

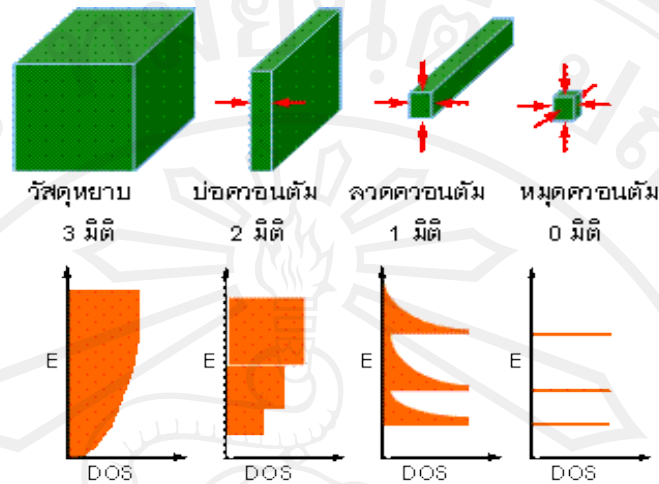
## บทที่ 2

### ทฤษฎี

#### 2.1 โครงสร้างนาโน มิติ และผลกระทบทางควอนตัม [4]

เมื่อพิจารณาสมบัติของสสารที่เราลดขนาดของสสารไปถึงจุดจุดหนึ่งสมบัติบางอย่างของสสารก็จะเริ่มเปลี่ยนแปลงไป ซึ่งขนาดที่ว่านั้นอยู่ในระดับนาโนเมตรลงไป คือ น้อยกว่า 100 นาโนเมตร ยกตัวอย่างเช่น สารชนิดหนึ่งมีขนาดเท่ากับ  $1 \times 1 \times 1$  ลูกบาศก์เมตร ลูกกลมปริมาตรลงเหลือ  $1 \times 1 \times 1$  ลูกบาศก์มิลลิเมตร สมบัติของสารจะยังไม่เปลี่ยนแปลงไป แต่เมื่อลดขนาดของสารลงให้อยู่ในระดับของนาโนเมตร เช่น  $1 \times 1 \times 1$  ลูกบาศก์นาโนเมตร (อนุภาคนาโน) สมบัติของมันจะเปลี่ยนไป [16] จากตัวอย่างที่กล่าวมาจึงถือว่ามิติของสารลดลงจาก 3 มิติเป็น 0 มิติ ซึ่งสมบัติที่เปลี่ยนแปลงนี้เป็นผลมาจากผลกระทบทางควอนตัม (quantum effect) ซึ่งการเปลี่ยนแปลงที่เห็นได้ชัดเจนคือ การเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นของสถานะของสาร [17] และการเปลี่ยนแปลงปริมาณพื้นที่ผิวต่อปริมาตร

ความหนาแน่นของสถานะของสาร คือจำนวนสถานะที่อนุภาคจะครอบครองได้ต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร และอนุภาคที่ครอบครองสถานะใดๆ ก็แสดงสมบัติของสถานะนั้นๆ ออกมา ดังนั้นเมื่อความหนาแน่นของสถานะเปลี่ยนแปลงไป สมบัติของสารจะเปลี่ยนแปลงตามไปด้วย เช่น การเปลี่ยนแปลงการนำไฟฟ้า การเปลี่ยนแปลงจุดหลอมเหลว การเปลี่ยนแปลงสมบัติการเป็นสารแม่เหล็ก ฯลฯ เป็นต้น ดังที่กล่าวมาความหนาแน่นสถานะจะเปลี่ยนแปลงตามมิติ หรือ ขนาดของสาร ในรูปที่ 2.1 แสดงลักษณะของสารและกราฟความหนาแน่นสถานะของสารในแต่ละมิติ จากกราฟเห็นได้ชัดเจนว่าเมื่อสารมีขนาดลดลงเป็น 0 มิติ ความหนาแน่นสถานะจะเหลือเฉพาะบางค่าเท่านั้น ซึ่งจะแสดงถึงผลกระทบทางควอนตัมที่ชัดเจน



รูปที่ 2.1 ลักษณะของสารและกราฟความหนาแน่นสถานะของสารที่เปลี่ยนแปลงตามมิติ [18]

ยกตัวอย่างสารที่มีขนาด 0 มิติ เช่น nanodot และ nanoparticles เป็นต้น นอกจากสารที่มีขนาด 1 และ 2 มิติ เช่น nanowire nanorod nanofiber / nanobelt และ nanoribbon ตามลำดับ จากกราฟในรูปที่ 2.1 สมการความหนาแน่นที่ใช้อธิบาย คือ

$$\begin{aligned}
 \rho(E) &\propto \sqrt{E} && 3 \text{ มิติ} \\
 \rho(E) &= \text{constant} && 2 \text{ มิติ} \\
 \rho(E) &\propto \frac{1}{\sqrt{E - E_n}} && 1 \text{ มิติ} \\
 \rho(E) &\propto \delta(E - E_n) && 0 \text{ มิติ}
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

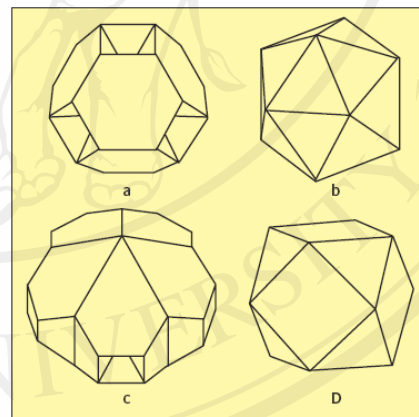
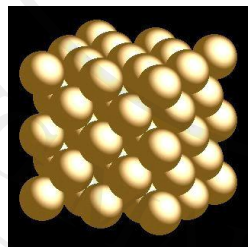
เมื่อ  $\rho(E)$  แทน ความหนาแน่นสถานะ  
 $E$  และ  $E_n$  แทน ค่าพลังงาน

ยกตัวอย่างสารที่มีสมบัติเปลี่ยนแปลงไป เมื่อมิติของสารเปลี่ยนแปลง เช่น อนุภาคทองคำที่มีขนาดเล็กมากในระดับนาโนเมตร หรือเรียกว่า อนุภาคนาโน (nanodot / nanoparticle) สีของทองคำจะเปลี่ยนแปลงแสดงดังรูปที่ 2.2 ซึ่งจากเดิมทองคำที่เห็นตามธรรมชาติจะมีสีทอง แต่เมื่อขนาดอนุภาคเล็กลงสีที่สังเกตเห็นจะเปลี่ยนไป เช่น สีแดง สีม่วง หรือ สีฟ้า ในระดับที่อนุภาคของทองคำมีขนาดเล็กที่สุดอาจจะเป็นสีขาวได้ เป็นต้น



รูปที่ 2.2 การเปลี่ยนแปลงสีของอนุภาคทองคำเมื่อมีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร [19]

นอกจากนั้นในขณะที่ขนาดของอนุภาคทองคำเล็กลง โครงสร้างของทองคำก็จะเปลี่ยนไปด้วย ซึ่งจากเดิมทองคำจะมีโครงสร้างเป็นแบบ FCC แต่เมื่อขนาดของอนุภาคอยู่ในระดับนาโนเมตร โครงสร้างจะเปลี่ยนไปเป็น truncated, octahedron, icosahedrons, marks decahedron หรือ cub octahedron ดังแสดงในรูปที่ 2.3 a, b, c และ d ตามลำดับ

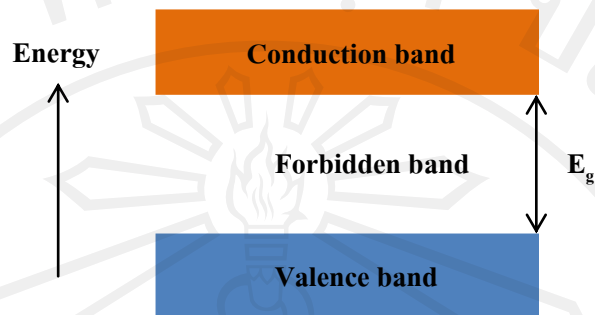


รูปที่ 2.3 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของอนุภาคทองคำเมื่อมีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร [20]

## 2.2 สมบัติของสารซิงก์ออกไซด์

สารซิงก์ออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำประเภทหนึ่ง ซึ่งในทางฟิสิกส์นิยามสารกึ่งตัวนำว่าเป็นฉนวนไฟฟ้าที่อุณหภูมิศูนย์องศาสัมบูรณ์ ( $T = 0 \text{ K}$ ) เนื่องจากประจุทั้งหมดอยู่ในแถบวาเลนซ์ (valence band) จึงไม่มีอิเล็กตรอนอยู่ในแถบการนำ (conduction band) เลย แต่ที่อุณหภูมิ  $T > 0 \text{ K}$

อิเล็กตรอนจะถูกกระตุ้นจากแถบวาเลนซ์ให้ขึ้นไปอยู่ยังแถบการนำได้ ทำให้เกิดการนำไฟฟ้าได้ในสาร ซึ่งสามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้ที่อุณหภูมิห้อง ดังแสดงแถบพลังงานในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 แสดงแผนภาพแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ

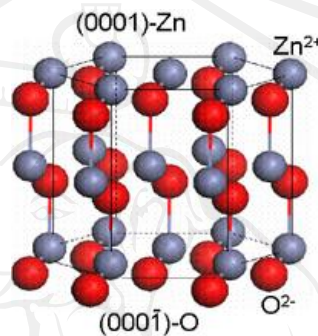
สารซิงก์ออกไซด์มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล (Hexagonal structure) โดยมีสมบัติทางกายภาพแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 สมบัติกายภาพบางประการของสารซิงก์ออกไซด์ [21]

น้ำหนักโมเลกุล	81.7
สัดส่วนน้ำหนักอะตอมของสังกะสี	65.7 %
สัดส่วนน้ำหนักอะตอมของออกซิเจน	34.3 %
ความหนาแน่น	5.6803 กรัม/ลบ.ซม.
จุดเดือด	-
ช่องว่างแถบพลังงาน	3.3 eV (~300 K)
โครงสร้าง	Hexagonal $a=b=3.24 \text{ \AA}$ , $c=5.20 \text{ \AA}$
Enthalpy of fusion	52.30 kJ/mol

เนื่องจากสารซิงก์ออกไซด์มีโครงสร้างเป็นแบบเฮกซะโกนอลดังในรูปที่ 2.5 ในบางครั้งการอธิบายระนาบของสารซิงก์ออกไซด์ด้วยระบบ (hkl) นั้นไม่สามารถอธิบายได้ดี เพราะเวกเตอร์  $a$  และเวกเตอร์  $b$  ในการบอกทิศทางในผลึกไม่อยู่ในทิศของแกน  $x$  หรือ  $y$  โดยที่  $a$  และ  $b$  ทำมุมกัน 120 องศา

ดังนั้นการอธิบายระนาบในโครงสร้างเฮกซะโกนอล จำเป็นต้องใช้ตัวแปรถึง 4 ตัว คือ เพิ่มตัวแปร  $i$  โดยที่  $i = -(h+k)$  ซึ่งจะเขียนเป็นระบบ  $(hkil)$  ยกตัวอย่าง เช่น ระนาบ  $(110)$  เป็น  $(11-20)$  เป็นต้น ซึ่งระบบ  $(hkil)$  จะมีประโยชน์อย่างมากในการใช้อธิบายโครงสร้างของผลึก เกี่ยวกับการวิเคราะห์หาระนาบที่เท่ากันแก่ระบบ  $(hkl)$  ต่างกัน ยกตัวอย่าง  $(110)$  เมื่อใช้ระบบ  $(hkl)$  จะสามารถหาระนาบอื่นๆ ได้คือ  $(110)$  และ  $(-1-10)$  แต่เมื่อใช้ระบบ  $(hkil)$  แล้วจะได้ระนาบ  $(11-20)$   $(-1-120)$   $(2-1-10)$   $(-12-10)$   $(1-210)$  เป็นต้น จะเห็นระบบ  $(hkil)$  จะใช้อธิบายได้หลากหลายกว่า ซึ่งจะวิเคราะห์เส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์จากงานวิจัยนี้



รูปที่ 2.5 โครงสร้างสารซิงก์ออกไซด์ [22]

### 2.3 กระบวนการเกิดโครงสร้างนาโน

ในการปลูกโครงสร้างเส้นลวดนาโนของซิงก์ออกไซด์ มีสมมติฐานที่คาดว่า การเกิดนั้นน่าจะมีลักษณะเดียวกันกับการเกิดผลึกโดยทั่วไป ซึ่งสมมติฐานของการเกิดโครงสร้างเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์ มีด้วยกัน 2 แบบ คือ

#### 2.3.1 Vapor-solid phase (VS) mechanism [23]

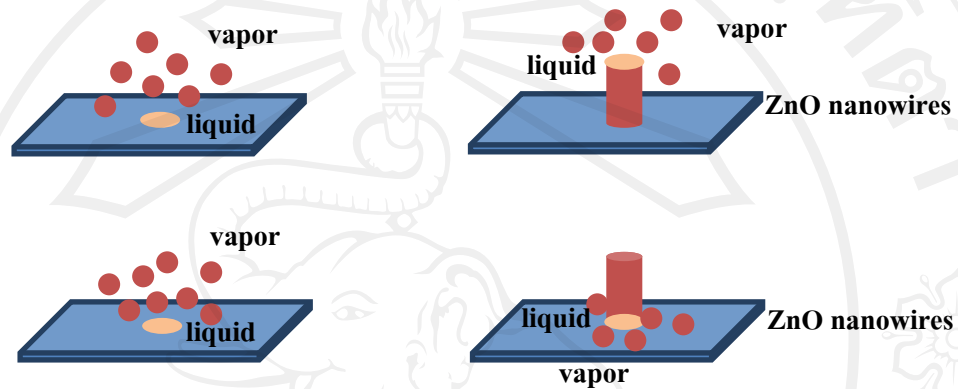
โครงสร้างเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์เกิดจากไอของสาร (vapor phase) จากนั้นไอของสารเกิดการควบแน่นและตกตะกอนลงบนผิวภายนอกของสาร โดยการควบแน่นจะเกิดขึ้นส่วนบนและทับถมกันสูงขึ้นเรื่อยๆ ทำให้โครงสร้างเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์มีความยาวเพิ่มมากขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 แสดงการเกิดเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์ตามสมมติฐาน VS mechanism

### 2.3.2 Vapor-liquid-solid phase (VLS) mechanism [23]

โครงสร้างเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์เกิดจากบางส่วนของสารหลอมเหลวแล้วระเหยไปเป็นไอ (vapor phase) จากนั้นเกิดควบแน่นและตกตะกอนลงบนพื้นผิวภายนอกของสารซึ่งอยู่ในสถานะระหว่างของแข็งและของเหลว โดยการระเหยจะเกิดขึ้นส่วนบนสุดและทับถมสูงขึ้นเรื่อยๆ ทำให้โครงสร้างเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์มีความยาวเพิ่มขึ้นดังแสดงในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 แสดงการเกิดเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์ตามสมมติฐาน VLS mechanism

### 2.4 จลนศาสตร์การโตของซิงก์ออกไซด์ (Growth mechanism of ZnO) [24]

โดยทั่วไปแล้วการอธิบายจลนศาสตร์การโตของผลึกที่มีโครงสร้างแบบเส้นลวดนาโน (nanowires) หรือเส้นเข็มขัดนาโน (nanobelt) ที่เกิดจากกระบวนการควบแน่นแบบสถานะก๊าซกลายเป็นของแข็ง (vapor-solid mechanism) จะพิจารณาจากความน่าจะเป็นในการเกิด nucleation หรืออาจจะเรียกว่าความน่าจะเป็นในการเกิดจุดกำเนิดของผลึก ซึ่งสามารถแสดงด้วยสมการ

$$P = B \exp\left[\frac{-\pi\sigma^2}{k_B^2 T^2 \ln \alpha}\right] \quad (2.2)$$

เมื่อ  $B$  คือ ค่าคงที่พารามิเตอร์

$\sigma$  คือ surface energy ของ solid crystal

$k_B$  คือ ค่าคงที่ Boltzman

$T$  คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์

และ  $\alpha$  คือ super saturation ratio ระหว่าง actual vapor pressure และ equilibrium vapor pressure ที่อุณหภูมิ  $T$  (โดยที่  $\alpha > 1$ )

ซึ่งเมื่อพิจารณาจากสมการ ความน่าจะเป็นในการเกิด nucleation มีผลมาจากตัวแปร supersaturation ratio และค่าพลังงานพื้นผิว (surface energy) โดยปกติแล้วค่า  $\alpha$  จะมีค่ามากกว่า 1 เสมอ และค่าพลังงานพื้นผิวจะขึ้นอยู่กับระนาบของผลึกของของแข็งนั้นๆ ซึ่งในผลึกของสารซิงก์ ออกไซด์ ค่าพลังงานพื้นผิวที่น้อยที่สุด คือ ระนาบ 0001 และค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออยู่ในระนาบ 10-10 และ 11-20 ตามลำดับเป็นต้น ดังนั้นอาจจะกล่าวได้ว่า ที่ระนาบ 0001 หรือ ทิศทางการเกิดผลึกทิศ 0001 มีความน่าจะเป็นมากที่สุด เมื่อเทียบกับทิศทางต่างๆ

## 2.5 การศึกษาโครงสร้างพื้นผิวโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) [25]

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดประกอบด้วยโครงสร้างที่สำคัญ 5 ส่วนคือ

ระบบอิเล็กตรอนออปติก (electron optics system)

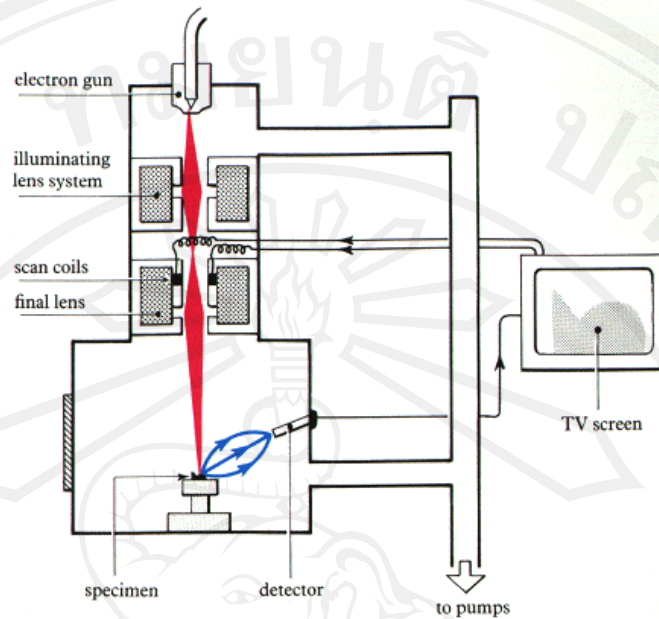
ระบบสุญญากาศ (vacuum system)

ระบบระบายความร้อน (cooling system)

ระบบจ่ายกำลังไฟฟ้า (power supply system)

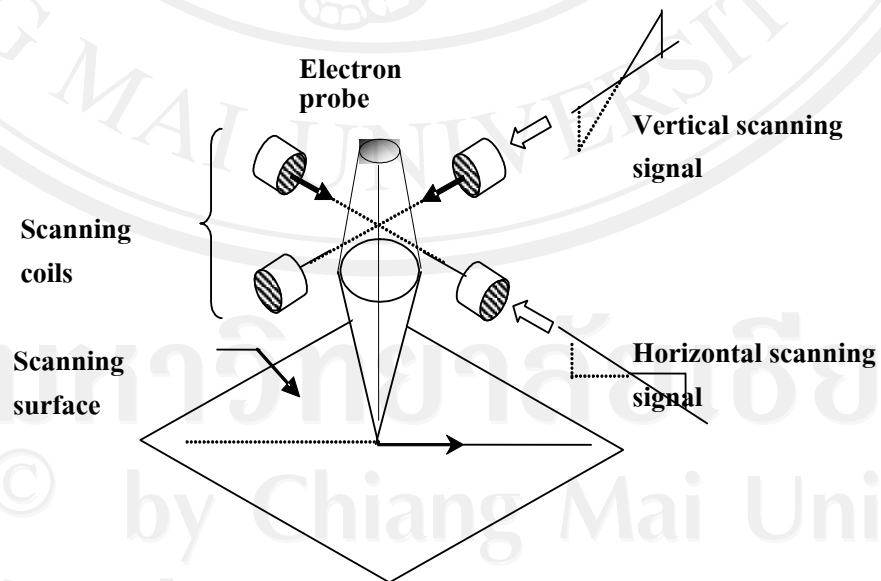
ระบบสร้างและบันทึกภาพ (image translating and photo recording)

และมืองค์ประกอบภายในกล้อง SEM ดังแสดงในรูป 2.8 การสร้างภาพของกลุ่มสัญญาณในกล้อง SEM เพื่อในการศึกษาโครงสร้างพื้นผิวของชิ้นตัวอย่าง การสร้างภาพจะต้องบีบลำอิเล็กตรอนด้วยเลนส์ออปติกที่ฟ จนมึลักษณะเป็น electron probe โฟกัสลงบนชิ้นตัวอย่าง สัญญาณอิเล็กตรอนจึงเกิดเฉพาะจุดที่ปลาย electron probe สำหรับการสร้างภาพไมโครไม่สามารถฉายไปบนฉากเรืองแสง จึงจำเป็นต้องอาศัยระบบส่องกราดบนตำแหน่งที่กำหนดบนชิ้นตัวอย่าง และเลือกรับสัญญาณอิเล็กตรอนชนิดใดๆ จุดต่อจุดที่ปลาย electron probe ที่เลื่อนไปเพื่อนำไปสร้างภาพขยายที่เข้าจังหวะกัน (synchronize) บนพื้นที่ของจอภาพแคโทดเรย์



รูปที่ 2.8 องค์ประกอบภายในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [26]

ในกล้อง SEM จึงต้องมีชุดขดลวดแม่เหล็กไฟฟ้าควบคุมการส่องกราด (scanning coil) และชุดกำเนิดภาพเพิ่มขึ้น ชุดควบคุมการส่องกราดจะทำหน้าที่บังคับให้ electron probe เคลื่อนในแนวแกนอนและแกนตั้งบนระนาบของตัวอย่างเป็นพื้นที่สี่เหลี่ยมผืนผ้าคล้ายระบบสแกนของโทรทัศน์ ดังรูปที่ 2.9



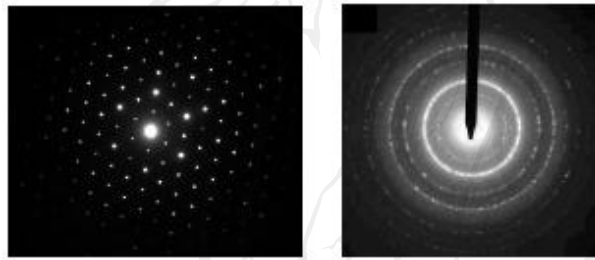
รูปที่ 2.9 โพรบอิเล็กตรอนเคลื่อนในแนวแกนอนและแกนตั้งบนระนาบของตัวอย่าง [27]



## 2.6 การศึกษาโครงสร้างโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM) [28, 29]

กล้อง TEM ประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน หรือปืนอิเล็กตรอน ซึ่งทำมาจากทั้งสแตน (W) แลนทานัมเฮกซะโบไรด์ ( $\text{LaB}_6$ ) หรือ ทั้งสแตนเคลือบเซอร์โคเนียมออกไซด์ ( $\text{ZrO}_2$ ) ในลักษณะเดียวกับกล้อง SEM แต่ความต่างศักย์ที่ใช้เร่งอิเล็กตรอนในกล้อง TEM สูงถึง 100-400 กิโลโวลต์ (kV) ข้อมูลที่ได้จากเทคนิค TEM จะให้ข้อมูลภาพใน 2 ลักษณะ คือ ภาพขยาย (image) จะให้รายละเอียดของโครงสร้างจุลภาคในช่วงกำลังขยายตั้งแต่ 10,000 ถึง 1,000,000 เท่า และรูปแบบการเลี้ยวเบน (diffraction pattern) ซึ่งจะให้รายละเอียดของโครงสร้างการจัดเรียงตัวของอะตอมในวัสดุ สำหรับวัสดุที่มีโครงสร้างแบบผลึกจะเกิดรูปแบบการเลี้ยวเบน 2 ชนิดตามลักษณะของโครงสร้างผลึก คือ วัสดุแบบผลึกเดี่ยว (single crystalline) และ วัสดุแบบพหุผลึก (polycrystalline) ดังรูปที่

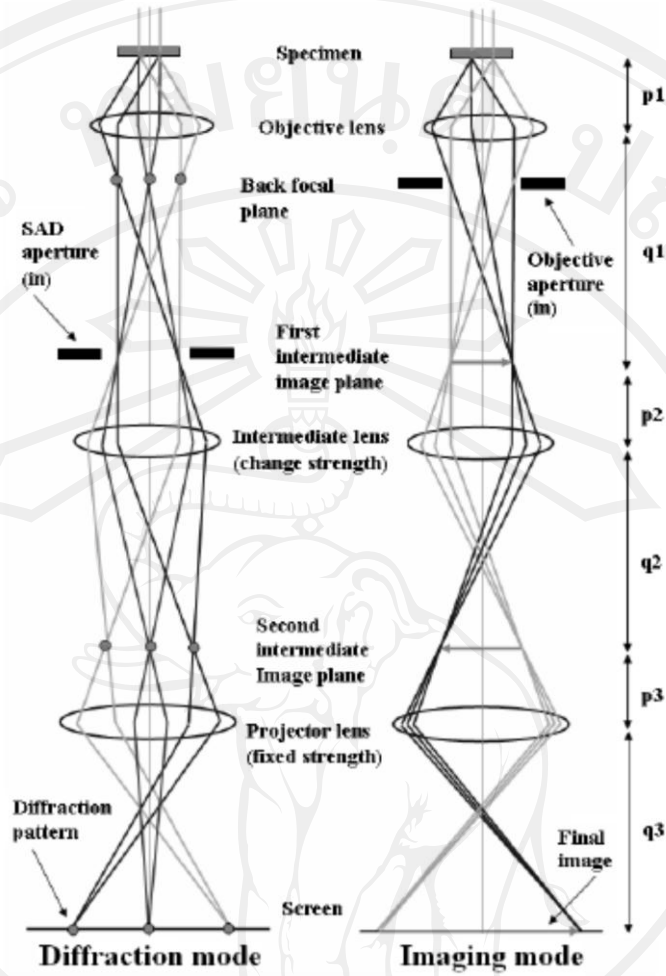
2.10



รูปที่ 2.10 รูปแบบการเลี้ยวเบนของวัสดุแบบผลึกเดี่ยว (ซ้าย) และ วัสดุแบบพหุผลึก (ขวา)

รูปที่ 2.11 แสดงลักษณะการเกิดภาพทั้ง 2 แบบ คือ รูปแบบการเลี้ยวเบน และ ภาพขยาย จากภาพที่ได้ผู้ใช้สามารถแปลผลข้อมูลที่ได้ได้อย่างกว้างขวาง นอกจากนี้ กล้อง TEM สามารถใช้ร่วมกับเทคนิคสเปกโทรสโกปี (spectroscopy) อื่นๆ เช่น energy dispersive spectrometry (EDS) หรือ electron energy loss spectrometry (EELS)

การใช้เทคนิค TEM ผู้ใช้เครื่องควรมีความรู้ด้านผลึกวิทยา (crystallography) แลตทิซ ส่วนกลับ (reciprocal lattice) และการเลี้ยวเบนของคลื่น ทั้งนี้การเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนมีหลักการพื้นฐานเช่นเดียวกับการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์และแสงขาว



รูปที่ 2.11 แผนภาพแสดงลักษณะการเกิด (a) รูปแบบการเลี้ยวเบน (diffraction pattern) และ (b) ภาพขยาย (image)

การเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน (electron diffraction) ใน TEM เกิดจากการที่ลำอิเล็กตรอนตกกระทบบระนาบหนึ่งๆ ในแผ่นชิ้นงานและเกิดการเลี้ยวเบนเป็นมุมเท่าๆกัน เป็นไปตามสมการของแบรกก์ (Bragg's equation) ดังนี้

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad 2.3$$

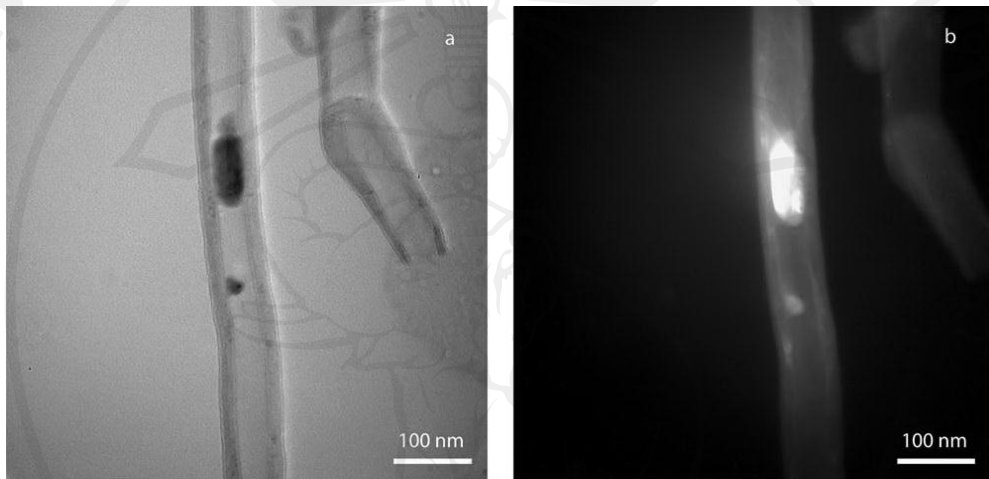
โดยที่  $d_{hkl}$  คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ (hkl)

$\theta$  คือ มุมตกกระทบบ

$\lambda$  คือ ความยาวคลื่น

สำหรับภาพการเลี้ยวเบนที่ศึกษากันโดยทั่วไปในกล้อง TEM จะใช้ค่า  $n=1$

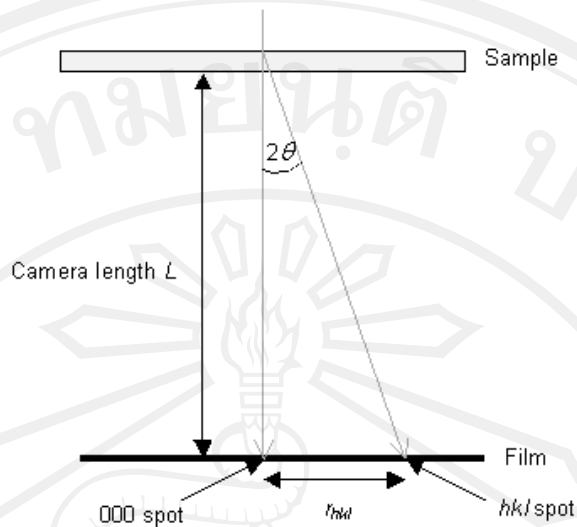
การเลือกชนิดของภาพขยายสามารถทำได้โดยการใส่แอฟเพอร์เจอร์วัตถุ (objective aperture) รอบจุดดิฟแฟรกชัน ซึ่งจะได้อภาพ 2 ชนิด คือ หากเลือกจุดสว่างที่สุดตรงกลาง หรือจุด 000 (transmitted spot) จะได้อภาพไบรต์ฟิลด์ (bright field image) สำหรับการศึกษาคูคดิฟแฟรกชัน  $hkl$  อื่นๆ ที่ไม่ใช่จุด 000 โดยการเลื่อนแอฟเพอร์เจอร์วัตถุไปหาจุด  $hkl$  ที่ไม่ได้อยู่ในแกนออปติก (optic axis) จะทำให้ได้อภาพดาร์คฟิลด์ (dark field image) ดังรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 (a) ภาพไบรต์ฟิลด์ และ (b) ภาพดาร์คฟิลด์ ของ PbSe quantum wires ใน คาร์บอน-นาโนทิวป์แบบมัลติวอลล์ (MWNT) [30]

รูปแบบการเลี้ยวเบนแบบเลือกพื้นที่ (selected area diffraction pattern; SADP)

เมื่ออิเล็กตรอนทะลุผ่านชิ้นงานและเลี้ยวเบน มุมของลำอิเล็กตรอนเลี้ยวเบนเทียบกับลำอิเล็กตรอนส่องผ่านเท่ากับ  $2\theta$  ซึ่งปกติจะมีค่าน้อยมากสำหรับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน หาก  $L$  คือ ระยะเสมือนในแนวตั้งจากชิ้นงานจนถึงแนวรับภาพ และจุดเลี้ยวเบนมีระยะห่างจากจุดส่องผ่าน (จุดสว่างกลาง) เท่ากับระยะ  $r$



รูปที่ 2.13 การเกิดรูปแบบการเลี้ยวเบน

จากรูปที่ 2.13 จะได้

$$r_{hkl}/L = \tan 2\theta \quad 2.4$$

และจากเงื่อนไข Bragg จะได้

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad 2.5$$

ปกติ  $\theta$  จะมีค่าน้อยมากสำหรับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน  
ดังนั้น  $\tan 2\theta \approx 2\theta$  และ  $\sin \theta \approx \theta$

และจากสมการ 2.4 และ 2.5 จะได้ความสัมพันธ์ดังสมการ 2.6

$$L\lambda = r_{hkl}d_{hkl} \quad 2.6$$

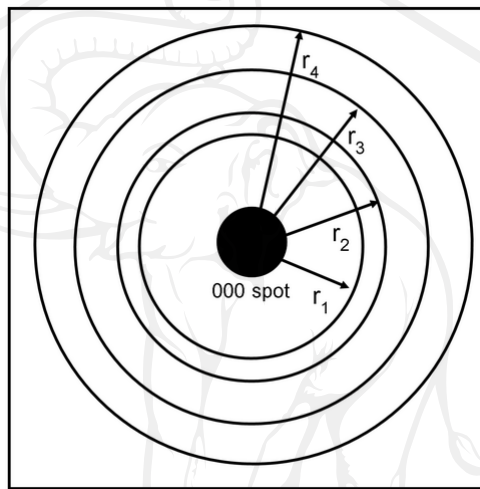
โดยที่  $L\lambda$  คือ camera constant และความสัมพันธ์ระหว่างแลตทิซพารามิเตอร์ ( $a$ ) กับระยะระนาบ (d-spacing;  $d_{hkl}$ ) ของวัสดุที่มีโครงสร้างแบบคิวบิก คือ simple cubic, body center cubic และ face center cubic แสดงดังสมการ 2.7

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad 2.7$$

สำหรับการหาโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุที่มีโครงสร้างพหุผลึกแบบคิวบิก โดยการหาอัตราส่วนของระยะห่างระหว่างจุดเลี้ยวเบนกับจุดส่องผ่าน บนจอร์รับภาพหรือฟิล์มรับภาพ ซึ่งจะเท่ากับอัตราส่วนของส่วนกลับของระยะระนาบแสดงดังสมการ 2.8

$$\frac{r_{h'k'l'}}{r_{hkl}} = \frac{d_{hkl}}{d_{h'k'l'}} = \frac{\sqrt{h'^2+k'^2+l'^2}}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad 2.8$$

การหาอัตราส่วนของส่วนกลับของระยะระนาบสำหรับวัสดุที่มีโครงสร้างพหุผลึกแบบคิวบิก แสดงดังรูปที่ 2.14 และตาราง 2.2



รูปที่ 2.14 การเกิดรูปแบบการเลี้ยวเบนของวัสดุแบบพหุผลึกและการวัดระยะห่างระหว่างจุดเลี้ยวเบนกับจุดส่องผ่าน ที่ปรากฏบนฟิล์มรับภาพ

ตารางที่ 2.2 แสดงอัตราส่วนของระยะห่างระหว่างจุดเลี้ยวเบนกับจุดส่องผ่านของวัสดุแบบพหุผลึกที่มีโครงสร้างทางจุลภาคแบบ face center cubic และ body center cubic

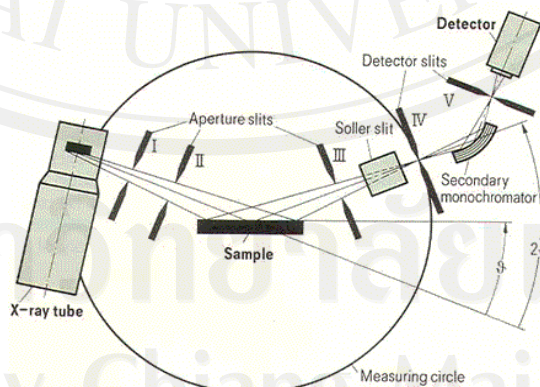
อัตราส่วนของระยะ r	อัตราส่วนของระยะระนาบ	
	fcc	bcc
$r_2/r_1$	$d_{111}/d_{200}=1.154701$	$d_{110}/d_{200}=1.414214$
$r_3/r_1$	$d_{111}/d_{220}=1.632993$	$d_{110}/d_{112}=1.732051$
$r_4/r_1$	$d_{111}/d_{311}=1.914854$	$d_{110}/d_{220}=2.000000$
$r_5/r_1$	$d_{111}/d_{222}=2.000000$	$d_{110}/d_{130}=2.236068$

การหาโครงสร้างทางจุลภาคนอกจากจะหาโดยวิธีการเทียบอัตราส่วนระยะห่างระหว่างจุดเลี้ยวเบนกับจุดส่องผ่าน แล้วยังสามารถหาโดยการนำระยะห่างระหว่างจุดเลี้ยวเบนกับจุดส่องผ่านไปคำนวณหาระยะระนาบ แล้วนำไปเปรียบเทียบกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐานในฐานข้อมูล JCPDF

สำหรับการหาเลขคิตพารามิเตอร์ของวัสดุที่มีโครงสร้างแบบคิวบิกสามารถคำนวณจากสมการ 2.8 หรืออีกวิธีคือการนำระยะระนาบไปเปรียบเทียบกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐานในฐานข้อมูล JCPDF

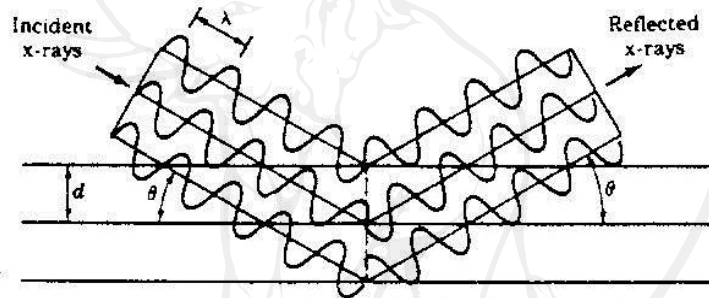
## 2.7 การวิเคราะห์โครงสร้างด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) [31]

เมื่อปี ค.ศ.1895 W.C.Rontgen ได้ค้นพบรังสีเอกซ์ ( X-ray ) ซึ่งเป็นสเปกตรัมของการแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าช่วงหนึ่ง มีความยาวคลื่นอยู่ในช่วง  $0.1 - 100 \text{ \AA}$  หรือ  $0.01 - 10 \text{ nm}$  แต่ที่ใช้ในทางเคมีวิเคราะห์จะอยู่ในช่วง  $0.07 - 0.2 \text{ nm}$  รังสีเอกซ์จัดว่าเป็นแหล่งพลังงานที่สำคัญในการศึกษาทางวิทยาศาสตร์หลาย ๆ อย่าง ดังที่มีผู้ได้รับรางวัลโนเบลไปแล้วหลายท่าน ซึ่งล้วนแล้วแต่ศึกษาเกี่ยวกับสมบัติและการเกิดอันตรกิริยาของรังสีเอกซ์กับสสารทั้งสิ้น การเกิดอันตรกิริยาของรังสีเอกซ์กับสสารนั้นก่อให้เกิดปรากฏการณ์ต่าง ๆ เช่น เกิดการเปล่งแสงบางชนิด (emission) การดูดกลืน (absorption) การกระเจิง (scattering) หรือเกิดการเลี้ยวเบน (diffraction) เป็นต้น ปรากฏการณ์เหล่านี้เป็นลักษณะเฉพาะ (characteristic) ของแต่ละสารที่เราสามารถนำมาวิเคราะห์ทางเคมีได้ การวิเคราะห์สารตัวอย่างโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เป็นวิธีที่รวดเร็วและตรวจสอบได้ง่าย ใช้สารปริมาณน้อย สะดวกและรวดเร็ว ซึ่งลักษณะการบันทึกข้อมูลของดิฟแฟรคโตมิเตอร์แสดงดังรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 แสดงการบันทึกข้อมูลของดิฟแฟรคโตมิเตอร์ [31]

เมื่อฉายรังสีเอกซ์ลงไปยังสารตัวอย่าง โดยมีค่าความยาวคลื่นที่แน่นอน และกำหนดมุมที่รังสีตกกระทบกับสารตัวอย่าง พบว่ามุมที่รังสีสะท้อนออกมาจะเกิดการแทรกสอดเกิดขึ้นที่มุมสะท้อนค่าหนึ่ง ซึ่งสามารถวัดออกมาโดยใช้ฟิล์มถ่ายรูปหรือต่อกับเครื่อง diffractometer แล้วเขียนเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีที่สะท้อนออกมาและมุมที่เลี้ยวเบนจากแนวเดิม ซึ่งจะได้สเปกตรัมของสารตัวอย่างมา จากค่าความเข้มของรังสีที่สะท้อนออกมา ค่าความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ และค่ามุมที่เลี้ยวเบนก็สามารถคำนวณหาค่าความหนาของชั้นผลึกของสารที่รังสีเอกซ์ไปตกกระทบแล้วสะท้อนกลับหรือค่า d-spacing ได้จากสูตรของ Bragg X-rays เงื่อนไขดิฟแฟรกชันของ Bragg การกระเจิงของรังสีเอกซ์จากระนาบอะตอม และ diffraction pattern ที่ได้จากเครื่อง XRD แสดงดังรูป 2.16 และ 2.17 ตามลำดับ



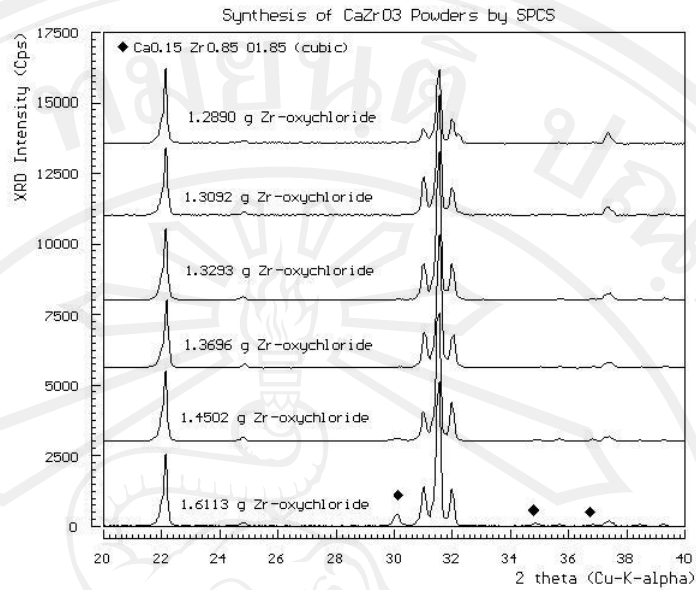
รูปที่ 2.16 แสดงทิศทางการกระเจิงของรังสีเอกซ์จากระนาบของอะตอม 3 ระนาบซึ่งให้ความเข้มไม่เป็นศูนย์เนื่องจากการแทรกสอดแบบเสริมสร้างกัน

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad \dots\dots (2.9)$$

$$n = 1, 2, 3, 4 \dots$$

สมการนี้เรียกว่าเงื่อนไขการดิฟแฟรกชันของ Bragg โดยที่สมการนี้จะเกิดขึ้นได้เมื่อ

$$\lambda \leq 2d \quad \dots\dots (2.10)$$



รูปที่ 2.17 diffraction pattern ที่ได้จากเครื่อง XRD

จากผลการทดลองจะได้กราฟระหว่าง ความเข้มของรังสีเอกซ์ กับค่ามุม  $2\theta$  ซึ่งกราฟที่ได้จากการวิเคราะห์จะระบุระนาบซึ่งเป็นดัชนีมิลเลอร์ (hkl) ไว้ จากกราฟสามารถคำนวณหาค่า  $d$  แล้วนำไปคำนวณหาค่าคงที่แลตทิซ (lattice constant) ในโครงสร้างที่เป็นเฮกซะโกนอล (Hexagonal phase) สมการคือ

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad \dots\dots (2.11)$$

## 2.8 รามานสเปกโตรสโคปี (Raman Spectroscopy)

รามานสเปกโตรสโคปี ได้มาจากชื่อ นักฟิสิกส์ชาวอินเดีย คือ Sir Chandrasekhara Venkata Raman ซึ่งค้นพบเทคนิคนี้ในปี ค.ศ. 1929 รามานสเปกโตรสโคปี เกิดในช่วงพลังงานเดียวกันกับอินฟราเรดสเปกตรัม (IR Spectrum) โดยอินฟราเรดสเปกตรัม ได้จากการดูดกลืนแสงอินฟราเรด แต่รามานสเปกตรัม ได้จากการกระจัดกระจายของคลื่นแสงหลังจากพุ่งเข้าชน โมเลกุลที่กำลังหมุนและสั่น โมเลกุลที่ไม่ดูดกลืนคลื่นอินฟราเรด เช่น โมเลกุลที่ประกอบด้วยสองอะตอมที่เหมือนกัน (Homonuclear diatomic molecules) เช่น ไฮโดรเจน โมเลกุล ( $H_2$ ), ออกซิเจน โมเลกุล ( $O_2$ ) และไนโตรเจน โมเลกุล ( $N_2$ ) ซึ่งโมเลกุลเหล่านี้ไม่มี Permanent dipole moment จึงไม่สามารถแสดง



สเปกตรัมแบบเส้นและหมุนได้ รวมถึงโหมดการสั่นของโมเลกุลจำพวก Polyatomic molecule ก็เช่นกัน ดังนั้นในการศึกษาจึงอาศัยเทคนิครามานสเปกโตรสโคปี

### 2.8.1 ทฤษฎีควอนตัมของรามานสเปกโตรสโคปี (Quantum Theory of Raman Effect)

[32]

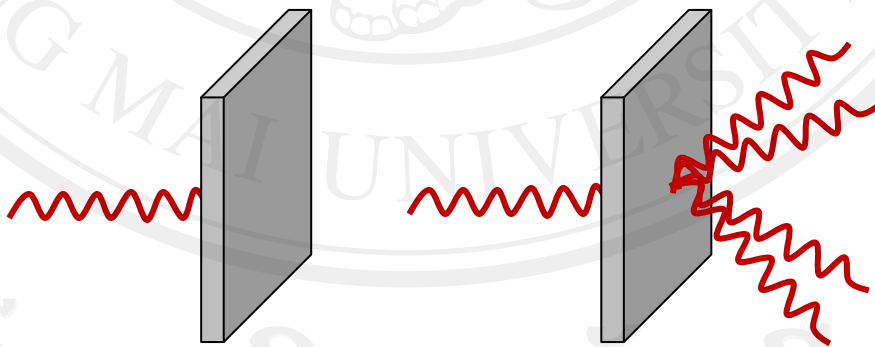
การเกิดการกระจัดกระจายแสงของรามาน อาจจะอธิบายได้ง่ายๆ โดยใช้ทฤษฎีควอนตัม เมื่อพิจารณาการชนระหว่างคลื่นแสงความยาวคลื่นเดียวกับโมเลกุลดังแสดงในรูปที่ 2.18 มีการชนได้ 2 แบบ คือ

#### - การชนแบบยืดหยุ่น (Elastic collision)

เป็นการชนที่ไม่มีการสูญเสียพลังงาน คลื่นแสงที่กระจัดกระจายหลังจากการชนจะมีพลังงานเท่ากับคลื่นแสงที่ตกกระทบ การกระจัดกระจายแบบนี้เรียกว่า “การกระจัดกระจายแบบเรย์ลี (Rayleigh Scattering)”

#### - การชนแบบไม่ยืดหยุ่น (Inelastic collision)

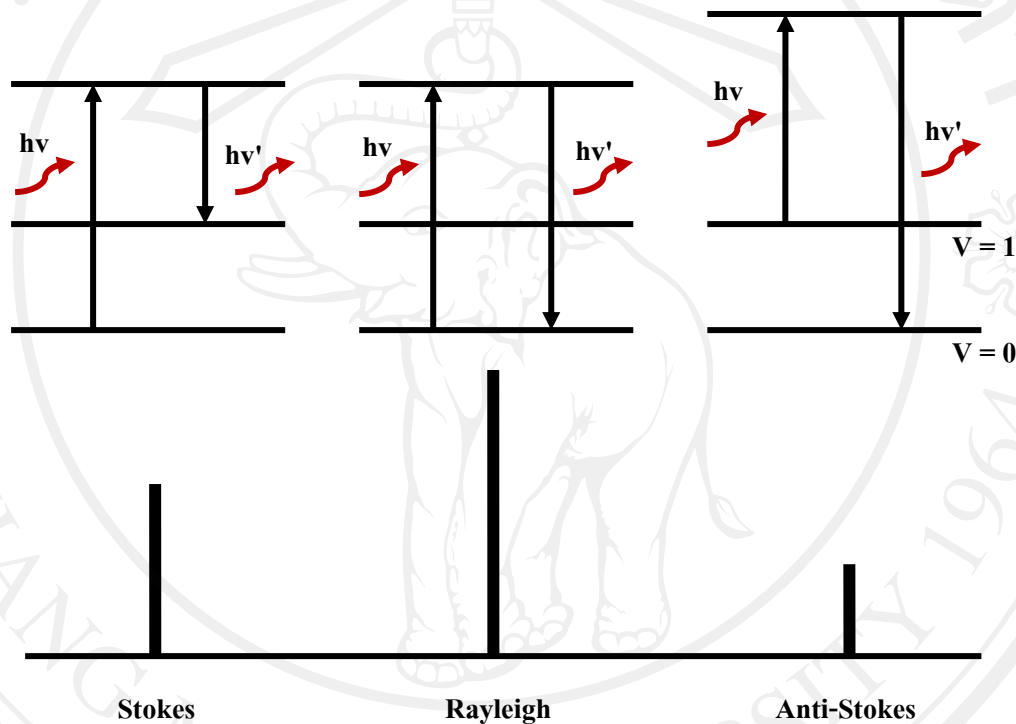
เป็นการชนที่มีการเปลี่ยนแปลงพลังงานเกิดขึ้น ซึ่งคลื่นแสงที่กระจัดกระจายหลังจากการชน อาจมีพลังงานสูงกว่าหรือต่ำกว่าคลื่นแสงที่ตกกระทบ การกระจัดกระจายแบบนี้เรียกว่า “การกระจัดกระจายแบบรามาน (Raman Scattering)”



รูปที่ 2.18 เมื่อแสงตกกระทบกับโมเลกุลแล้วเกิดการกระจัดกระจาย

การที่คลื่นกระจัดกระจายมีพลังงานสูงหรือต่ำกว่าคลื่นแสงที่ตกกระทบนั้น เนื่องจากปฏิกิริยาร่วมระหว่างโฟตอนกับโมเลกุล แสดงปฏิกิริยาและสเปกตรัมดังรูปที่ 2.19 โดยถ้าโฟตอน

ให้พลังงานแก่มอเลกุลทำให้คลื่นแสงมีความถี่ลดลง และได้สเปกตรัมที่มีความถี่ต่ำกว่าความถี่ของคลื่นแสงตกกระทบ เรียกเส้นสเปกตรัมนั้นว่า เส้นสโตกส์ (Stokes lines) ถ้าโฟตอนได้รับพลังงานจากโมเลกุลจะทำให้คลื่นแสงที่มีความถี่เพิ่มขึ้น จะได้เส้นสเปกตรัมที่มีความถี่สูงกว่าความถี่ของคลื่นแสงที่ตกกระทบ เรียกเส้นสเปกตรัมนั้นว่า เส้นแอนติสโตกส์ (Anti-Stokes lines) เส้นสเปกตรัมที่มีความถี่ของคลื่นแสงตกกระทบเท่ากับความถี่ของคลื่นแสงกระจัดกระจาย เรียกเส้นสเปกตรัมนั้นว่า เส้นเรย์ลี (Rayleigh lines)



รูปที่ 2.19 แสดงปฏิกิริยาและเส้นสเปกตรัมที่ให้ Stokes, Rayleigh และ Anti-Stokes lines

จากรูปที่ 2.19 จะเห็นว่าเมื่อโมเลกุลถูกกระตุ้นจากสถานะพื้น (ground state) ขึ้นไปยังระดับพลังงานของการสั่นที่สูงขึ้น ไปด้วยคลื่นแสงความยาวคลื่นเดียว แล้วกลับมายังระดับพลังงานของการสั่นอีกระดับหนึ่งที่ไม่ใช่สถานะพื้นจะได้เส้นสโตกส์ แต่ถ้ากลับลงมายังระดับพลังงานเหมือนเดิมจะได้เส้นเรย์ลี ส่วนเส้นแอนติสโตกส์เกิดได้โดยตอนแรกโมเลกุลจะถูกกระตุ้นไปยังระดับพลังงานของการสั่นระดับที่ 1 ก่อน ต่อจากนั้นจะถูกกระตุ้นต่อไปยังระดับพลังงานที่สูงกว่าแล้วจึงกลับมายังสถานะพื้น โดยทั่วไปความเข้มของคลื่นแสงที่กระจัดกระจายมีค่าประมาณ  $10^{-3}$  -  $10^{-5}$  เท่าของความเข้มแสงที่ตกกระทบเท่านั้น และคลื่นแสงที่กระจัดกระจายเหล่านี้ส่วนใหญ่จะมีความถี่เท่ากับความถี่ของคลื่นแสงที่ตกกระทบ ดังนั้นจะพบว่าเส้นเรย์ลีจะมีความเข้มสูงกว่า

เส้นสโตกส์และแอนติสโตกส์มาก และเส้นสโตกส์มีความเข้มสูงกว่าเส้นแอนติสโตกส์ จากรูปที่ 2.19 จะเห็นว่าเส้นแอนติสโตกส์เกิดตรงตำแหน่งที่มีความถี่หรือจำนวนคลื่นค่าเดียวกับเว็นสโตกส์ แต่ความเข้มของเส้นต่ำกว่ามาก ดังนั้นรามานสเปกตรัมโดยทั่วไปจะแสดงเฉพาะเส้นสโตกส์ ส่วนเส้นเรย์ลีที่อยู่ตรงกลางเรียกว่าเส้น Exciting line

### 2.8.2 โพล่าไรเซบิลิตี้ของโมเลกุล (Molecular Polarizability)

ถ้าพิจารณาในทาง classical รามานสเปกตรัมที่เกิดขึ้นเป็นผลเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงค่า Polarizability ของโมเลกุลเมื่อถูกแสงตกกระทบ โดยแสงที่มาตกกระทบเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า แสดงสมการดังนี้

$$E = E_0 \cos \omega t \quad \text{..... (2.12)}$$

และไดโพลโมเมนต์ (Dipole moment) ของโมเลกุลมีค่าดังนี้

$$p = \mu_0 + \alpha E \quad \text{..... (2.13)}$$

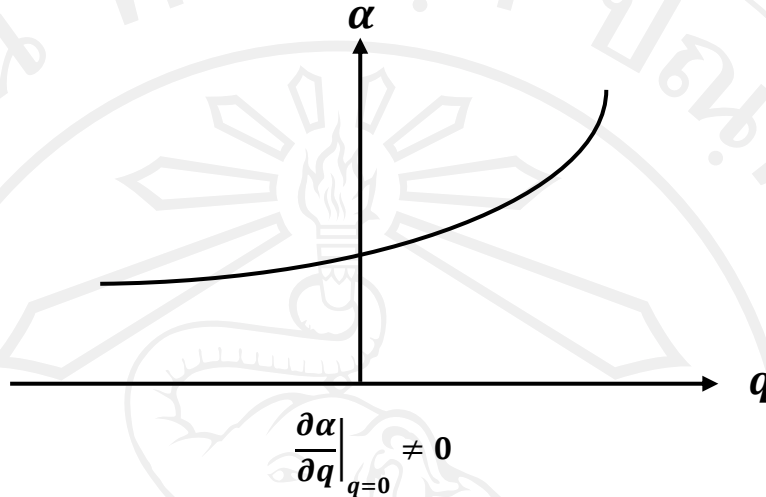
โดย  $\mu_0$  คือ Permanent dipole moment ขณะที่  $\alpha E$  คือ Induced dipole moment และค่า Polarizability ขึ้นอยู่กับลักษณะรูปร่างของโมเลกุล ถ้าในการสั่นของโมเลกุลมีพิกัดเป็น  $q_n(t) = q_{n0} \cos(\omega_n t)$  โดย  $q_{n0}$  คือ แอมพลิจูดของการสั่น และ  $\omega_n$  เป็นความถี่ของการสั่น ดังนั้นไดโพลโมเมนต์รวมกลายเป็น

$$p = \mu_0 + \alpha_{ij} E_0 \cos(\omega t) + \sum_{n=1}^Q \left( \frac{\partial \mu}{\partial q_n} \right)_0 q_{n0} \cos(\omega_n t) + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^Q \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_n} \right) q_{n0} [\cos(\omega + \omega_n)t + \cos(\omega - \omega_n)t] \quad \text{.....}$$

(2.14)

เทอมที่สองเป็นการกระจัดกระจายแสงแบบเรย์ลี (Rayleigh) ในส่วนของเทอมที่สามเกี่ยวกับอินฟราเรดสเปกตรัมและเทอมสุดท้ายเกี่ยวข้องกับโหมดการสั่นของโมเลกุลโดยเฉพาะ ซึ่งเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า “Raman active mode” ถ้าโมเลกุลแอกทีฟ (active) กับรามานสเปกโตรสโคปี จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงค่า Polarizability ดังแสดงในรูปที่ 2.20

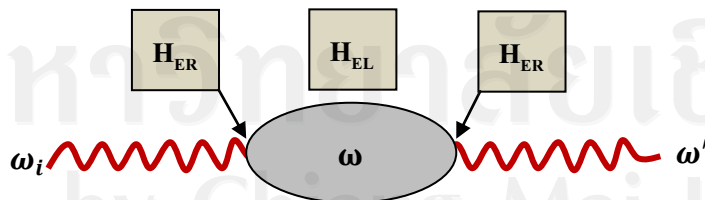
$$\left. \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right|_{q=0} \neq 0 \quad \text{..... (2.15)}$$



รูปที่ 2.20 แสดงการเปลี่ยนแปลงค่า Polarizability เมื่อโมเลกุลเกิดการสั่น

เมื่อแสงตกกระทบกับ โมเลกุลทำให้โมเลกุลเกิดการสั่น พลังงานในการสั่นจะถูกแสดงออกมาในรูปของโฟนอน (phonon) โดยโฟตอนไม่ทำอันตรกิริยากับแลตทิซ (lattice) โดยตรงแต่จะทำอันตรกิริยากับอิเล็กตรอนก่อนที่เรียกว่า Electron-radiation ดังแสดงในรูปที่ 2.21 ทำให้เกิด electron-hole pair จากนั้นมีการทำอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนและแลตทิซที่เรียกว่า Electron-lattice interaction ทำให้เกิดโฟนอนขึ้นในกระบวนการนี้ ถ้าโฟนอนมี wave vector เท่ากับ  $k$  (มีความถี่  $\omega$ ) หลังจากนั้นเมื่อเกิดการกระจัดกระจายแสง อิเล็กตรอนจะรวมกับโฮลอีกครั้งหนึ่งทำให้เกิด Electron-radiation มีความถี่เป็น  $\omega'$  และจากกฎอนุรักษ์พลังงานจะได้

$$\begin{aligned} \omega_i &= \omega' \pm \omega \\ k_i &= k' \pm k \end{aligned}$$



รูปที่ 2.21 แสดง first order ของการกระจัดกระจายแสงแบบรามาน

ถ้า  $\omega'$  มีความถี่มากกว่า  $\omega_i$  เรียกว่า การกระจัดกระจายแสงรามานแบบแอนติสโตกส์ และ ถ้า  $\omega'$  มีความถี่น้อยกว่า  $\omega_i$  เรียกว่า การกระจัดกระจายแสงรามานแบบสโตกส์ โดยที่  $\omega$  เรียกว่า Raman shift

โดยปกติความเข้มของการกระจัดกระจายแสงจะวัดจากเส้นสโตกส์เสมอ เนื่องจากมีความเข้มที่สูงกว่า ดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น ซึ่งมีค่า [33]

$$I = C v_s^4 [(n_\rho + 1)/v_\rho] (e_\rho^i \alpha'_{\rho\sigma} e_\rho^s)^2 \quad \dots\dots\dots (2.16)$$

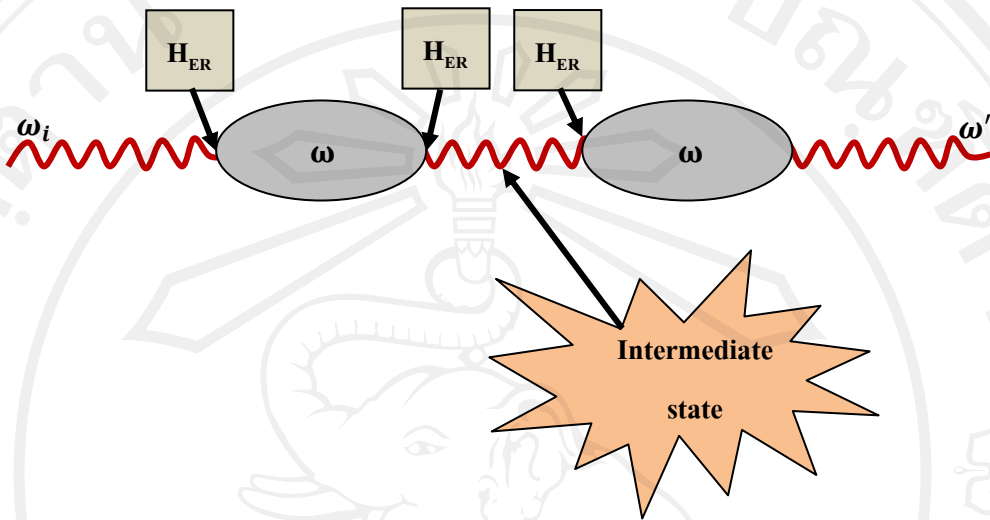
- $C$  คือ ค่าคงที่,  
 $v_s$  คือ Stokes-shift ของความถี่รามาน  
 $v_\rho$  คือ ความถี่ในการสั่น  
 $n_\rho$  คือ Occupation number ของสถานะเริ่มต้น  
 $e_\rho^i$  คือ Unit vector ของโพลาไรเซชันของแสงที่ตกกระทบ  
 $e_\rho^s$  คือ Unit vector ของโพลาไรเซชันของแสงที่กระจัดกระจายแสง  
 $\alpha'_{\rho\sigma}$  คือ การเปลี่ยนแปลงค่า Polarizability ในระหว่างการสั่น โดย

$$\alpha'_{\rho\sigma} = \partial \alpha_{\rho\sigma} / \partial q \quad \dots\dots\dots (2.17)$$

$\alpha'_{\rho\sigma}$  อาจเรียกอีกอย่างว่า Raman tensor หรือ Polarizability tensor

### 2.8.3 Second-order Raman effect [34]

ในกรณีของ first-order นั้นในกระบวนการสั่นจะเกิดหรือสูญเสีย single phonon ก็ได้ แต่ในกรณี second-order กระบวนการจะแตกต่างกันตรงที่ในกระบวนการสั่นจะเกิดหรือสูญเสีย two phonon เส้นสเปกตรัมจะต่อเนื่องหรือเป็นเส้นก็ได้ โดยที่ second-order เป็นกระบวนการที่แสงมีประสิทธิภาพพอที่จะทำให้เกิดโฟนอนอีกครั้งหนึ่ง พลังงานอาจจะไม่อนุรักษ์ตรงกึ่งกลางระหว่างกระบวนการ ดังแสดงในรูปที่ 2.22 อย่างไรก็ตาม ผ่านจากกระบวนการนี้ไปจะเกิดโฟนอนอีกครั้งหนึ่งและเกิดการอนุรักษ์พลังงาน โดยส่วนใหญ่ในผลึกต่างๆไป second-order จะมีความเข้มมากกว่าเสมอ



รูปที่ 2.22 แสดง second-order ของการกระจัดกระจายแสงแบบรามาน

#### 2.8.4 การใช้เทคนิค รามานสเปกโตรสโคปี ศึกษาสาร ZnO

สาร ZnO มีโครงสร้างแบบ Wurtzite hexagonal ด้วยเหตุนี้ทำให้มี space group เป็นแบบ  $C_{6v}^4$  หรือ 6mm โดยมี 4 อะตอมต่อ Primitive cell เมื่อโหมดการสั่นที่เป็นไปได้ทั้งหมดของสารที่มี s อะตอมต่อ Primitive cell มีค่าเป็น 3s-3 โหมด[35] ดังนั้นสาร ZnO มีโหมดการสั่นที่เป็นไปได้ทั้งหมด 12 โหมด แยกเป็น 3 โหมด สำหรับ Acoustic phonon และ 9 โหมด สำหรับ Optical phonon กลุ่มทฤษฎีที่จะอธิบายโหมดการสั่นของ Optical phonon [36] คือ  $A_1 + 2E_2 + E_1 + 2B_1$  ดังแสดงในรูปที่ 2.36 โดยที่โหมดของ  $A_1$  และ  $E_1$  เป็น Polar phonon สามารถแยกเป็น TO และ LO [37] ทั้งสองจะแอกทีฟกับทั้งรามานและอินฟราเรด ส่วน  $E_2$  เป็น Non-polar phonon จะแอกทีฟเฉพาะรามานเท่านั้น และสุดท้าย  $B_1$  โดยปกติจะไม่แอกทีฟกับทั้งรามานและอินฟราเรด [38]

โดยปกติเมื่อสนามไฟฟ้าทำอันตรกิริยากับโมเลกุลจะเกิดแรงอยู่ 2 ลักษณะ คือ Long-range force และ Short-range force โดย Long-range force มีผลทำให้โมเลกุลเกิดการเปลี่ยนแปลงค่า Polarizability และ Short-range force มีผลทำให้โมเลกุลเกิดการเปลี่ยนแปลงค่า Polarizability เหมือนกัน แต่การเปลี่ยนแปลงจะเกิดขึ้นได้แม้ไม่มี permanent dipole moment เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงในลักษณะนี้จะถูกเหี่ยวมาจากสนามไฟฟ้าจากภายนอกได้ เรียกอีกอย่างหนึ่งว่า Anisotropic ทั้งสองแบบจะเกิดการแยกของ  $A_1$  และ  $E_1$  แยกต่างกัน

## 2.9 โฟโตลูมิเนสเซนซ์สเปกโทรสโคปี (Photoluminescence Spectroscopy, PL Spectroscopy) [39]

การเปล่งแสง (luminescence) ของสารบางชนิดจัดว่าเป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นค่อนข้างพิเศษ สามารถนำไปใช้ในการตรวจสอบหรือตรวจพิสูจน์ชนิดของสารนั้นๆได้ โดยเฉพาะในปัจจุบันได้กลายเป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์ทางเคมีได้อย่างดี ผู้ที่ค้นพบปรากฏการณ์เปล่งแสงนี้เป็นคนแรกคือ นักวิทยาศาสตร์ชาวสเปนชื่อ Nicholas Monardes ตั้งแต่ปี ค.ศ. 1565 โดยที่เค้าได้สังเกตเห็นว่า สิ่งที่สกัดได้จากไม้ชื่อ “lignum nephriticum” สามารถเปล่งแสงสีน้ำเงินได้ และรายละเอียดต่างๆที่เกี่ยวกับประวัติของการเปล่งแสง T.C.O Haver ได้เขียนไว้ใน J. Chem. Ed. 55, 423. 1987 สำหรับฟอสฟอเรสเซนซ์ (phosphorescence) เป็นคำที่ได้ตั้งขึ้นใช้ตั้งแต่ต้นปี ค.ศ. 1500 หลังจากงานของชาวกรีกที่ได้นำเอาแสงมาใช้บอกทิศทาง ความจริงชื่อธาตุฟอสฟอรัสก็ตั้งขึ้นมาจากชื่อชาวกรีกในปี ค.ศ. 1669 เช่นเดียวกัน เพราะฟอสฟอรัสสามารถทำให้เกิดแสงสว่างในที่มืดได้

ลูมิเนสเซนซ์สเปกโทรสโคปี (Luminescence spectroscopy) ได้กลายมาเป็นเทคนิคสำคัญและใช้กันอย่างกว้างขวางในการวิเคราะห์ทางเคมี เนื่องจากเป็นวิธีการวิเคราะห์ที่มีสภาพไวสูง มีลักษณะเฉพาะ ดังจะเห็นได้จากจำนวนผลงานที่ตีพิมพ์ออกมาอย่างมาก

### 2.9.1 ชนิดของการเปล่งแสง

การเปล่งแสงมีด้วยกันหลายชนิด ทั้งนี้แล้วแต่แหล่งพลังงานที่ทำให้โมเลกุลไปอยู่ที่สถานะกระตุ้น (excite state) เช่น โมเลกุลที่เกิดอันตรกิริยากับโฟตอนของการแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้า ทำให้เกิด luminescence molecules เรียกว่า photoluminescence ซึ่งยังแบ่งออกได้เป็นการวาวแสง (fluorescence) และการเรืองแสง (phosphorescence) ทั้งสองปรากฏการณ์นี้แตกต่างกันที่กระบวนการกลับมาสู่สถานะพื้นใหม่ ถ้าโมเลกุลของสารนั้นใช้พลังงานที่ได้จากปฏิกิริยาเคมี เรียกว่า chemical luminescence หรือ chemiluminescence และถ้าโมเลกุลได้รับพลังงานจากอนุภาคที่มีพลังงานสูงไปเป็น โมเลกุลที่สถานะกระตุ้น เรียกว่า radioluminescence นอกจากนี้ยังมี bioluminescence หรือ thermoluminescence เป็นต้น เฉพาะ photoluminescence เท่านั้นที่นิยมใช้เป็นเทคนิคในการวิเคราะห์ทางเคมีอย่างกว้างขวาง ซึ่งมีข้อได้เปรียบกว่าวิธีอื่นที่สภาพไวแสงหรือเซนติวิตี (sensitivity) มีลักษณะเฉพาะ (selectivity) และวิเคราะห์ได้ในช่วงความเข้มข้นที่กว้าง

### 2.9.2 หลักการของโฟโตลูมิเนสเซนซ์ (Principles of Photoluminescence)

โฟโตลูมิเนสเซนซ์เป็นกระบวนการไปสู่สถานะกระตุ้นและการกลับสู่สถานะพื้น (excitation-deexcitation process) โดยมีโฟตอนเข้ามาเกี่ยวข้อง คือ มีการดูดกลืนโฟตอนและให้โฟ

ตอนออกมา เนื่องจากกระบวนการที่เกิดขึ้นจะต้องแข่งขันกัน ดังนั้น อัตราการเกิดของกระบวนการเหล่านี้จึงมีความสำคัญ

- กระบวนการกระตุ้น (Excitation)

เมื่อโมเลกุลดูดกลืนรังสีจากการแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าขึ้นไปอยู่ที่สถานะกระตุ้น (excitation state) และจะต้องมีกลไกที่จะลดพลังงานที่มากเกินไปลงมาสู่สถานะพื้น (deexcitation state)

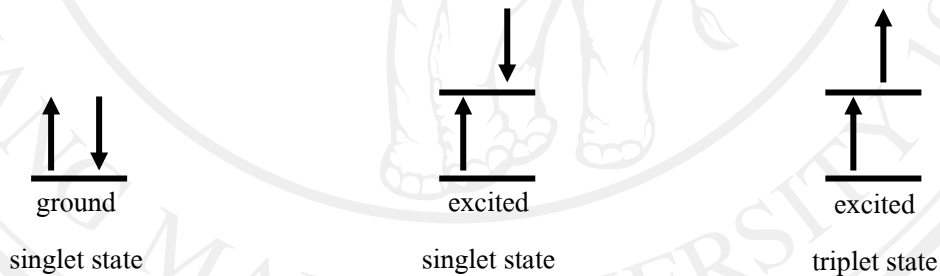
ถ้าให้มัลติพลิตี (multiplicity) ของโมเลกุลเป็น  $M$  ซึ่งแสดงถึง orbital angular momentum ของแต่ละสถานะ (state) และเกี่ยวข้องกับ spin ดังสมการ

$$M = 2S + 1 \quad \dots\dots\dots (2.18)$$

$S$  = spin quantum number ของโมเลกุล และเป็นผลรวมของ spin ของอิเล็กตรอนในโมเลกุล สำหรับโมเลกุลของสารอินทรีย์ส่วนใหญ่  $S = 0$  เพราะโมเลกุลมีจำนวนอิเล็กตรอนเป็นเลขคู่ ดังนั้นสถานะที่มีพลังงานต่ำสุด ซึ่งเรียกว่า สถานะพื้น อิเล็กตรอนจะต้องอยู่เป็นคู่ (pair)

$$S = (+1/2 - 1/2) = 0$$

$M = 2(0) + 1 = 1$  เรียกว่า singlet state (singlet electron state) และให้ singlet state พื้น (ground singlet state) เป็น  $S_0$  ถ้าเป็น  $S_1$  และ  $S_2$  จะหมายถึง singlet state กระตุ้นที่หนึ่งและที่สองตามลำดับ (first and second excited singlet state)



ขณะที่โมเลกุลอยู่ในสถานะกระตุ้น อิเล็กตรอนตัวหนึ่งมีโอกาสที่เปลี่ยน spin กลับทิศทาง ดังนั้น

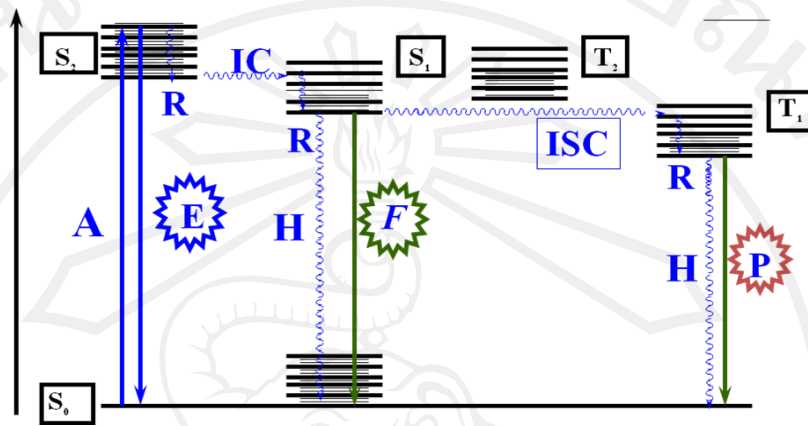
$$S = +1/2 + 1/2 = 1 \quad \dots\dots\dots (2.19)$$

$M = (2 \times 1) + 1 = 3$  เรียกว่า triplet state

และที่ triplet state ที่มีพลังงานต่ำที่สุดให้เป็น  $T_1$  ดังนั้น โมเลกุลใดที่มีจำนวนอิเล็กตรอนเป็นเลขคู่ จึงไม่สามารถมี triplet state พื้น (ground triplet state) เพราะอิเล็กตรอนมีพลังงานต่ำที่สุดมี spin paired ดังนั้น โมเลกุลที่มีหนึ่ง unpair อิเล็กตรอน (จำนวนอิเล็กตรอนเป็นเลขคี่) จึงมีสถานะเป็น doublet state เช่น พวก free radicals เป็นต้น



กระบวนการเกิดการกระตุ้นเนื่องจากการดูดกลืนพลังงานและกระบวนการแผ่รังสีสามารถแสดงได้ง่าย โดยใช้แผนภาพแสดงระดับพลังงาน Jablonski ดังรูปที่ 2.23



รูปที่ 2.23 ระดับพลังงาน Jablonski เกี่ยวกับการดูดกลืนและการแผ่รังสี

ในแผนภาพนี้แสดงระดับพลังงานให้เห็นเฉพาะ electronic และ vibrational energy levels เท่านั้น แต่ rotational energy levels จะไม่มี เพราะไม่สามารถวัดและแยกออกได้ด้วยเครื่องสเปกโตรมิเตอร์ธรรมดา ซึ่งระดับพลังงานความยาวคลื่นแสงที่ให้ออกมาก็แตกต่างกันอย่างมากและยังขึ้นอยู่กับชนิดของสารอินทรีย์ด้วย

- กระบวนการลดระดับพลังงาน (Deexcitation หรือ deactivation process)

สมมติว่าโมเลกุลถูกกระตุ้นไปสู่สถานะกระตุ้น (excitation state) S<sub>2</sub> การที่โมเลกุลจะกลับลงมาสู่สถานะพื้นนั้นจะมีกลไกต่างๆเกิดขึ้นหลายขั้นตอน ถ้าโมเลกุลอยู่ในสารละลาย โมเลกุลนั้นสามารถลด vibrational energy ที่เกินไปลงด้วยการชนกับโมเลกุลของตัวทำละลายกลายเป็นความร้อนโดยกระบวนการที่เรียกว่า Vibrational Relaxation (VR) ในขณะที่เดียวกันโมเลกุลที่อยู่ S<sub>2</sub> จะมีระดับพลังงานของ vibrational energy ลดลงต่ำลงมาอยู่ในระดับเดียวกันกับ vibrational energy ที่สูงของ excited singlet แรก S<sub>1</sub> นั่นคือ S<sub>2</sub> พลังงานต่ำกลายเป็น S<sub>1</sub> พลังงานสูง S<sub>1</sub> เรียกว่าเกิดการกระบวนการ Internal Conversion (IC) กระบวนการลดพลังงานทั้งของ VR และ IC เกิดขึ้นรวดเร็วมาก (10<sup>-12</sup> วินาที) จนโมเลกุลลงมาสู่สถานะ S<sub>1</sub> โดยมีมีการแผ่รังสี ดังนั้นจะเห็นว่าการ deexcited จาก state สูงกว่า S<sub>1</sub> มาสู่ vibrational energy ต่ำ (V = 0) โดยมีการแผ่รังสีจะพบน้อยมาก ไม่ที่โมเลกุลที่เกิดแบบนี้ เช่น azulene และอนุพันธ์ เมื่อโมเลกุลลงมาสู่ระดับพลังงาน S<sub>1</sub> ที่มีพลังงานต่ำแล้วก็จะเกิด deexcited ไปสู่ S<sub>0</sub> โดยมีการให้โฟตอนเรียกว่า “ฟลูออเรสเซนซ์ (fluorescence)” ซึ่งเกิดรวดเร็วมาก (ประมาณ 10<sup>-9</sup>-10<sup>-7</sup> วินาที) จะเห็นจากรูปที่ 2.23ว่ามีอยู่ระดับหนึ่งที่พลังงานที่สาร

ดูดกลืนเข้าไปทำให้เกิดสถานะกระตุ้นเท่ากับพลังงานที่สารนั้นให้ออกมา เมื่อกลับสู่สถานะพื้น เรียกว่า “0-0 transitions” แต่ในทางปฏิบัติ พลังงานอาจแตกต่างกันเล็กน้อย แถบของสเปกตรัมอาจมีการเคลื่อนที่บ้างเนื่องจาก solvent effect สำหรับในกรณีที่มีโมเลกุลกำลังอยู่ในสถานะกระตุ้น อิเล็กตรอนตัวหนึ่งอาจเกิด spin กลับทิศทาง (reverse spin) ทำให้ค่า multiplicity เป็น 3 โมเลกุลนั้น จะถูกเปลี่ยนจาก singlet state ไปเป็น triplet state โดยที่กระบวนการเกิดนี้ไม่มีการให้รังสีออกมา (non-radiative transfer) เรียกว่า Intersystem crossing (ISC) Triplet state นั้นจะมีพลังงานต่ำกว่าของ singlet state เดิม โมเลกุลของสารอินทรีย์นั้นมีจำนวนอิเล็กตรอนเป็นเลขคู่ ทำให้โมเลกุลนั้นไม่มี ground triplet state ดังรูปที่ 2.23 เนื่องจากอิเล็กตรอนที่อยู่ใน orbital มีพลังงานต่ำสุด และ spin paired ตามกฎของ Hund (Hund's rule) เกี่ยวกับ multiplicity หลังจากเปลี่ยนเป็น triplet state ที่มีพลังงานสูงแล้วก็จะเกิดกระบวนการ VR เพื่อลดพลังงานให้เป็น triplet state ( $T_1$ ) ที่มีพลังงานต่ำ แล้วก็เกิดกระบวนการลดระดับพลังงานจาก  $T_1$  ไปยัง  $S_0$  โดยให้โฟตอนเกิดขึ้น เรียกว่า “ฟอสฟอเรสเซนซ์ (phosphorescence)” การเกิดแตรนซิชั่นระหว่าง state ที่มี multiplicity ต่างกันจะเกิดไม่ได้ กระบวนการเกิดฟอสฟอเรสเซนซ์จะใช้เวลายาวกว่า (ประมาณ  $10^{-3}$  –  $10$  วินาที) ฟลูออเรสเซนซ์ ดังนั้นจึงทำให้สามารถเห็นการเรืองแสงของสารตัวอย่างได้หลังจากทำให้เกิดสถานะกระตุ้นแล้ว ทั้งนี้จะต้องอยู่ที่อุณหภูมิต่ำๆ เท่านั้น

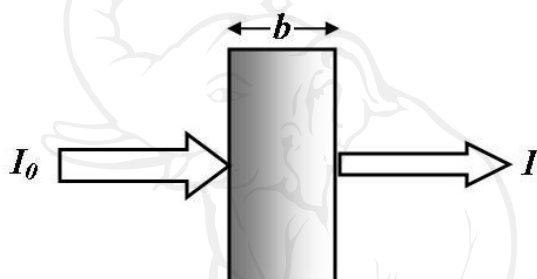
## 2.10 อัลตราไวโอเลตวิสิเบิลสเปกโทสโคปี (Ultraviolet-Visible Spectroscopy, UV-vis Spectroscopy) [40]

UV-vis Spectroscopy เป็นเทคนิคที่ใช้สำหรับการวิเคราะห์เชิงปริมาณของสารอินทรีย์ ซึ่งในปัจจุบันเป็นเทคนิคที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลาย และได้กลายมาเป็นเครื่องมือในการวิเคราะห์ที่สำคัญที่ใช้ปัจจุบัน เทคนิคนี้เป็นเทคนิคที่ง่าย ประยุกต์ใช้ได้กว้าง มีความรวดเร็ว และมีความแม่นยำสูง อีกทั้งยังเป็นเทคนิคที่ใช้ค่าใช้จ่ายไม่สูงอีกด้วย

เทคนิคนี้เลือกใช้แสงในช่วงอัลตราไวโอเลต (ความยาวคลื่น 10-380 nm) และช่วงที่ตามองเห็น (ความยาวคลื่น 380-700 nm) ของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้ามาใช้ในการวิเคราะห์ โดยอาศัยกระบวนการดูดกลืนและการส่งผ่านของแสง เริ่มจากเมื่อแสงผ่านไปยังตัวอย่าง ตัวอย่างจะมีการดูดกลืนแสงบางส่วนไว้และแสงที่ไม่ถูกดูดกลืนก็จะสามารถผ่านตัวอย่างออกไปได้ ข้อมูลที่ได้จากช่วงอัลตราไวโอเลต (Ultraviolet, UV) และช่วงที่ตามองเห็น (Visible) นั้นอาจใช้ในการช่วยยืนยันข้อมูลที่ได้จากช่วงอินฟราเรด (Infrared, IR) หรือข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอื่น ที่ต่างกันแต่จะไม่สามารถใช้ระบุชนิดของสารได้อย่างถูกต้อง ดังนั้นเทคนิคนี้ในการใช้เกือบทั้งหมด

จะถูกใช้ในการวิเคราะห์เชิงปริมาณ ในการหาปริมาณสารที่ต้องการจะวิเคราะห์ในตัวอย่างต่าง ๆ ซึ่งโดยทั่วไปอยู่ในรูปสารละลาย

การวิเคราะห์เชิงปริมาณของเทคนิคนี้อาศัยหลักการวิเคราะห์ตามกฎของ เบียร์-แลมเบิร์ต (Beer-Lambert's Law) หรือเรียกสั้น ๆ ว่า กฎของเบียร์ ซึ่งมีใจความดังนี้ “สัดส่วนของรังสีที่มีความยาวคลื่นเดียวที่ถูกดูดกลืนโดยตัวกลางที่เป็นเนื้อเดียวกัน จะเป็น exponential function ของความเข้มข้นของสารที่ดูดกลืนรังสีและความยาวของเส้นทางที่รังสีผ่านสารตัวอย่าง” หรืออาจกล่าวได้ว่า เมื่อผ่านลำแสงที่มีความเข้ม  $I_0$  ไปยังเนื้อสารที่มีความหนา  $b$  โฟตอนของคลื่นแสงจะเกิดอันตรกิริยากับอะตอมหรือโมเลกุลของสารทำให้ความเข้มของคลื่นแสงลดลงจาก  $I_0$  เป็น  $I$  ( $I$  เป็นพลังงานของคลื่นแสงที่เหลือออกมา)



$$T = \frac{I}{I_0} \quad \dots\dots (2.20)$$

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon b C \quad \dots\dots (2.21)$$

- เมื่อ
- A คือ absorbance หรือ optical density
  - T คือ ค่าการส่งผ่านแสงของสาร (transmittance)
  - $I$  คือ ความเข้มของรังสีที่ผ่านตัวกลางแล้ว (intensity of transmitted light)
  - $I_0$  คือ ความเข้มของรังสีที่กระทบตัวกลาง (intensity of incident light)
  - $b$  คือ ความหนาของสารละลาย หน่วยเป็น เซนติเมตร (path length of sample หรือ cell length)
  - $C$  คือ ความเข้มข้นของสารละลาย หน่วยเป็น  $\text{mol/dm}^3$  หรือ  $\text{mol/L}$  หรือ Molar
  - $\epsilon$  คือ Molar Absorptivity เป็นสมบัติอย่างหนึ่งของโมเลกุล ค่านี้จะระบุว่า สารแต่ละตัวมีพื้นที่ที่จะดูดกลืนรังสีได้มากหรือน้อยต่อ 1 mol

การเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอน (electron transition) จะมีค่า  $\epsilon$  อยู่ในช่วง  $0-10^6$  ถ้า  $\epsilon$  มีค่าตั้งแต่  $10^4$  ขึ้นไป หมายความว่าสารประเภทนั้นมีค่าความเข้มของรังสีที่ดูดกลืนอยู่ในระดับที่สูง (strong absorption) และถ้า  $\epsilon$  มีค่าต่ำกว่า  $10^4$  จัดว่าสารประเภทนั้นมีค่าความเข้มที่รังสีที่ดูดกลืนอยู่ในระดับปานกลาง (medium absorption) แต่ถ้า  $\epsilon$  มีค่าต่ำกว่า  $10-100$  จัดว่าสารนั้นมีค่าความเข้มที่รังสีที่ดูดกลืนอยู่ในระดับที่น้อย (weak absorption) (หมายเหตุ สำหรับ forbidden transition จะมีค่า  $\epsilon$  อยู่ระหว่าง  $100-1000$ )

เนื่องจาก Spectrophotometer อาจจะวัดค่าออกมาเป็น absorbance (Abs) หรือ transmittance (%T) จึงอาจใช้สมการต่อไปนี้คำนวณกลับไป-มาได้ ดังนี้

กำหนดให้

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \dots\dots (2.22)$$

และ %T เท่ากับ

$$\%T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad \dots\dots (2.23)$$

ดังนั้น

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{1}{T} = \epsilon b C \quad \dots\dots (2.24)$$

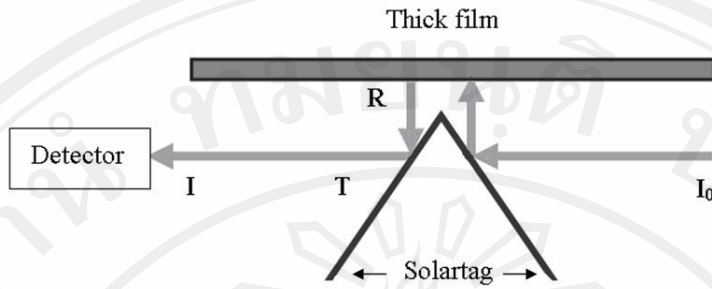
หาก A เปลี่ยนค่าจาก  $\infty$  ถึง 0 ส่วน T จะเปลี่ยนค่าจาก 0 ถึง 1 และ %T จะเปลี่ยนค่าจาก 0 ถึง 100 เราเขียนสมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Abs และ %T ได้เป็น

$$A = \log \frac{100}{\%T} \quad \dots\dots (2.25)$$

และ

$$\%A = 100 - \%T \quad \dots\dots (2.26)$$

ในกรณีที่สารตัวอย่างเป็นฟิล์มที่หนามากจนแสงไม่สามารถทะลุผ่านได้ จะใช้การวัดร้อยละของแสงที่สะท้อนออกจากสารตัวอย่างโดยพิจารณาจากรูปที่ 2.24



รูปที่ 2.24 แสดงเส้นทางเดินของแสง เมื่อวัดฟิล์มแบบร้อยละการสะท้อน

เครื่องจะวัดด้วยค่า transmittance ของความเข้มแสงเริ่มต้นและสุดท้ายเท่านั้น

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \dots\dots (2.27)$$

สำหรับแสงที่ตกกระทบและสะท้อนกลับจะสามารถวัดเป็นค่า reflectance ส่วนแสงที่ทะลุฟิล์มออกไปจะสามารถวัดเป็นค่า transmittance ได้และแสงที่ดูดกลืนไปโดยฟิล์มตัวอย่างจะสามารถวัดเป็นค่า absorption ได้

$$R + T + A = 1 \quad \dots\dots (2.28)$$

ค่า reflectance ของฟิล์มตัวอย่างจะหมายถึงค่า transmittance ที่เครื่องวัดได้ ดังนั้นสามารถเขียนได้ว่า

$$\begin{aligned} \text{Abs.} &= -\log R \\ &= -\log \left( \frac{I}{I_0} \right) \end{aligned} \quad \dots\dots (2.29)$$

ดังนั้นสามารถแปลงค่า %R เป็นค่า absorbance ได้โดยใช้ความสัมพันธ์

$$\text{Abs.} = -\log (\%R/100) \quad \dots\dots (2.30)$$

ในอีกกรณีหนึ่ง พิจารณา หาค่าช่องว่างแถบพลังงาน

โดยนิยามให้

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad \dots\dots (2.31)$$

เมื่อเราให้ความสามารถในการสะท้อน คือ

$$R = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha x} \quad \dots\dots (2.32)$$

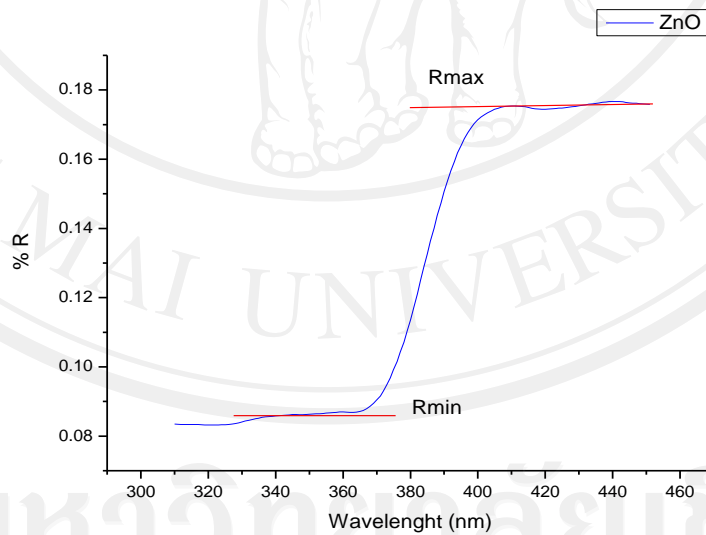
การกระจายตัวของแสงสะท้อน R สามารถจัดให้อยู่ในรูปของ  $\alpha$  ได้ดังสมการ

$$\alpha = \ln \left( \frac{R_{\max} - R_{\min}}{R - R_{\min}} \right) \quad \dots\dots (2.33)$$

โดยที่  $\alpha$  คือ absorptivity มีหน่วยเป็น  $\text{cm}^{-1}$

R คือ % reflectance

ลักษณะการหาค่า  $R_{\max}$  และ  $R_{\min}$  แสดงดังรูปที่ 2.25



รูปที่ 2.25 การหา  $R_{\min}$  และ  $R_{\max}$

สำหรับสารกึ่งตัวนำช่องว่างแถบพลังงานแบบตรง (direct band gap semiconductor) สมการ

คือ

$$\alpha(h\nu) \cong 4 \times 10^6 \left( \frac{m_r^*}{m_0} \right)^{3/2} \frac{(h\nu - E_g)^{1/2}}{h\nu} \text{ cm}^{-1} \quad \dots\dots (2.34)$$

$m_r^*$  คือ มวลรีดิวซ์ของอิเล็กตรอนและโฮล

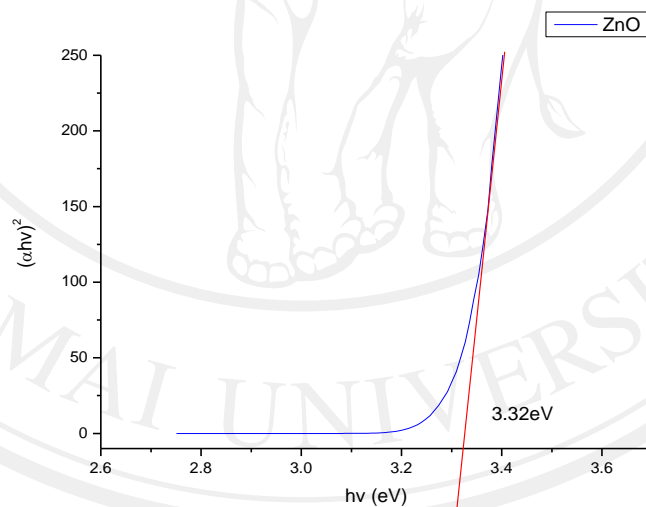
$E_g$  คือ ช่องว่างแถบพลังงาน

$h\nu$  คือ พลังงานโฟตอนของแสงจากแหล่งกำเนิด

ดังนั้นจะได้ว่า

$$\alpha(h\nu)^2 \propto (h\nu - E_g) \quad \dots\dots (2.35)$$

ดังนั้นเมื่อเราเขียนกราฟระหว่าง  $\alpha(h\nu)^2$  กับพลังงานโฟตอน  $h\nu$  เราสามารถหาช่องว่างแถบพลังงาน ( $E_g$ ) ได้จากการลากเส้นสัมผัสตัดแกนพลังงาน  $h\nu$  ดังแสดงในรูป 2.26



รูปที่ 2.26 การหาช่องว่างแถบพลังงาน ( $E_g$ ) ได้จากการลากเส้นสัมผัสตัดแกนพลังงาน  $h\nu$

## 2.11 เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง ( Dye-Sensitized Solar Cells, DSSCs) [40]

### 2.11.1 ส่วนประกอบเซลล์ที่สำคัญ

เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงมีองค์ประกอบที่สำคัญ คือ ขั้วไฟฟ้า สีย้อมไวแสง อนุภาคของโลหะออกไซด์ และอิเล็กโทรไลต์หรือตัวส่งผ่านประจุบวก (ดังรูปที่ 2.27) โดยแต่ละส่วนมีหน้าที่และสมบัติที่สำคัญดังนี้

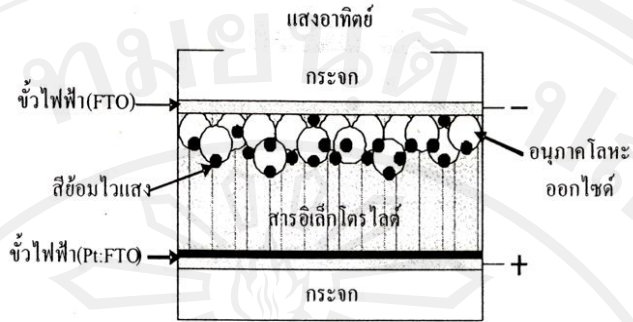
1. ขั้วไฟฟ้าโปร่งแสง ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าแอนโอดทำหน้าที่ถ่ายโอนอิเล็กตรอนไปสู่วงจรภายนอก นิยมใช้ Fluorine doped Tin Oxide (FTO) และขั้วไฟฟ้าแคโทดหรือเคอร์เตอร์อิเล็กโทรดทำหน้าที่ให้อิเล็กตรอนกลับคืนสู่สารประกอบอิเล็กโทรไลต์ ต้องนำไฟฟ้าได้ดี มีพื้นที่ผิวมาก และมีค่าศักย์ไฟฟ้าเกินตัวสำหรับการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของอิเล็กโทรไลต์ต่ำ นิยมใช้โลหะแพลทินัมหรือแกรไฟต์

2. ชั้นอนุภาคสารกึ่งตัวนำ (semiconductor layer) เป็นสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ (metal-oxide semiconductor) ที่มีช่องว่างแถบพลังงานสูง (wide band-gap) มีพื้นที่ผิวมาก ทำหน้าที่รับและส่งผ่านอิเล็กตรอน และสามารถสร้างพันธะยึดเหนี่ยวกับ โมเลกุลสีย้อมได้ โดยชั้นสารกึ่งตัวนำที่มีการศึกษากันมาก คือ  $TiO_2$  และ  $ZnO$

3. สีย้อมไวแสง (Dye) ทำหน้าที่ดูดกลืนพลังงานแสงอาทิตย์และส่งผ่านอิเล็กตรอนให้กับอนุภาคโลหะออกไซด์ ดังนั้นจะต้องมีสมบัติที่สำคัญ เช่น มีสเปกตรัมการดูดกลืนแสงกว้างในช่วงตามองเห็นและใกล้อินฟราเรดเพื่อดูดกลืนแสงอาทิตย์ให้ได้มากที่สุด มีค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงสูงเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการจับแสง โฟตอนที่ตกกระทบ มีสมบัติของสภาวะพื้นและสภาวะกระตุ้นที่เหมาะสม มีเสถียรภาพสูงในสภาวะถูกออกซิไดส์ และสามารถยึดเกาะบนผิวอนุภาคโลหะออกไซด์ได้ดีด้วยพันธะ  $-OH$  หรือ  $=O$  ตัวอย่างของสีย้อมที่นิยมใช้ เช่น Ruthenium, Eosin-Y หรือ pigment ในพืช เช่น chlorophyll, anthocyanin

4. สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) หรือตัวส่งผ่านประจุบวก ทำหน้าที่ชดเชยอิเล็กตรอนให้กับโมเลกุลสีย้อมไวแสงหรือรับประจุบวกจากขั้วไฟฟ้าแคโทด สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ง่าย ไม่ดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิล และมีอายุการใช้งานยาวนาน



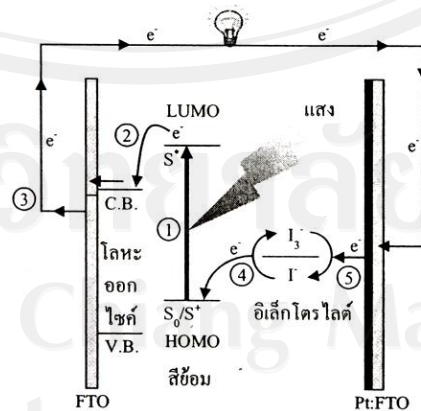


รูปที่ 2.27 โครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง

2.11.2 หลักการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง

เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงมีกลไกการทำงานเป็นขั้นตอนดังแสดงในรูปที่ 2.28

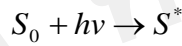
1. แสงตกกระทบเซลล์แสงอาทิตย์ทำให้สีย้อมไวแสงที่เกาะบนผิวของสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์จะดูดกลืนแสง ทำให้อิเล็กตรอนในสถานะพื้น ( $S_0$ ) ถูกกระตุ้นให้ขึ้นไปอยู่ในสถานะเร้า ( $S^*$ )
2. อิเล็กตรอนในสถานะเร้า ( $S^*$ ) ถูกส่งผ่านไปสู่แถบการนำไฟฟ้า (conduction band) ของสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์
3. อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ผ่านจากสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ไปยังขั้วแอโนด (FTO) แล้วออกสู่วงจรภายนอก
4. และ 5. ที่ขั้วแคโทดสารอิเล็กโทรไลต์เกิดกระบวนการรีดอกซ์ โดยให้อิเล็กตรอนกับสีย้อมไวแสงที่สูญเสียอิเล็กตรอน ( $S^+$ ) ทำให้โมเลกุลสีย้อมกลับสู่สถานะพื้น ( $S_0$ ) ในขณะที่ขั้วแคโทดสารอิเล็กโทรไลต์จะรับอิเล็กตรอนคืนจากขั้วแคโทดโลหะแพลทินัม



รูปที่ 2.28 กลไกการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง

โดยมีปฏิกิริยาหลักที่เกิดขึ้นคือ

ปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด

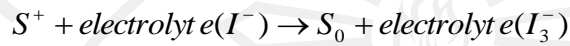


: การดูดกลืนแสง



: การส่งผ่านอิเล็กตรอน

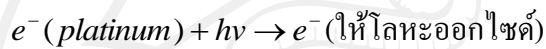
ปฏิกิริยาที่ขั้วแคโทด



: การสร้างใหม่ของสีย้อม

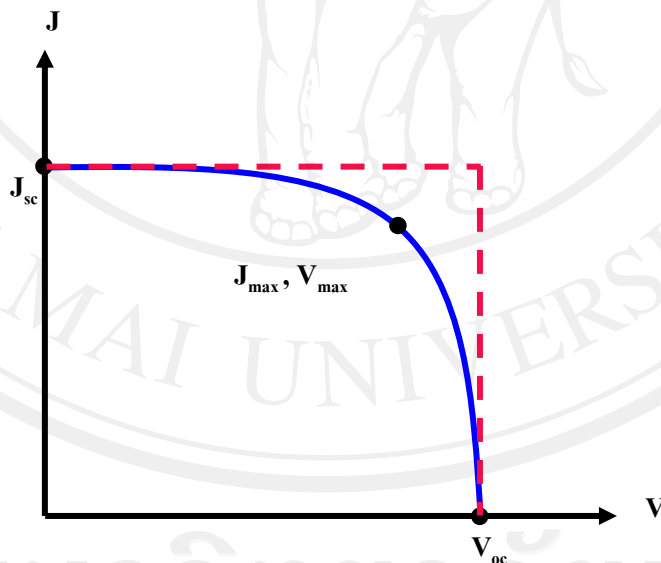


ปฏิกิริยารวม



### 2.11.3 ประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์

ในการทดสอบหาประสิทธิภาพของเซลล์นั้น สามารถหาได้จากการนำกระแสไฟฟ้ากับความต่างศักย์มาเขียนกราฟเพื่อหาค่าของกระแสไฟฟ้าสูงสุดและความต่างศักย์สูงสุดเพื่อนำไปคำนวณหาค่าประสิทธิภาพของเซลล์ ดังรูปที่ 2.29



รูปที่ 2.29 แสดงการหา  $J_{max}$ ,  $V_{max}$  จากความสัมพันธ์ระหว่าง  $J$  และ  $V$

สมการที่ใช้คำนวณหาประสิทธิภาพของเซลล์มีดังนี้

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} \times 100 \dots\dots (2.36)$$

$$\eta = \left( \frac{V_{\max} \cdot J_{\max}}{P_{\text{in}}} \right) \times 100 \quad \dots\dots (2.37)$$

$$\eta = \left( \frac{V_{\text{oc}} \cdot J_{\text{sc}} \cdot \text{FF}}{P_{\text{in}}} \right) \times 100 \quad \dots\dots (2.38)$$

เมื่อ $\eta$	คือ	ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์
$V_{\max}$	คือ	คือค่าความต่างศักย์สูงสุด
$J_{\max}$	คือ	คือค่ากระแสไฟฟ้าสูงสุด
$V_{\text{oc}}$	คือ	ค่าแรงดันไฟฟ้าวงจรปิด (open circuit voltage)
$J_{\text{sc}}$	คือ	ค่ากระแสไฟฟ้าลัดวงจร (short circuit current)

เมื่อ FF คือ Fill Factor

$$\text{FF} = \frac{V_{\max} \cdot J_{\max}}{V_{\text{oc}} \cdot J_{\text{sc}}} \quad \dots\dots (2.39)$$

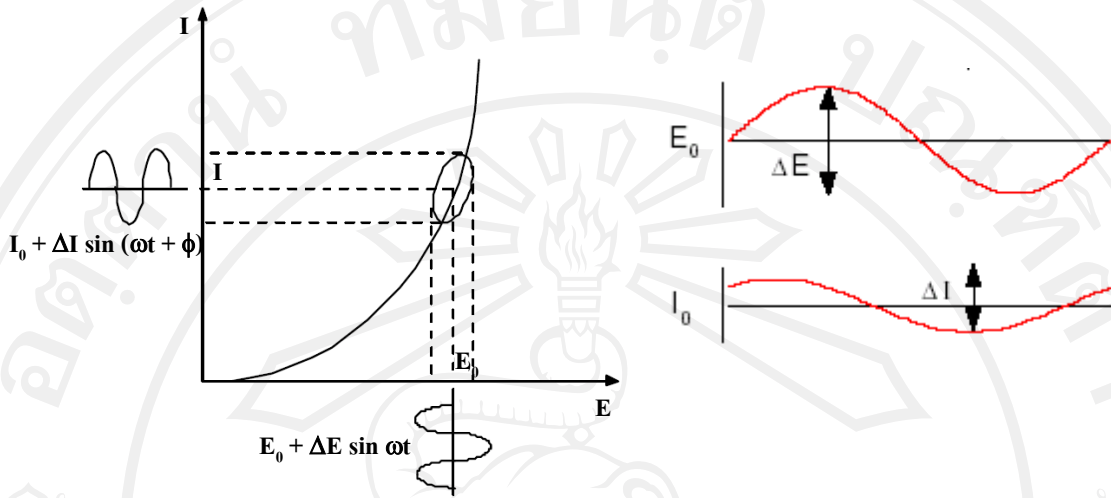
## 2.12 เทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรเชิงเคมีไฟฟ้า (Electrochemical Impedance Spectroscopy : EIS)

[41]

อิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปีเชิงเคมีไฟฟ้า (EIS) เป็นเทคนิคที่มีประโยชน์มากในการวิเคราะห์ลักษณะของระบบเคมีไฟฟ้า โดยอาจจะช่วยแยกแยะอิทธิพลของลักษณะทางกายภาพและปรากฏการณ์ทางเคมีที่ศักย์ไฟฟ้าค่าหนึ่งในการทำงาน ด้วยการทดลองเพียงขั้นตอนเดียวก็ได้รับรวมช่วงความถี่ที่ใช้งานไว้อย่างเพียงพอ

เมื่อไม่กี่ปีมานี้ EIS ได้ถูกนำไปประยุกต์ใช้อย่างแพร่หลายในด้านวัสดุศาสตร์ โดยมักใช้ในการศึกษาลักษณะการเคลือบ แบตเตอรี่ เซลล์เชื้อเพลิง และการกัดกร่อน อีกทั้งได้รับความนิยมเป็นอย่างสูงในการวิเคราะห์การแพร่ของไอออนผ่านเยื่อและการศึกษารอยต่อของสารกึ่งตัวนำ

หลักการของวิธีการวัดโดยใช้อิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปีเชิงเคมีไฟฟ้ามีหลักการคล้ายกับวิธีวัดอิมพีแดนซ์ทั่วไป ซึ่งจะให้สัญญาณกระตุ้นในรูปแบบฟังก์ชันไซน์ที่มีค่าแอมพลิจูดต่ำไปยังระบบภายใต้การวิเคราะห์ และวัดการตอบสนองในรูปแบบของกระแสไฟฟ้า ศักย์ไฟฟ้า หรือสัญญาณอื่นๆ ที่สนใจ จากรูปที่ 2.30 จะแสดงกราฟเส้นโค้งของกระแสไฟฟ้า - ศักย์ไฟฟ้า ของระบบเคมีไฟฟ้าในเชิงทฤษฎี โดยที่  $I_0$  คือ กระแสไฟฟ้ากระแสตรง  $E_0$  คือ ศักย์ไฟฟ้ากระแสตรง  $\omega$  คือ ความถี่เชิงมุม  $t$  คือเวลา และ  $\phi$  คือการเลื่อนเฟส (phase shift)



รูปที่ 2.30 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้า – ศักย์ไฟฟ้าของระบบเคมีไฟฟ้าในเชิงทฤษฎี

คลื่นรูปไซน์ที่มีแอมพลิจูดค่าของ  $\Delta E \sin \omega t$  ณ ความถี่ค่าหนึ่ง ได้เป็นส่วนที่เพิ่มเติมเข้าไปในค่าศักย์ไฟฟ้า  $E_0$  ส่งผลให้เกิดการตอบสนองของกระแสไฟฟ้าเป็นคลื่นรูปไซน์ของ  $\Delta I \sin(\omega t + \phi)$  เพิ่มเติมเข้าไปในค่า  $I_0$  การตอบสนองของค่ากระแสไฟฟ้าจะเลื่อนไปตามศักย์ไฟฟ้าที่ ให้ค่าอิมพีแดนซ์ของระบบสามารถคำนวณได้จาก กฎของโอห์ม (Ohm's Law) ดังสมการ (2.32)

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \dots\dots (2.40)$$

ค่าอิมพีแดนซ์เป็นปริมาณเชิงซ้อนกับขนาดและการเลื่อนเฟสซึ่งขึ้นกับความถี่ของสัญญาณ โดยทั่วไปในระบบเคมีไฟฟ้าจะใช้ช่วงความถี่ประมาณ 100 กิโลเฮิร์ตซ์ ไปจนถึง 0.1 เฮิร์ตซ์ ดังที่ได้กล่าวไว้ข้างต้นว่า  $Z(\omega)$  เป็นปริมาณเชิงซ้อนจึงสามารถแสดงได้ในพิกัดเชิงขั้ว อิมพีแดนซ์ของข้อมูลโดยสามารถเขียนได้ในรูป

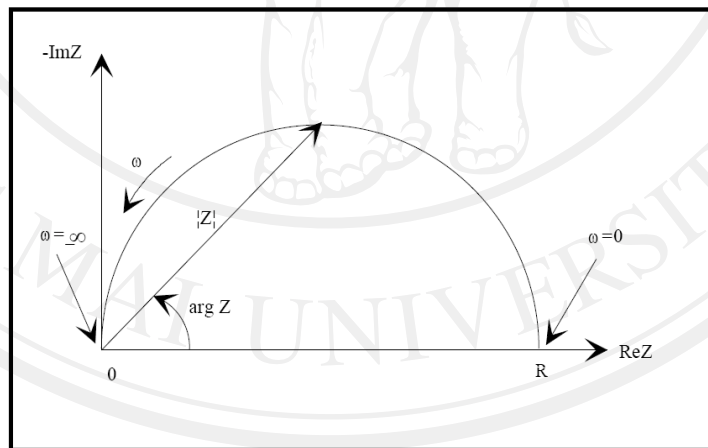
$$Z(\omega) = |Z(\omega)|e^{j\phi(\omega)} \dots\dots (2.41)$$

เมื่อ  $|Z(\omega)|$  คือขนาด ของอิมพีแดนซ์ที่ความถี่  $\omega$  และ  $\phi(\omega)$  คือการเลื่อนเฟสที่ความถี่  $\omega$  ในพิกัดคาร์ทีเซียน อิมพีแดนซ์เขียนได้ในรูป

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega) \quad \dots\dots (2.42)$$

เมื่อ  $Z_r(\omega)$  คือส่วนจริง (real part) ของอิมพีแดนซ์ที่ความถี่  $\omega$  และ  $Z_j(\omega)$  คือส่วนจินตภาพ (imaginary part) ที่ความถี่  $\omega$  และ  $j = \sqrt{-1}$

กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างส่วนจริงกับส่วนจินตภาพของอิมพีแดนซ์ เรียกว่า Nyquist plot ดังแสดงในรูปที่ 2.31 ข้อดีของ Nyquist plot คือสามารถแสดงภาพรวมของข้อมูลได้อย่างรวดเร็วและยังสามารถอธิบายได้ในเชิงคุณภาพ โดยที่แกนของส่วนจริงจะมีค่าเท่ากับแกนของส่วนจินตภาพเพื่อจะไม่ไปบิดเบือนรูปร่างของเส้นกราฟ ทั้งนี้รูปร่างของเส้นกราฟมีความสำคัญในการอธิบายเชิงคุณภาพของข้อมูล ข้อเสียของ Nyquist plot คือการไม่ได้แสดงมิติของความถี่ทางหนึ่งที่จะช่วยแก้ปัญหาที่สามารถทำได้โดยระบุค่าความถี่ลงไปในกราฟเลย



รูปที่ 2.31 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างส่วนจริงกับส่วนจินตภาพของอิมพีแดนซ์ (Nyquist plot)

โดยทั่วไปการทดลองอิมพีแดนซ์ของระบบไฟฟ้าเคมีจะประกอบด้วยเซลล์ไฟฟ้าเคมี (หรือระบบภายใต้การวิเคราะห์) เครื่องวัดศักย์ไฟฟ้า (potentiostat) หรือเครื่องวัดค่ากระแสไฟฟ้า (Galvanostat) และเครื่องวิเคราะห์การตอบสนองค่าความถี่ (Frequency Response Analyzer, FRA)

ทั้งนี้ เครื่องวิเคราะห์การตอบสนองค่าความถี่จะใช้คลื่นรูปไซน์และการวิเคราะห์การตอบสนองของระบบเพื่อระบุมิติแค้นซ์ของระบบ

เซลล์ไฟฟ้าเคมีที่ใช้ในการทดลองอิมพีแดนซ์ จะประกอบไปด้วยขั้วไฟฟ้าจำนวน 2, 3 หรือ 4 ขั้ว เซลล์พื้นฐานที่สุดจะประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าจำนวน 2 ขั้ว โดยปกติขั้วไฟฟ้าภายใต้การวิเคราะห์จะเรียกว่า ขั้วไฟฟ้าทำงาน (working electrode) และขั้วไฟฟ้าที่ทำให้วงจรไฟฟ้าครบวงจรเรียกว่า ขั้วไฟฟ้าสมทบ (counter electrode) ขั้วไฟฟ้ามักจะจุ่มอยู่ในสารพาประจุที่เป็นของเหลว สำหรับระบบของแข็งก็อาจใช้สารพาประจุซึ่งเป็นของแข็ง หรืออาจไม่มีสารพาประจุก็ได้

ในที่นี้จะขอกล่าวถึงโครงสร้างของเซลล์ไฟฟ้าเคมีที่ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า 3 ขั้ว ซึ่งเป็นเซลล์ที่มีการใช้งานอย่างแพร่หลายที่สุด ขั้วไฟฟ้าชนิดที่สามนี้ คือขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode) ซึ่งถูกนำมาใช้ในการกำหนดศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าทำงานให้มีความแน่นอน เนื่องจากค่าศักย์ไฟฟ้าสัมบูรณ์ของขั้วไฟฟ้าเดี่ยวไม่สามารถวัดค่าได้ การวัดค่าศักย์ไฟฟ้าในระบบไฟฟ้าเคมีจึงใช้ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเป็นหลักในการทำงาน เพราะฉะนั้นขั้วไฟฟ้าอ้างอิงจึงควรมีความผันกลับ (reversible) ไปมาได้ และศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าอ้างอิงควรมีค่าคงที่ตลอดระยะเวลาทำการวัด

วงจรสมมูลทางไฟฟ้าได้รับความนิยมเป็นอย่างสูงในการแปลข้อมูลอิมพีแดนซ์ โดยวงจรสมมูลทางไฟฟ้าสร้างขึ้นมาจากองค์ประกอบที่เป็นที่รู้จักกันดี เช่น ความต้านทาน ตัวเก็บประจุ และขดลวดเหนี่ยวนำ รวมไปถึงองค์ประกอบอื่นๆ เช่น Constant Phase Element อิมพีแดนซ์แบบวาร์เบิร์กและอิมพีแดนซ์แบบแทนเจนต์ ซึ่งองค์ประกอบเหล่านี้จะต่อกันแบบอนุกรมหรือขนานเพื่อให้วงจรสมมูลทางไฟฟ้ามีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น ทั้งนี้องค์ประกอบต่างๆ แสดงดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 องค์ประกอบของวงจรสมมูลทางไฟฟ้า

องค์ประกอบของวงจร	อิมพีแดนซ์	การเลื่อนของเฟส
ความต้านทาน (Resistance, $R$ )	$R$	0
ตัวเก็บประจุ (Capacitance, $C$ )		-90
ขดลวดเหนี่ยวนำ (Inductance, $L$ )	$j\omega L$	+90
Constant Phase Element, $CPE$		-
อิมพีแดนซ์แบบวาร์เบิร์ก (Warburg Impedance)	$\frac{R}{\sqrt{j\omega}}$	-

ตารางที่ 2.3 (ต่อ)

อิมพีแดนซ์แบบแทนเจนต์ (Tangent Impedance)	$R \frac{\tanh \sqrt{j\omega\tau}}{\sqrt{\tau}}$	-
--	--	---

2.12.1 ตัวต้านทาน (Resistance,  $R$ ) อิมพีแดนซ์ของความต้านทานสามารถแสดงได้ดังสมการ (2.35) ซึ่งค่าอิมพีแดนซ์นี้จะไม่ขึ้นกับค่าความถี่ และไม่มีส่วนจินตภาพ กระแสไฟฟ้าที่ผ่านตัวต้านทานจะมีเฟสเดียวกับศักย์ไฟฟ้าเสมอ ตัวอย่างของตัวต้านทานที่ใช้อธิบายระบบเคมีไฟฟ้าได้แก่

$$Z = R \quad \dots\dots (2.43)$$

- Ohmic Resistance,  $R_{\Omega}$  นั่นคือความต้านทานที่ทำให้ศักย์ไฟฟ้าลดลงระหว่างขั้วไฟฟ้าอ้างอิงกับขั้วไฟฟ้าทำงาน ในบางครั้งอาจแทนด้วย  $R$  นอกจากนี้ค่าความต้านทานนี้ยังขึ้นกับการเหนี่ยวนำของเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนและลักษณะของขั้วอิเล็กโทรดอีกด้วย
- Charge Transfer Resistance,  $R_{ct}$  จากการที่ขั้วอิเล็กโทรดมีความเป็นขั้วมากขึ้นเมื่อศักย์ไฟฟ้าของขั้วอิเล็กโทรดถูกบังคับให้เลื่อนไปจากศักย์ไฟฟ้าขณะวงจรเปิดเนื่องมาจากปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมีนั้นจะทำให้มีการไหลของกระแสไฟฟ้าเกิดขึ้นที่บริเวณผิวของขั้วไฟฟ้า

2.12.2 ตัวเก็บประจุ (Capacitance,  $C$ ) ค่าอิมพีแดนซ์ของตัวเก็บประจุแสดงได้ดังสมการ (2.36) ซึ่งค่าอิมพีแดนซ์นี้จะขึ้นกับค่าความถี่และจะมีเพียงส่วนจินตภาพเท่านั้น และเมื่อความถี่เพิ่มขึ้นค่าอิมพีแดนซ์ของตัวเก็บประจุจะมีค่าลดลง กระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านตัวเก็บประจุจะมีเฟสเลื่อนเป็น  $-90^\circ$  เมื่อเทียบกับศักย์ไฟฟ้า ตัวอย่างของตัวเก็บประจุที่ใช้อธิบายระบบไฟฟ้าเคมี ได้แก่

$$Z = \frac{1}{j\omega C} \quad \dots\dots (2.44)$$

- Double Layer Capacitance,  $C_{dl}$  จากการที่บริเวณรอยต่อของขั้วอิเล็กโทรด และเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนชั้นประจุเชิงคู่ (double layer) เกิดขึ้น ซึ่งชั้นประจุเชิงคู่นี้จะเปรียบเสมือนที่เก็บประจุจากสารละลายที่จะเคลื่อนที่ไปยังบริเวณพื้นผิวของขั้วอิเล็กโทรดซึ่งประจุเหล่านี้จะแยกออกมาจากประจุที่ขั้วอิเล็กโทรด ค่าตัวเก็บประจุที่ชั้นเชิงคู่นี้จะขึ้นอยู่กับตัวแปรหลายๆอย่าง ไม่ว่าจะเป็นศักย์ไฟฟ้าของขั้วอิเล็กโทรด อุณหภูมิ ความหนาแน่นของประจุ ชนิดของประจุ และความบริสุทธิ์ของสาร เป็นต้น

2.12.3 Constant Phase Element, CPE ในการอธิบายของระบบไฟฟ้าเคมีนั้นมักจะใช้ตัวเก็บประจุอุดมคติ นั่นคือสมมติให้ลักษณะของพื้นผิวที่ใช้ในการทดลองมีลักษณะเดียวกันตลอดทั้งแผ่น ซึ่งปกติแล้วจะเป็นไปไม่ได้ ดังนั้นจึงมีการใช้ CPE อธิบายในส่วนที่ไม่เป็นลักษณะเดียวกันของพื้นผิวดังแสดงในสมการที่ (2.37)

$$Z = \frac{1}{(j\omega C)^\alpha} \quad \text{..... (2.45)}$$

เมื่อ  $C$  คือตัวเก็บประจุอุดมคติ และ  $\alpha$  คือค่าคงที่ ซึ่งมีค่าอยู่ในช่วง 0 - 1 โดยค่า  $\alpha = 1$  ตัว CPE จะทำหน้าที่เสมือนกับตัวเก็บประจุอุดมคตินั่นเอง

2.12.4 อิมพีแดนซ์แบบวาร์เบิร์ก (Warburg Impedance,  $Z_{\text{war}}$ ) ค่าอิมพีแดนซ์แบบวาร์เบิร์กเป็นอิมพีแดนซ์ที่เกิดขึ้นที่ความถี่ต่ำ แสดงถึงชั้นการแพร่ที่ไม่จำกัดขอบเขต (Infinite diffusion or Warburg diffusion) ค่าอิมพีแดนซ์มีค่าดังสมการ (2.38)

$$Z = \frac{R}{\sqrt{j\omega}} \quad \text{..... (2.46)}$$

2.12.5 อิมพีแดนซ์แบบแทนเจนต์ (Tangent impedance) ค่าอิมพีแดนซ์แบบแทนเจนต์เป็นอิมพีแดนซ์ที่เกิดขึ้นที่ความถี่ต่ำ แสดงถึงชั้นการแพร่ที่จำกัดขอบเขต (finite diffusion) ค่าอิมพีแดนซ์มีค่าดังสมการ (2.39)

$$Z = R \frac{\tanh\sqrt{j\omega\tau}}{\sqrt{\tau}} \quad \text{..... (2.47)}$$

เมื่อ  $R$  คือ ความต้านทานในการแพร่  $\delta$  คือ ความหนาของชั้นการแพร่  
 $\tau$  คือ ค่าคงที่ของเวลาในการแพร่  $D$  คือ ค่าสัมประสิทธิ์ในการแพร่

2.12.6 ขดลวดเหนี่ยวนำ (Inductance,  $L$ ) ค่าอิมพีแดนซ์ของขดลวดเหนี่ยวนำดังสมการ (2.40) โดยค่าอิมพีแดนซ์ของขดลวดเหนี่ยวนำจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความถี่สูงขึ้น และจะมีเพียงส่วน



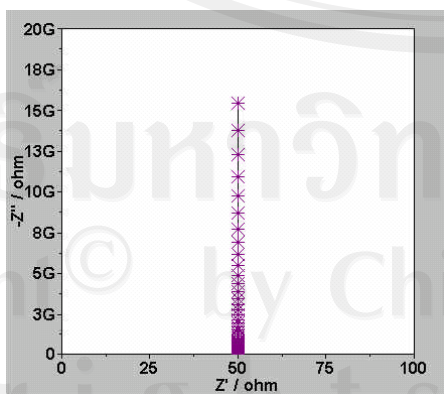
จินตภาพเท่านั้นเหมือนตัวเก็บประจุ แต่กระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านขดลวดเหนี่ยวนำจะมีเฟสเลื่อนเป็น  $+90^\circ$  เมื่อเทียบกับศักย์ไฟฟ้า

$$Z = j\omega L \quad \dots\dots (2.48)$$

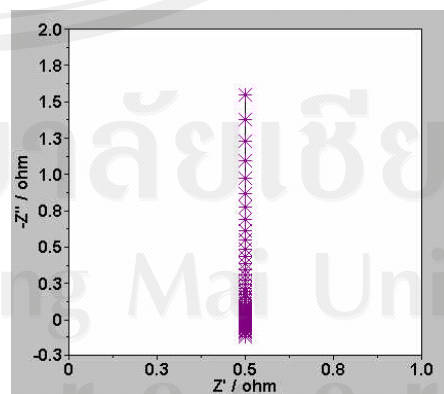
ค่าอิมพีแดนซ์ของเซลล์ไฟฟ้าเคมีบางครั้งก็เป็นผลมาจากการดูดซึมของสารตั้งต้นบนพื้นผิว ซึ่งจะสามารถสร้างแบบจำลองโดยใช้ขดลวดเหนี่ยวนำแทนได้นั่นเอง นอกจากนี้การเหนี่ยวนำที่เกิดขึ้นนี้อาจจะเป็นผลมาจากการกระจายตัวที่ไม่สม่ำเสมอของกระแสไฟฟ้า การตอบสนองที่ช้าของขั้วอิเล็กโทรดอ้างอิง ในกรณีนี้อาจจะสามารถอธิบายถึงผลของการเหนี่ยวนำที่เกิดขึ้นได้ว่ามีสาเหตุมาจากข้อผิดพลาดของอุปกรณ์ที่ใช้ในการวัดได้นั่นเอง

### 2.12.7 รูปแบบของอิมพีแดนซ์ที่เกิดขึ้นในลักษณะต่างๆ

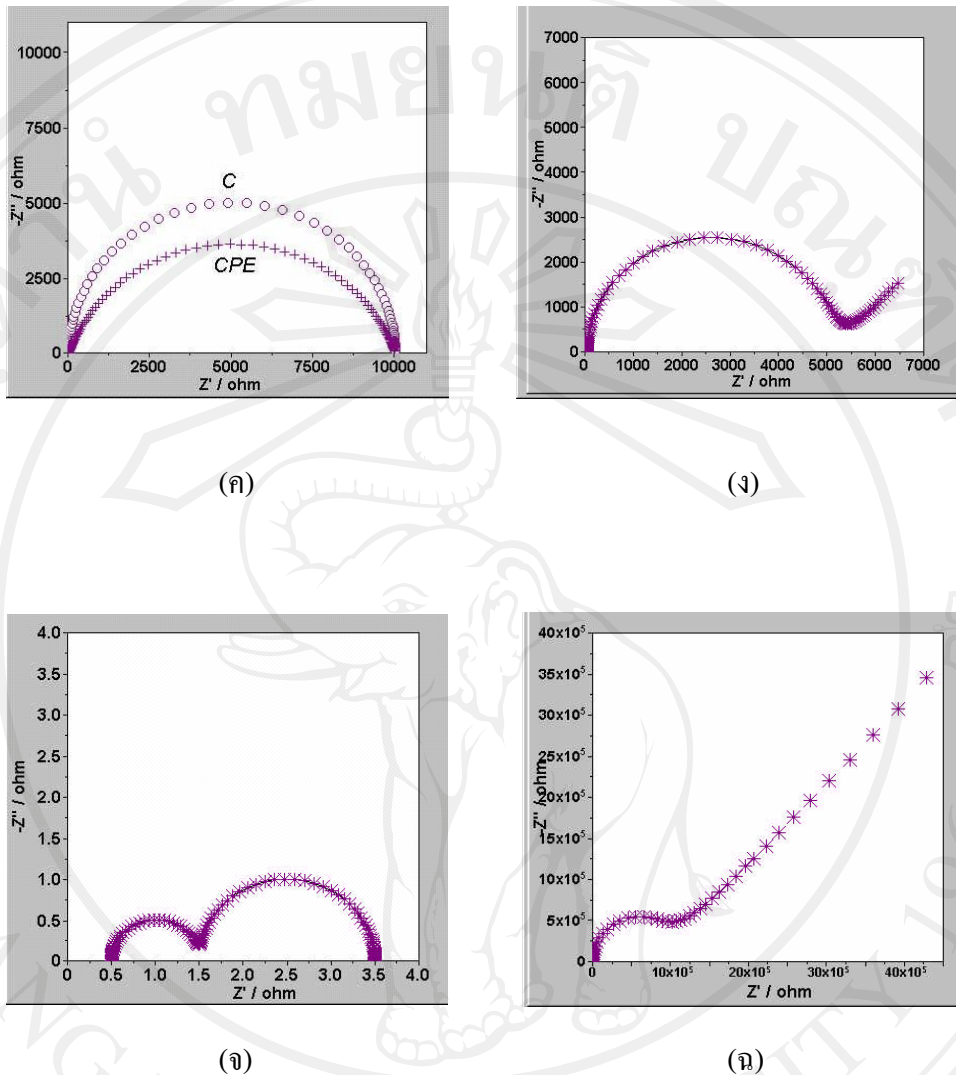
รูปที่ 2.32 (ก) แสดงถึง Nyquist plot ของระบบที่ประกอบไปด้วยความต้านทานโอห์มมิกต่ออนุกรมกับตัวเก็บประจุเท่านั้น โดยรูปแบบนี้จะเกิดขึ้นกับระบบที่เกี่ยวข้องกับการเคลือบโลหะ (floating) รูปที่ 2.32 (ข) เป็นระบบที่ประกอบไปด้วยความต้านทานโอห์มมิก ตัวเก็บประจุ และขดลวดเหนี่ยวนำโดยที่ทั้ง 3 ตัวต่ออนุกรมกัน สำหรับอิมพีแดนซ์ลักษณะนี้จะเกิดขึ้นกับระบบของตัวเก็บประจุยิ่งยวด (supercapacitor) รูปที่ 2.32 (ค) เป็นรูปแบบพื้นฐานที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงและระบบการกัดกร่อน (corrosion) ซึ่งจะประกอบไปด้วยความต้านทานโอห์มมิก ความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุและตัวเก็บประจุหรือ CPE รูปที่ 2.32 (ง) แสดงถึงลักษณะของอิมพีแดนซ์ที่สัมพันธ์กับการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าและการแพร่ของสารตั้งต้นที่เข้าไปทำปฏิกิริยา โดยดูได้จากบริเวณความถี่ต่ำจะเห็นเส้นตรงทำมุม  $45^\circ$  องศา ซึ่งเรียกอิมพีแดนซ์บริเวณความถี่ต่ำนี้ว่า อิมพีแดนซ์แบบวารีค รูปที่ 2.32 (จ) เป็นอิมพีแดนซ์ของระบบเคมีไฟฟ้าที่มีขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว เช่น แบตเตอรี่และเซลล์เชื้อเพลิง เป็นต้น รูปที่ 2.32 (ฉ) เป็นอิมพีแดนซ์ของการเคลือบสารอินทรีย์บนผิวของโลหะโดยการจุ่มลงในสารละลาย



(ก)



(ข)

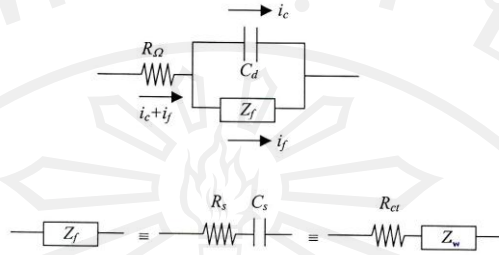


รูปที่ 2.32 รูปแบบอิมพีแดนซ์แบบต่างๆที่เกิดขึ้นของระบบทางเคมีไฟฟ้า

### 2.12.8 วงจรสมมูลทางไฟฟ้า

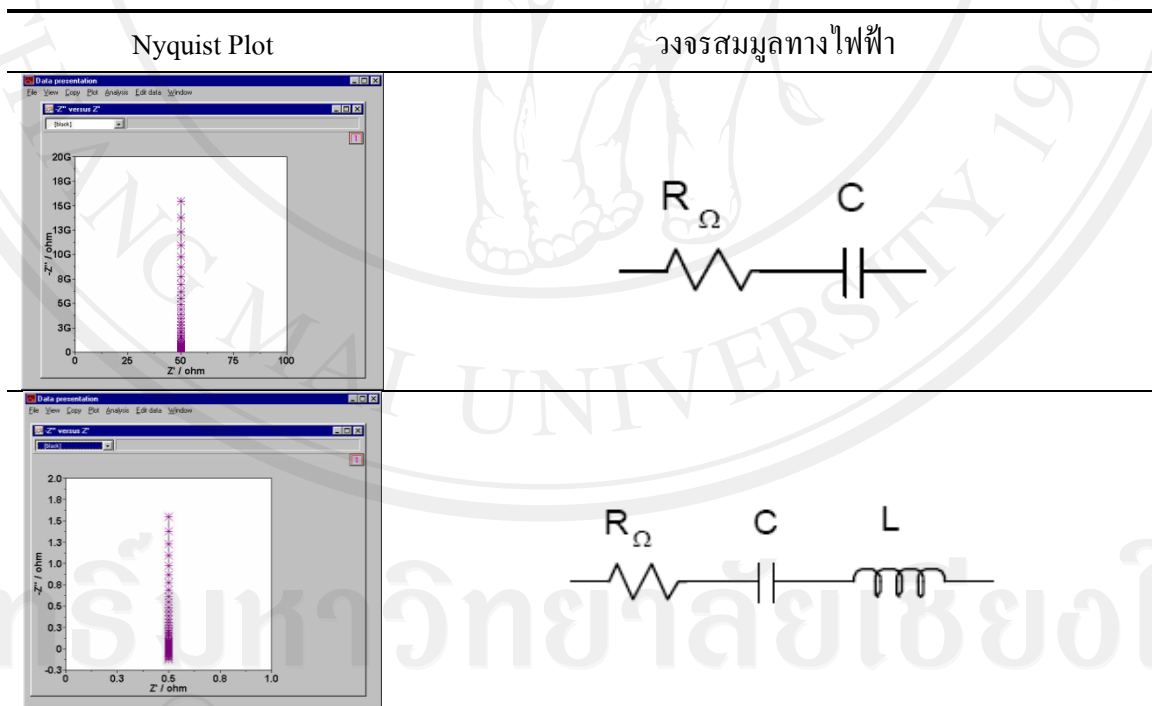
วงจรสมมูลแบบแรนเคิลล์ (Randles equivalent circuit, RC) ซึ่งประกอบไปด้วยความต้านทานอันเนื่องมาจากสารละลาย ค่าตัวเก็บประจุเชิงคู่และค่าอิมพีแดนซ์แบบฟาราเดย์ (Faradaic impedance) ซึ่งแสดงดังรูปที่ 2.33 วงจรสมมูลทางไฟฟ้าแบบนี้ถูกนำมาใช้ในระบบที่มีการกัดกร่อน และมักถูกใช้เป็นจุดเริ่มต้นสำหรับวงจรสมมูลทางไฟฟ้าที่มีความซับซ้อนมากยิ่งขึ้น เมื่อ  $i_c$  คือ กระแสไฟฟ้าที่ขึ้นเชิงคู่  $i_f$  คือ กระแสไฟฟ้าของฟาราเดย์  $C_d$  คือ ตัวเก็บประจุ  $Z_f$  คือ อิมพีแดนซ์ของฟาราเดย์  $R_s$  คือ ความต้านทานที่เกิดขึ้นในอิมพีแดนซ์ของฟาราเดย์  $C_s$  คือ ตัวเก็บประจุที่เกิดขึ้น

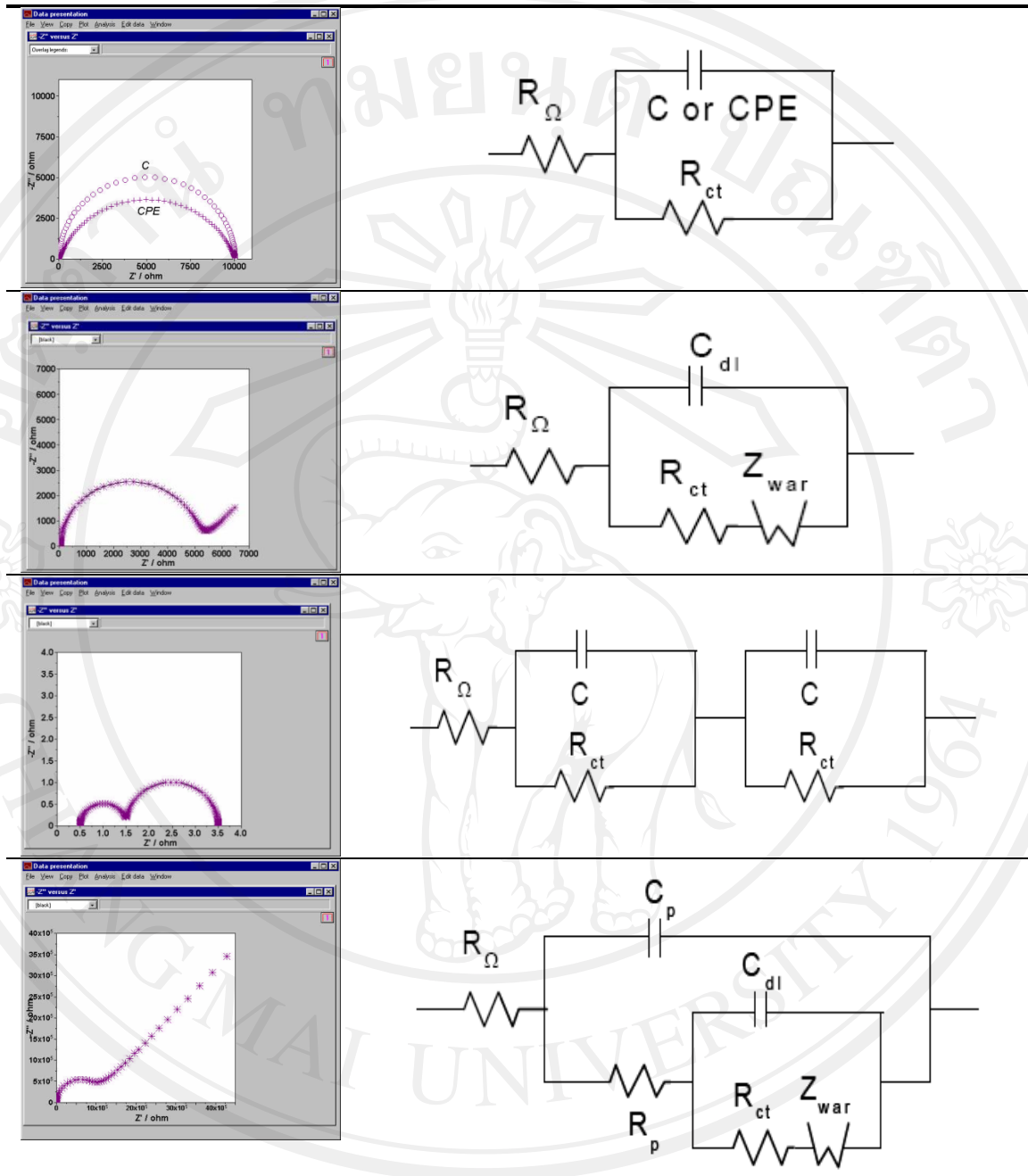
ในอิมพีแดนซ์ของฟาราเดย์  $R_{ct}$  คือ ความต้านทานเนื่องจากการถ่ายเทประจุ  $Z_w$  คือ ความต้านทานเนื่องจากการถ่ายเทมวล



รูปที่ 2.33 วงจรสมมูลของเซลล์เคมีไฟฟ้าและการแยกย่อย  $Z_f$  เป็น  $R_s$  และ  $C_s$  หรือ  $R_{ct}$  และ  $Z_w$

2.12.9 ตัวอย่างวงจรสมมูลทางไฟฟ้าที่สัมพันธ์กับ Nyquist Plot รูปแบบต่างๆ





รูปที่ 2.34 วงจรสมมูลทางไฟฟ้าที่สัมพันธ์กับ Nyquist Plot รูปแบบต่างๆ

### 2.12.10 การหาค่าอิมพีแดนซ์รวมในวงจรกระแสสลับ

การหาค่าอิมพีแดนซ์รวมในวงจรไฟฟ้ากระแสสลับจะเหมือนกับการหาค่าความต้านทานรวมในวงจรไฟฟ้ากระแสตรง นั่นคือ

- วงจรอนุกรม



- วงจรขนาน

