

บทที่ 2

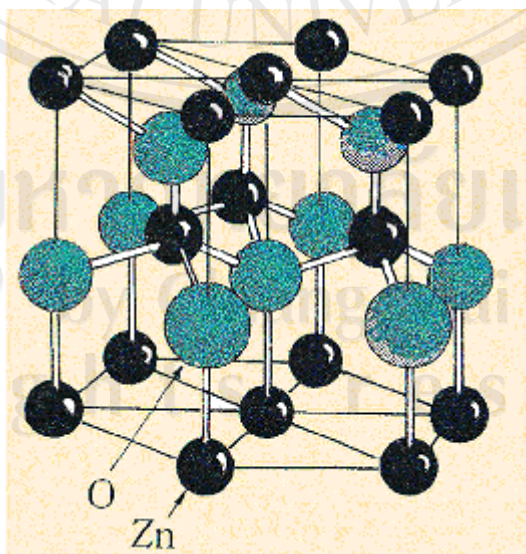
หลักการ ทฤษฎี และเหตุผล

สังกะสี (Zinc) เป็นโลหะทรานซิชันที่มีการประยุกต์ใช้ในงานอุตสาหกรรมอย่างแพร่หลาย ไม่ว่าจะเป็นการประยุกต์ใช้ในการทำล่องแบตเตอรี่ หรือใช้เป็นตัวป้องกันการเป็นสนิมของเหล็กในเหล็กกล้า นอกจากการใช้งานจากสังกะสีโดยตรง เรายังพบว่าออกไซด์ของสังกะสีสามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้อย่างแพร่หลายยกตัวอย่างเช่น ใช้เป็นสารป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ต เนื่องจากว่าซิงก์ออกไซด์มีคุณสมบัติทางแสงที่สามารถดูดกลืนและสะท้อนรังสีอัลตราไวโอเล็ตได้ รวมไปถึงการใช้ในอุตสาหกรรมยางเพื่อทำให้ยางคงรูปได้ และใช้เป็นแม่สีในอุตสาหกรรมเซรามิก

ในปัจจุบันเทคโนโลยีทางด้านนาโนได้มีความก้าวหน้าเป็นอย่างมาก นักวิทยาศาสตร์สามารถที่จะทำการสังเคราะห์เส้นใยนาโนของโลหะออกไซด์และนำมาใช้ประโยชน์อย่างกว้างขวางหนึ่งในนั้นก็คือเส้นใยนาโนซิงก์ออกไซด์ซึ่งสามารถนำมาประยุกต์ใช้ทำนาโนเลเซอร์สีฟ้า เซนเซอร์สำหรับวัดสารเคมี เซลล์พลังงานแสงอาทิตย์ อุปกรณ์ทางแสงความยาวคลื่นสั้น และเนื่องจากซิงก์ออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำจึงมีการนำเส้นใยนาโนซิงก์ออกไซด์ไปใช้ในอุตสาหกรรมสารกึ่งตัวนำอย่างแพร่หลาย

2.1 ซิงก์ออกไซด์

ZnO เป็นสารประกอบที่พบในธรรมชาติอยู่ในรูปของแร่ ซิงค์ไซต์ (zincite) ผลึกของ ZnO จะอยู่ในรูปของเฮกซะโกนอล

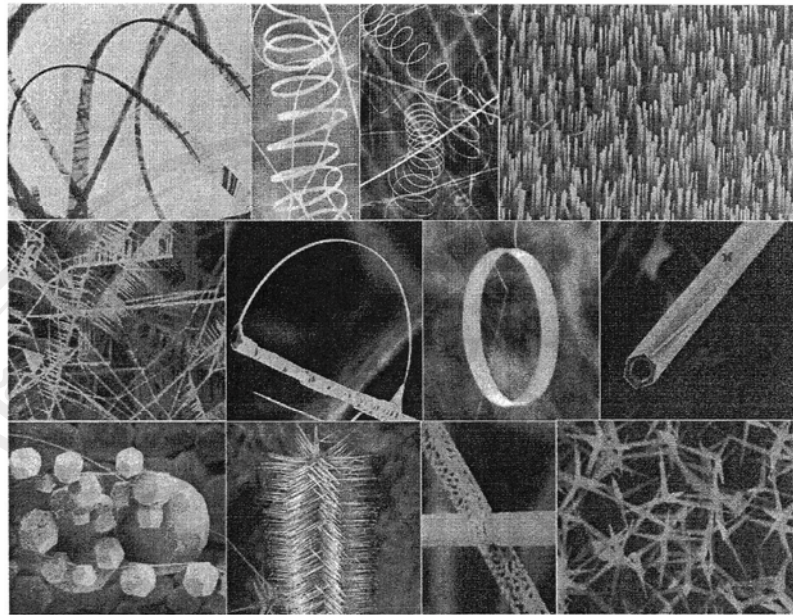


รูป 2.1 โครงสร้างของ ZnO [13]

จากที่ได้กล่าวไปแล้วในตอนต้น ซิงก์ออกไซด์มีการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมสารกึ่งตัวนำอย่างกว้างขวางที่เป็นเช่นนั้นก็เพราะว่า ZnO มีแถบพลังงานที่ค่อนข้างกว้าง (3.3 อิเล็กตรอนโวลต์) และ ZnO ยังมีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวระหว่างอิเล็กตรอนที่อยู่ใน conduction band กับ โฮลที่อยู่ในชั้น valence band ที่ค่อนข้างสูง (60 มิลลิอิเล็กตรอนโวลต์) เมื่อเทียบกับสารกึ่งตัวนำชนิดอื่น ทำให้มีความเหมาะสมในการนำไปใช้งานที่อุณหภูมิห้อง ส่วนคุณสมบัติอื่นๆ ของ ZnO มีดังต่อไปนี้ [14]

1. มวลโมเลกุล	81.39 g
2. จุดหลอมเหลว	2250 K
3. Band gap energy	3.37 eV
4. Exciton binding energy	60 meV
5. Specify gravity ที่อุณหภูมิห้อง	5.642 g/cm ²
6. สภาพนำความร้อน	0.006 cal/cm/K
7. Thermoelectric constant ที่อุณหภูมิ 573 K	1200 mV/K
8. Thermal conductivity	0.006 cal/cm/K
9. Lattice constant ที่อุณหภูมิห้อง	a=b=0.325 nm, c=0.5105 nm
10. Electron mobility มีค่าอยู่ระหว่าง	100-200 cm ² /V
11. Hole mobility	180 cm ² /V
12. มวลยังผลของอิเล็กตรอน	0.24m ₀
13. มวลยังผลของโฮล	0.59m ₀
14. ความร้อนจำเพาะ	0.125 cal/g
15. ค่า Shear Modulus	45.5 Gpa
16. ชนิดของสารกึ่งตัวนำ	n – type

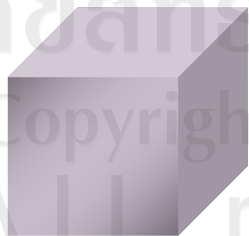
จากคุณสมบัติดังกล่าวของสารซิงก์ออกไซด์รวมทั้งการประยุกต์ใช้ดังที่กล่าวไปในตอนต้น เป็นเหตุผลให้มีการศึกษาวิจัยเกี่ยวกับการสังเคราะห์โครงสร้างนาโนของสารซิงก์ออกไซด์กันอย่างแพร่หลาย โดยที่โครงสร้างนาโนของสารซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีหลายรูปแบบ [15] แสดงดังรูป 2.2 ยกตัวอย่างเช่น อนุภาคนาโน (nanodots or nanoparticles), ท่อนาโน (nanotubes), แท่งนาโน (nanorods), เส้นลวดนาโน (nanowires) และ เส้นเข็มขัดนาโน (nanobelts) เป็นต้น



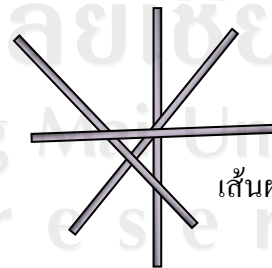
รูป 2.2 แสดงโครงสร้างนาโนของซิงก์ออกไซด์ [15]

2.2 ลักษณะเฉพาะของเส้นใยนาโน

นับตั้งแต่มีการค้นพบท่อนาโนคาร์บอนในปี พ.ศ. 2534 โดยนักวิทยาศาสตร์ชื่อซูมิโอะ อีจิมะ (Sumio Iijima) ทำให้วัสดุโครงสร้าง 1 มิติ (one dimensional structure) เช่น เส้นลวดนาโน เส้นใยนาโน เข็มขัดนาโน (nanobelts) ได้รับความสนใจอย่างมาก เกี่ยวกับการสังเคราะห์และการศึกษาลักษณะเฉพาะทางด้านองค์ประกอบและสมบัติที่สำคัญ เช่น สมบัติทางแสง ทางกล และทางไฟฟ้า และ National Science Foundation (NSF) ได้กำหนดให้เส้นใยนาโนเป็นเส้นใยที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 100 นาโนเมตร และมีความยาวมากกว่า 1 ไมโครเมตร เส้นใยนาโนมีลักษณะโดดเด่นทางด้านอัตราส่วนของพื้นที่ผิวต่อปริมาตร มีค่าสูงมาก ดังรูป 2.3



ปริมาตร = 1 ลูกบาศก์มิลลิเมตร
พื้นที่ผิว = 6 ตารางมิลลิเมตร



ปริมาตร = 1 ลูกบาศก์มิลลิเมตร
พื้นที่ผิว = 80,000 ตารางมิลลิเมตร

เส้นผ่าศูนย์กลาง = 50 นาโนเมตร

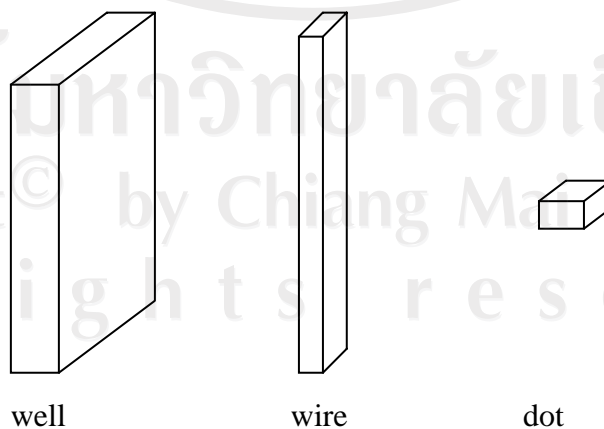
รูปที่ 2.3 การเปรียบเทียบพื้นที่ผิวที่เล็กมลูกบาศก์กับเส้นใยนาโนเมื่อปริมาตรเท่ากัน

เนื่องจากอัตราส่วนพื้นที่ผิวต่อปริมาตรมีค่าสูงมาก ทำให้วัสดุมีโอกาสสัมผัสกับสิ่งแวดล้อมหรือสารอื่นมากขึ้น และเมื่อนำไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุเสริมแรงจะทำให้วัสดุเพิ่มพื้นที่รับแรง ทนต่อแรงอัด แรงกดมากขึ้น ปัจจุบันเส้นใยนาโนเป็นวัสดุชนิดใหม่ที่ได้รับความสนใจและถูกประยุกต์ใช้ในด้านต่าง ๆ อย่างเหมาะสมและกว้างขวาง เช่น ทางการแพทย์ วัสดุเสริมแรง เครื่องนุ่งห่ม ฉนวนไฟฟ้า ทางด้านยานอวกาศ ตัวเก็บประจุ ทรานซิสเตอร์ ระบบการขนส่งยา เซลล์เชื้อเพลิงและตัวเก็บพลังงาน เป็นต้น

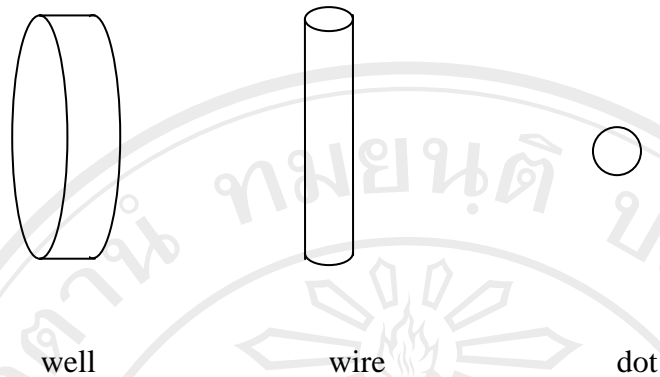
2.3 โครงสร้างนาโน มิติ และผลเนื่องจากขนาด [16]

โดยปรกติทั่วไปสสารที่มีความกว้าง ความยาว และความสูง เราจะเรียกสสารนั้นว่ามีมิติเท่ากับ 3 มิติ ในการลดจำนวนมิติของสสารสามารถทำได้โดยการลดขนาดของด้านใดด้านหนึ่งของสสาร ยกตัวอย่างเช่น การลดขนาดของความยาวลง สสารก็จะเหลือมิติของความกว้างและความสูง ดังนั้นสสารนี้จึงมี 2 มิติ หรือถ้าลดทั้งขนาดของความยาวและความกว้างลงสสารก็จะเหลือแค่มิติของความสูงเพียงอย่างเดียว (1 มิติ) เป็นต้น

เมื่อพิจารณาคุณสมบัติของสสารทั่วไปเราจะพบว่าเมื่อทำการลดขนาดของสสารลงต่ำกว่า 100 นาโนเมตร คุณสมบัติบางอย่างของสสารจะเปลี่ยนไปซึ่งเป็นผลมาจากผลกระทบทางควอนตัม (quantum effect) ถ้าขนาดของวัสดุนั้นลดลงไปอยู่ในระดับนาโนเมตรหนึ่งมิติ แต่อีกสองมิติยังมีขนาดใหญ่ จะเรียกวัดสคุณลักษณะนี้ว่า ผนังควอนตัม (quantum well) ถ้าวัสดุนั้นมีขนาดลดลงอยู่ในระดับนาโนเมตรสองมิติแต่อีกหนึ่งมิติยังมีขนาดใหญ่จะเรียกว่า เส้นลวดควอนตัม (quantum wire) และถ้าขนาดของวัสดุลดลงทั้งสามมิติลงไปในระดับนาโนเมตร วัสดุนั้นจะถูกเรียกว่า จุดควอนตัม (quantum dot)



รูปที่ 2.4 โครงสร้างระดับนาโนที่มีรูปร่างแบบเหลี่ยม [16]



รูปที่ 2.5 โครงสร้างระดับนาโนที่มีรูปร่างแบบโค้ง [16]

2.3.1 ผลเนื่องจากขนาด (Size Effects)

เมื่อได้ทำความรู้จักกับโครงสร้างทางนาโนเป็นที่เรียบร้อยแล้ว ต่อไปเราจะพิจารณาผลกระทบที่เกิดขึ้นเนื่องจากขนาดที่เล็กลงของสสาร สมมติว่าเราเลือกพิจารณาสารกึ่งตัวนำ GaAs ที่มีค่าคงที่แลตทิซเท่ากับ 0.565 นาโนเมตร และมีปริมาตรของเซลล์หน่วยเท่ากับ $(0.565)^3 = 0.18 \text{ nm}^3$ ในหนึ่งเซลล์หน่วยจะประกอบไปด้วยอะตอมของ Ga และ As อย่างละสี่อะตอม ซึ่งแต่ละอะตอมจะเรียงตัวอยู่ในจุดแลตทิซแบบ face-centered cubic (FCC) ทำให้แต่ละอะตอมของ Ga จะอยู่ที่จุดศูนย์กลางของกลุ่ม As ที่เรียงตัวแบบ tetrahedron ทำให้เกิดการสร้างกลุ่มของ GaAs_4 และในทำนองเดียวกันแต่ละอะตอมของ As ก็จะมีการสร้างกลุ่มของ AsGa_4 และในหนึ่งลูกบาศก์นาโนเมตรจะมีอะตอมแต่ละชนิดประมาณ 22 อะตอม และในจุดควอนตัมที่มีรูปร่างเป็นรูปลูกบาศก์ที่มีความยาวด้านละ 10 นาโนเมตร จะมีจำนวนหน่วยเซลล์ทั้งหมด 5.56×10^3 หน่วยเซลล์ สิ่งที่ต้องการทราบมากที่สุดคือจะมีอะตอมทั้งหมดกี่อะตอมที่อยู่บนผิว สำหรับกรณีของสารที่มีโครงสร้างแบบ FCC และในหนึ่งจุดควอนตัมสามารถบรรจุหน่วยเซลล์ได้เท่ากับ n^3 แล้วเราสามารถหาจำนวนอะตอมที่อยู่บนผิว N_s , จำนวนอะตอมรวมและขนาดของลูกบาศก์ d ได้จาก

$$\begin{aligned} N_s &= 12n^2 \\ N_T &= 8n^3 + 6n^2 + 3n \\ d &= na = 0.565n \end{aligned} \quad (2.1)$$

2.3.2 อิเล็กตรอนนำ (Conduction Electron)

ระบบอิเล็กตรอนในกรณีระบบ 3 มิติ อิเล็กตรอนนำจะมีการเคลื่อนที่อย่างอิสระภายในตัวกลางที่มีคุณสมบัติเป็นตัวนำเช่นลวดทองแดง ซึ่งเส้นลวดมีขนาดใหญ่เมื่อเทียบกับระยะห่างระหว่างอะตอม แต่ถ้าขนาดของทองแดงลดลงหนึ่งมิติ (หรือมากกว่า) จนมีขนาดไม่ก็เท่าเมื่อเทียบกับระยะห่างระหว่างอะตอมในผลึก ซึ่งในกรณีอิเล็กตรอนจะมีขอบเขตในการเคลื่อนที่ ตัวอย่างเช่น เมื่อพิจารณาแผ่นโลหะทองแดงยาว 10 เซนติเมตร หนา 3.6 นาโนเมตร ความหนา มีค่าเท่ากับความยาว 10 เซลล์หน่วย และ 20% ของอะตอมทั้งหมดจะอยู่ในหน่วยเซลล์ที่อยู่บริเวณผิวของทองแดง อิเล็กตรอนนำจะมีขีดจำกัดการเคลื่อนที่ในระนาบของแผ่นทองแดง แต่ถูกจำกัดทิศทาง ซึ่งวัสดุลักษณะนี้เรียกว่า ผนังควอนตัม (quantum well)

ลวดควอนตัม (quantum wire) เป็นโครงสร้างที่มีลักษณะคล้ายลวดทองแดง มีความยาวใน 1 มิติ แต่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางในระดับนาโนเมตร อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่อย่างอิสระตามความยาวของเส้นลวด แต่ถูกจำกัดในทิศทางตามขวาง ส่วน จุดควอนตัม (quantum dot) จะมีได้หลายรูปแบบเช่น รูปลูกบาศก์เล็กๆ ทรงกระบอกสั้นๆ หรือ ทรงกลมที่มีขนาดน้อยมากในระดับนาโนเมตร

ตารางที่ 2.1 แสดงทิศทางที่อิเล็กตรอนนำถูกจำกัดเขต และไม่ถูกจำกัดเขตของโครงสร้างระดับนาโน [16]

โครงสร้าง	ทิศทางที่เคลื่อนที่ได้	ทิศทางที่ถูกจำกัด
Bulk material	3 (x, y, z)	0
Quantum well	2 (x, y)	1 (z)
Quantum wire	1 (z)	2 (x, y)
Quantum dot	0	3 (x, y, z)

2.3.3 แก๊สเฟอร์มีและความหนาแน่นสถานะ (Fermi Gas and Density of States)

คุณสมบัติหลายๆ อย่างของตัวนำที่สามารถอธิบายด้วยสมมติฐานที่ว่าเวเลนซ์อิเล็กตรอนซึ่งแยกตัวออกจากอะตอมและกลายเป็นอิเล็กตรอนอิสระเคลื่อนที่ได้ในบริเวณที่แวดล้อมด้วยประจุบวก ระยะทางที่อิเล็กตรอนอิสระสามารถเคลื่อนที่ได้ก่อนการชนแต่ละครั้งเรียกว่า mean free path อิเล็กตรอนเหล่านี้จะมีพฤติกรรมเหมือนแก๊สที่เราเรียกว่า เฟอร์มีแก๊ส (Fermi gas) ในแง่ที่ว่ามันสามารถเคลื่อนที่โดยแทบที่จะไม่โดนขัดขวางตลอดทั่วทั้งโลหะ อิเล็กตรอนอิสระจะมีพลังงานในการเคลื่อนที่หรือที่เรียกว่าพลังงานจลน์

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m} \quad (2.2)$$

เมื่อ m เป็นมวลของอิเล็กตรอน v คือความเร็วของอิเล็กตรอน และ p คือโมเมนตัมของอิเล็กตรอน

ในทางกลศาสตร์ควอนตัม ค่าโมเมนตัมของอิเล็กตรอนในแกน x จะแทนด้วยสัญลักษณ์ p_x ซึ่งสามารถหาได้จากความสัมพันธ์ที่ว่า

$$p_x = \hbar k_x \quad (2.3)$$

เมื่อ $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h คือ ค่าคงที่ของ Planck และ k_x คือองค์ประกอบทางแกน x ของเวกเตอร์คลื่น อิเล็กตรอนแต่ละตัวจะมีค่า k_x , k_y และ k_z ที่ไม่เหมือนกัน

ที่อุณหภูมิศูนย์องศาสัมบูรณ์ อิเล็กตรอนซึ่งมีพฤติกรรมคล้ายกับแก๊สเฟอร์มิจะอยู่ที่จุดแลตทิซใน reciprocal space ซึ่งอยู่ห่างจากจุดกำเนิด $k = 0$ ไปเป็นระยะทาง k_F และมีค่าพลังงานที่เรียกว่าพลังงานเฟอร์มิ E_F

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \quad (2.4)$$

ถ้าเราสมมติตัวอย่างวัตถุเป็นรูปลูกบาศก์ที่มีความยาวด้านละ L เพราะฉะนั้นจะมีปริมาตรเท่ากับ $V = L^3$ ระยะห่างระหว่างอิเล็กตรอนสองตัวที่อยู่ติดกันใน k space มีค่าเท่ากับ $2\pi/L$ และที่อุณหภูมิศูนย์องศาสัมบูรณ์ อิเล็กตรอนนำทั้งหมดจะกระจายตัวอย่างสม่ำเสมออยู่ภายในทรงกลมที่มีรัศมี k_F ที่มีปริมาตร $\frac{4}{3}\pi k_F^3$ ใน k space

จำนวนอิเล็กตรอนนำที่มีค่าพลังงานเฉพาะจะขึ้นอยู่กับค่าพลังงานและจำนวนมิติ ที่เป็นเช่นนี้ก็เพราะว่าขนาดของบริเวณเฟอร์มิที่บรรจุอิเล็กตรอนในกรณีหนึ่งมิติมีค่าเท่ากับ $2k_F$ ในระบบสองมิติ บริเวณเฟอร์มิจะเป็นวงกลมที่มีพื้นที่เท่ากับ πk_F^2 และในระบบสามมิติบริเวณเฟอร์มิเป็นทรงกลมที่มีปริมาตรเท่ากับ $\frac{4}{3}\pi k_F^3$ ดังรายละเอียดแสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 แสดงสมบัติของโคออร์ดิเนตและ k space ทั้งสามมิติ [16]

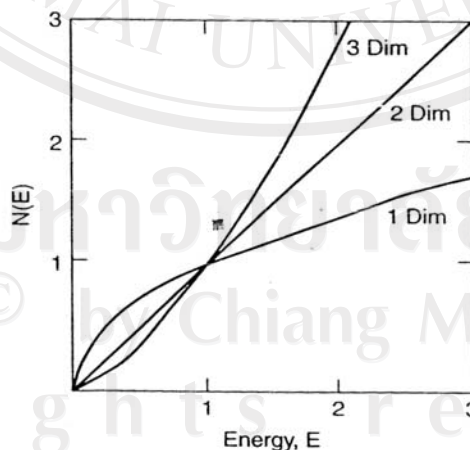
บริเวณโคออร์ดิเนต	หน่วยเซลล์ k -space	บริเวณเฟอร์มิ	ค่า k^2	ขนาด
ความยาว L	$2\pi/L$	$2k_F$	k_x^2	1 มิติ
พื้นที่ $A = L^2$	$(2\pi/L)^2$	πk_F^2	$k_x^2 + k_y^2$	2 มิติ
ปริมาตร $V = L^3$	$(2\pi/L)^3$	$\frac{4}{3}\pi k_F^3$	$k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$	3 มิติ

ถ้าหารค่าบริเวณเฟอร์มิ (หลักที่สามในตาราง 2.2) ด้วยค่าของขนาดหน่วยเซลล์ที่สอดคล้องกัน ใน k space (หลักที่สองในตาราง 2.2) หลังจากนั้นใช้สมการที่ 2.4 เพื่อกำจัด k_F เราจะได้ค่าของจำนวนอิเล็กตรอนที่ขึ้นกับค่าพลังงาน แสดงได้ตามหลักที่หนึ่งของตาราง 2.3

ตารางที่ 2.3 แสดงจำนวนอิเล็กตรอน N และ ความหนาแน่นสถานะ $D(E) = \frac{dN(E)}{dE}$ ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ของพลังงานของอิเล็กตรอนนำที่เคลื่อนที่ได้ใน 1, 2 และ 3 มิติ [16]

จำนวนอิเล็กตรอน	ความหนาแน่นสถานะ $D(E)$	มิติที่สามารถเคลื่อนที่ได้
$N(E) = \frac{4k_F}{2\pi/L} = \frac{2L}{\pi} \left(\frac{2m}{\hbar}\right)^{1/2} E^{1/2}$	$D(E) = \frac{L}{\pi} \left(\frac{2m}{\hbar}\right)^{1/2} E^{-1/2}$	1
$N(E) = \frac{2\pi k_F^2}{(2\pi/L)^2} = \frac{A}{2\pi} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right) E$	$D(E) = \frac{A}{2\pi} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)$	2
$N(E) = \frac{2(4\pi k_F^3/3)}{(2\pi/L)^3} = \frac{V}{\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{3/2}$	$D(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{1/2}$	3

จำนวนอิเล็กตรอนที่ขึ้นอยู่กับค่าพลังงานซึ่งแสดงในหลักที่หนึ่งในตารางที่ 2.3 เมื่อนำมาเขียนกราฟเทียบกับค่าพลังงานจะแสดงได้ดังรูปที่ 2.6

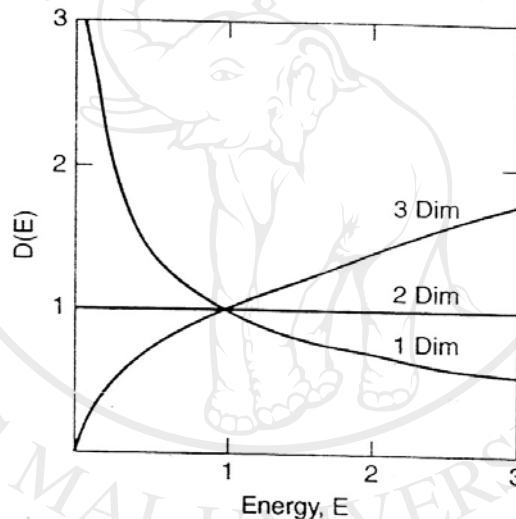


รูปที่ 2.6 แสดงจำนวนอิเล็กตรอนซึ่งเป็นฟังก์ชันของพลังงาน E เทียบกับค่าพลังงานสำหรับอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่ได้ในหนึ่งมิติ สองมิติ และสามมิติ [16]

ค่าความชันของเส้น $N(E)$ ที่แสดงในรูป 2.6 คือค่าของความหนาแน่นสถานะ $D(E)$ ถูกนิยามโดยอนุพันธ์อันดับหนึ่งของ N แสดงได้ดังสมการที่ 2.5

$$D(E) = \frac{dN}{dE} \quad \text{หรือ} \quad dN = D(E)dE \quad (2.5)$$

ซึ่งจะหมายถึงจำนวนของอิเล็กตรอน dN ที่มีพลังงาน E อยู่ภายในช่วง $dE = E_2 - E_1$ เป็นสัดส่วนโดยตรงกับความหนาแน่นสถานะที่ค่าพลังงานแต่ละค่า ค่าความหนาแน่นสถานะขึ้นอยู่กับจำนวนมิติที่อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ได้ ดังแสดงไว้ในหลักที่สองของตารางที่ 2.3 เมื่อเขียนกราฟระหว่างความหนาแน่นสถานะและพลังงานจะได้ดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 แสดงความหนาแน่นสถานะเทียบกับค่าพลังงานสำหรับอิเล็กตรอนนำที่สามารถเคลื่อนที่ได้ในหนึ่งมิติ สองมิติ และสามมิติ [16]

เราจะเห็นว่าความหนาแน่นสถานะจะลดลงถ้าค่าพลังงานเพิ่มขึ้นสำหรับกรณีอิเล็กตรอนนำเคลื่อนที่ในหนึ่งมิติ ความหนาแน่นสถานะจะคงที่สำหรับอิเล็กตรอนนำที่เคลื่อนที่ในสองมิติ และความหนาแน่นสถานะจะเพิ่มขึ้นเมื่อพลังงานเพิ่มขึ้นสำหรับอิเล็กตรอนนำที่เคลื่อนที่ได้สามมิติ จะเห็นได้ว่าความหนาแน่นสถานะจะมีพฤติกรรมที่แตกต่างกันทั้งสามกรณี ค่าความหนาแน่นสถานะมีความสำคัญเป็นอย่างมากในการพิจารณาคุณสมบัติทางไฟฟ้า ความร้อน และคุณสมบัติอื่นๆ ของตัวนำและสารกึ่งตัวนำ ยกตัวอย่างสารที่มีคุณสมบัติเปลี่ยนไปเมื่อมิติของสารเปลี่ยนแปลงเช่นทองคำที่มีขนาดเล็กมากในระดับนาโนเมตรหรือที่เรียกว่าอนุภาคนาโน สีของทองคำจะเปลี่ยนไปซึ่งจากเดิมตาม

ธรรมชาติของค่าจะมีสีทอง แต่เมื่อขนาดของอนุภาคทองคำเล็กลงสีที่สังเกตได้ก็จะเปลี่ยนไปเป็นสีแดง สีม่วง สีชมพูหรือสีฟ้า เป็นต้น

2.3.4 Excitons

excitons เป็นสิ่งที่เกิดขึ้นอย่างปรกติในเรื่องของสารกึ่งตัวนำ เมื่ออะตอมที่จุดแลตทิซมีการสูญเสียอิเล็กตรอนออกไปหนึ่งตัวจะทำให้อะตอมนั้นมีสภาพคล้ายกับการมีประจุบวกหนึ่งตัว หรือที่เรียกว่า hole ถ้าเกิดว่า hole อยู่นิ่งอยู่ที่จุดแลตทิซและอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาอยู่ที่บริเวณใกล้เคียง มันจะมีอันตรกิริยาอุดกันตามกฎของกลูอมบ์และสามารถที่จะเกิดการยึดเหนี่ยวกันจนเกิดเป็นอะตอม hydrogen-type โดยทั่วๆ ไปจะเรียก excitons ชนิดนี้ว่า Mott-Wannier

แรงดึงดูดกลูอมบ์ที่เกิดจากประจุสองประจุ โดยมีประจุแรกเป็น $Q_e = -e$ และ $Q_h = +e$ และวางห่างกันเป็นระยะ r สามารถหาได้จาก

$$F = -\frac{ke^2}{\epsilon r^2} \quad (2.6)$$

เมื่อ e คือค่าประจุของอิเล็กตรอน และ k คือค่าคงที่ของกลูอมบ์ และ ϵ คือค่าคงที่ของไดอิเล็กตริกของตัวกลาง เมื่อมีแรงดึงดูดระหว่างประจุทั้งสองนั้นก็หมายความว่า excitons จะต้องมีพลังงานที่ยึดเหนี่ยวมันไว้ซึ่งเรียกว่า exciton energy และสามารถหาได้จาก

$$E_{ex} = \frac{m^*/m_0}{(\epsilon/\epsilon_0)^2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0 n^2} = \frac{13.6 m^*/m_0}{(\epsilon/\epsilon_0)^2 n^2} eV \quad (2.7)$$

เมื่อ $m^* = \frac{m_e}{1 + (m_e/m_h)}$ หรือที่เรียกว่ามวลยังผล และ m_0 คือมวลของอิเล็กตรอนอิสระ ส่วน m_e, m_h คือมวลยังผลของอิเล็กตรอนและโฮลตามลำดับ

สารกึ่งตัวนำซิงก์ออกไซด์มีค่า exciton energy ที่ค่อนข้างสูง (ประมาณ 60 meV) ซึ่งพลังงานยึดเหนี่ยวนี้มีค่ามากกว่า thermal energy ($k_B T$) ของอิเล็กตรอนที่อุณหภูมิห้อง มีผลทำให้คู่อิเล็กตรอนโฮลสามารถยึดเหนี่ยวกันได้ที่อุณหภูมิห้อง ทำให้ซิงก์ออกไซด์สามารถเกิดการดูดกลืนเปล่งแสงหรือแสดงคุณสมบัติอื่นๆของสารกึ่งตัวนำออกมาได้ ณ อุณหภูมิห้อง ซึ่งถือว่าเป็นจุดเด่นอย่างหนึ่งของซิงก์ออกไซด์เมื่อเทียบกับสารกึ่งตัวนำชนิดอื่นๆ

2.4 การสร้างตัวของเส้นใยนาโน [17]

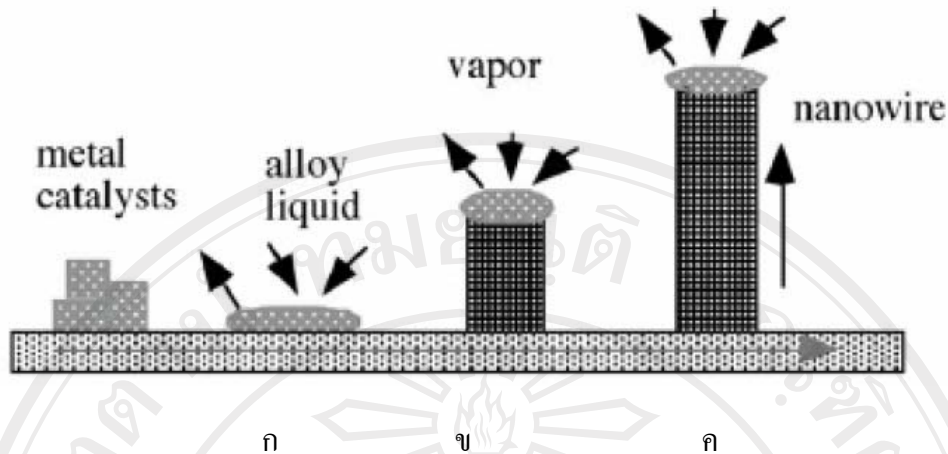
รูปร่างและลักษณะของวัสดุโครงสร้าง 1 มิติ มีความสัมพันธ์กับโครงสร้างของผลึกซึ่งเป็นการเกิดนิวเคลียส (nucleation) และการเจริญเติบโต (growth) ของสารจากสถานะก๊าซ ของเหลว หรือของแข็ง เมื่อความเข้มข้นของอะตอม ไอออน หรือ นิวเคลียสของสารมีมากพอ จะเกิดการไหลไปรวมกันที่นิวเคลียส (Nuclei) เล็ก ๆ และเกิดกระบวนการนิวเคลียสเจริญเติบโตเป็นเส้นใยนาโนขึ้น ในการพัฒนาสังเคราะห์เส้นใยนาโนให้มีขนาดต่าง ๆ สามารถทำได้โดยควบคุมตัวแปรที่เกี่ยวข้องกับการเจริญเติบโตของเส้นใยประกอบด้วย (1) การเลือกใช้สารที่ผลึกมีลักษณะตามแกนยาวบริเวณผิวหน้าที่ต่างกัน เพื่อทำให้ง่ายต่อการเจริญเติบโตของเส้นใยนาโน (2) การเริ่มต้นของผิวสัมผัสระหว่างของแข็งและของเหลว (3) การใช้ต้นแบบที่มีรูปร่างสัณฐาน 1 มิติ ควบคุมและนำทางการสร้างตัวของเส้นใยนาโน (4) การควบคุมการอิ่มตัวอย่างสุดขีด (super saturation) เพื่อเปลี่ยนแปลงรูปแบบการเจริญเติบโตของ seed (5) การใช้ capping agents ในการควบคุมอัตราการเจริญเติบโตที่ผิวหน้าของ Seed (6) การประกอบตัวเอง (self - assembly) ของโครงสร้างนาโนแบบศูนย์มิติ

กลไกที่ใช้ในการอธิบายการสร้างตัวของเส้นใยนาโนที่เจริญเติบโตในสถานะไอ (growth in vapor phase) สามารถใช้อธิบายการสร้างตัวของเส้นใยนาโนได้อย่างกว้างขวาง เป็นการทำให้สารตั้งต้นกลายเป็นไอ ในบรรยากาศที่เหมาะสมกับการสร้างเส้นใยนาโนของธาตุหรือออกไซด์ต่าง ๆ โดยใช้กลไกดังต่อไปนี้

2.4.1 กลไก VLS (Vapor – Liquid - Solid mechanism)

การสร้างตัวของเส้นใยนาโนโดยใช้กลไก VLS นี้ เป็นการสร้างตัวจากสถานะไอของสาร โดยเริ่มต้นจากสารตั้งต้นได้รับความร้อนที่อุณหภูมิสูง ทำให้ธาตุที่เป็นส่วนประกอบในสารตั้งต้นเกิดการเปลี่ยนสถานะจากของแข็งกลายเป็นไอ โมเลกุลหรืออะตอมของธาตุจะแพร่จากบริเวณที่อุณหภูมิสูงไปยังอุณหภูมิที่ต่ำกว่า โดยมีพื้นผิวของโลหะผสมที่เป็นของเหลวเป็นตัวดักจับไอของสารตั้งต้น ทำให้ไอสารตกสะสม กลายเป็นของเหลว เมื่ออิ่มตัวอย่างสุดขีดจะตกตะกอนเป็นเส้นใยนาโนที่บริเวณรอยต่อพื้นผิวของของแข็งและโลหะผสมที่เป็นของเหลว (solid-alloy liquid interface) จะสามารถมองเห็นเส้นใยนาโนมีเม็ดคละตะลิสต์ตรงบริเวณเส้นใย ลำดับกลไก VLS สามารถแสดงได้ดังรูป 2.8

All rights reserved

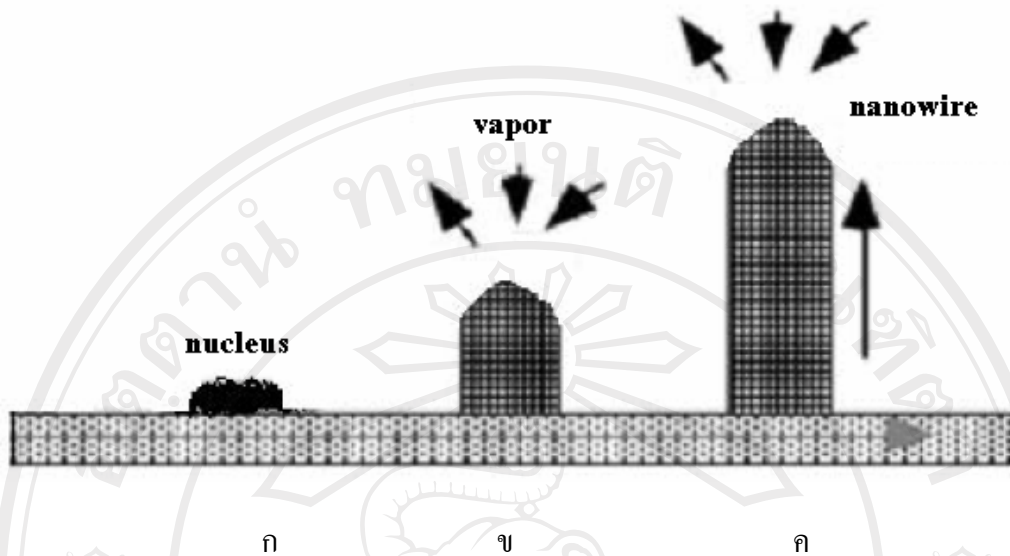


รูปที่ 2.8 แสดงกลไกการสร้างตัวของเส้นใยนาโนแบบ VLS mechanism แบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอน [17] คือ

- ก) ขั้นตอน alloying เป็นขั้นตอนที่โลหะคะตะลิสต์ได้รับความร้อนและไอของสารกลายเป็นโลหะผสมที่เป็นของเหลว
- ข) ขั้นตอน nucleation ไอของสารเกิดการตกสะสมที่บริเวณผิวรอยต่อระหว่างของแข็งและโลหะผสมที่เป็นของเหลว
- ค) ขั้นตอน axial growth เป็นขั้นตอนการเจริญเติบโตเป็นเส้นใยนาโน

2.4.2 กลไก VS (Vapor-Solid mechanism)

กลไก VS เป็นวิธีการสร้างตัวของเส้นใยนาโนโดยไม่มีบริเวณรอยต่อพื้นผิวของของแข็งและโลหะผสมที่เป็นของเหลว จึงไม่มีเม็ดโลหะคะตะลิสต์ตรงปลายเส้นใยนาโน เป็นการสร้างตัวของเส้นใยนาโนโดยเริ่มจากสารตั้งต้นได้รับความร้อนที่อุณหภูมิสูง ทำให้เกิดการกลายเป็นไอ แล้วอะตอมของสารที่อยู่ในสถานะไอเคลื่อนตัวอย่างช้า ๆ มาเกิดพันธะระหว่างกันจนกระทั่งได้ขนาดที่อยู่ตัวที่เรียกว่าขนาดวิกฤติ (critical size) เกิดการนิวเคลียสชันเป็นนิวเคลียสของสาร แล้วไอของสารจะถูกขนส่งให้มาเรียงต่อกันที่นิวเคลียสของสาร โดยจะเลือกการเรียงตัวที่เสียพลังงานน้อยที่สุด นั่นก็คือ การเรียงตัวตามแนวเดียวกับผลึกของนิวเคลียสต่อกันไปเกิดเป็นเส้นใยนาโนขึ้น ซึ่งในกลไกนี้สามารถควบคุมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยให้อยู่ในระดับนาโนโดยการควบคุมการเกิดนิวเคลียสชันและกระบวนการเจริญเติบโตอย่างต่อเนื่อง ดังรูป 2.9

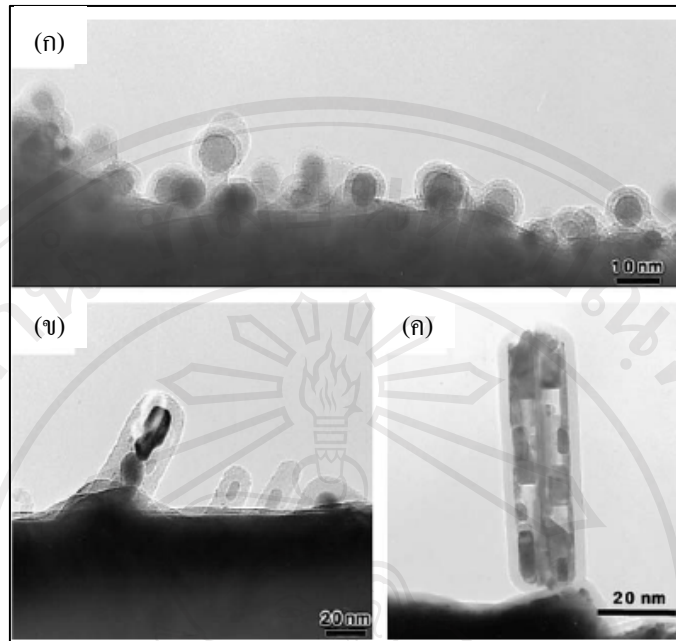


รูปที่ 2.9 แสดงกลไกการสร้างตัวของเส้นใยนาโนแบบ VS mechanism แบ่งเป็น 3 ขั้นตอน [17] คือ

- (ก) ขั้นตอนการเกิดนิวเคลียส
- (ข) ขั้นตอนการเริ่มสร้างตัว เมื่อมีไอของสารมาตกสะสมที่นิวเคลียสมากขึ้น
- (ค) ขั้นตอน axial growth เป็นขั้นตอนการเจริญเติบโตเป็นเส้นใยนาโน

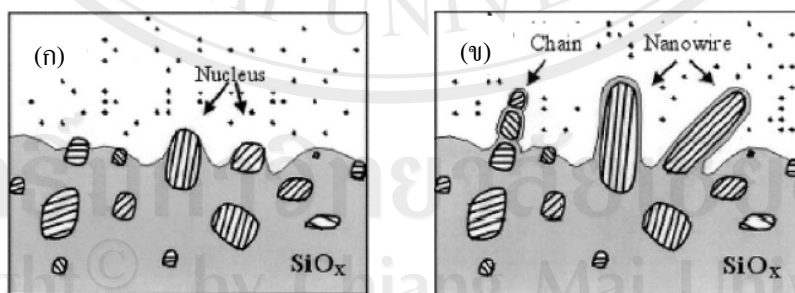
2.4.3 กลไกการเจริญเติบโตด้วยการช่วยของออกไซด์ (oxide-assisted growth)

เป็นกลไกการสร้างตัวของเส้นใยนาโนที่ไม่มีโลหะคตะลิสต์ในการเกิดปฏิกิริยา เช่น การสังเคราะห์เส้นใยนาโนซิลิกอน (Si nanowire) มีการใช้ SiO_2 เป็นวัสดุฐานรอง เมื่อผ่านกระบวนการทำให้กลายเป็นไอด้วยความร้อน หรือ กระบวนการระเหยโดยเลเซอร์ จะทำให้เกิดไอของซิลิกอน เกิดการนิวเคลียสของอนุภาคนาโนบนวัสดุฐานรอง และอนุภาคนาโนซิลิกอน เกิดการตกตะกอนเป็นนิวเคลียสของเส้นใยนาโนซิลิกอนที่มีทิศทางการเจริญเติบโตบริเวณผิวหน้าของวัสดุฐานรองดังรูป 2.10 และ 2.11



รูปที่ 2.10 แสดงภาพถ่าย TEM ของลำดับการเกิดเส้นใยนาโนซิงก์ออกไซด์ [17] โดย

- ก) แสดงนิวเคลียสของเส้นใยนาโนซิงก์ออกไซด์ โดยอนุภาคนาโนของซิงก์ออกไซด์จะแยกจากกันตามทิศทางการสร้างตัวที่บริเวณผิวหน้าของวัสดุฐานรอง ซึ่งถูกปกคลุมด้วยซิงก์ออกไซด์
- ข) ค) แสดงการเริ่มต้นของการสร้างตัวเป็นเส้นใยนาโนซิงก์ออกไซด์ตามทิศทางต่าง ๆ ตามหน้าผลึกของอนุภาคนาโน



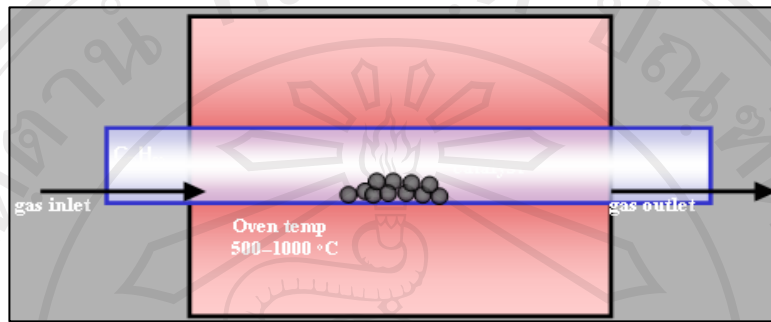
รูปที่ 2.11 แสดงแผนภาพการเกิดกลไก Oxide-assisted growth ของเส้นใยนาโนซิงก์ออกไซด์ [17] โดย

- ก) แสดงการตกสะสมไอของซิงก์ออกไซด์และสร้างตัวเป็นอนุภาคนาโนของซิงก์ออกไซด์ภายในผิวหน้าของวัสดุฐานรอง
- ข) อนุภาคนาโนจะเจริญเติบโตอย่างรวดเร็วและสร้างตัวเป็นเส้นใยนาโนเมื่อมีการเรียงตำแหน่งอะตอมตามหน้าผลึกและจะสร้างตัวเป็นแบบโซ่ เมื่อมีไม่มีการจัดเรียงอะตอมตามหน้าผลึกของอนุภาคนาโน

2.5 วิธีการสังเคราะห์เส้นใยนาโน

2.5.1 การตกสะสมของไอเคมี (chemical vapor deposition, CVD) [18]

เป็นกระบวนการสังเคราะห์เส้นใยนาโนที่ใช้กันอย่างกว้างขวาง โดยหลักการ คือ เป็นการทำให้สารไอของสารตั้งต้นเกิดการแตกตัวด้วยความร้อนและตกสะสมบนวัสดุฐานรอง ดังรูป 2.12

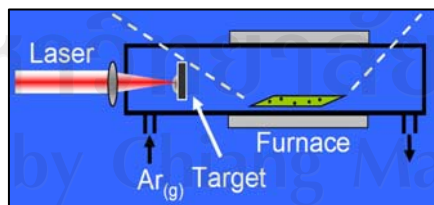


รูปที่ 2.12 แสดงแผนภาพการตกสะสมของไอเคมี [18]

เมื่อ ไอของสารตั้งต้น ไหลผ่านเข้าไปในท่อที่มีความร้อนสูง ภายใต้บรรยากาศของก๊าซเฉื่อยที่อุณหภูมิหนึ่งจะทำให้ไอของสารตั้งต้นเกิดการแตกตัวและตกสะสมลงบนวัสดุฐานรอง สร้างตัวในลักษณะของแข็งในทิศทางใดทิศทางหนึ่งเกิดเป็นเส้นใยนาโน หรือท่อนาโน เป็นต้น

2.5.2 วิธีการระเหยด้วยเลเซอร์ (laser ablation) [19]

เป็นกระบวนการหนึ่งที่ใช้ในการสังเคราะห์เส้นใยนาโน โดยใช้หลักการการระเหยของสารตั้งต้น ซึ่งเกิดจากความร้อนในการยิงของเลเซอร์ โดยสารตั้งต้นหรือเป้านั้นได้ถูกบรรจุอยู่ในท่อภายใต้บรรยากาศของก๊าซอาร์กอนที่สามารถควบคุมอุณหภูมิ ความดัน และเวลาในการสังเคราะห์ได้ดังรูป 2.13



รูปที่ 2.13 แสดงแผนภาพการระเหยด้วยเลเซอร์ [19]

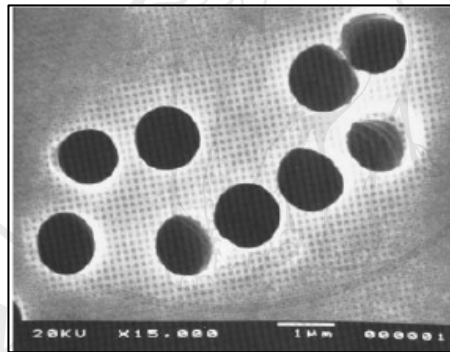
2.5.3 การสังเคราะห์เส้นใยนาโนโดยใช้แม่แบบ (template-based method) [20]

เป็นการสังเคราะห์เส้นใยนาโน ภายในแม่แบบที่มีรูพรุนทรงกระบอกเส้นผ่านศูนย์กลางขนาดนาโน เป็นวิธีที่สามารถควบคุมรูปร่าง และขนาดของเส้นใยนาโนได้ และยังสามารถจัดเรียงเส้นใยนาโนให้อยู่ในลักษณะที่ต้องการได้

แม่แบบที่ใช้ในการสังเคราะห์เส้นใยนาโน มี 2 ชนิด คือแม่แบบโพลีเมอร์ที่เรียกว่า “track – etch” และแม่แบบอะลูมินา “porous alumina”

1.) track – etch

แม่แบบลักษณะนี้เกิดจากการยิงอนุภาคที่แตกตัวจากปฏิกิริยานิวเคลียร์ฟิชชัน ไปยังแผ่นพอลิคาร์บอเนต (polycarbonate) หรือ แผ่นโพลีเอสเตอร์ (polyester) โดยมีความหนาประมาณ 6 – 20 มิลลิเมตร เพื่อทำให้เกิดรูพรุนของแม่แบบบนแผ่นวัสดุ หลังจากนั้นทำการกัดกรด (etch) ด้วยสารเคมีเข้าไปในรูพรุนเหล่านั้น ทำให้ได้รูพรุนมีลักษณะเป็นทรงกระบอกเล็ก ๆ ขนาด 10 นาโนเมตร กระจายอย่างไม่เป็นระเบียบอยู่ทั่วแผ่นวัสดุ มีความหนาแน่นของรูพรุน 10^9 รูพรุน/ตารางเซนติเมตร ดังรูป 2.14

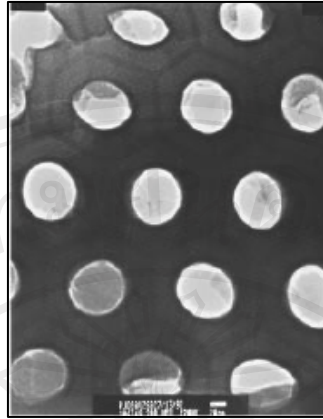


รูปที่ 2.14 แสดงแม่แบบ Polycarbonate ที่เกิดจากวิธี “track – etch” [20]

การสังเคราะห์เส้นใยนาโนในแผ่นแม่แบบพอลิคาร์บอเนต เป็นการทำให้สารตั้งต้นตกตะกอนด้วยไฟฟ้า (electro decomposition) ภายในรูพรุน เมื่อเสร็จสิ้นกระบวนการ เส้นใยนาโนจะถูกแยกออกมาโดยการสลายแผ่นแม่แบบด้วยเมทิลีนคลอไรด์ (methylene chloride)

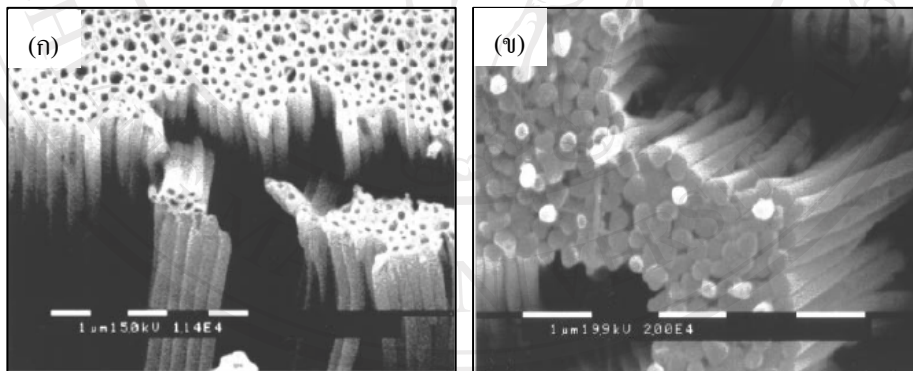
2.) porous alumina

รูพรุนลักษณะนี้เตรียมได้จากการใช้อะลูมินา เป็นขั้วบวก ในสารละลายกรดรูพรุนที่ได้มีลักษณะทรงกระบอก เส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 5 – 20 นาโนเมตร มีความยาวประมาณ 10 – 100 มิลลิเมตร มีการจัดเรียงที่เป็นระเบียบ ในลักษณะหกเหลี่ยม ความหนาแน่นของรูพรุน 10^{11} รูพรุน/ตารางเซนติเมตร ดังรูป 2.15



รูปที่ 2.15 แสดงแม่แบบอะลูมินา porous alumina [20]

การสังเคราะห์เส้นใยนาโน ในแผ่นแม่แบบ porous alumina เป็นการทำให้ไอของสารตั้งต้นตกสะสม ภายในรูพรุน เมื่อเสร็จสิ้นกระบวนการ เส้นใยนาโนจะถูกแยกออกมาโดยการสลายแผ่นแม่แบบด้วย NaOH เส้นใยนาโนและท่อนาโนที่สังเคราะห์ได้โดยวิธีการใช้แม่แบบ จะมีลักษณะดังรูป 2.16

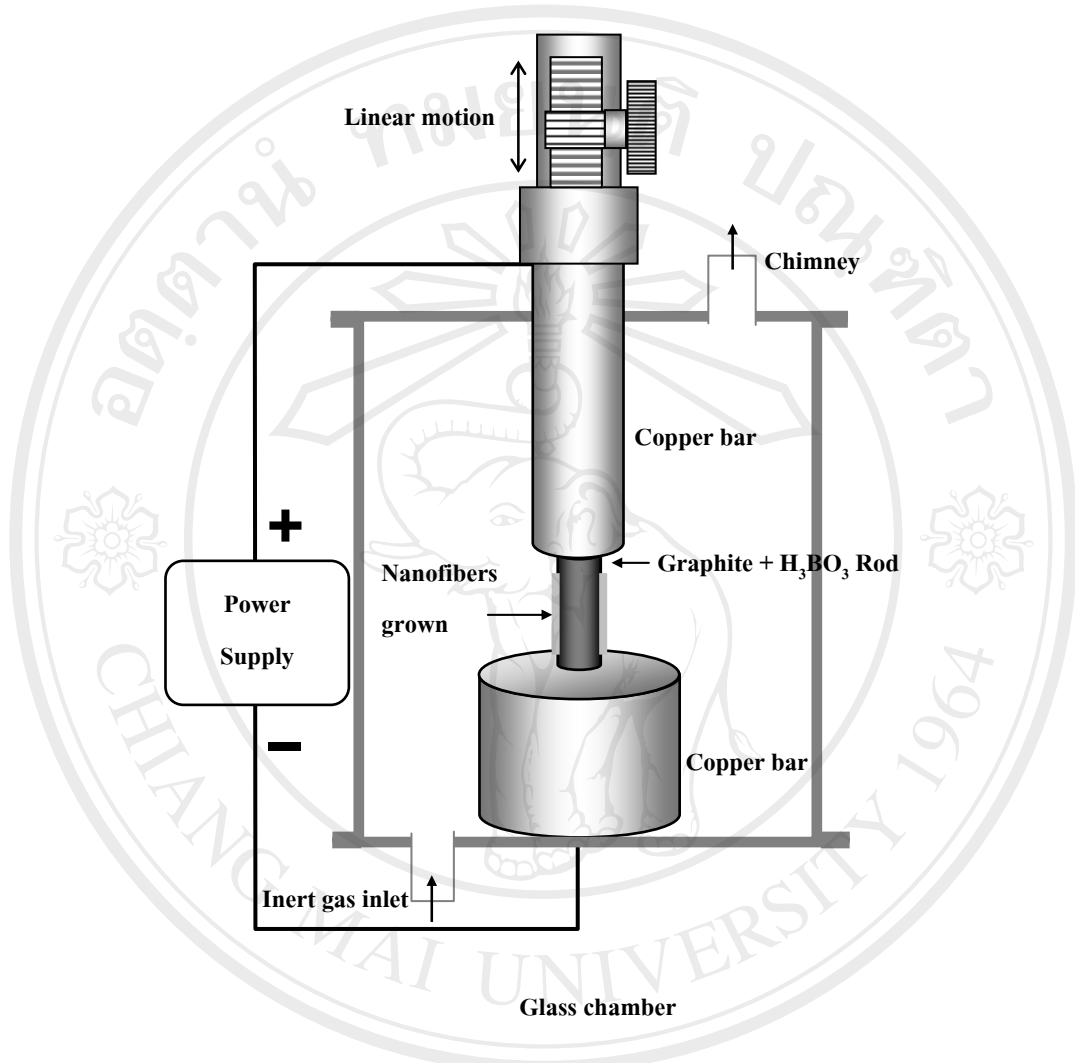


รูปที่ 2.16 (ก) แสดงท่อนาโน และ (ข) แสดงเส้นใยนาโน ที่สังเคราะห์ได้โดยวิธีใช้แม่แบบ [20]

2.5.4 เทคนิค การให้ความร้อนด้วยกระแสไฟฟ้า (current heating technique) [21]

เทคนิคการให้ความร้อนด้วยกระแสไฟฟ้าเป็นกระบวนการเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานความร้อน โดยการจ่ายไฟฟ้ากระแสตรงจากแหล่งกำเนิดไฟฟ้ากระแสตรง (DC Power supply) ตกคร่อมแท่งสารตั้งต้นที่ตั้งอยู่ระหว่างขั้วทองแดงซึ่งบรรจุอยู่ในครอบแก้วและมีการผ่านก๊าซอาร์กอนด้วยอัตราไหล 2 ลิตร/นาที เพื่อลดการทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศของแท่งสาร แหล่งกำเนิดไฟฟ้ากระแสตรง สามารถให้กระแสไฟฟ้าจาก 0 – 100 แอมแปร์ และเกิดความต่างศักย์ตั้งแต่ 0 – 20 โวลต์ สามารถให้อุณหภูมิสูงกว่า 1,200 องศาเซลเซียส ที่อุณหภูมินี้ทำให้ธาตุที่เป็นส่วนประกอบใน

แท่งสารตั้งต้นเกิดการหลอมระเหยกลายเป็นไอแล้วเกิดการตกสะสมรวมตัวใหม่เป็นเส้นใยนาโนขึ้น
 ดังแสดงในรูป 2.17



รูปที่ 2.17 แผนภาพแสดงส่วนประกอบของอุปกรณ์ในเทคนิคการให้ความร้อนด้วยกระแสไฟฟ้า [21]

2.6 เทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์สารตัวอย่าง

2.6.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด Scanning Electron Microscope

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดประกอบด้วยโครงสร้างที่สำคัญ 5 ส่วนคือ

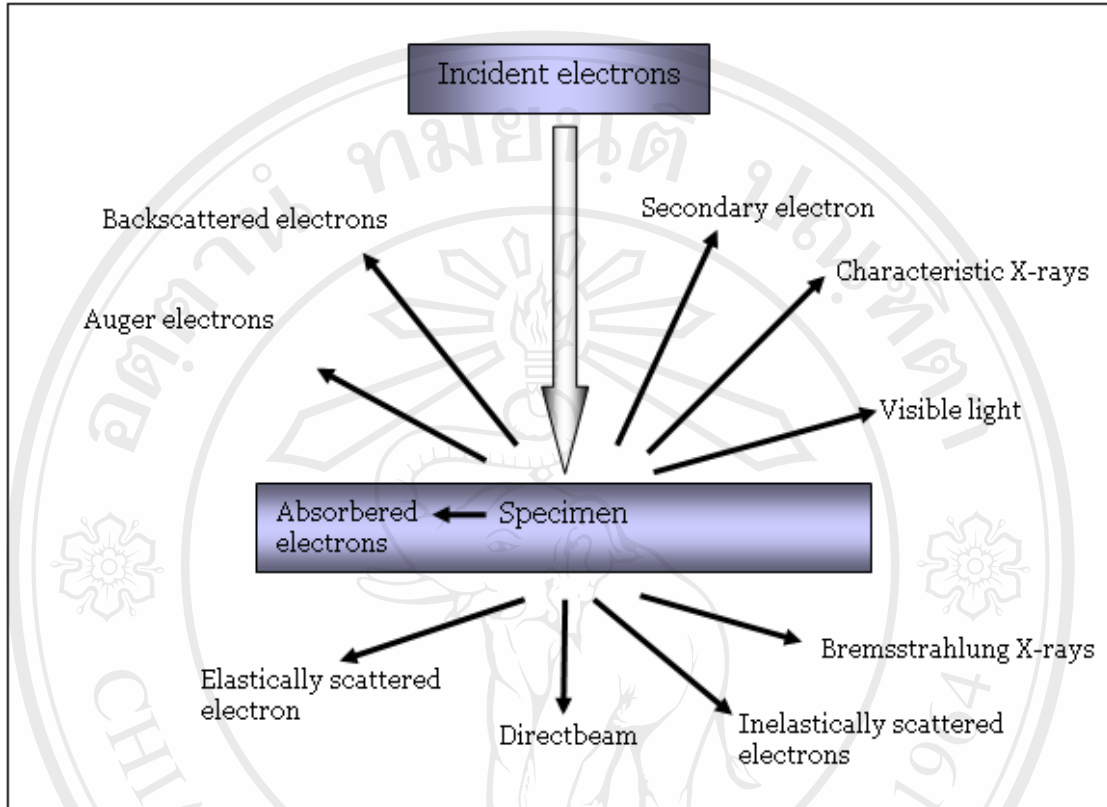
1. ระบบอิเล็กตรอนออปติก (electron optics system)
2. ระบบสุญญากาศ (vacuum system)
3. ระบบระบายความร้อน (cooling system)
4. ระบบจ่ายกำลังไฟ (power supply system)
5. ระบบสร้างและบันทึกภาพ (image translating and photo recording)



รูปที่ 2.18 แสดงกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนอิเล็กตรอน

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดมีหลักในการทำงานดังต่อไปนี้ [22]

- 1) เมื่อ Incident Electron Beam กระทบกับพื้นผิวตัวอย่างทำให้เกิดพลังงานสัญญาณต่าง ๆ เช่น Secondary Electron , Backscattered Electron and X-Ray etc. ดังรูป 2.19

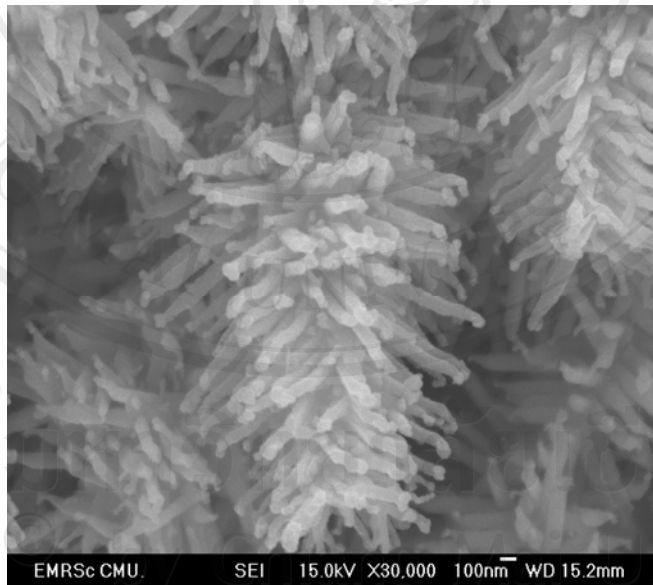


รูปที่ 2.19 ผลที่เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างอะตอมของสารตัวอย่างกับอิเล็กตรอน

- 2) secondary electrons เป็นอิเล็กตรอนลำดับที่สองเกิดจากอิเล็กตรอนตกกระทบอะตอมของสาร แล้วทำให้อิเล็กตรอนของอะตอมหลุดออก อิเล็กตรอนที่หลุดออกนี้เองที่เรียกว่า อิเล็กตรอนลำดับที่สองเป็นอิเล็กตรอนที่มีพลังงานต่ำ และกักเก็บง่าย
- 3) backscattered electrons เป็นอิเล็กตรอนจากอิเล็กตรอนตกกระทบ เมื่อตกกระทบอะตอมของสารแล้วเกิดการกระเจิงกลับสัญญาณที่เกิดจากอิเล็กตรอนชนิดนี้จะมีความสามารถแยกชัด (resolution) ต่ำ เนื่องจากมีปริมาตรที่เกิดอันตรกิริยา (Interaction volume) ใหญ่
- 4) เมื่อ secondary electrons ของอะตอมหลุดออกไปแล้วทำให้เกิดที่ว่างภายในอะตอม ดังนั้นอิเล็กตรอนในชั้นอื่น ๆ ที่สูงกว่าจะคายพลังงานเข้ามาแทนที่ พลังงานที่คายออกมานั้นจะอยู่ในรูปรังสีเอ็กซ์ ที่มีลักษณะเฉพาะของธาตุ ซึ่งสามารถใช้ในการวิเคราะห์บอกชนิดของธาตุได้

- 5) เมื่อเกิดรังสีเอ็กซ์ ขึ้นรังสีเอ็กซ์สามารถไปชนกับอิเล็กตรอนตัวอื่นให้หลุดออกได้ด้วยพลังงานของรังสีเอ็กซ์ เรียกอิเล็กตรอนนี้ว่า Auger electrons ในธาตุเบาสัญญาณจากอิเล็กตรอนชนิดนี้จะสูงกว่ารังสีเอ็กซ์ ดังนั้นจึงสามารถใช้วิเคราะห์ธาตุเบาได้
- 6) โดยทั่วไปกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ที่ปรับแรงดันสัญญาณภาคได้ จะรับเพียงสัญญาณของ Backscattered Electron ซึ่งมีความเข้มของพลังงานที่สามารถผ่านโมเลกุลแก๊สไปได้ ดังนั้นในระบบ VP mode ทั่วไปจึงต้องใช้ Backscattered Electron Detector (BSD) ไปดักจับสัญญาณ ทำให้ได้ภาพที่มีรายละเอียดแสดงส่วนประกอบโครงสร้างของตัวอย่าง (Compositional Image) เท่านั้น
- 7) LEO ได้ผลิตเครื่องตรวจจับที่สามารถดักจับสัญญาณจากพื้นผิวของตัวอย่างภายใต้ระบบ VP mode ซึ่งเรียกเครื่องตรวจจับนี้ว่า VPSE detector เนื่องจากอิเล็กตรอนลำดับที่สองส่งออกมา กระทบเข้ากับโมเลกุลของแก๊สที่อยู่ภายในห้องใส่ตัวอย่างทำให้เกิดสัญญาณของ Photons Emission ซึ่งเป็นสัญญาณที่มีรายละเอียดพื้นผิวของตัวอย่าง เหมือนกับดูจากอิเล็กตรอนลำดับที่สองโดยตรง ดังตัวอย่างภาพถ่ายจาก SEM

รูป 2.20



รูปที่ 2.20 แสดงภาพถ่ายจาก SEM ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า

ลักษณะตัวอย่างที่จะสามารถดูได้ด้วยกล้อง SEM

1. ต้องมีคุณสมบัตินำไฟฟ้า ถ้าตัวอย่างไม่นำไฟฟ้าต้องทำการเตรียมตัวอย่างให้นำไฟฟ้าเสียก่อน
2. ต้องมีลักษณะแห้ง ไม่มีการระเหยของสารใดๆ

3. ต้องมีขนาดเล็กที่จะสามารถวางบนที่ติดตัวอย่างได้ โดยปกติอยู่ที่ กว้าง ยาว สูง ไม่เกินประมาณ 1 เซนติเมตรหรือมีลักษณะเป็นผิง

2.6.2 เทคนิคการวิเคราะห์ด้วย Energy Dispersive Spectroscopy, EDS [22]

โดยทั่วไปกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดจะติดตั้งคู่กับเครื่องวัดการกระจายพลังงานของสาร (EDS) ส่วนประกอบที่สำคัญของเทคนิคการวิเคราะห์ด้วย EDS มีดังต่อไปนี้

1. แหล่งกำเนิดลำอิเล็กตรอน (beam source)
2. หัววัดรังสีเอ็กซ์ (X-ray detector)
3. ตัววัดพัลส์สัญญาณ (pulse processor)
4. ตัวแสดงและวิเคราะห์ผล (analyzer)

เทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของสารเป็นวิธีการที่ใช้ในการหาค่าประกอบทางเคมีของสารตัวอย่าง โดย EDS เป็นเทคนิคในระดับไมครอน ที่มีพื้นฐานมากจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับสารตัวอย่างนั้นๆ ทำให้สารตัวอย่างมีการปล่อยแสงคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่อยู่ในย่านเอ็กซ์เรย์ออกมา เนื่องจากสารแต่ละชนิดจะให้สเปกตรัมของแสงที่มีลักษณะเฉพาะจึงใช้ระบุชนิดของธาตุที่มีอยู่ในสารตัวอย่างได้ ส่วนความหนาแน่นของยอดสเปกตรัมสามารถนำมาหาความเข้มข้นของธาตุแต่ละชนิดในสารตัวอย่างได้ ในเครื่อง EDS รังสีเอ็กซ์เรย์จะถูกตรวจวัดด้วยหัววัด silicon-lithium ดังนั้นในการสร้างเครื่องวัดให้มีประสิทธิภาพต้องตั้งค่าหัววัดในระดับต่ำกว่าเลขอะตอมของธาตุที่จะนำมาวัด โดยทั่วไปธาตุที่หนักกว่าคาร์บอนจะสามารถตรวจวัดได้

จากรูป 2.19 การเกิดอันตรกิริยาระหว่างอะตอมของสารกับอิเล็กตรอน พบว่าเมื่ออิเล็กตรอนของอะตอมถูกชนหลุดออกไป อะตอมจะอยู่ในภาวะก่อกัมมันต์ อะตอมจะสามารถคืนสภาพหรือลดพลังงานลงให้อยู่ในภาวะปกติได้โดยการคายพลังงานใน 3 ลักษณะ ดังนี้คือ

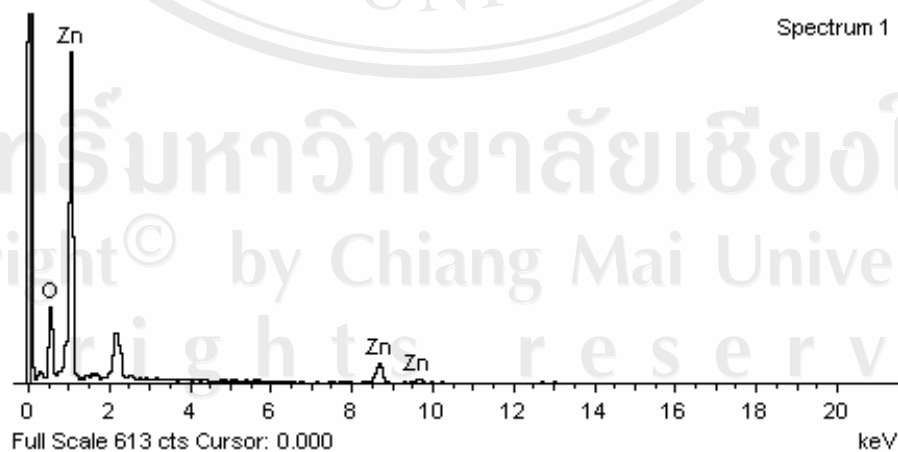
- 1) Cathodoluminescence ซึ่งเกิดจากการที่อิเล็กตรอนชั้นนอกหลุดออกไปทำให้อิเล็กตรอนที่เข้ามาแทนที่คายพลังงานออกมาในรูปแสงที่ตามองเห็น
- 2) Characteristic รังสีเอ็กซ์เกิดจากอิเล็กตรอนชั้นในหลุดออกไปทำให้อิเล็กตรอนที่เข้ามาแทนที่คายพลังงานออกมาในรูปของรังสีเอ็กซ์ ซึ่งมีค่าเฉพาะเจาะจงกับชนิดของอะตอมของธาตุ การวิเคราะห์หาธาตุจากการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ เรียกว่า Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) และการวิเคราะห์หาธาตุจากการกระจายของความยาวคลื่นของ X-ray เรียกว่า Wavelength dispersive X-ray spectroscopy (WDS)
- 3) Characteristic Auger electrons เกิดจากอิเล็กตรอนชั้นในหลุดออกไปทำให้อิเล็กตรอนที่เข้ามาแทนที่คายพลังงานออกมาในรูปของ อิเล็กตรอนซึ่งดูดซับพลังงานไปด้วย โดยใน

ธาตุเบา จะมีสัดส่วนของการเกิด Auger electrons จะสูงกว่ารังสีเอ็กซ์ จึงนิยมในการวิเคราะห์ธาตุเบาได้ เรียกว่า Auger electrons spectroscopy (AES)

หลักการทำงานของเครื่อง คือเมื่ออิเล็กตรอนชนกับสารตัวอย่างจะเกิดการถ่ายเทพลังงาน ทำให้อิเล็กตรอนมีพลังงานสูงขึ้น ถ้าพลังงานนั้นมากพอจนสามารถเอาชนะแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอิเล็กตรอนกับโปรตอนในอะตอมได้ อิเล็กตรอนก็จะหลุดออกมาจากอะตอมกลายเป็นอิเล็กตรอนอิสระ อิเล็กตรอนในระดับพลังงานที่สูงกว่าก็จะเข้ามาแทนที่และปล่อยพลังงานออกมาในรูปของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่อยู่ในย่านของรังสีเอ็กซ์ หลังจากทีรังสีเอ็กซ์ไปตกกระทบหัววัด หัววัดก็จะทำการเปลี่ยนพลังงานจากรังสีเอ็กซ์ให้อยู่ในรูปของ voltage signals ซึ่งข้อมูลเหล่านี้จะถูกส่งต่อไปยังตัว pulse processor เพื่อทำการวัดและส่งข้อมูลที่ได้ออกไปให้กับตัว analyzer เพื่อแสดงและวิเคราะห์ข้อมูลออกมาเป็นสเปกตรัมการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ที่ระบุองค์ประกอบของธาตุที่อยู่ในสารตัวอย่าง (การวิเคราะห์เชิงคุณภาพ) และปริมาณที่พบ (การวิเคราะห์เชิงปริมาณ)

การวิเคราะห์เชิงคุณภาพ

- อ่านค่าพลังงานของรังสีเอ็กซ์ บนแกนสเปกตรัมการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ ที่ตรวจวัดได้ ซึ่งจะรายงานค่าความเข้มของรังสีบนแกนตั้งและค่าพลังงานของรังสีบนแกนนอน
- พลังงานของรังสีเอ็กซ์ที่คายออกมาเนื่องจากการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในอะตอมของธาตุหนึ่งๆ จะมีความเฉพาะเจาะจง แยะแยะจากของธาตุอื่นๆ ได้ ดังรูป 2.21



รูปที่ 2.21 แสดงสเปกตรัมที่ได้จากการวิเคราะห์ธาตุที่เป็นองค์ประกอบของสสาร โดยเทคนิค EDS การวิเคราะห์เชิงปริมาณ

- นิยมทำโดยวัดปริมาณรังสีเอ็กซ์ที่เกิดขึ้นจากธาตุที่ต้องการวิเคราะห์ในสารมาตรฐาน (อาจเป็นธาตุบริสุทธิ์ หรือของผสมที่ทราบส่วนประกอบที่แน่นอน) เปรียบเทียบกับปริมาณที่เกิดขึ้นจากธาตุที่ต้องการวิเคราะห์ในสารตัวอย่าง
- การวัดต้องทำที่สภาวะของลำอิเล็กตรอนและสภาวะอื่น ภายในกล้องจุลทรรศน์เหมือนกัน

Element	Weight%	Atomic%
O K	25.73	58.60
Zn K	74.27	41.40
Totals	100.00	

รูปที่ 2.22 แสดงผลที่ได้จากการวิเคราะห์เชิงปริมาณ โดยเทคนิค EDS

ข้อดีของ EDS

- 1) หลังจากเตรียมตัวอย่างและนำตัวอย่างใส่ในกล้องแล้ว ช่วงการวิเคราะห์ง่ายและใช้เวลาน้อยมาก
- 2) ธาตุทุกธาตุถูกวิเคราะห์พร้อมกัน
- 3) ธาตุที่มีเลขอะตอมตั้งแต่ Na ขึ้นไป (กรณี Be window) สามารถวิเคราะห์ได้ และหากสภาวะต่างๆ เหมาะสม ผลน่าจะเชื่อถือได้ 0.1 wt. %
- 4) การทำมาตรฐานการวิเคราะห์ค่อนข้างง่าย

ข้อเสียของ EDS

- 1) มีการซ้อนทับกันของตำแหน่งพีคต่างๆ
- 2) มีสัดส่วนของสเปกตรัมฐานสูง จำกัดความไว (Sensitivity) ของปริมาณวิเคราะห์
- 3) มีความผิดปกติต่างๆ เกิดขึ้นกับสเปกตรัมได้เช่น
 - การทับกันของพีค
 - Escape peak
 - Sum peak
 - การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์จากวัสดุที่ใช้ทำหน้าต่างตัวตรวจวัด
 - รังสีเอ็กซ์จากส่วนอื่นๆ ภายในกล้องที่ไม่ได้มาจากชิ้นงาน

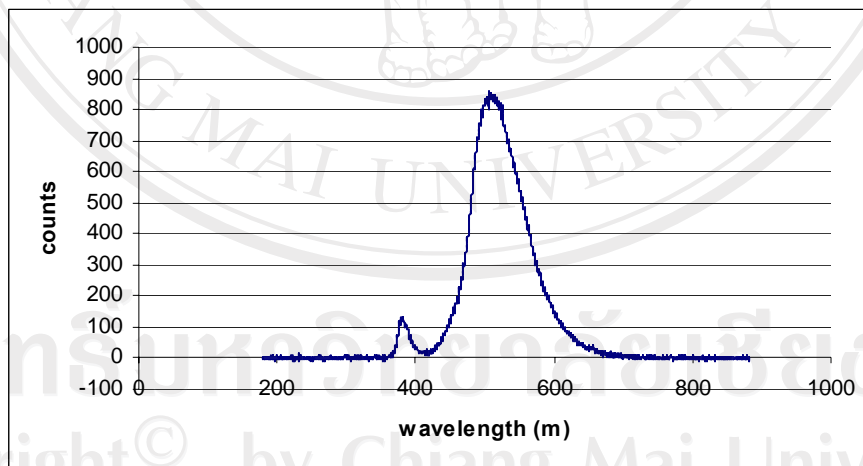
2.6.3 เทคนิคการวิเคราะห์ด้วย Ionoluminescence [23]

เทคนิค Ionoluminescence (IL) เป็นวิธีที่วัดการเปล่งแสงของสารตัวอย่างที่เกิดขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนผ่านกระบวนการเปลี่ยนชั้นพลังงานภายในระดับชั้นพลังงานของอิเล็กตรอนที่อยู่ด้านนอกของอะตอมของสาร ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนเหล่านี้จะขึ้นอยู่กับลักษณะพันธะเคมีของอะตอม ยิ่งไปกว่านั้น เทคนิค IL ยังสามารถตรวจวัดสาร Mn และสารที่เป็น Rare earth material ที่อยู่ในแร่ธาตุตัวอย่างในกรณีที่มีปริมาณน้อยมากได้

Luminescence เป็นการเปล่งแสงของสารตัวอย่างเมื่อมีไอออนที่ถูกเร่งให้มีพลังงานไปตกกระทบ โดยที่ไอออนเหล่านี้จะไม่ไปทำลายผิวหน้าของสารตัวอย่าง กระบวนการเปล่งแสงของสารตัวอย่าง สามารถอธิบายได้ดังนี้

- 1) อะตอมของสารตัวอย่างเกิดการแตกตัวเนื่องจากมีไอออนไปตกกระทบกับสารตัวอย่าง
- 2) อิเล็กตรอนและอะตอมที่ถูกไอออนไนซ์เกิดการรวมตัวกัน
- 3) เกิดการคายพลังงานออกมาบางส่วนเมื่อมีการรวมตัวกันของสถานะที่ถูกกระตุ้น
- 4) เกิดการเปล่งแสงออกมาเนื่องจากการรวมตัวกันของสถานะที่ถูกกระตุ้น

แสงที่เปล่งออกมาก็จะถูกหัววัดทำการวัดและส่งข้อมูลที่วัดได้ให้กับคอมพิวเตอร์เขียนกราฟระหว่าง ความเข้มแสงกับความยาวคลื่นที่วัดได้ กราฟที่ได้จะมีลักษณะดังรูปที่ 2.23



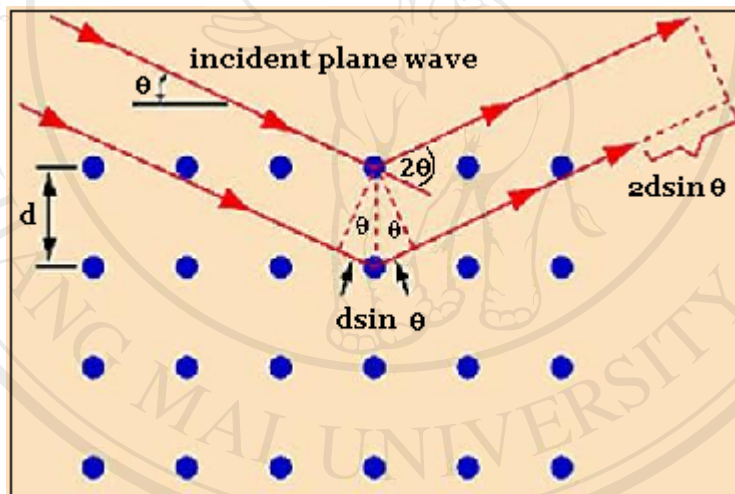
รูปที่ 2.23 แสดงผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค IL

2.6.4 เครื่องมือเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer (XRD)) [24]

เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ที่ไม่ทำลายสารตัวอย่าง (Non-destructive method) โดยใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบหน้าผลึก ของสารตัวอย่างที่มุมต่างๆกัน ผลการวิเคราะห์ที่ได้จะถูกนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน เพื่อระบุวิฤภาคองค์ประกอบของสารตัวอย่าง

หลักการและวิธีการวิเคราะห์

วัสดุที่เป็นผลึก คือ วัสดุที่มีการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในโครงสร้างอย่างเป็นระเบียบ ซึ่งการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในผลึกจะมีลักษณะเป็นระนาบเส้นตรงขนานกัน ซึ่งแต่ละระนาบจะอยู่ห่างกันเป็นระยะ d ดังแสดงในรูป 2.24 ซึ่งค่าระยะห่าง d จะมีค่าแตกต่างกันไปขึ้นกับธรรมชาติของผลึก



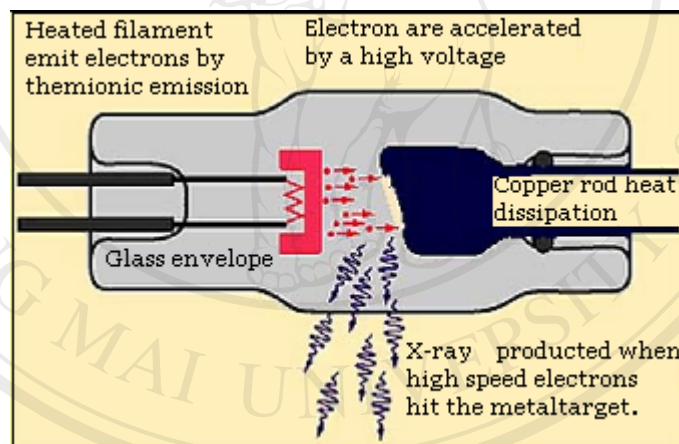
รูปที่ 2.24 แสดงแผนผังแสดงการเลี้ยวเบนผ่านระนาบผลึกของรังสีเอ็กซ์ [24]

ในปี ค.ศ.1912 W.H. Bragg และ W.L. Bragg ได้เสนอแนวคิดว่าเมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบระนาบของอะตอมภายในผลึกที่มุมตกกระทบ θ รังสีเอ็กซ์บางส่วนจะเกิดการสะท้อนกลับ (เลี้ยวเบน) ที่มุมสะท้อน θ เท่ากับมุมตกกระทบ ดังแสดงในรูปที่ 2.24 ซึ่ง ความสัมพันธ์ของค่าตัวแปรต่างๆ ถูกเสนอในรูปแบบสมการ

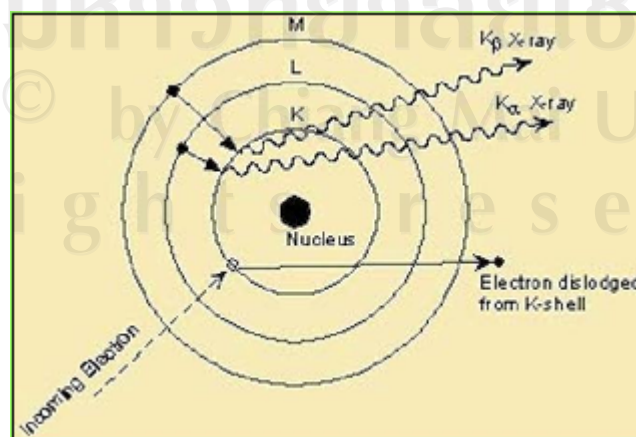
$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{ซึ่งสมการดังกล่าว เรียกว่า “Bragg ‘s Law”}$$

การเกิดรังสีเอ็กซ์ภายในเครื่องการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

ภายในเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ รังสีเอ็กซ์จะถูกสร้างขึ้นภายในหลอดปิดซึ่งอยู่ภายใต้สภาวะสุญญากาศ (รูปที่ 2.25) โดยให้กระแสไฟฟ้าแก่เส้นลวดฟิลาเมนต์ (Filament) ที่อยู่ในหลอดกำเนิดรังสีเอ็กซ์ซึ่งจะทำให้เส้นลวดร้อนขึ้นและก่อให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนออกจากเส้นลวด อิเล็กตรอนเหล่านี้จะถูกเร่งด้วยความต่างศักย์สูง ทำให้เคลื่อนที่เส้นลวดฟิลาเมนต์ที่เป็นขั้วแคโทดด้วยความเร็วสูงเข้าชนขั้วแอโนด ซึ่งโดยทั่วไปทำจากโลหะทองแดง อิเล็กตรอนที่พุ่งเข้าชนจะทำให้วงในสุด(K-shell) ของอะตอมทองแดงหลุดออกไปจึงเกิดเป็นช่องว่างขึ้น เป็นผลให้อิเล็กตรอนวงนอก ที่อยู่ถัดมา (L- และ M-shell) เกิดการเปลี่ยนระดับพลังงานลงมาแทนที่ช่องว่างนั้น โดยการคายรังสีเอ็กซ์ออกมาดังแสดงในรูปที่ 2.26 รังสีเอ็กซ์ที่คายออกมาจะผ่านออกจากหลอดกำเนิดรังสีเอ็กซ์ไปยังสารตัวอย่าง และรังสีเอ็กซ์ที่เลี้ยวเบนออกจากสารตัวอย่างจะถูกตรวจจับด้วย อุปกรณ์ตรวจจับ รังสีเอ็กซ์ (detector)



รูปที่ 2.25 แสดงหลอดกำเนิดรังสีเอ็กซ์ [24]



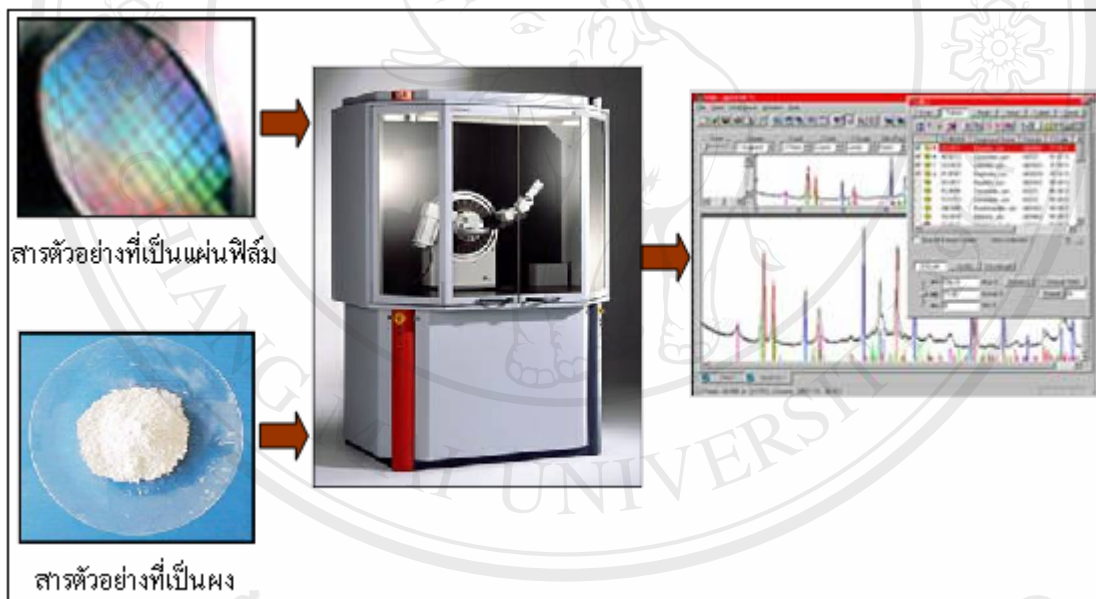
รูปที่ 2.26 แสดงการเกิดรังสีเอ็กซ์ [24]

เครื่องตรวจวัด

เครื่องตรวจวัดเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เรียกว่า เครื่องนับ (counter) มีด้วยกันหลายแบบ โดยหลักการแล้วเครื่องนับจะเปลี่ยนความเข้มของรังสีเอ็กซ์ที่ได้รับได้เป็นสัญญาณไฟฟ้าแบบพัลส์ (pulse) จำนวนพัลส์แปรผันตรงกับความเข้มของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบเครื่องนับ มีวงจร rate meter ควบคุมให้เครื่องนับกวาดไปรับรังสีเอ็กซ์ที่เลี้ยวเบนออกจากสารตัวอย่าง และแสดงผลทาง chart recorder ซึ่งเคลื่อนที่ด้วยความเร็วคงที่ ขณะที่หัววัดหมุนไปเป็นมุม 1 องศา วงจรที่พัลส์ส่งไปที่เครื่อง chart recorder บันทึกมุม 2θ

ความสามารถในการตรวจวิเคราะห์ ของเครื่อง XRD

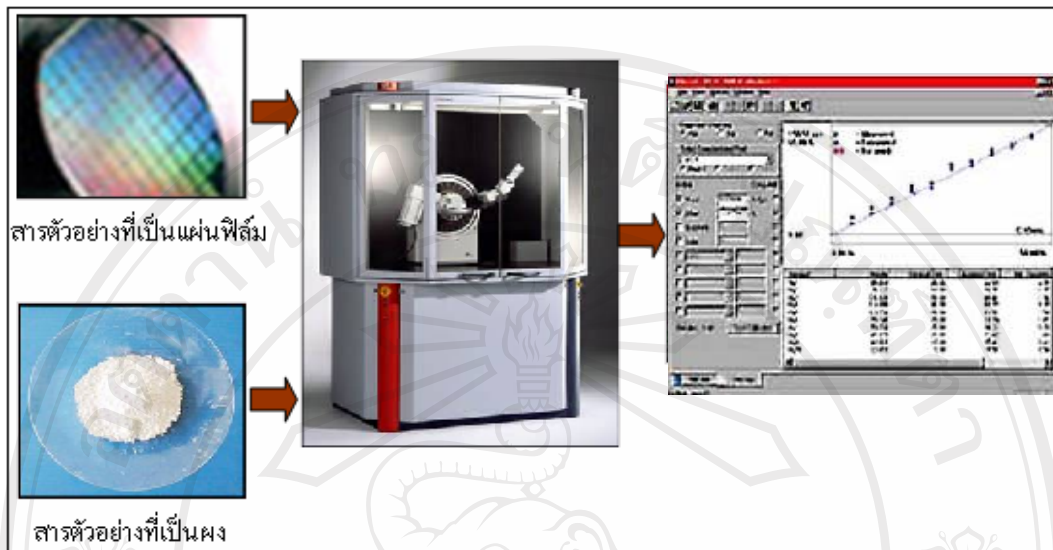
- วิเคราะห์วัฏภาคโครงสร้างผลึกในสารตัวอย่างเทียบกับฐาน ข้อมูลมาตรฐาน (Phase analysis)



รูปที่ 2.27 แสดงลำดับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD [24]

จากรูป 2.27 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของวัฏภาคที่เป็นผลึกจะมีลักษณะแตกต่างกัน ขึ้นกับการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในผลึก ดังนั้นรูปแบบการเลี้ยวเบน รังสีเอ็กซ์ จึงสามารถใช้เป็นตัวชี้บ่งได้ว่าสารตัวอย่างนั้น ประกอบด้วยวัฏภาคที่เป็นผลึกชนิดใดบ้าง

- วิเคราะห์วัฏภาคองค์ประกอบในสารตัวอย่างในเชิงปริมาณ (Quantitative analysis)



รูปที่ 2.28 แสดงลำดับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ในเชิงปริมาณ [24]

จากรูป 2.28 ความเข้มของพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์จะเป็นค่าที่แปรผันตาม ปริมาณของวัฏภาคที่เป็นผลึกภายในสารตัวอย่าง ดังนั้นจึงสามารถใช้ค่าความเข้มของพีคคำนวณหาปริมาณของวัฏภาคองค์ประกอบต่าง ๆ ใน สารตัวอย่างได้

- วิเคราะห์ขนาดของผลึก (Crystallite size) และ ความเครียดระดับจุลภาค (Microstrain)



รูปที่ 2.29 ลำดับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD [24]

จากรูป 2.29 ความกว้างของพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์เป็นผลเนื่องมาจากเครื่อง มือและ ลักษณะทางกายภาพของสารตัวอย่าง ได้แก่ ความเครียดจุลภาค ข้อบกพร่องของผลึก และขนาดของ ตัวอย่าง ดังนั้นจึงสามารถคำนวณหา ขนาดผลึกและความเครียดจุลภาคจากความกว้างของพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ได้