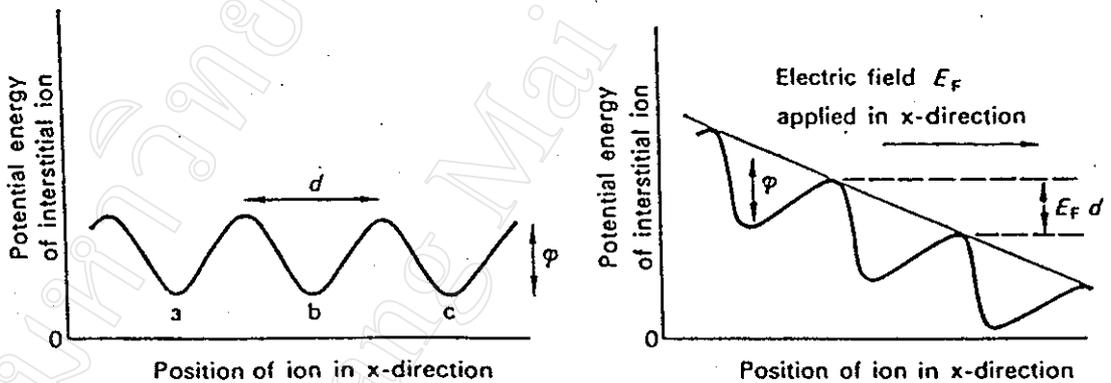
รูปที่ 2.9 แสดงการเกิดคู่ของ ไอออนแทรก-โฮล ในผลึก⁽⁹⁾

สำหรับแคตไอออนและแอนไอออน สามารถทำให้เกิดโฮลหรือไอออนแทรกได้ทั้งคู่ แต่ส่วนมากแอนไอออน ซึ่งมีประจุเป็นลบและมีขนาดใหญ่กว่า ทำให้ต้องใช้พลังงานมากในการเคลื่อนที่เข้าไปแทรกในตำแหน่งใหม่ในโครงสร้าง จึงทำให้แอนไอออนเคลื่อนที่ได้ยากกว่าแคตไอออน

2.3.1.1 แบบจำลองของกระบวนการนำไฟฟ้าในผลึกไอออนิก

(Quantitative model the conduction process in an ionic crystal)

สำหรับผลึกไอออนิก ได้มีการสร้างแบบจำลองใน 1 มิติเพื่อแสดงถึงกระบวนการในการนำไฟฟ้าซึ่งเกิดจากการเคลื่อนที่ของไอออนแทรก โดยสมมติให้ไอออนแทรกของซิลเวอร์ ฮาไลด์ มีพลังงานศักย์เปลี่ยนค่าไป ตามตำแหน่งดังรูป 2.10 โดยไอออนจะมีพลังงานต่ำสุด ณ ตำแหน่ง a b c ซึ่งสัมพันธ์กับตำแหน่งไอออนแทรก a b c ในรูป 2.9 โดยทั่วไปในผลึกจะมีระยะห่างของตำแหน่ง (a) พลังงานศักย์ (ϕ) ณ ตำแหน่งนั้นคงที่



รูปที่ 2.10 แสดง(ก)พลังงานศักย์ของไอออนแทรกในตำแหน่งต่างๆในผลึก

(ข)พลังงานศักย์ของไอออนแทรกเมื่อมีสนามไฟฟ้าเข้ามาเกี่ยวข้อง⁽⁹⁾

สมมติไอออนแทรกอยู่ในตำแหน่ง b พลังงานความร้อนจะทำให้เกิดการสั่นขึ้นลงรอบๆ จุดต่ำสุดในบ่อพลังงานศักย์ โดยจะมีความถี่ในการสั่นต่างจากไอออนที่อยู่ตำแหน่งปกติเพียงเล็กน้อย สำหรับไอออนแทรกจะมีพลังงานเฉลี่ยในการสั่นคงที่ตามอุณหภูมิ และมีการเปลี่ยนแปลงรอบๆค่าเฉลี่ยนี้แบบอิสระ โดยสามารถหาโอกาสที่ไอออนมีพลังงานในช่วง E ถึง $E+\delta E$ ได้เป็น

$$\text{ความน่าจะเป็นของไอออนที่มีพลังงานในช่วง } E \text{ ถึง } E+\delta E = B \exp(-E/kT) \delta E \quad (2)$$

ซึ่งเรียกสมการนี้ว่า สมการ Boltzman

โดย B - ฟังก์ชันของอุณหภูมิซึ่งขึ้นกับระบบที่ต้องพิจารณา

k - ค่าคงที่ Boltzman

T - อุณหภูมิในหน่วยเคลวิน

สำหรับไอออนที่ล้นอยู่ในบ่อพลังงานศักย์ ซึ่งเปรียบเหมือนกับล้นอยู่รอบๆจุด b เมื่อไอออนมีพลังงานมากพอก็สามารถข้ามกำแพงศักย์และกระโดดเข้าไปในบ่อพลังงานศักย์ที่อยู่ติดกันได้ ซึ่งส่งผลให้ไอออนที่อยู่ตำแหน่ง b สามารถเคลื่อนที่ไปยังตำแหน่ง c ได้

เมื่อเราให้สนามไฟฟ้าเข้าไปในทิศ x จะทำให้พลังงานศักย์ของไอออนเปลี่ยนไป ตามรูปที่ 2.10 (ข) โดยจะมีความสูงของกำแพงศักย์ด้านซ้ายและด้านขวาไม่เท่ากันโดยด้านซ้ายมีค่าเป็น $\phi + \frac{1}{2} E_F qd$ และด้านขวามีค่าเป็น $\phi - \frac{1}{2} E_F qd$ ซึ่งจะเห็นได้ว่าด้านซ้ายมีกำแพงศักย์สูงกว่าด้านขวา ส่งผลให้ไอออนมีโอกาสที่จะเคลื่อนที่ไปด้านขวามากกว่าด้านซ้าย และสามารถหาจำนวนไอออนที่ผ่านจุดจุดหนึ่งต่อวินาทีได้จากสมการ (3)

$$\text{จำนวนไอออนต่อวินาที} \sim nv (E_F qd / kT) \exp(-\phi / kT) \quad (3)$$

ดังนั้นกระแสไฟฟ้าจึงเป็น $I = Q/t$

$$I = \frac{q^2 nv E_F d}{kT} \exp(-\phi / kT) \quad (4)$$

โดย n - จำนวนไอออนต่อบ่อพลังงานศักย์

v - ความถี่ของการล้นของไอออน

ϕ - ความสูงของกำแพงศักย์ หรือ พลังงานกระตุ้น (activation energy)

E_F - สนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป

q - ประจุบนไอออน

และสามารถหาสภาพต้านทาน (ρ) จาก

$$\rho = \frac{Ra^2}{\ell} = \frac{V a^2}{I \ell} = \frac{E_F a^2}{I} \quad (5)$$

เมื่อ $V = IR$ และ $E_F = V / \ell$

และ a^2 - พื้นที่หน้าตัด

ℓ - ความยาวใน 1 มิติ

ดังนั้น

$$\rho = \frac{kTa^2}{q^2 n v d} \exp(\phi / kT) \quad (6)$$

สำหรับใน 3 มิติ การกระโดดของไอออนก็จะมีทิศทางอื่น ๆ นอกจากทิศที่ขนานกับสนามไฟฟ้า ดังนั้น จึงได้สภาพต้านทานใน 3 มิติเป็น

$$\rho = \frac{CkT}{q^2 n_v v d^2} \exp(\phi / kT) \quad (7)$$

โดย C - ค่าคงที่

n_v - จำนวนไอออนแทรกต่อปริมาตร

สำหรับในผลึกบริสุทธิ์ จำนวนไอออนแทรกในภาวะสมดุลที่อุณหภูมิใดๆ ซึ่งนิยามโดยใช้สมการ Boltzman เป็น

$$n_v = D \exp(-\gamma / kT) \quad (8)$$

โดย γ - พลังงานที่ต้องการเพื่อเคลื่อนที่ไปแทรกระหว่างไอออน

ดังนั้นสภาพต้านทานจึงเป็น

$$\rho \approx \frac{CkT}{q^2 D v d^2} \exp[(\phi + \gamma) / kT] \quad (9)$$

$$\approx A_0 T \exp[(\phi + \gamma) / kT] \quad (10)$$

โดย A_0 - ค่าคงที่ซึ่งเท่ากับ $\frac{Ck}{q^2 D v d^2}$

2.3.1.2 เปรียบเทียบกับผลการทดลอง (Comparison with experiment)

โดยผลการทดลองที่ได้สอดคล้องกับแบบจำลองโดยมีความแตกต่างจากแบบจำลองไปเล็กน้อย

พิจารณาจากสมการ (10) เมื่อใช้ในเทอม \ln พบว่า

$$\begin{aligned}\ln \rho &= (\ln A_0 + \ln T) + [(\phi + \gamma)/kT] \\ \ln \rho - \ln T &= \ln A_0 + [(\phi + \gamma)/kT]\end{aligned}\quad (11)$$

จากการทดลองซึ่งต้องทำภายใต้ขอบเขตอุณหภูมิช่วงหนึ่ง เช่น $400\text{K} \rightarrow 700\text{K}$ พบว่า $\ln T$ เปลี่ยนค่าจาก 6 เป็น 6.6 ซึ่งน้อยมาก ดังนั้นจึงถือว่า $\ln T$ คงที่ กำหนดให้

$$\ln A_0 + \ln T = \ln A = \text{ค่าคงที่}$$

ดังนั้นจากสมการ(11)

$$\begin{aligned}\ln A &= \ln \rho - [(\phi + \gamma)/kT] \\ \rho &= A \exp[(\phi + \gamma)/kT]\end{aligned}\quad (12)$$

โดย A - ค่าคงที่ขึ้นกับประจุที่อยู่บนไอออนที่เคลื่อนที่ ความถี่ในการสั่น และระยะกระโดด

ϕ - พลังงานกระตุ้นสำหรับการกระโดดข้ามกำแพงศักย์

γ - พลังงานกระตุ้นสำหรับการเคลื่อนที่ไปแทรกระหว่างไอออน

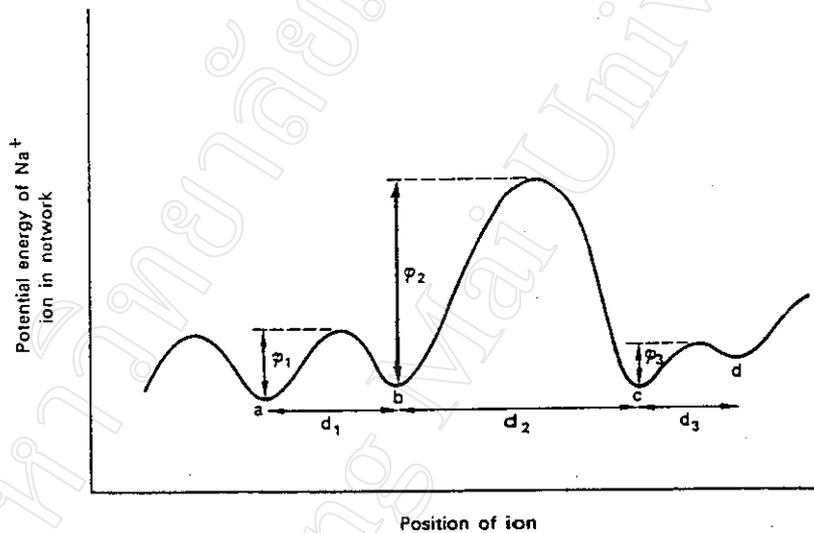
ดังนั้นพลังงานกระตุ้นทั้งหมดสำหรับการนำไฟฟ้าแบบไอออนิกจึงเป็น

พลังงานกระตุ้นรวม(E) = พลังงานกระตุ้นสำหรับการกระโดดข้ามกำแพงศักย์(ϕ) + พลังงานกระตุ้นสำหรับการเคลื่อนที่ไปแทรกระหว่างไอออน (γ)

2.3.1.3 เปรียบเทียบการนำไฟฟ้าในผลึกกับกลาส

(Comparison of conductivity in crystal and glass)

สำหรับการนำไฟฟ้าของกลาส เกิดจากการเคลื่อนที่ของไอออน เช่น อัลคาไลไอออน ในซิลิเกต กลาส แต่รายละเอียดของกลไกการนำไฟฟ้าของกลาส ยังไม่เป็นที่ยอมรับโดยทั่วไป เนื่องจากกลาสจัดเรียงตัวแบบโครงสร้างเครือข่ายแบบอิสระ ดังนั้นระยะห่างของตำแหน่ง (d) และพลังงานศักย์ ณ ตำแหน่งต่างๆจะไม่เท่ากัน ดังรูป 2.11



รูปที่ 2.11 แสดงพลังงานศักย์ของไอออนที่เคลื่อนที่ในตำแหน่งต่างๆ ในกลาส⁽⁹⁾

ค่าพลังงานกระตุ้น (E) ที่หาได้จากการทดลองเป็นพลังงานกระตุ้นเฉลี่ย ซึ่งยังไม่สามารถระบุได้ชัดเจนว่าเป็น ผลรวมของ พลังงานสำหรับการกระโดดข้ามกำแพงศักย์ กับ พลังงานสำหรับการเคลื่อนที่ไปแทรกระหว่างไอออน หรือ เป็นเพียงพลังงานสำหรับการกระโดดอย่างเดียว

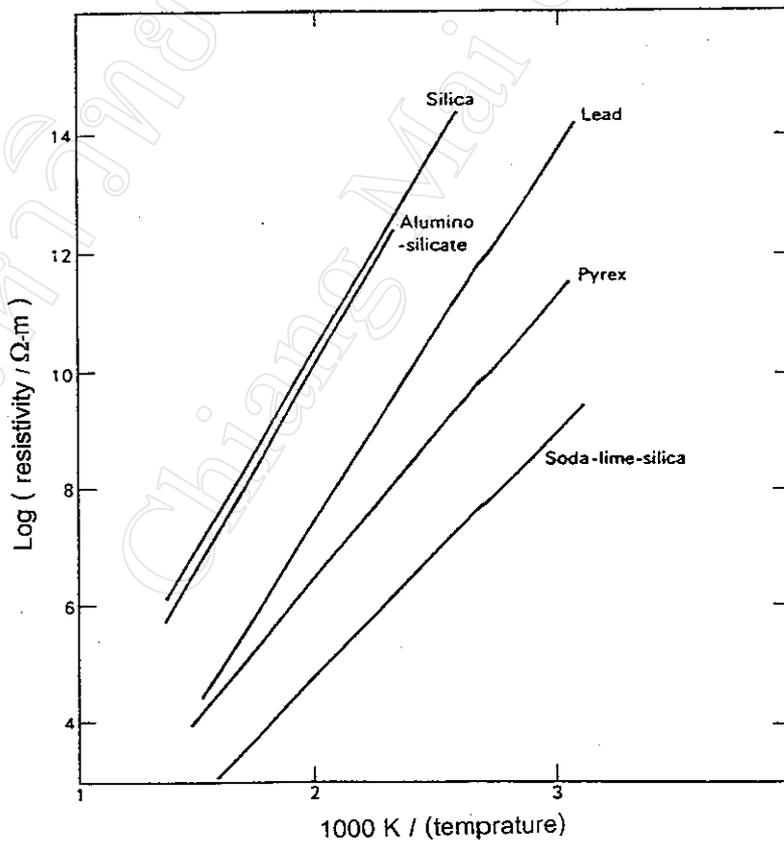
2.3.2 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อสภาพต้านทาน (Effect of temperature on resistivity)

สภาพต้านทานของกลาสจะเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็ว เมื่อมีการเปลี่ยนอุณหภูมิ โดยมีความสัมพันธ์ตามสมการ

$$\rho = A \exp(E / kT) \quad (13)$$

$$\ln \rho = \ln A + \frac{E}{kT}$$

โดยเมื่อเขียนกราฟระหว่าง $\ln \rho$ กับ $1/T$ จะสามารถหาพลังงานกระตุ้นได้

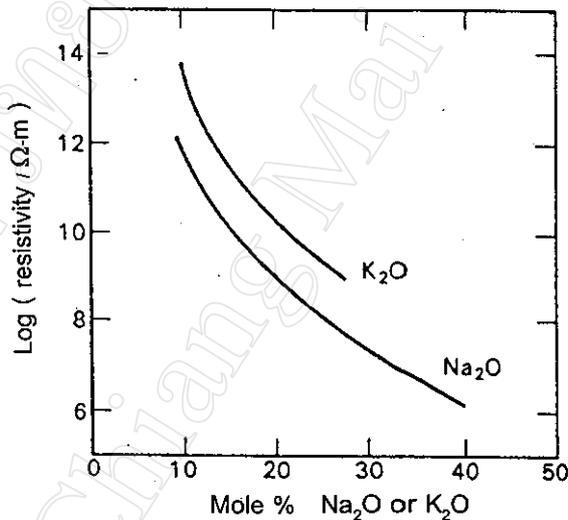


รูปที่ 2.12 แสดงกราฟระหว่าง $\ln \rho$ กับ $1/T$ ในกลาสชนิดต่างๆ⁽⁹⁾

2.3.3 ผลขององค์ประกอบและอัตราการเย็นตัวของกลาสที่มีต่อสภาพต้านทาน (Effect of composition and rate of cooling on resistivity)

เมื่อองค์ประกอบในกลาสมีการเปลี่ยนแปลง มีผลให้ความต้านทานไฟฟ้าในกลาสเปลี่ยนแปลงไปด้วย โดยค่าความต้านทานในกลาสขึ้นอยู่กับ จำนวนของไอออนและขนาดของไอออนที่เคลื่อนที่ ซึ่งกระโดดจากโฮลหนึ่ง ไปยังโฮลถัดไป ซึ่งหากจำนวนของไอออนที่เคลื่อนที่มีจำนวนมาก ทำให้มีการนำไฟฟ้าได้ดี ความต้านทานจะลดลง แต่หากไอออนที่เคลื่อนที่มีขนาดใหญ่ ซึ่งทำให้เคลื่อนที่ได้ยาก การนำไฟฟ้าลดลง ส่งผลให้มีความต้านทานมาก

เมื่อให้ความเข้มข้นของอัลคาไลไนโอออนในระดับเดียวกัน จะพบว่าสำหรับกลาสที่มีองค์ประกอบเป็นแคทไอออนที่มีขนาดใหญ่ เช่น โปตัสเซียมไอออน จะมีความต้านทานสูงกว่าแคทไอออนที่มีขนาดเล็กกว่า เช่น ลิเทียมหรือโซเดียมไอออน ดังรูป 2.13

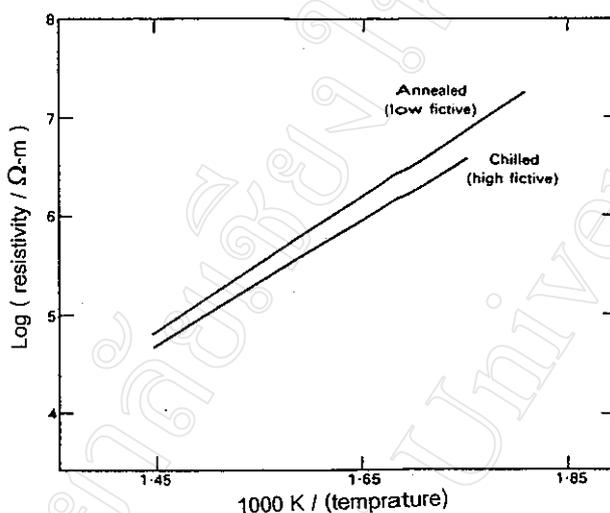


รูปที่ 2.13 แสดงความต้านทานของกลาสที่มีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของอัลคาไลไนโอออน⁽⁹⁾

สำหรับกลาสที่มีไอออนซึ่งเป็นตัวเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเครือข่าย โดยมีอิเล็กตรอนชั้นนอก 2 ตัว (divalent modifier ion) เช่น Ca^{2+} Ba^{2+} Pb^{2+} เป็นองค์ประกอบ จะมีค่าความต้านทานสูงขึ้น เนื่องจากไอออนพวกนี้มีขนาดใหญ่ จะบั้งโฮล ทำให้แคทไอออนกระโดดไปยังโฮลได้ยากขึ้น ส่งผลให้ แคทไอออนเคลื่อนที่ได้ยาก

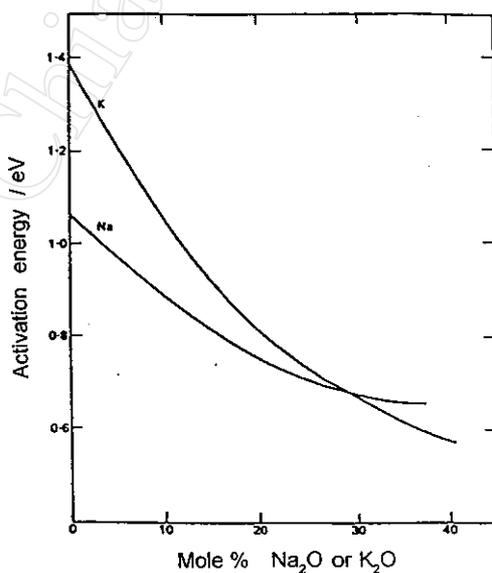
สำหรับกลาสที่มีอัตราการเย็นตัวของภาวะของเหลวเร็ว จะมีค่าความต้านทานต่ำกว่ากลาส ที่มีอัตราการเย็นตัวช้ากว่า เนื่องจากกลาสที่มีอัตราการเย็นตัวอย่างรวดเร็ว ในช่วงอุณหภูมิ

ที่เกิดการเปลี่ยนแปลงจากของเหลวเป็นของแข็ง (T_g) จะทำให้โครงสร้างของกลาสเปิด (open network structure) ทำให้แคทไอออนสามารถเคลื่อนที่ได้ง่ายขึ้น ส่งผลให้มีการนำไฟฟ้าได้มากขึ้น และ ความต้านทานลดลง ดังรูป 2.14



รูป 2.14 แสดงอัตราการเย็นตัวของภาวะของเหลวที่มีผลต่อความต้านทาน⁽⁹⁾

สำหรับกลาสที่มีอัลคาไลไนโอออนชนิดเดียวกันเป็นองค์ประกอบแต่มีความเข้มข้นต่างกัน จะส่งผลให้ค่าพลังงานกระตุ้นเปลี่ยนแปลงไป โดยการเพิ่มจำนวนอัลคาไลไนโอออน ทำให้พลังงานกระตุ้นลดลง ซึ่งหมายความว่า ไอออนสามารถเคลื่อนที่ภายในโครงสร้างได้ง่ายขึ้น ดังรูป 2.15



รูปที่ 2.15 แสดงผลของความเข้มข้นขององค์ประกอบที่มีต่อค่าพลังงานกระตุ้น ในซิลิเกต กลาส⁽⁹⁾

2.3.4 การวัดสภาพต้านทาน (Measurement of resistivity) ^(5,9,11)

โดยปกติ ค่าความต้านทานของซิลิเกตกลาสอยู่ในช่วง $10^{15} - 10^{-2} \Omega \cdot m$ ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบ และอุณหภูมิ สำหรับกลาสที่มีความต้านทานสูง กระแสจะมีขนาดเล็กมาก ถึงแม้กลาสจะมีขนาดบางก็ตาม ดังนั้นจึงนิยมให้กระแสผ่านกลาสตัวอย่างแล้วจึงวัดความต่างศักย์ตกคร่อม สำหรับการวัดความต้านทานของกลาสต้องระวังความต้านทานที่ผิดปกติ ซึ่งเกิดจาก

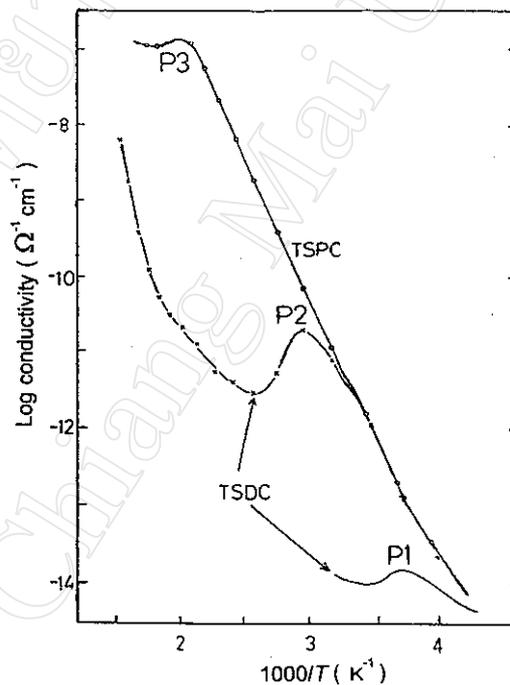
1. การนำไฟฟ้าที่ผิว (surface conductivity) ซึ่งเกิดจากการดูดกลืน (absorb) ความชื้นในบรรยากาศของผิวกลาส โดยการดูดกลืนความชื้นลงบนผิวของกลาส ทำให้อัลคาไลไฮดรอกไซด์ไอออนที่อยู่ใกล้ผิวเคลื่อนที่ออกไป โดยมีการสับเปลี่ยนกับไฮโดรเจนไอออน (ที่มาจากความชื้น) และฟอร์มกันเป็นชั้นของของเหลวที่บางสามารถนำไฟฟ้าได้ (thin layer of liquid electrolyte) บนผิวกลาส

การที่มีกลุ่มของ -OH เกิดขึ้นบนผิวกลาส จะส่งผลต่อการนำไฟฟ้าของ เลด ซิลิเกต แคลเซียม ซิลิเกต และ แบเรียม อลูมิเนียม โบเรท กลาส แต่โดยส่วนมากในซิลิเกต กลาส ความสามารถในการเคลื่อนที่ของไฮดรอกไซด์ไอออน มากกว่าไฮโดรเจนไอออนอยู่ 3-4 เท่า การนำไฟฟ้าที่ผิวนี้จะเพิ่มขึ้น โดยจะสัมพันธ์กับความชื้นของบรรยากาศ ความเข้มข้นและการเคลื่อนที่ของอัลคาไลไฮดรอกไซด์ไอออนในกลาส

2. การนำไฟฟ้าทั้งปริมาตรกลาส (volume conductivity) ที่เกิดขึ้นอย่างผิดปกติและเกิดขึ้นชั่วคราว โดยที่อุณหภูมิต่ำเมื่อมีการป้อนสนามไฟฟ้าเข้าไปในกลาสทำให้เกิดการไหลของกระแสอย่างฉับพลัน ซึ่งจะทำให้มีการนำไฟฟ้ามากกว่าภาวะกระแสคงที่ โดยการนำไฟฟ้าที่ผิดปกตินี้จะเกิดหลายนาที บางครั้งอาจเป็นชั่วโมงจึงทำให้เกิดการสับสนในการวัดค่าความต้านทาน เพราะไม่สามารถหลีกเลี่ยงการโพลาไรเซชันของอิเล็กโทรด (electrode polarization) เนื่องจากการใช้ความต่างศักย์แบบไฟฟ้ากระแสสลับ (a.c voltage) ความถี่ต่ำได้

3. การโพลาไรเซชันของอิเล็กโทรด (electrode polarization) โดยการวัดการนำไฟฟ้าในกลาส สามารถวัดได้ทั้งกระแสตรงและกระแสสลับ ในการวัดกระแสโดยตรง มักทำให้มีการกักตัวของช่องว่างของประจุ (space charge) ที่ผิวของกลาสเนื่องจากมีกระแสไอออนิก (ionic current) จากอิเล็กโทรดมาเกิดขวางไว้บางส่วน ซึ่งอาจทำให้การวัดผิดพลาดได้ เพื่อป้องกันการโพลาไรเซชันของอิเล็กโทรด จึงควรใช้ไฟฟ้ากระแสสลับ ในความถี่ $10^3 - 10^6$ รอบ/วินาที

Akira Doi ⁽⁴⁾ รายงานว่าผลจากการศึกษาการผ่านกระแสไฟฟ้าให้กลาสที่มีองค์ประกอบของออกไซด์ โดยให้สนามไฟฟ้าจากภายนอก โดยวิธี เทอร์มอลลี สติมูเลต โพลาริเซชัน / ดีโพลาริเซชัน เคอร์เรนท์ (thermally stimulated polarization/ depolarization current : TSPC/ TSDC)สนับสนุนความคิดว่า การนำกระแสไฟฟ้าของกลาสออกไซด์นั้น มีผลจากการโพลาริเซชันเกิดขึ้นด้วย โดยปกติไอออนจะเคลื่อนที่อย่างอิสระภายในโครงสร้าง เมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าจากภายนอกเข้าไป ทำให้ไอออนเคลื่อนที่ไปในทิศเดียวกับสนามไฟฟ้า โดยการเคลื่อนที่เพื่อนำไฟฟ้าของไอออนแต่ละครั้งจะทำให้เกิดโพลาริเซชัน ซึ่งเรียกการนำไฟฟ้าแบบนี้ว่า การนำไฟฟ้าจากการโพลาริเซชัน (conduction polarization) ดังรูป 2.16 ซึ่งแสดงการนำไฟฟ้าจากการโพลาริเซชันของโซดา ไดม์ ซิลิกา กลาส โดยพีค P3 P2 P1 เกิดจากการนำไฟฟ้าจากการโพลาริเซชัน



รูปที่ 2.16 แสดงการนำไฟฟ้าจากการโพลาริเซชัน ที่เกิดในกลาสที่มีองค์ประกอบเป็นพวกออกไซด์⁽⁴⁾