

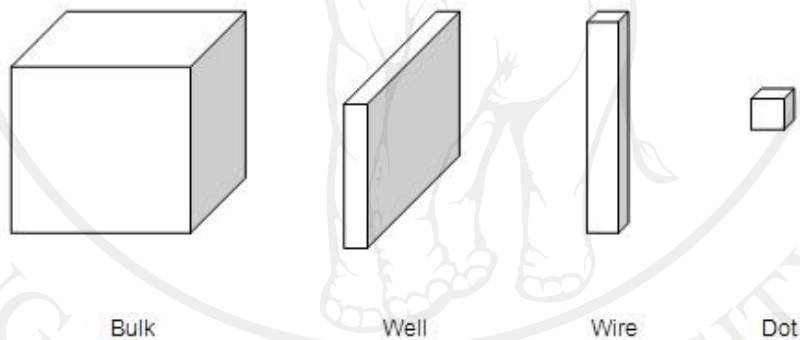
บทที่ 2
ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1 โครงสร้างของวัสดุนาโน

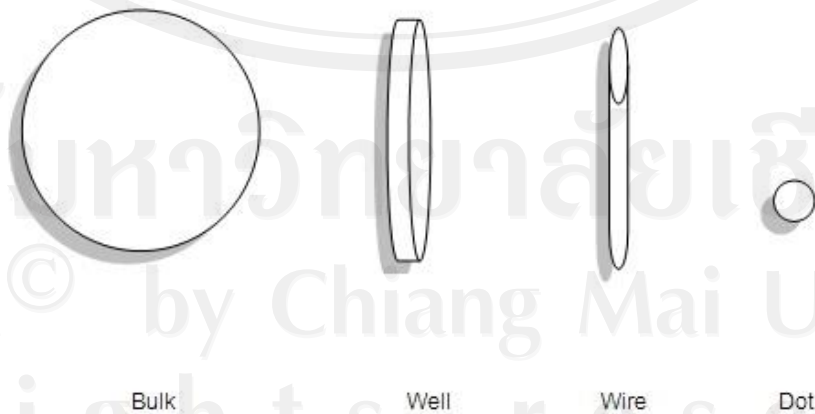
เมื่อขนาดและมิติ (dimension) ของวัสดุมีขนาดลดลงจากขนาดใหญ่ เช่นขนาด 1 m หรือ 1 cm เป็นขนาดเล็กในระดับนาโน (วัสดุนาโนเป็นวัสดุที่มีขนาดอยู่ในช่วง 0.1-100 nm) วัสดุจะมีสมบัติที่เปลี่ยนไปจากวัสดุนาโนใหญ่ โครงสร้างของวัสดุนาโนมี 3 ลักษณะ ดังนี้

1. Quantum well เป็นวัสดุนาโนที่มีโครงสร้าง 2 มิติ อีกหนึ่งมิติขนาดเล็กลงในระดับนาโน
2. Quantum wire เป็นวัสดุนาโนที่มีโครงสร้าง 1 มิติ อีกสองมิติขนาดเล็กลงในระดับนาโน
3. Quantum dot เป็นวัสดุนาโนที่มีโครงสร้าง 0 มิติ ทั้งสามมิติมีขนาดเล็กลงในระดับนาโน

ลักษณะโครงสร้างของวัสดุนาโน สามารถแสดงได้ดังรูป 2.1 และ 2.2



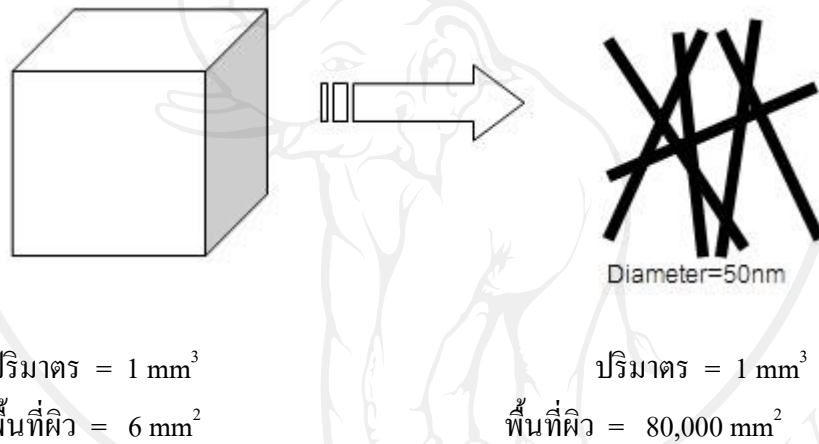
รูป 2.1 ลำดับขนาดโครงสร้างของวัสดุนาโนที่มีรูปร่างแบบสี่เหลี่ยมมุมฉาก (rectangular)[61]



รูป 2.2 ลำดับขนาดโครงสร้างของวัสดุนาโนที่มีรูปร่างแบบโค้งมน (curvilinear) [61]

2.1.1 ลักษณะเฉพาะของเส้นใยนาโน

นับตั้งแต่มีการค้นพบท่อนาโนคาร์บอนในปี พ.ศ. 2534 โดยนักวิทยาศาสตร์ชาวญี่ปุ่นชื่อสุมิโอะ อิจิมะ (Sumio Iijima) ทำให้วัสดุโครงสร้าง 1 มิติ (one dimensional structure) เช่น เส้นลวดนาโน เส้นใยนาโน เข็มขัดนาโน (nanobelts) ได้รับความสนใจอย่างมากเกี่ยวกับการสังเคราะห์และการศึกษาหาลักษณะเฉพาะทางด้านองค์ประกอบและสมบัติที่สำคัญ เช่น สมบัติทางแสง ทางกล และทางไฟฟ้า และ National Science Foundation (NSF) ได้กำหนดให้เส้นใยนาโนเป็นสายใยที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 100 nm และมีความยาวมากกว่า 1 μm เส้นใยนาโนมีลักษณะโดดเด่นทางด้านอัตราส่วนของพื้นที่ผิวต่อปริมาตร มีค่าสูงมาก ดังรูป 2.3



รูป 2.3 การเปรียบเทียบพื้นที่ผิวของสี่เหลี่ยมลูกบาศก์กับเส้นใยนาโนเมื่อปริมาตรเท่ากัน

เนื่องจากอัตราส่วนพื้นที่ผิวต่อปริมาตรมีค่าสูงมาก ทำให้วัสดุมีโอกาสสัมผัสกับสิ่งแวดล้อมหรือสารอื่นมากขึ้น และเมื่อนำไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุเสริมแรงจะทำให้วัสดุเพิ่มพื้นที่รับแรง ทนต่อแรงอัด แรงกดมากยิ่งขึ้น ปัจจุบันเส้นใยนาโนเป็นวัสดุชนิดใหม่ที่น่าสนใจและถูกประยุกต์ใช้ในด้านต่างๆอย่างเหมาะสมและกว้างขวาง เช่น ทางการแพทย์ วัสดุเสริมแรง เครื่องนุ่งห่ม ฉนวนไฟฟ้า ทางด้านอากาศยาน ตัวเก็บประจุ ทรานซิสเตอร์ เซนเซอร์ ระบบการขนส่งยา เซลล์เชื้อเพลิงและตัวเก็บพลังงาน เป็นต้น

2.2 สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) [59, 60]

2.2.1 ทฤษฎีสารกึ่งตัวนำ [59, 60]

สสารทุกชนิดประกอบขึ้นด้วยอนุภาคขนาดเล็กที่สุดเรียกว่า อะตอม จะสร้างขึ้นหรือทำลายให้สูญไปไม่ได้ อะตอมของธาตุเดียวกันจะเหมือนกันทั้งสมบัติทางกายภาพ ทางเคมี ตลอดจนมวล ถ้าอะตอมของธาตุตั้งแต่สองชนิดมารวมตัวกันทางเคมี โดยที่มีจำนวนของอะตอมของธาตุแต่ละชนิดเป็นจำนวนแน่นอน เราเรียกว่า สารประกอบ อะตอมแต่ละชนิดประกอบด้วยอนุภาคมูลฐานที่สำคัญ 3 ชนิด คือ โปรตอน, นิวตรอน และ อิเล็กตรอน โดยมีโปรตอนกับนิวตรอนอยู่ในนิวเคลียส จำนวนโปรตอนจะพอดีกับประจุของนิวเคลียส หรืออาจบอกได้ว่า โปรตอนมีอำนาจไฟฟ้าเป็นบวก นอกนั้นเป็นนิวตรอน ซึ่งมีอนุภาคไฟฟ้าที่เป็นกลาง คือไม่แสดงอำนาจทางไฟฟ้าใดๆ ที่บริเวณรอบๆ โปรตอนและนิวตรอน จะมีอิเล็กตรอนที่มีอนุภาคไฟฟ้าลบวิ่งอยู่รอบๆ โปรตอนหนึ่งตัวมีประจุไฟฟ้าเท่ากับอิเล็กตรอน คือ 1.6×10^{-19}

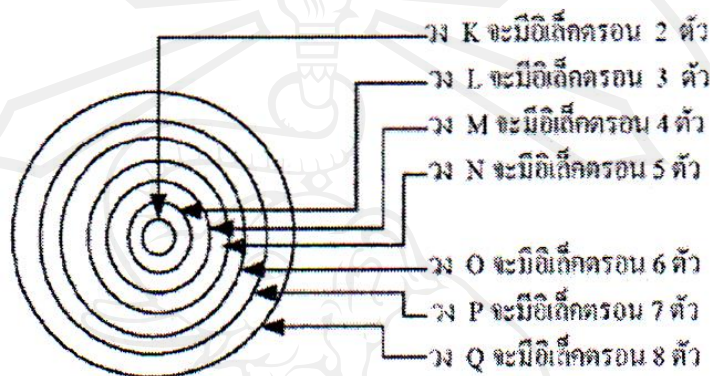
สำหรับสารกึ่งตัวนำเราจะศึกษาเกี่ยวกับอิเล็กตรอนซึ่งอยู่ในอะตอม ซึ่งมีประจุลบเท่ากับจำนวนโปรตอน วิ่งรอบๆ เป็นวงรีบ้าง วงกลมบ้าง โดยระยะห่างจากนิวเคลียสของอะตอมไม่เท่ากัน โดยอิเล็กตรอนมีขนาดเล็กที่สุดน้ำหนักเบาว่าโปรตอน แต่โปรตอนกับนิวตรอนมีน้ำหนักโดยประมาณเท่ากัน ทั้งนี้อิเล็กตรอนมีขนาดโตกว่าโปรตอนและนิวตรอน แสดงว่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนน้อยกว่าโปรตอนและนิวตรอนดังตาราง 2.1 ซึ่งเปรียบเทียบคุณสมบัติของโปรตอน อิเล็กตรอน และ นิวตรอน

ตาราง 2.1 เปรียบเทียบคุณสมบัติของอิเล็กตรอน โปรตอน และ นิวตรอน [60]

คุณสมบัติและลักษณะ	อิเล็กตรอน	โปรตอน	นิวตรอน
1. ประจุ	-	+	กลาง
2. ประจุ (คูลอมบ์)	1.6×10^{-19}	1.6×10^{-19}	0
3. ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง (เมตร)	10^{-14}	3×10^{-15}	3×10^{-15}
4. น้ำหนัก (กิโลกรัม)	9.1×10^{-31}	1.67×10^{-27}	1.67×10^{-27}

แบบจำลองอะตอมนั้นได้มีนักวิทยาศาสตร์เสนอทฤษฎีขึ้นมาหลายคน และพัฒนาขึ้นมาเรื่อย ๆ จนในที่สุด นีลส์ บอร์ (Neils Bohr) ผู้เชี่ยวชาญทางด้านฟิสิกส์ชาวเดนมาร์ก ได้สร้างแบบจำลองอะตอมขึ้นมาและอธิบายไว้ว่า “อิเล็กตรอนในอะตอมที่วิ่งรอบๆ นิวเคลียสเป็นชั้น ๆ

หรือเป็นระดับพลังงานที่มีค่าพลังงานเฉพาะ จะมีลักษณะคล้าย ๆ กับระบบสุริยจักรวาล โดยมีวงอาทิตย์อยู่ตรงกลาง มีดาวพระเคราะห์โคจรรอบ ๆ" อิเล็กตรอนชั้นที่อยู่ใกล้นิวเคลียสที่สุด เรียกว่าชั้น K และชั้นที่อยู่ถัดไปเป็น L, M, N, O และ P ตามลำดับดังรูป 1.1 ระดับพลังงานอะตอม ขึ้นอยู่กับระยะห่างจากนิวเคลียส ถ้าอยู่ใกล้นิวเคลียสจะมีพลังงานต่ำ ถ้าอยู่ห่างนิวเคลียสจะมีพลังงานสูง



รูป 2.4 จำนวนอิเล็กตรอนในแต่ละชั้น [59]

2.2.2 อะตอมกับคุณสมบัติทางไฟฟ้า [59, 60]

จะเห็นว่า ในแต่ละอะตอมของสารหรือธาตุต่าง ๆ จะมีประจุไฟฟ้าอยู่ คือ ประจุบวก (+) และ ประจุลบ (-) เป็นการแสดงให้เห็นว่าทุก ๆ อะตอมของสารหรือธาตุที่มีประจุไฟฟ้าอยู่ในตัวมัน แต่ในสภาวะปกติของธาตุเหล่านั้นจะไม่แสดงอำนาจไฟฟ้าออกมา ก็เพราะว่า ในแต่ละอะตอมของธาตุนั้น ๆ จะมีจำนวนประจุบวกเท่ากับประจุลบ หรือ โปรตอนเท่ากับอิเล็กตรอน ทำให้เกิดความสมดุลทางไฟฟ้าขึ้นมา เช่น 1 อะตอมของทองแดงจะมีโปรตอน 29 ตัว (+29) และมีอิเล็กตรอน 29 ตัว (-29) การที่จะทำให้เกิดการแสดงอำนาจไฟฟ้าออกมาจากธาตุต่าง ๆ ทำได้โดยหาพลังงานหรือแรงที่มาทำให้อิเล็กตรอนที่เบาวิ่งเคลื่อนที่รอบนิวเคลียส แล้วหลุดออกจากวงโคจรของอะตอมเดิมไปสู่วงโคจรของอะตอมข้างเคียง เป็นผลซึ่งทำให้เกิดความไม่สมดุลกันขึ้นระหว่างประจุบวก (+) และประจุลบ (-) จึงทำให้เกิดความต่างศักย์ไฟฟ้าขึ้นมา อะตอมที่ขาดอิเล็กตรอนจะแสดงอำนาจไฟฟ้าออกมาเป็นประจุบวก ส่วนอะตอมที่มีอิเล็กตรอนเพิ่มขึ้นจะแสดงอำนาจไฟฟ้าออกมาเป็นประจุลบ การที่วาลเลนซ์อิเล็กตรอนของวงโคจรนอกสุดออกจากอะตอมจะต้องใช้พลังงานหรือแรงมากกระทำ ธาตุที่มีวาลเลนซ์อิเล็กตรอน 1 ตัว จะใช้พลังงานน้อยในการทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกไป แต่ถ้ามีวาลเลนซ์อิเล็กตรอนมากขึ้นก็จะต้องใช้พลังงานมากขึ้นด้วย เพราะวาลเลนซ์อิเล็กตรอนยิ่งมากจะมีอำนาจในการดึงดูดของประจุไฟฟ้ามากขึ้น ดังนั้น จำนวนวาลเลนซ์อิเล็กตรอน

จะเป็นตัวบ่งบอกถึงคุณสมบัติทางไฟฟ้าของสสารหรือธาตุต่าง ๆ ว่ามีคุณสมบัติทางไฟฟ้าดีหรือเลว ซึ่งสามารถแบ่งออกได้ 3 ชนิด คือ ตัวนำ กึ่งตัวนำ และฉนวน โดยกำหนดไว้ดังนี้

ตัวนำ จะมีวาเลนซ์อิเล็กตรอน 1-3 ตัว

กึ่งตัวนำจะมีวาเลนซ์อิเล็กตรอน 4 ตัวพอดี

ฉนวน จะมีวาเลนซ์อิเล็กตรอน 5-8 ตัว

อิเล็กตรอนที่อยู่วงชั้นนอกสุดจะมีได้ไม่เกิน 8 ตัววงที่อยู่ชั้นนอกนี้เรียกว่า *วงวาเลนซ์* และอิเล็กตรอนที่อยู่ชั้นนี้เรียกว่า *วาเลนซ์อิเล็กตรอน* เหตุที่อะตอมมารวมกันหลาย ๆ อะตอม ก็เพราะสภาพการรวมกันของอะตอมจะทำให้อะตอมมีเสถียรภาพดีกว่าเดิม อะตอมของก๊าซเฉื่อย ไม่รวมกับกับอะตอมอื่น เพราะว่ามีอิเล็กตรอนระดับนอกครบ 8 ตัว ดังนั้น อะตอมของธาตุที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนไม่ครบ 8 ตัว จะพยายามรวมกับอะตอมอื่นให้วาเลนซ์อิเล็กตรอนครบ 8 ตัว เพื่อให้อยู่ในสภาพเสถียร ซึ่งจะทำให้ได้โดยวิธีการต่อไปนี้

1. ให้อิเล็กตรอนไปกับอะตอมอื่น
2. รับอิเล็กตรอนจากอะตอมอื่น
3. ใช้อิเล็กตรอนร่วมกับอะตอมอื่น

แก๊สเฉื่อย จะมีวาเลนซ์อิเล็กตรอน 8 ตัวพอดี ซึ่งจะเป็นธาตุที่มีเสถียรภาพอย่างสมบูรณ์ ไม่เกิดปฏิกิริยาต่าง ๆ และยังไม่รวมกับอะตอมของธาตุอื่น ๆ ธาตุที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนครบ 8 ตัวพอดีมีอยู่ 6 ชนิด คือ ฮีเลียม (He), นีออน (Ne), อาร์กอน (Ar), คริปทอน (Kr), เซนอน (Xe) และเรดอน (Rn)

จากที่กล่าวมาข้างต้นสสารต่าง ๆ ประกอบด้วยโมเลกุลและแต่ละโมเลกุลประกอบด้วยอะตอมหลาย ๆ อะตอม ในอะตอมหนึ่งอะตอมจะประกอบไปด้วยอิเล็กตรอนโคจรอยู่รอบนิวเคลียส ภายในนิวเคลียสยังประกอบไปด้วยโปรตอนและนิวตรอนโดยที่อิเล็กตรอนมีประจุไฟฟ้าเป็นลบ โปรตอนที่มีประจุไฟฟ้าเป็นบวก นิวตรอนมีสภาพกลางทางไฟฟ้า สสารแบ่งตามสภาพการนำไฟฟ้าได้เป็น 3 ชนิดด้วยกัน คือ สารตัวนำไฟฟ้า, สารกึ่งตัวนำ และสารที่เป็นฉนวนไฟฟ้า สารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ที่นิยมนำมาทำเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ คือ สารเยอรมันเนียม และสาร ซิลิกอน สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (*n-type*) ได้จากการนำสารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ผสมกับสารที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอน 3 ตัว และสารกึ่งตัวนำ ชนิดพี (*p-type*) ได้จากการนำสารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ผสมกับสารที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอน 5 ตัว ซึ่งไดโอดเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่ได้จากการนำสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น และชนิดพีมาต่อชนกัน และมีคุณสมบัตินำกระแสไฟฟ้าได้ทิศทางเดียว การจัดแรงดันไฟฟ้าให้สารกึ่งตัวนำเรียกว่าการให้ไบแอส ซึ่งการให้ไบแอสมีสองอย่างคือ ไบแอสตรง (*forward bias*) และไบแอสกลับ (*reverse bias*)

2.2.3 สารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ [59]

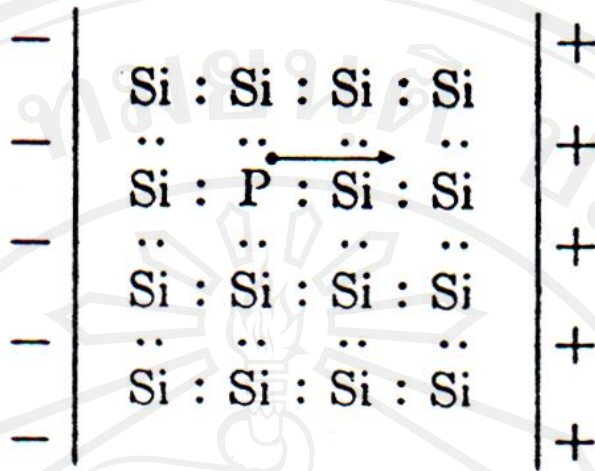
สารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ คือ สารกึ่งตัวนำที่ยังไม่ได้เติมสารเจือปน (doping) ใด ๆ ลงไป ส่วนสารกึ่งตัวนำที่นิยมนำไปทำเป็นสารกึ่งตัวนำในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์คือสารกึ่งตัวนำ ซิลิกอน (Si) และ สารกึ่งตัวนำเยอรมันเนียม (Ge) สารทั้งสองชนิดจะมีวาเลนซ์อิเล็กตรอน 4 ตัว แต่อิเล็กตรอนทั้งหมดจะไม่เท่ากันโดยซิลิกอนจะมีอิเล็กตรอนทั้งหมด 14 ตัว ส่วนเยอรมันเนียมจะมีอิเล็กตรอนทั้งหมด 32 ตัวต่อหนึ่งอะตอม โครงสร้างอะตอมของธาตุซิลิกอนและโครงสร้างอะตอมของธาตุเยอรมันเนียมเมื่ออยู่รวมกันหลาย ๆ อะตอม จะจับกันเป็นผลึกในรูปของพันธะโควาเลนต์ (covalent bond) ดังนั้นหนึ่งอะตอมจะต้องใช้อิเล็กตรอนร่วมกันกับอะตอมข้างเคียง 4 อะตอม จึงจะมีอิเล็กตรอนวงนอกสุดครบ 8 ตัว เพื่อให้อะตอมอยู่ในสภาพเสถียร

2.2.4 สารกึ่งตัวนำไม่บริสุทธิ์ [59]

สารกึ่งตัวนำไม่บริสุทธิ์ เป็นสารที่เกิดขึ้นจากการเติมสารเจือปนลงไปในสารกึ่งตัวนำแท้ เพื่อให้ได้สารกึ่งตัวนำที่มีสภาพการนำไฟฟ้าที่ดีขึ้น สารกึ่งตัวนำไม่บริสุทธิ์นี้แบ่งเป็น 2 ประเภทคือ สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type) และ สารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type) ถ้าพึ่งสารบริสุทธิ์นี้อย่างเดียวแล้ว ไม่สามารถทำประโยชน์อะไรได้มากนัก ดังนั้น เพื่อให้จะได้กระแสไฟฟ้าไหลเป็นจำนวนมากเราจึงต้องมีการปรุงแต่งโดยการเจือปนอะตอมของธาตุอื่นลงไปในส่วนเนื้อเดียวกันเหล่านี้ หรือเอาอะตอมของธาตุบางชนิด มาทำปฏิกิริยากันให้ได้สารประกอบที่มีคุณสมบัติตามที่ต้องการ สารกึ่งตัวนำที่สร้างขึ้นโดยวิธีดังกล่าวนี้เรียกว่า สารกึ่งตัวนำไม่บริสุทธิ์ หรือสารกึ่งตัวนำแบบสารประกอบตามลำดับ ซึ่งจะเป็นสารที่ใช้ทำทรานซิสเตอร์ และ ไดโอดต่าง ๆ

2.2.4.1 สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor) [59]

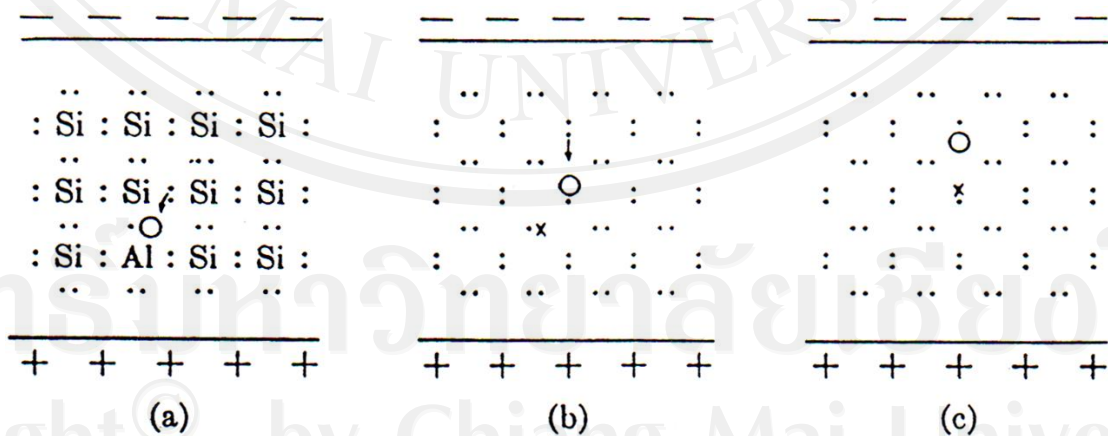
สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นเป็นสารกึ่งตัวนำที่ได้จากการเติมสารเจือปนที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอน 5 ตัว เช่น ฟอสฟอรัส, อาร์เซนิก อย่างใดอย่างหนึ่งลงไปในส่วนซิลิกอนหรือเยอรมันเนียมบริสุทธิ์ จะทำให้อิเล็กตรอนวงนอกสุดของแต่ละอะตอมแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนซึ่งกันและกัน หรือใช้อิเล็กตรอนร่วมกันได้ครบ 8 ตัว ทำให้เหลืออิเล็กตรอนอีก 1 ตัวที่ไม่สามารถจับตัวกับอะตอมข้างเคียง เรียกอิเล็กตรอนนี้ว่า อิเล็กตรอนอิสระ (free electron) ดังรูป 2.5 ซึ่งจะแสดงประจุลบออกมา ทำให้สารกึ่งตัวนำพร้อมที่จะนำกระแสได้เมื่อมีพลังงานมากระตุ้นจากภายนอก



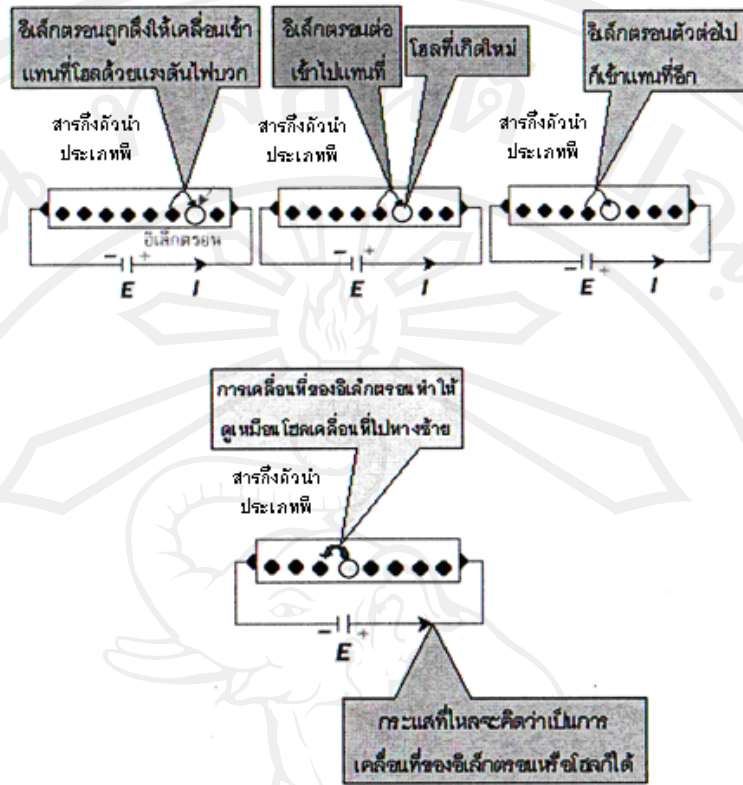
รูป 2.5 ผลึกของสารกึ่งตัวนำประเภทเอ็น (*n*-type semiconductor) [59]

2.2.4.2 สารกึ่งตัวนำชนิดพี (*p*-type semiconductor) [59]

สารกึ่งตัวนำชนิดพีเป็นสารกึ่งตัวนำที่ได้จากการเติมธาตุเจือปนที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอน 3 ตัว เช่น โบรอน (Br), อินเดียม (In), แกลเลียม (Ga) อย่างใดอย่างหนึ่งลงไป ในธาตุซิลิกอนหรือธาตุเยอรมันเนียมบริสุทธิ์ จะทำให้อิเล็กตรอนวงนอกสุดของแต่ละอะตอมแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนซึ่งกันและกันหรือใช้อิเล็กตรอนร่วมกันได้ครบ 8 ตัว ส่วนอะตอมของธาตุเจือปนจะขาดอิเล็กตรอนอีก 1 ตัว เพราะธาตุเจือปนมีอิเล็กตรอนวงนอกสุด 3 ตัว เรียกส่วนที่ขาดอิเล็กตรอนนี้ว่า โฮล (hole) ดังรูป 2.6 โฮลนี้จะแสดงประจุบวกออกมาและจะมีการไหลของกระแสไฟฟ้าดังรูป 2.6



รูป 2.6 ผลึกของสารกึ่งตัวนำประเภทพี (*p*-type semiconductor) [59]



รูป 2.7 การไหลของกระแสไฟฟ้าในสารกึ่งตัวนำประเภทพี (p-type semiconductor) [59]

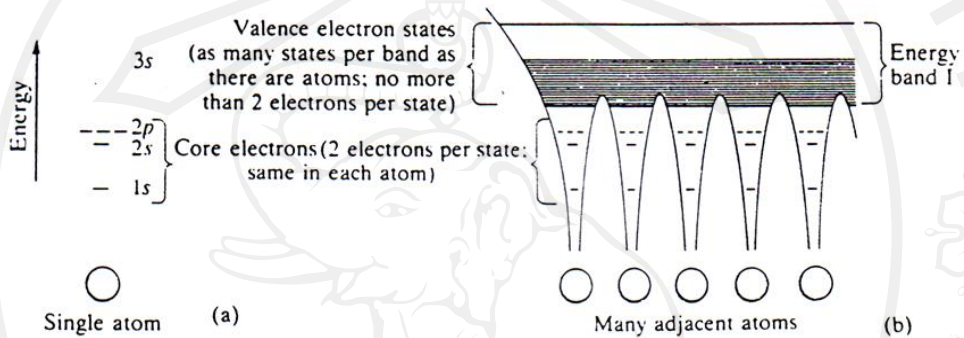
จะเห็นได้ว่า โอลจะเคลื่อนที่จากศักย์ไฟฟ้าสูงไปยังศักย์ไฟฟ้าต่ำ ในสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น มีจำนวนอิเล็กตรอนอิสระเป็นจำนวนมากกว่าโอล ส่วนสารกึ่งตัวนำชนิดพี มีจำนวนโอลมากกว่าอิเล็กตรอนอิสระ จำนวนอิเล็กตรอนอิสระหรือ โอลนี้เรียกว่า พาหะ (carrier) ในสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น จะมีจำนวนอิเล็กตรอนอิสระมากกว่าโอล อิเล็กตรอนอิสระเหล่านี้เรียกว่า พาหะข้างมาก (majority carrier) ส่วนโอลที่มีจำนวนเพียงเล็กน้อยในเนื้อสารเรียกว่า พาหะข้างน้อย (minority carrier) ในสารกึ่งตัวนำชนิดพี จะมีโอล เป็นพาหะข้างมากดังรูป 2.8 ส่วนอิเล็กตรอนอิสระจะเป็นพาหะข้างน้อย



รูป 2.8 พาหะข้างน้อยและพาหะข้างมากในสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น และ พี [59]

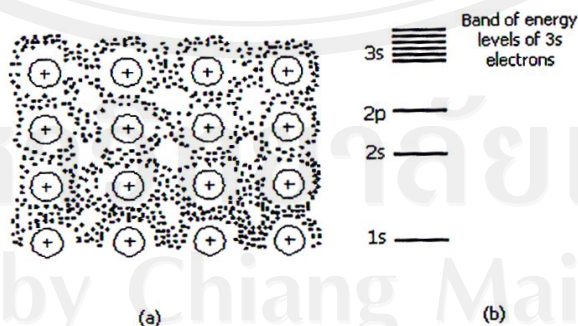
2.2.5 Energy Band Model ของโลหะ และ อโลหะ [59]

คือ โดอะแกรมที่ใช้อธิบายลักษณะและพฤติกรรมของอิเล็กตรอนหรือโฮลเมื่อมีพลังงาน แสง ความร้อน หรือแรงดัน จากภายนอก มายังสารที่สนใจ ในที่นี้จะใช้โลหะโซเดียมในการอธิบาย แบบจำลองพลังงาน (Energy band model) เนื่องจากโครงสร้างอะตอมที่ไม่ซับซ้อน อิเล็กตรอนใน โลหะโซเดียมจะจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอน ดังนี้ $1s^2, 2s^2, 2p^6$ และ $3s^1$ อิเล็กตรอนวงนอก $3s^1$ เท่านั้น ที่จะเกี่ยวข้องกับการเกิดพันธะ เรียกอิเล็กตรอนนี้ว่า วาเลนซ์อิเล็กตรอน



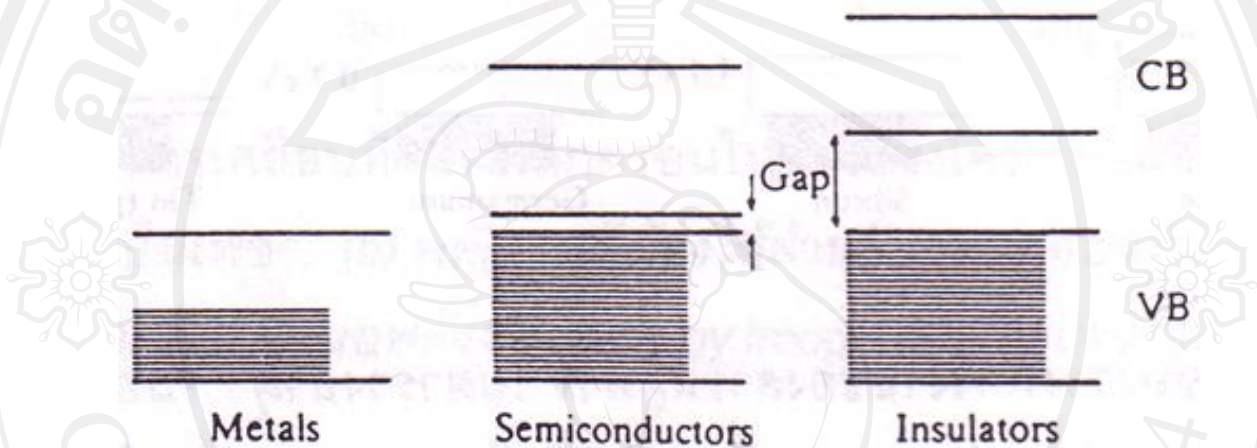
รูป 2.9 (a) ระดับพลังงานในอะตอมโซเดียม และ (b) การจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนในอะตอม [59]

ในรูป 2.9 (b) อิเล็กตรอนส่วนที่เป็นแกน คือ $1s^2, 2s^2$ และ $2p^6$ เป็นส่วนที่อยู่กับที่ติดอยู่ใน โครงสร้างอะตอม ไม่สามารถเคลื่อนที่ไปใน พันธะโลหะได้ ส่วน $3s^1$ เป็นอิเล็กตรอนวงนอก กลายเป็นอิเล็กตรอนอิสระได้ง่าย เนื่องจากมีพลังงานที่สูง (ติดลบน้อย) ในรูป 2.10 (b) แสดง อิเล็กตรอนส่วนนี้ไว้ในลักษณะ หมอก อิเล็กตรอน ซึ่งแสดงโอกาสที่จะพบ อิเล็กตรอนตัวนี้ (อิเล็กตรอนส่วนนี้มีเพียงตัวเดียว)



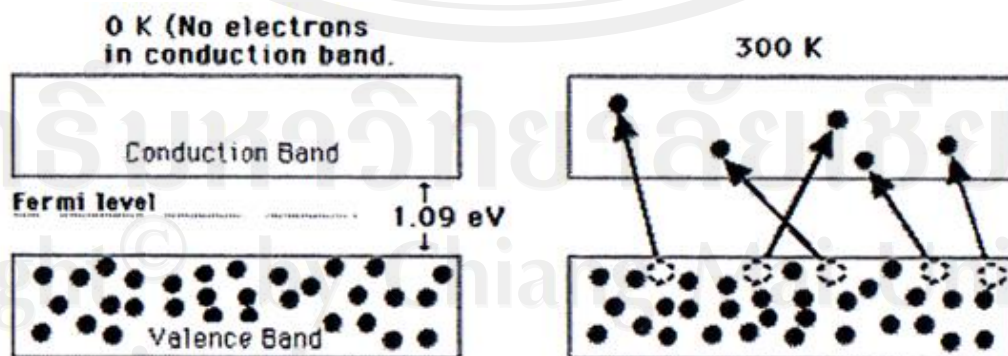
รูป 2.10 (a) อิเล็กตรอนวงนอกที่ไม่อยู่กับที่ และ (b) แถบพลังงานของอิเล็กตรอนวงนอกในโลหะ โซเดียม [59]

แม้ว่าอิเล็กตรอนวงนอกของโลหะ โซเดียมแต่ละอะตอม จะมีระดับพลังงานเท่ากันก็ตาม แต่เมื่อมาเกาะกันเป็นพันธะโลหะระดับพลังงานของอิเล็กตรอนลงจะแตกต่างกัน เกิดเป็นแถบพลังงานของอิเล็กตรอนวงนอก อิเล็กตรอนที่มีระดับพลังงานอยู่ในแถบวาเลนซ์ยังไม่สามารถเคลื่อนที่เป็นอิสระไปในพันธะโลหะได้จะต้องได้รับพลังงานสูงขึ้น จนถึงระดับแถบการนำกระแส จึงจะสามารถเคลื่อนที่เป็นอิสระ และนำกระแสไฟฟ้าได้



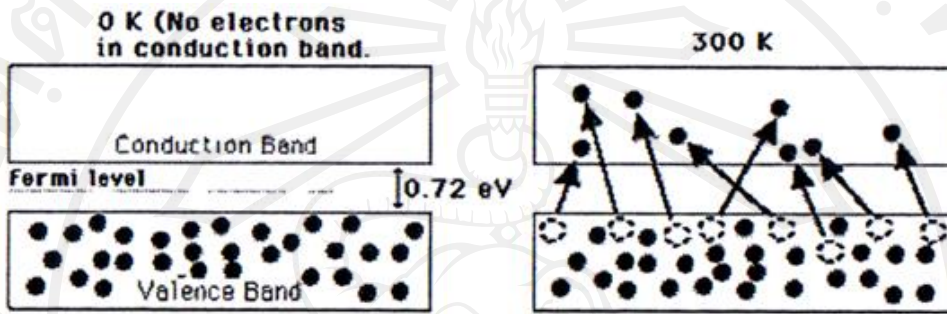
รูป 2.11 แถบพลังงานของ ฉนวน สารกึ่งตัวนำ และตัวนำ [59]

ตามรูป 2.11 ความแตกต่างระหว่างระดับพลังงานในแถบวาเลนซ์ และแถบนำกระแสของ ฉนวนจะมาก ดังนั้นอิเล็กตรอนในฉนวนจึงเคลื่อนที่ได้ยาก เป็นผลให้ฉนวนไม่นำกระแสในสภาวะปกติ ส่วนสารกึ่งตัวนำมีช่องว่างแถบพลังงาน (energy gap; E_g) น้อยกว่า ฉนวน จึงนำกระแสไฟฟ้าได้ดีกว่า ส่วนตัวนำ จะนำกระแสไฟฟ้าได้ดีที่สุด เพราะแถบพลังงานของอิเล็กตรอนทั้งสองย่านนั้นทับซ้อนกัน



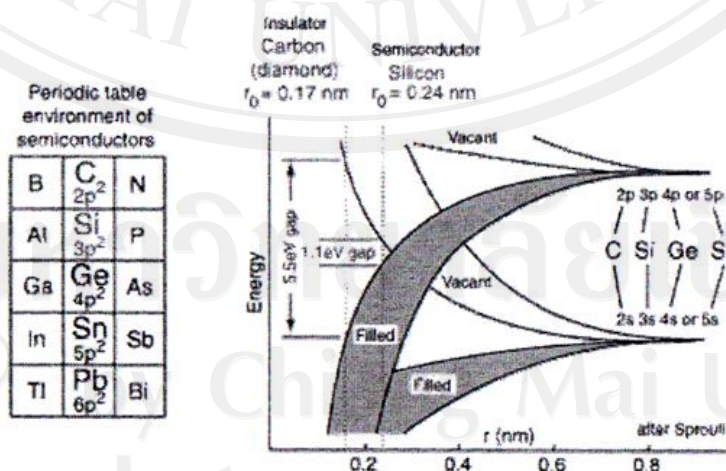
รูป 2.12 แถบพลังงานของของซิลิกอนบริสุทธิ์ [59]

ในรูป 2.12 ที่ 0 องศาเคลวิน หรือ 0 องศาสัมบูรณ์ E_F ของซิลิกอนเป็น 1.09 eV ไม่มีกระแสไหลในสารซิลิกอนนั้น แต่ที่อุณหภูมิห้อง (300 องศาเคลวิน หรือ 27 องศาเซลเซียส) อิเล็กตรอนได้รับพลังงานจากสิ่งแวดล้อม ทำให้มีอิเล็กตรอนบางตัวมีระดับพลังงาน สูงขึ้นไปถึง แถบการนำกระแส ทำให้มีกระแสไฟฟ้าไหลใน ซิลิกอนบริสุทธิ์ได้บ้าง



รูป 2.13 แถบพลังงานของ เยอรมันเนียมบริสุทธิ์ [59]

ในเยอรมันเนียมบริสุทธิ์ E_g มีค่าเพียง 0.72 eV จึงนำกระแสได้ดีกว่าซิลิกอนดังรูปที่ 2.13 ที่อุณหภูมิเดียวกันสำหรับคาร์บอน ในอัญรูปของเพชร มีอะตอมในผลึกใกล้กันมากดังรูป 2.14 โดยระยะห่างระหว่างอะตอม เป็น 0.17 นาโนเมตร ช่องว่างระหว่างแถบพลังงานเป็น 5.5 eV ส่วนอะตอมของธาตุซิลิกอนในผลึก อยู่ห่างกันมากกว่า โดยระยะห่างระหว่างอะตอม เป็น 0.24 นาโนเมตร E_g เป็น 1.09 eV หรือประมาณ 1.1 eV เมื่ออะตอมอยู่ห่างกันมาก ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจะมีค่าเดียว แต่เมื่อ อะตอมเข้าใกล้กัน พลังงานของอิเล็กตรอนวงนอกจะเป็นแถบพลังงาน



รูป 2.14 แถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ เทียบกับเพชร ซึ่งเป็นฉนวน [59]

2.3 ทินไดออกไซด์ (Tin dioxide; SnO₂) [1-3, 62-64]

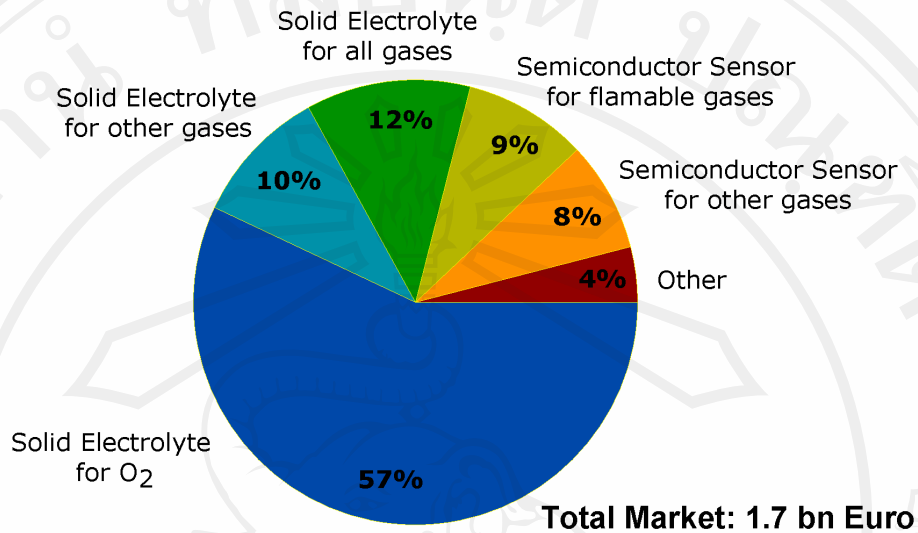
ทินไดออกไซด์ (SnO₂) มีชื่อเรียกมากมาย เช่น ทินออกไซด์, สแตนนิกออกไซด์ (stannic oxide) ในธรรมชาติทั่วไปเราสามารถพบทินไดออกไซด์ได้ในรูปของแร่ชนิดหนึ่งชื่อว่า แคสสิเทอไรต์ (cassiterite) ทินไดออกไซด์ จะเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (*n*-type semiconductor) [1-3] มีค่าของช่องว่างแถบพลังงานที่กว้างประมาณ 3.6 อิเล็กตรอนโวลต์ ณ อุณหภูมิ 300 เคลวิน [1] ลักษณะและสมบัติทางกายภาพ คือ เป็นของแข็งสีขาว, บ้างก็เห็นเป็นสีขาวนวลจนถึงสีเทา ความหนาแน่นมีค่าอยู่ในช่วง 6.9-7.0 g/cm³ ค่าจุดหลอมเหลวอยู่ที่ 1630 องศาเซลเซียส [62] มีสภาพความโปร่งใสที่สูงในช่วงสเปกตรัมของแสงขาว สามารถเกิดปฏิกิริยาทางเคมีหรือทางฟิสิกส์ได้อย่างดีเยี่ยมในการดูดซึมออกซิเจนสปีชีส์ และมีค่าความคงตัวทางด้านความร้อนในสภาวะบรรยากาศที่มีอุณหภูมิสูงมากกว่า 500 องศาเซลเซียส มีอัตราของสภาวะการเกิดการแน่นตัวที่ต่ำเนื่องจากมีระบบการแพร่ผ่านบริเวณพื้นผิวที่สูง เมื่อมีอุณหภูมิต่ำ และ ค่าความดันย่อยที่สูง เมื่ออุณหภูมิมีค่าที่สูงขึ้นด้วย

SnO₂ เป็นโลหะออกไซด์ ซึ่งมีคุณสมบัติที่น่าสนใจคือ เมื่อมี defect เกิดขึ้นแล้วมันจะมีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิด *n* โดยที่ไม่จำเป็นต้องทำการเจือสารใด ๆ ในการศึกษาและคำนวณหาแถบพลังงานของ bulk SnO₂ ในกรณีที่เป็น perfect crystal และกรณีที่เกิด defect แบบ oxygen vacancy ขึ้น จะทำให้เข้าใจถึงผลกระทบของออกซิเจน ที่หลุดออกไปที่มีต่อคุณสมบัติทางไฟฟ้าของ SnO₂ ได้ ซึ่งจะเป็นประโยชน์ในการนำ SnO₂ ไปพัฒนาเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ ต่อไป

2.3.1 การประยุกต์ใช้ [62]

1. ในอุตสาหกรรมส่วนใหญ่ SnO₂ มักจะถูกใช้ในอุตสาหกรรมเคลือบ หรือ การเคลือบเงา ภาชนะ หรือ วัสดุ ซึ่งจะทำปฏิกิริยาเป็นตัวทึบแสง ปริมาณในการใช้จะอยู่ในช่วง 5-10 เปอร์เซ็นต์ ตัวอย่างที่เห็นได้ชัด
2. ในการใช้ปริมาณที่มากในการเคลือบผสมที่อุณหภูมิต่ำ จะสามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการคงทนต่อความร้อน
3. ทินไดออกไซด์ถูกใช้อย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วน หรือ อุปกรณ์ทางอิเล็กทรอนิกส์ เช่น ใช้เป็นตัวตรวจจับแก๊ส ซึ่งอุตสาหกรรมในระดับโลกนั้น อุปกรณ์การตรวจจับแก๊ส หรือ ใช้ทำงานเกี่ยวกับแก๊สโดยตรงนั้นนับได้ว่ามีการใช้กันอย่างกว้างขวาง พิจารณาดังรูป 2.15 ซึ่งหนึ่งในนั้นก็คือการใช้เป็นอุปกรณ์เซนเซอร์นั่นเอง

World Market for Gas Measurement in 2004*



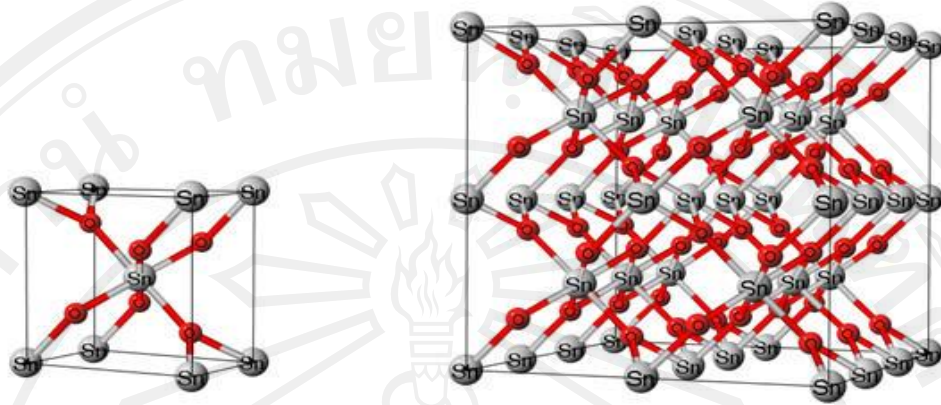
รูป 2.15 อุปกรณ์การตรวจจับแก๊ส หรือ ใช้ทำงานเกี่ยวกับแก๊ส โดยตรงที่พบในอุตสาหกรรมระดับโลก [64]

2.3.2 โครงสร้างผลึกของทินไดออกไซด์ (Crystal Structure of SnO₂) [60]

สามารถพบคินบุกไดออกไซด์ได้ในรูปของแร่ชนิดหนึ่งที่ชื่อว่า แคสสิเทอไรต์ (cassiterite) ลักษณะและสมบัติทางกายภาพของคินบุกไดออกไซด์ คือ เป็นของแข็งสีขาว หรือสีขาวนวลถึงสีเทา ความหนาแน่นจะอยู่ในช่วง 6.9-7.0 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และจุดหลอมเหลวมีค่าเท่ากับ 1,630 องศาเซลเซียส

โครงสร้างคินบุกไดออกไซด์

คินบุกไดออกไซด์ มีโครงสร้างเป็นรูทีลเฟสตระกูลเปอร์โรไทต์ เป็นสารประกอบไอออนิกที่มีสูตรทั่วไปเป็น MX₂ มีเลขโคออร์ดิเนชัน (coordination) เท่ากับ 6 มี Sn⁴⁺ ทำหน้าที่เป็นแคตไอออน (ประจุบวก) และ O²⁻ ทำหน้าที่เป็นแอนไอออน (ประจุลบ) มีการจัดเรียงแบบ close-packed lattice และคินบุกไดออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type) มีค่าของแถบพลังงานต้องห้าม (band gap) 3.6eV



รูป 2.16 โครงสร้างในหน่วยเซลล์ และ supercell ของ SnO₂ [63]

ตาราง 2.2 ประเภทต่าง ๆ ของโครงสร้างสามัญของสารประกอบไอออนิก [60]

โครงสร้าง (structure)	อัตราส่วน รัศมี	ช่อง (hole) ที่ ใช้	จำนวนช่องที่ใช้ (คิดจำนวนเต็ม 1)	Stoichiometr y	สูตร ทั่วไป
Cesium chloride	> 0.732	cubic	1	1 : 1	MX
Sodium chloride	0.732-0.414	octahedral	1	1 : 1	MX
Zinc blende	0.414-0.225	tetrahedral	½	1 : 1	MX
Wurtzite	0.414-0.225	tetrahedral	½	1 : 1	MX
Fluoride	≈ 0.732	tetrahedral	1	1 : 2	MX ₂
Antifluoride	≈ 0.732	tetrahedral	1	2 : 1	M ₂ X
Rutile	0.732-0.414	octahedral	½	1 : 2	MX ₂

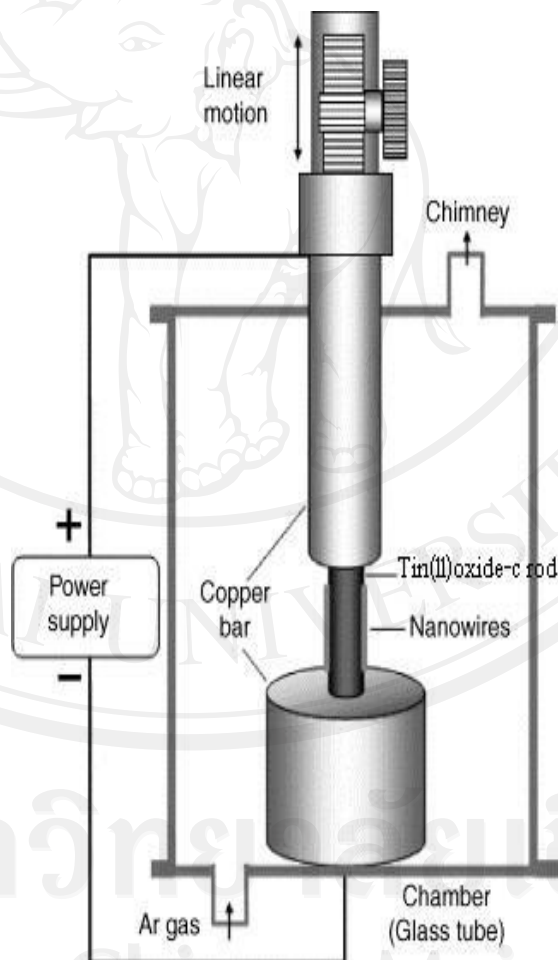
สารประกอบไอออนิกที่มีโครงสร้างแบบนี้ ได้แก่

- สารประกอบฟลูออไรด์ (fluoride) ของ Mg²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺ อีออน
- สารประกอบออกไซด์ (oxide) ของ Ti⁴⁺, Mn⁴⁺, Sn⁴⁺, Pb⁴⁺ อีออน

โครงสร้างของสารประกอบไอออนิกทั้ง 7 ประเภท (แบบ) ดังได้กล่าวมาแล้วนี้ จัดว่าเป็นโครงสร้างที่มักจะพบในสารประกอบไอออนิกชนิดสารประกอบธาตุคู่ (binary compound) ทั่วไป นอกจากนั้นยังมีโครงสร้างประเภทอื่น ๆ อีกเช่น โครงสร้างแบบสปินเนล, โครงสร้างแบบบริเนียมออกไซด์, โครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ เป็นต้น

2.4 เทคนิคการให้ความร้อนด้วยกระแสไฟฟ้า (current heating technique) [65]

เทคนิคการให้ความร้อนด้วยกระแสไฟฟ้าเป็นกระบวนการเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานความร้อน โดยการจ่ายไฟฟ้ากระแสตรงจากแหล่งกำเนิดไฟฟ้ากระแสตรง (DC Power supply) ต่อกับแท่งสารตั้งต้นที่ตั้งอยู่ระหว่างขั้วทองแดงซึ่งบรรจุอยู่ในกรอบแก้วและมีการผ่านก๊าซอาร์กอนด้วยอัตราไหล 2 ลิตร/นาที เพื่อลดการทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศของแท่งสารตั้งต้น แหล่งกำเนิดไฟฟ้ากระแสตรง สามารถให้กระแสไฟฟ้าจาก 0-100 A และเกิดความต่างศักย์ตั้งแต่ 0-20 V สามารถให้อุณหภูมิสูงกว่า 1,200 C ที่อุณหภูมินี้ทำให้ธาตุที่เป็นส่วนประกอบในแท่งสารตั้งต้นเกิดการหลอมระเหยกลายเป็นไอแล้วเกิดการตกสะสมรวมตัวใหม่เป็นเส้นใยนาโนเกิดขึ้น ดังแสดงในรูป 2.17



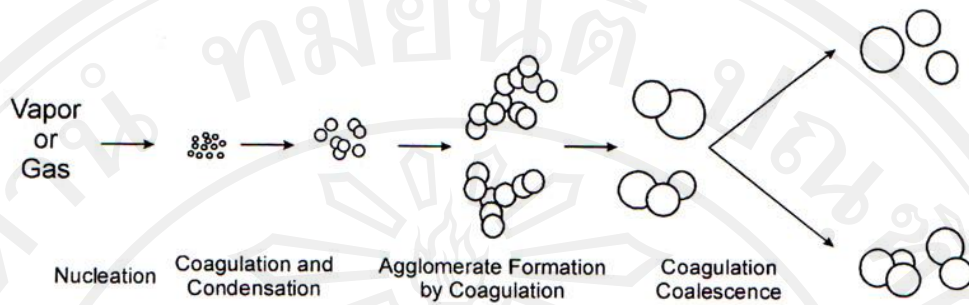
รูป 2.17 แผนภาพแสดงส่วนประกอบอุปกรณ์ในเทคนิคการให้ความร้อนด้วยกระแสไฟฟ้า [65]

2.5 เฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส (Flame Spray Pyrolysis: FSP) [88-97]

การสังเคราะห์ชนิดเปลวไฟละอองในอากาศ (Flame aerosol synthesis) นับได้ว่าเป็นหลักการพื้นฐานที่สำคัญ ในการสังเคราะห์อนุภาคไม่ว่าจะเป็นการสังเคราะห์แบบองค์ประกอบเดี่ยว หรือ การนำมาเป็นวัสดุผสม ซึ่งนับได้ว่าเป็นวิธีการที่มีราคาต้นทุนที่ต่ำ และสามารถเพิ่มระดับการผลิตได้รวดเร็วและสูงอีกด้วย ซึ่งในการสังเคราะห์นั้นจะทำการเตรียมโดยมีการเข้าร่วมทำปฏิกิริยาของแก๊สหลายชนิดที่ก่อให้เกิดลักษณะที่เป็นเปลวไฟ [88] ในปัจจุบันนี้ เทคโนโลยีทางด้านเปลวไฟถือว่ามีความหลากหลายในระดับอุตสาหกรรมขนาดใหญ่ ซึ่งสามารถใช้สังเคราะห์วัสดุต่าง ๆ ได้เช่น คาร์บอนแบล็ค (carbon blacks) ถือว่าเป็นวัสดุที่สามารถผลิตได้มากที่สุดเป็นอันดับหนึ่ง รองลงมาจะเป็น ซิลิกา (fumed silica) และ ไทเทเนีย (Titania) ในกระบวนการของการสังเคราะห์โดยใช้เปลวไฟนั้น จะเป็นวิธีการที่ถูกนำมาใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคให้ได้ในระดับนาโน ในขั้นตอนของการสังเคราะห์นั้น สารละลายตัวอย่างจะถูกฉีดเข้าไปในระบบ แล้วเกิดลักษณะที่เป็นไอเกิดขึ้น ซึ่งจะทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง เป็นผลให้ได้ผงละเอียดระดับนาโน โดยทั่วไปแล้ว ผงที่ได้จะมีการเกาะรวมกัน (aggregate) ของอนุภาคเดี่ยว (primary particles) ขนาดของอนุภาคที่ได้โดยวิธีนี้ จะมีช่วงที่กว้างตั้งแต่ระดับ 2-3 นาโนเมตร จนถึงระดับ 100 นาโนเมตรขึ้นไป ทั้งนี้เนื่องจากองค์ประกอบ เงื่อนไขที่และสภาวะต่างๆ ในระบบการสังเคราะห์ ปัจจัยต่าง ๆ ที่ใช้ในการสังเคราะห์ ล้วนแล้วแต่มีผลทำให้ได้ขนาด และ สัณฐานวิทยาของอนุภาคที่ต่างกันออกไป [88] ในการสังเคราะห์ให้ได้อนุภาคที่มีความบริสุทธิ์สูง และ มีการกระจายตัวของอนุภาคอยู่ในช่วงที่แคบนั้น สามารถเตรียมได้โดยขึ้นอยู่กับประสิทธิภาพของระบบเครื่องรีแอกเตอร์ [89-90] ซึ่งระบบรีแอกเตอร์นี้จะถูกใช้มากในระดับอุตสาหกรรม เพื่อทำการเตรียมสารหลายชนิด โดยการเผาไหม้ของสารประกอบจำพวก เฮไลด์ (helide) และ ไอของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน กระบวนการเผาไหม้ของสารละลายตั้งต้นให้เป็นแบบละอองหยด (liquid precursor droplets) จะสามารถใช้เป็นหลักการพื้นฐานในการเตรียมผงผสมออกไซด์ได้ หรือ นิยมเรียกกันว่า เฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส (Flame spray pyrolysis; FSP) ซึ่งจุดเด่นของกระบวนการนี้ จะเป็นระบบที่จะใช้สังเคราะห์สารโดยใช้การทำปฏิกิริยาร่วมผสมของแก๊สชนิด มีเทน และ ออกซิเจน ซึ่งจะใช้เป็นตัวจุดติดไฟและเป็นตัวช่วยกระจายละอองหยดของสารละลายตั้งต้นด้วย [89-92] กระบวนการเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส สามารถที่จะผลิตผงผสมโลหะออกไซด์ได้ในระดับ 1-200 นาโนเมตร โดยสามารถใช้สารตั้งต้นที่มีราคาถูกและแพงตามความเหมาะสม ซึ่งสามารถที่จะผลิตได้ในอัตราของการผลิตถึง 250 กรัมต่อชั่วโมง ทั้งนี้ อัตราของการผลิตหรือประสิทธิภาพที่ได้นั้น จะขึ้นอยู่กับสภาวะเงื่อนไขในการสังเคราะห์โดยตรง ในแง่ของกลไกในการสังเคราะห์เพื่อเปลี่ยนสภาพจากสถานะไอหรือก๊าซไปเป็นอนุภาคนั้น (gas-to-particle conversion) พิจารณารูป 2.18 หรือจากสารละลายละอองหยดไปเป็นผงอนุภาค

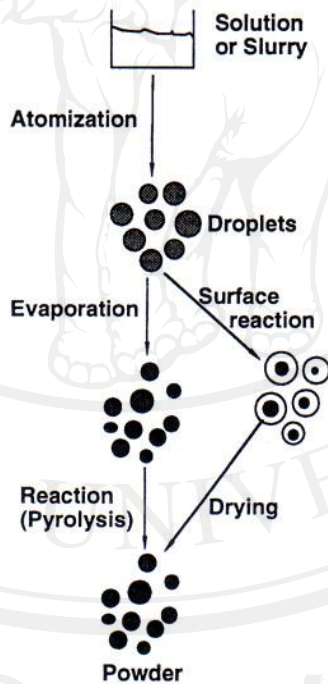
(droplet-to-particle conversion) พิจารณารูป 2.19 นั้น สารละลายตั้งต้นจะถูกทำให้เป็นละอองภายในผนังที่มีความร้อนของรีแอกเตอร์ ซึ่งละอองหยดเหล่านี้ผ่านระบบการระเหยให้กลายเป็นไอ, การทำให้แห้ง, เทอร์โมไลซิสของการตกตะกอนของอนุภาคที่อุณหภูมิสูง เพื่อที่จะก่อตัวเป็นอนุภาคที่มีลักษณะเป็นรูพรุนระดับ ไมโคร และ ในที่สุดก็จะเกิดการแน่นตัวโดยผ่านกระบวนการการเผาให้เกิดการแน่นตัว (sintering) นั่นเอง ในระบบภายในของรีแอกเตอร์นั้น ระดับพลังงานของเปลวไฟจะถูกใช้ในการขับเคลื่อนการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีของสารละลายตั้งต้น เป็นผลให้เกิดลักษณะกลุ่มก้อนซึ่งสามารถที่จะเติบโตเป็นอนุภาคระดับนาโนได้โดยเกิดการเติบโตที่บริเวณพื้นผิว และ/หรือ เกิดกระบวนการแข็งลักษณะที่เป็นก้อน (coagulation) และ การเกิดลักษณะของการเกาะรวมตัวกันของอนุภาคเป็นก้อนหยาบ (coalescence) ที่อุณหภูมิสูงนั่นเอง [93] สุดท้ายอนุภาคจะถูกเก็บไว้บนกระดาดกรองที่ทำการติดตั้งไว้ในส่วนของคอลเล็กเตอร์ (collector zone) [90, 94-97] ในการใช้เปลวไฟเป็นแหล่งให้ความร้อน ก็เนื่องจาก ในกระบวนการเปลวสเปรย์ไฟโรลิซิสนั้น การพ่นของละอองฝอยจากสารละลายตั้งต้นจะมีการก่อตัวของเปลวไฟในลักษณะ self-sustaining flame, ซึ่งจะทำให้เกิดกระบวนการการระเหย และ เกิดการเผาไหม้ของละอองฝอยจากกระบวนการพื้นฐานของการพ่นละอองฝอยปกติชนิดไม่ใช้เปลวไฟ (spray pyrolysis) ซึ่งเชื้อเพลิงที่ใช้รองรับนั้น จะมีการใช้ในกระบวนการซึ่งจะแยกกันอย่างชัดเจนจากสารละลายตั้งต้นละอองฝอย โดยในตอนหลัง ละอองฝอยจะถูกทำให้เปลี่ยนสถานะไปอย่างรวดเร็ว ดังนั้นการปล่อยสารละลายตั้งต้นเข้าไปในระบบจะสามารถเกิดปฏิกิริยาได้โดยตรงกับก๊าซออกซิเจนแดนซ์ชนิดออกซิเจน ข้อดีของวิธีเปลวสเปรย์ไฟโรลิซิสนี้ จะเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพที่ดีของการละลายสารตั้งต้นซึ่งถูกพ่นเข้าไปในระบบและมีการเผาไหม้โดยเชื้อเพลิงได้โดยตรง มีความง่ายที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ในบริเวณที่มีความร้อน เช่น เปลวไฟ และ ยังมีความยืดหยุ่นในการใช้อัตราเร็วในการพ่นสารเข้าไปด้วยอัตราที่ต่างๆกันไปตามความเหมาะสม สำหรับการก่อตัวให้เกิดเป็นอนุภาคระดับนาโนได้ดี

ลักษณะทางกายภาพที่มีผลต่อขนาดอนุภาคอีกอย่างหนึ่ง ที่มีความสำคัญและเห็นได้จากกระบวนการนี้ คือ ที่ค่าของอัตราการไหลของตัวออกซิแดนซ์ กล่าวคือ อัตราที่ใช้ในการพ่นสารละลายตั้งต้นที่ช้า จะทำให้ค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างละอองฝอยกับก๊าซในระบบการเผาไหม้เพิ่มมากขึ้น โดยจะแปรผันตรงกับการเพิ่มขึ้นของอัตราการไหลของตัวออกซิแดนซ์ ซึ่งจะส่งผลให้ความสูงของเปลวไฟที่เกิดการเผาไหม้นั้นมีค่าลดลง นำไปสู่การลดลงของเวลาในการเกิดการพักตัวของอนุภาค (residence time) ในแต่ละขั้นตอน ซึ่งเวลาชนิดนี้จะเป็นเวลาที่สำคัญที่จะใช้ในการก่อเกิดและการขยายตัวของขนาดอนุภาคนั่นเอง ในการใช้ก๊าซออกซิเจนเป็นตัวออกซิแดนซ์สำหรับการเผาไหม้ละอองพ่นฝอยนั้น จะทำให้เกิดการเผาไหม้ได้เร็วกว่าในสภาวะอากาศทั่วไป ดังนั้นการเกิดอนุภาคในขั้นตอนต่าง ๆ ก็จะใช้ค่า residence time ที่ยาวนานกว่า ณ อุณหภูมิสูงนั่นเอง [90, 95]



รูป 2.18 กระบวนการการก่อตัวของอนุภาคในขั้นตอนต่าง ๆ จากสถานะแก๊สไปเป็นผงอนุภาคละเอียด (gas-to-particle conversion) โดยวิธีเฟลมสเปรย์ไฟโรลิสซิส [88, 98]

Droplet-to-Particle Route

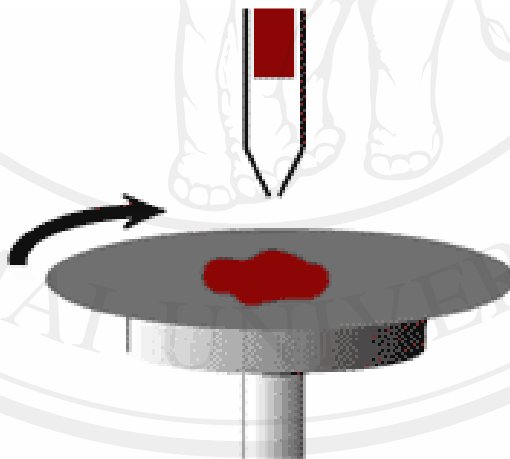


รูป 2.19 กระบวนการการก่อตัวของอนุภาคในขั้นตอนต่าง ๆ จากลักษณะละอองฝอยไปเป็นผงอนุภาคละเอียด (droplet-to-particle conversion) โดยวิธีเฟลมสเปรย์ไฟโรลิสซิส [98]

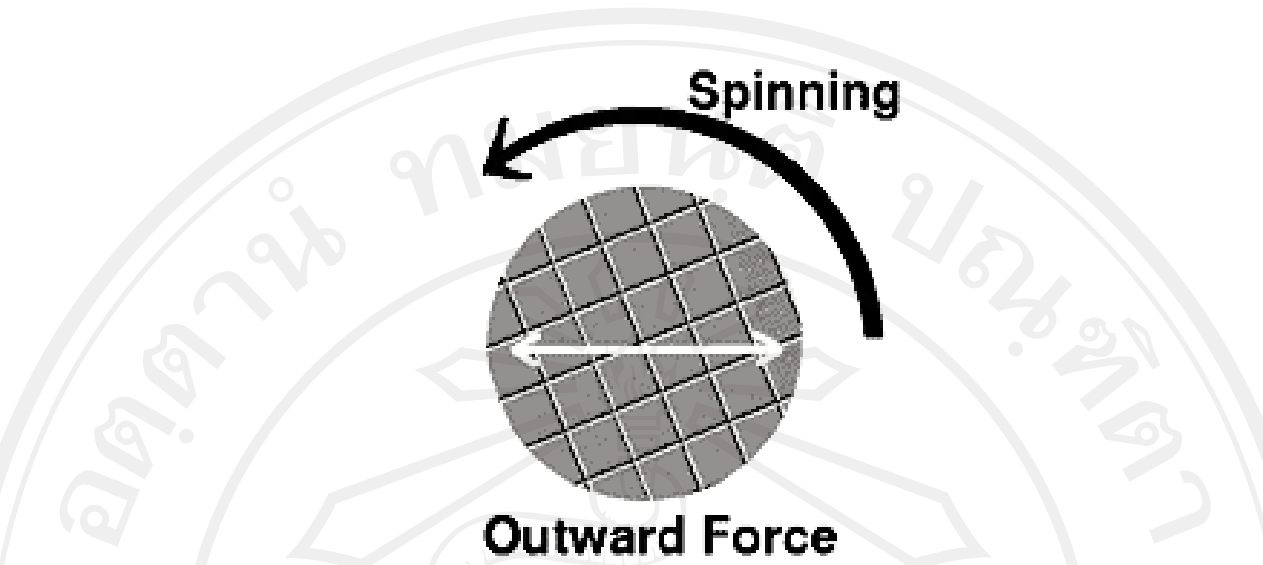
อีกปัจจัยที่มีความสำคัญมากอีกปัจจัยหนึ่ง ในการควบคุมขนาดอนุภาค และ เวลาในการพักตัวของอนุภาค (residence time) นั่นก็คือ อัตราเร็วที่ใช้ในการฉีดสารเข้าไปในระบบ (liquid precursor feed rate) และอัตราเร็วของการพาท้ำออกซิเจนเข้าไปเป็นตัวกระจายละอองฝอย (oxygen dispersion feed rate) เนื่องจากว่า ที่ค่าอัตราเร็วที่ใช้ในการฉีดสารเข้าไปในระบบมีค่าที่ต่ำ ประกอบการใช้อัตราเร็วของการพาท้ำออกซิเจนเข้าไปเป็นตัวกระจายละอองฝอยมีค่าที่สูงนั้น จะเป็นการช่วยลดระดับของการใช้เวลาในการพักตัวของอนุภาคที่ต่ำลง ทำให้การก่อตัวของอนุภาคในแต่ละขั้นตอนมีค่าที่ต่ำ ส่งผลให้ขนาดของอนุภาคมีขนาดที่เล็กลงเมื่อเทียบกับการใช้อัตราเร็วที่ใช้ในการฉีดสารเข้าไปในระบบมีค่าที่สูง และการใช้อัตราเร็วของการพาท้ำออกซิเจนเข้าไปเป็นตัวกระจายละอองฝอยมีค่าต่ำ [89, 96, 97].

2.6 การเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงกระจาย (Spin coating)[66]

เทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงกระจาย ถูกใช้งานวิจัยกับการทำแผ่นฟิล์มบาง มา กว่า 10 ปีแล้ว โดยหลักการก็คือการหยดสารละลายที่ต้องการทำฟิล์มบางลงบริเวณจุดศูนย์กลางของ ชั้นสเตรตที่หมุนด้วยความถี่ค่าหนึ่ง (ที่ใช้กันทั่วไปประมาณ 1500 ถึง 3000 รอบต่อนาที) ดังรูป 2.20

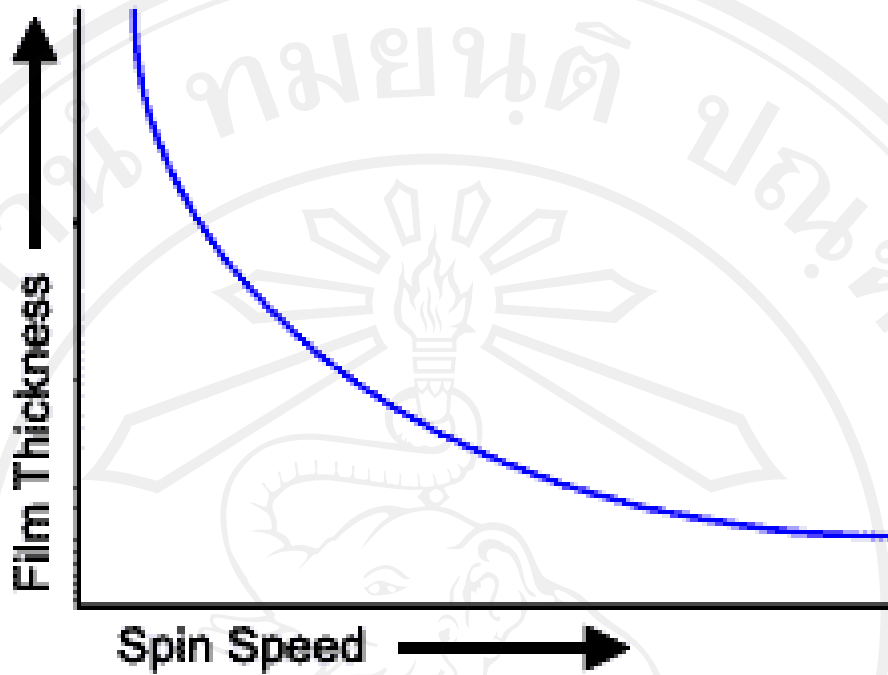


รูป 2.20 แสดงการหยดสารละลายลงบนแผ่นรองรับในการทำฟิล์มบางด้วยเทคนิคการเคลือบแบบ หมุนเหวี่ยงกระจายความเร็วเข้าสู่ศูนย์กลาง (centripetal acceleration) จากการที่ชั้นสเตรต หมุนนั้นเป็นปัจจัยที่ทำให้หยดของเหลวเกิดการแผ่ออกตามทิศทางของแรงสู่ศูนย์กลางจน ทั่วทั้งแผ่นของชั้นสเตรตดังรูป 2.21 [66]

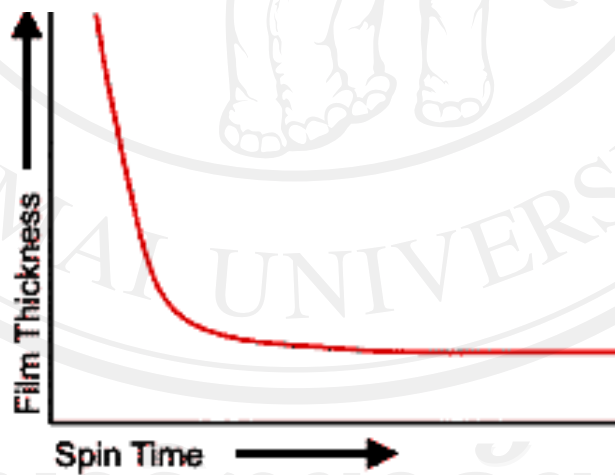


รูป 2.21 แสดงทิศทางการแผ่ของหยดของเหลวเมื่อหยดลงบนชั้นสเตรตขณะกำลังหมุน[66]

เมื่อสารละลายแห้งก็จะได้แผ่นฟิล์มบางตามต้องการ แต่ถ้าจะพิจารณากันอย่างละเอียดแล้วพบว่า การทำแผ่นฟิล์มบางด้วยวิธีนี้มีปัจจัยที่สำคัญเกี่ยวข้องอยู่หลายประการ ซึ่งมีทั้งปัจจัยเกี่ยวกับสมบัติของสารละลายที่ต้องการทำแผ่นฟิล์มบาง ได้แก่ ความหนืด (viscosity), อัตราการแห้ง (drying rate), ความหนาแน่น (density), ความเข้มข้นสารละลาย (concentration), ความตึงผิว (surface tension) เป็นต้น อีกทั้งยังมีปัจจัยจากชั้นสเตรตเช่น ความสามารถในการเปียก (wetting ability) และนอกจากนี้ยังมีปัจจัยที่เกี่ยวข้องจากกระบวนการในการทำแผ่นฟิล์มบาง ได้แก่ ความเร็วรอบในการหมุน (spin speed), เวลาที่ใช้ในการหมุน (spin time) สิ่งเหล่านี้ล้วนมีผลต่อความหนาและคุณภาพของแผ่นฟิล์มบางที่ได้แทบทั้งสิ้น แต่สิ่งที่สำคัญที่สุดในการทำฟิล์มบางนี้ก็คือต้องสามารถทำซ้ำได้ (repeatability) โดยที่ความหนาของฟิล์มนั้นต้องอยู่ในความคลาดเคลื่อนที่ไม่มากเกินไป (ประมาณ $\pm 10\%$) ซึ่งกรณีนี้ความแน่นอนในการกำหนดความเร็วในการหมุนของการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงกระจายนั้น มีความสำคัญอย่างมาก โดยที่ความเร็วสูง (> 1500 rpm) นั้นความคลาดเคลื่อนของความเร็วไม่ควรเกิน ± 50 rpm ส่วนที่ความเร็วต่ำ (ประมาณ 500 rpm) ความคลาดเคลื่อนของความเร็วไม่ควรมากกว่า ± 5 rpm โดยทั่วไปเราทราบกันดีอยู่แล้วว่าถ้าใช้ความเร็วในการหมุนสูงและใช้เวลาในการหมุนนานนั้นย่อมได้แผ่นฟิล์มที่บางกว่าใช้ความเร็วในการหมุนต่ำและใช้เวลาหมุนน้อยดังรูป 2.22 และ รูป 2.23

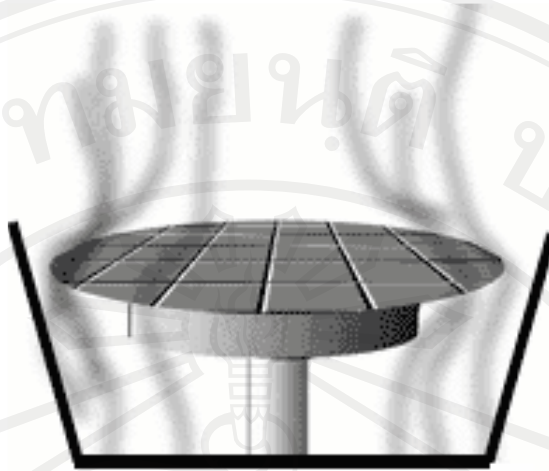


รูป 2.22 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของฟิล์มกับความเร็วในการหมุน [66]



รูป 2.23 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของฟิล์มกับเวลาที่ใช้ในการหมุน[66]

นอกจากนี้ยังมีอีกขั้นตอนที่สำคัญก็คือขั้นตอนในการทำให้แผ่นฟิล์มแห้ง (drying step) โดยการให้ความร้อนเข้าไปเร่งการระเหยของตัวทำละลายให้ออกไปเร็วยิ่งขึ้น ในขณะที่ทำการหมุนเพื่อให้แผ่นฟิล์มบางพร้อมใช้งานได้ทันที



รูป 2.24 แสดงการให้ความร้อนในขณะที่การเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงกระจาย เพื่อเร่งการระเหยของสารละลาย[66]

เพราะหลังจากผ่านขั้นตอนในการหมุนเรียบรอยแล้วบางครั้งแผ่นฟิล์มนั้นยังไม่แห้งดี เมื่อนำไปใช้งานจึงอาจเกิดปัญหาได้ เช่น แผ่นฟิล์มหลุดลอกออกจากซับสเตรตหรือความหนาของฟิล์มไม่สม่ำเสมอ ซึ่งปัญหานี้มักพบในกรณีที่ใช้ความเร็วในการหมุนสูง (ประมาณ 1500 ถึง 6000 รอบต่อนาที) แต่ถ้าใช้ความเร็วในการหมุนต่ำ (ประมาณ 500 รอบต่อนาที) และใช้เวลาในการหมุนนานมากพอเราก็จะได้แผ่นฟิล์มบางที่แห้ง โดยที่ความหนาของฟิล์มเริ่มเข้าสู่ค่าคงที่ (ดูรูป 2.21) และแผ่นฟิล์มที่ได้ยังมีความคลาดเคลื่อนของความหนาน้อยมากประมาณ $\pm 10\%$ เนื่องจากอัตราการแห้งของสารละลายในระหว่างกระบวนการหมุนนั้นขึ้นอยู่กับธรรมชาติของตัวทำละลายที่ใช้ ซึ่งจะมีค่าแตกต่างกันไปตามชนิดของสารที่เป็นตัวทำละลาย และอัตราการแห้งนั้นยังขึ้นอยู่กับสภาพแวดล้อมภายนอกด้วย เช่น อุณหภูมิ, ความชื้นอากาศ เป็นต้น ซึ่งก็ล้วนเป็นสิ่งที่ละเลยไม่ได้เช่นกัน การลดปัญหาจากกรณีนี้ก็คือต้องทำฝาปิดที่ไม่ให้อากาศจากภายนอกเข้าไปได้ และมีส่วนที่ควบคุมอุณหภูมิและความชื้นภายในภาชนะขณะที่ทำการหมุนจะช่วยให้แผ่นฟิล์มบางที่ได้นั้นมีคุณภาพ และได้มาตรฐานมากยิ่งขึ้น

2.7 แก๊สเซ็นเซอร์ (Gas Sensors) [64]

เป็นอุปกรณ์แปลงสัญญาณสำหรับเครื่องมือวัดหนึ่ง ๆ ทำหน้าที่เปลี่ยนปริมาณทางฟิสิกส์ เช่น การสั่นสะเทือน หรือปริมาณทางเคมี เช่น ปฏิกิริยาเคมีต่าง ๆ ให้เป็นปริมาณทางไฟฟ้า ตัวอย่างเช่น เซ็นเซอร์ทางเคมี (chemical sensor) ซึ่งมักจะทำมาจากออกไซด์ เช่น SnO_2 ใช้วัดปริมาณไฮโดรเจน ในบรรยากาศที่มีแก๊ส ไฮโดรเจนผสมอยู่ โดยไฮโดรเจนจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนบนผิวของ SnO_2 ซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาแปรตามความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจน และปริมาณ

ออกซิเจน ปริมาณออกซิเจน ที่เปลี่ยนแปลงจะถูกวัดอยู่ในรูปของค่าความนำไฟฟ้า หรือค่าความต้านทานไฟฟ้าที่ง่ายต่อการตรวจสอบ ทั้งยังสามารถต่อเข้ากับคอมพิวเตอร์หรือหน่วยควบคุม (controller) หรืออุปกรณ์สัญญาณเตือน (alarm) ได้

2.7.1 การพัฒนาเซนเซอร์ [64]

การที่โลกมีความเจริญทางวิทยาศาสตร์ และ เทคโนโลยีมากขึ้นทำให้มนุษย์ต้องมีความเกี่ยวข้องกับสิ่งแวดล้อมรอบ ๆ ตัวเขามากขึ้น เมื่อเกี่ยวข้องกับตัวก็ต้องจัดการและควบคุมให้อยู่ภายใต้สภาวะที่เขาต้องการได้ มาจัดการกับสิ่งแวดล้อมที่เป็นของแข็งและของเหลวก็ไม่ค่อยมีปัญหาอะไร มนุษย์มีเครื่องมือในการชั่ง ตวง วัด ตลอดจนวิเคราะห์สิ่งเหล่านั้นได้โดยใช้เครื่องมือตั้งแต่พื้น ๆ เช่น ไม้บรรทัด จนกระทั่งเครื่องมือชั้นสูง เช่น X-ray หรือ Electron Microscope แต่การจัดการกับสิ่งแวดล้อมที่เป็นก๊าซ มนุษย์ ยังต้องหาเครื่องมือ เครื่องมือ อีกมากที่ จะมาตรวจวัดชนิดและปริมาณของก๊าซในบรรยากาศ เหตุนี้เองทำให้มนุษย์หันมา พัฒนาเครื่องวิเคราะห์ก๊าซขึ้น

ประโยชน์ที่มนุษย์จะได้รับจากการวิเคราะห์แก๊ส ในบรรยากาศ ที่เห็นได้ชัด ๆ 3 อย่าง คือ

1. เพื่อควบคุมไม่ให้โรงงาน เครื่องจักรกล และ รถยนต์ที่มนุษย์ สร้างขึ้น ปล่อยแก๊ส และ สิ่งสกปรกปนเปื้อน CO, CO₂, H₂S, SO₂, สารประกอบอินทรีย์ระเหยได้ (VOCs) แก๊สในกลุ่มของ NO_x (Oxide of Nitrogen เช่น NO, NO₂, N₂O เป็นต้น) รวมทั้งฝุ่นละออง ออกมาปนเปื้อนสิ่งแวดล้อม จนเป็นอันตรายต่อมนุษย์
2. เพื่อควบคุมให้การเผาไหม้หรือการเกิดปฏิกิริยาเคมีเกิดได้สมบูรณ์ที่สุด ซึ่งจะเป็นการประหยัดทรัพยากร โดยเฉพาะอย่างยิ่ง น้ำมัน และทำให้เครื่องยนต์มีประสิทธิภาพสูง
3. เพื่อทำหน้าที่เป็นจุกออิเล็กทรอนิกส์ช่วยในการวิเคราะห์กลิ่นของ น้ำหอม กาแฟ ไวน์ หรือ บุหรี่ ที่มนุษย์ผลิตขึ้นเพื่อให้มี กลิ่นเป็นไปตามของต้องการของผู้บริโภค

เดิมมนุษย์มีเครื่องมือที่สามารถวิเคราะห์แก๊สอยู่หลายเครื่องเช่น Gas Chromatography Infrared Spectroscopy แต่เครื่องเหล่านี้มีขนาดใหญ่ที่ต้องทำงานในห้องปฏิบัติการ อีกทั้งต้องมีผู้เชี่ยวชาญในการใช้งานทำให้การวัดแก๊สค่อนข้างจะยุ่งยาก ปัจจุบันจึง มีการคิดค้นและพัฒนา หัววัดแก๊สหรือ Gas Sensor ที่มีขนาดเล็กสะดวกในการพกพาไปใช้ทำการวัดในที่ต่าง ๆ ได้ง่าย

2.7.2 ส่วนประกอบของ Gas Sensor [64]

Gas Sensor ประกอบด้วยส่วนประกอบหลัก 2 ส่วนดังแสดงในรูป 1.16 คือ

1. Sensing Membrane Sensing Membrane เป็นส่วนที่ทำหน้าที่จับหรือทำปฏิกิริยาเคมีกับแก๊สที่ต้องการวัด
2. Transducer ทำหน้าที่วัดการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นกับ sensing membrane เมื่อ membrane จับหรือทำปฏิกิริยากับแก๊ส อนึ่ง sensing membrane กับ ทรานดิวเซอร์ อาจจะเป็นตัวเดียวกันก็ได้

ตาราง 2.3 ประเภทและหลักการวัดแก๊ส รวมถึงวัสดุที่ใช้ทำ [64]

Type	Classification	Phenomena	Materials	Gases
Gas adsorption	Semiconductor	Surface	SnO ₂ , ZnO	LPG, CO
		Conductivity	γ-Fe ₂ O ₃ , V ₂ O ₅	Alcohol
	Surface potential	Bulk	TiO ₂ , CoO, MgO-	O ₂
		Conductivity	CoO	
	Humidity	Surface potential	Surface potential	Pd-gate FET, Ag ₂ O, Pd-TiO ₂
Conductivity		Conductivity	Ni _{1-x} Fe _{2+x} , ZnO, MgCrO ₂ , Al ₂ O ₃	H ₂ O
Other	Piezoelectric	Piezoelectric	Polyimide บน quartz oscillator	H ₂ S, NH ₃
Gas reaction	Catalytic combustion	combustion heat	Pt wire, Pt, Pd+Al ₂ O ₃	Flammable gases
	Potentiostatic	electrolytic current	gas electrode	CO, NO, NO ₂ , S ₂
	Galvanic cell	cell current	noble cathode (Pt, Au) & base anode (Pb)	O ₂
	Others	fluorescence	fluorescence	Propylene+silicone membrane
Selective membrane	Solid electrolyte	EMP	ZrO ₂ -CaO, ThO ₂ -Y ₂ O ₃ , PbCl ₂ , PbBr ₂ , K ₂ SO ₄	O ₂

2.7.3 ชนิดหลัก ๆ ของ Gas Sensors [64]

แบ่ง Gas Sensors ตามลักษณะการทำงานออกเป็น 3 ชนิดหลัก ๆ คือ

1. Gas Adsorption Gas Sensor แก๊สเซนเซอร์ในกลุ่มนี้ทำงานโดยวัดการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้น เมื่อมีโมเลกุลของแก๊สถูกดูดซับเข้าไปบนผิวของวัสดุที่ทำ แก๊สเซนเซอร์ซึ่งเมื่อผิววัสดุที่ใช้ทำแก๊สเซนเซอร์ ถูกดูดซับ โมเลกุลของแก๊สเข้าไปที่ผิวก็ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลง 2 ด้าน คือ ศักย์ไฟฟ้าที่ผิว ทำให้เกิดการนำไฟฟ้า และ เกิดการเปลี่ยนแปลงมวล ทำให้น้ำหนักของวัสดุเปลี่ยนแปลงไปเป็นผลให้ความถี่รีโซแนนซ์ของระบบที่เปลี่ยนแปลงไป

2. Gas Reaction Gas Sensor แก๊สเซนเซอร์แบบนี้ทำการวัดผลการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นเมื่อแก๊สที่ต้องการวัดเกิดปฏิกิริยา เช่น การจัดการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิของเซรามิกที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาผสมอยู่ เมื่อเซรามิกสัมผัสกับแก๊สที่เผาไหม้

3. Selective Membrane Gas Sensor ซึ่งทำงานโดยใช้ประโยชน์ของ Sensing membrane ที่ยอมให้แก๊สบางชนิดเท่านั้นผ่านเข้าไปได้ แก๊สเซนเซอร์ชนิดนี้ที่ใช้วัดแก๊สออกซิเจนจะมี แผ่นเมมเบรนแบบ อิเล็กโทรไลต์ของแข็ง ที่ทำมาจาก Y_2O_3 dope ZrO_2 ส่วนที่ใช้วัด SO_2 จะมีแผ่นเมมเบรนแบบ อิเล็กโทรไลต์ของแข็ง ที่ทำมาจาก K_2SO_4 โดยเมื่อมี แก๊สข้างต้นซึมผ่านเข้าไปก็จะทำให้วัสดุดังกล่าวเปลี่ยนแปลงไป เราก็วัดปริมาณการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นหากเปลี่ยนแปลงมากก็แสดงว่ามีแก๊สดังกล่าวมาก

นอกจากนี้เรายังสามารถแบ่งแก๊สเซนเซอร์ชนิดหลัก ๆ ออกเป็น Gas Sensor ชนิดย่อย ๆ ได้ดังแสดงในตาราง 2.3

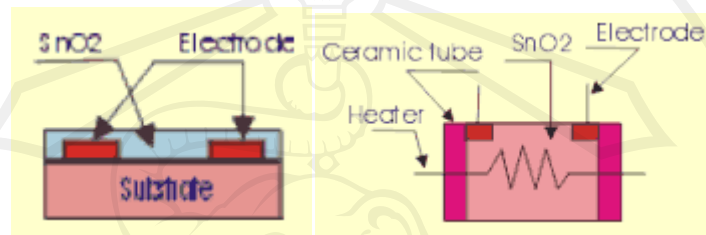
2.7.4 ชนิดของแก๊สเซนเซอร์ที่สำคัญ [64]

จากตารางที่ 2.3 ผ่านมาแก๊สเซนเซอร์ที่สำคัญจะกล่าวในรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.7.4.1 แก๊สเซนเซอร์แบบสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor gas sensor)

เป็นแก๊สเซนเซอร์ที่อาศัยประโยชน์จากลักษณะสมบัติของสารกึ่งตัวนำ กล่าวคือ เมื่อมีโมเลกุลของแก๊สเข้ามาดูดเกาะ (adsorb) ที่ผิวของสารกึ่งตัวนำ จะทำให้เกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนระหว่างโมเลกุลของแก๊สกับสารกึ่งตัวนำนั้นขึ้น ซึ่งจะมีผลทำให้ความต้านทานของสารกึ่งตัวนำเปลี่ยนแปลงไป ดังนั้นโดยการวัดการนำ จะทำให้เราทราบความเข้มข้นของแก๊สได้ ลักษณะการนำไฟฟ้าที่เกิดขึ้นนั้นสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 แบบคือ การเปลี่ยนแปลงการนำไฟฟ้าที่ผิว และการเปลี่ยนแปลงการนำไฟฟ้าในบัลค์ (Bulk) แบบแรกนั้นส่วนใหญ่มักจะมีลักษณะเป็น ฟิล์มบางหรือฟิล์มหนา ส่วนแบบหลังนั้นจะมีความหนามาก โดยมีลักษณะเป็นก้อนเซรามิก (sintered block) ลักษณะ

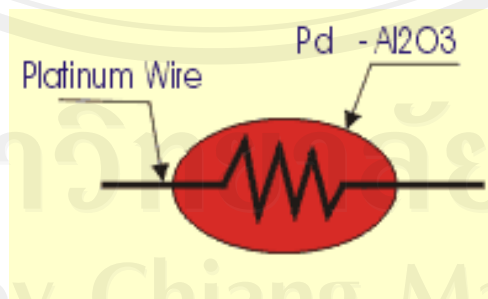
การตอบสนองของแก๊สเซนเซอร์ต่อชนิดของแก๊สนั้น จะขึ้นกับชนิดขององค์ประกอบของวัสดุที่ใช้ในการประดิษฐ์ และอุณหภูมิการทำงาน ตัวอย่างของวัสดุ ที่ใช้ทำแก๊สเซนเซอร์แบบนี้ได้แก่ SnO_2 , ZnO เป็นต้น สารเหล่านี้สามารถนำมาใช้ประดิษฐ์แก๊สเซนเซอร์สำหรับวัดแก๊ส NO_x , CO , H_2 , alcohol และอื่น ๆ อีกมากมาย โครงสร้างของแก๊สเซนเซอร์แบบสารกึ่งตัวนำ แสดงได้ดังรูป 2.26



รูป 2.26 โครงสร้างของแก๊สเซนเซอร์แบบสารกึ่งตัวนำ [64]

2.7.4.2 แก๊สเซนเซอร์แบบเผาไหม้ผ่านตัวคะตะลิสต์ (Catalytic combustion gas sensor)

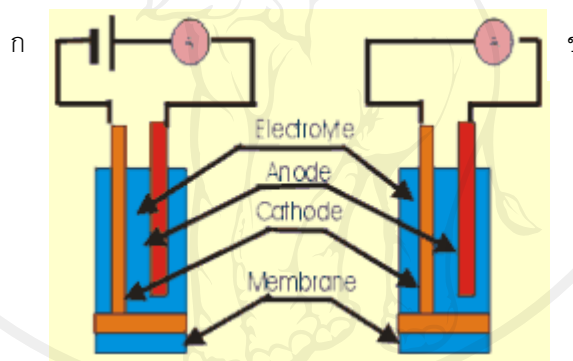
เป็นแก๊สเซนเซอร์ ที่อาศัยหลักการที่เมื่อก๊าซถูกเผาไหม้อย่างสมบูรณ์โดยตัวคะตะลิสต์มีความสามารถในการออกซิไดซ์สูง จะทำให้มีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิสูง ดังนั้น โดยการวัดการหาความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงกับความเข้มข้น ของแก๊สก็จะทำให้เราทราบว่าค่าความเข้มข้นของแก๊สได้ ตัวอย่างของแก๊สเซนเซอร์ชนิดนี้ได้แก่ เซรามิกจำพวกอลูมิเนียมออกไซด์ที่มี Pd หรือ Rh เป็นตัว คะตะลิสต์ สามารถนำไปใช้ในการวัดก๊าซ H_2 , CH_4 ได้ เป็นต้น แก๊สเซนเซอร์แบบนี้ใช้ได้ เฉพาะการวัดแก๊สเผาไหม้ได้เท่านั้น และยังมีข้อเสียที่ไม่สามารถแยกชนิดของแก๊สได้ โครงสร้างของแก๊สเซนเซอร์แบบนี้ แสดงได้ดังรูป 2.27



รูป 2.27 โครงสร้างของแก๊สเซนเซอร์แบบเผาไหม้ผ่านสารเร่งปฏิกิริยา [64]

2.7.4.3 แก๊สเซนเซอร์แบบโพเทนทิโอสแตติก (Potentiostatic electrocatalytic gas sensor)

เป็นแก๊สเซนเซอร์ที่ทำการวัดกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้น เมื่อแก๊สที่ต้องการวัดถูกออกซิไดซ์หรือรีดิวซ์โดยอิเล็กโทรดที่มีศักย์ไฟฟ้า คงที่ค่าหนึ่ง ดังนั้นการวัดแบบนี้จึงใช้สำหรับวัดแก๊สที่สามารถจะถูกออกซิไดซ์หรือรีดิวซ์ได้โดยทางไฟฟ้าเคมีเท่านั้น โครงสร้างของแก๊สเซนเซอร์ชนิดนี้จึงประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าเคมี (รูป 2.28) กล่าวคือ มีขั้วแอโนด ขั้วคาโทด และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และ เพื่อเป็นการเพิ่มความจำเพาะในการวัด (selectivity) แก๊สเซนเซอร์ชนิดนี้มักจะมีแผ่นเมมเบรนสำหรับส่งผ่านแก๊ส (gas permeable membrane) อยู่ที่ผิวของขั้วอิเล็กโทรดเพื่อให้แก๊สที่ต้องการวัดเท่านั้นที่สามารถซึมผ่านเข้าไปได้และทำการกันแก๊สที่ไม่ต้องการวัดออกไป ตัวอย่างของแก๊สเซนเซอร์ชนิดนี้ ได้แก่ หัววัด CO ดังสมการ 2.1



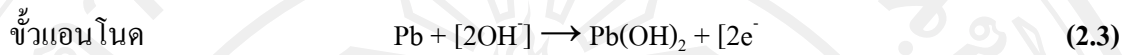
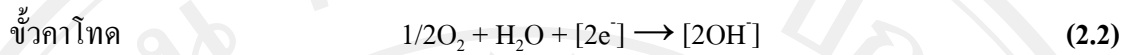
ก.แก๊สเซนเซอร์แบบโพเทนทิโอสแตติก ข.แก๊สเซนเซอร์แบบเซลล์กัลวานิก

รูป 2.28 โครงสร้างของแก๊สเซนเซอร์แบบโพเทนทิโอสแตติกและแบบเซลล์กัลวานิก [64]

2.7.4.4 แก๊สเซนเซอร์แบบเซลล์กัลวานิก (Galvanic cell sensor)

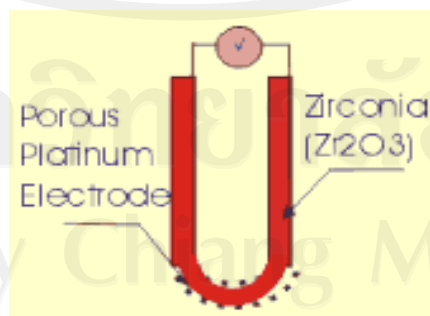
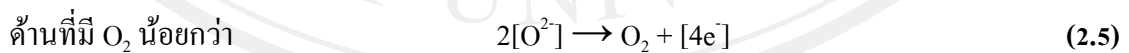
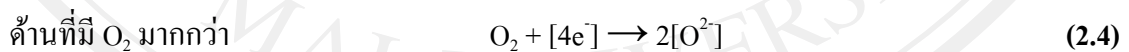
หลักการทํางานและโครงสร้างของแก๊สเซนเซอร์ชนิดนี้จะคล้ายกับแบบโพเทนทิโอสแตติก ต่างกันที่ว่แก๊สเซนเซอร์ชนิดนี้ไม่จำเป็นต้องใช้ศักย์ไฟฟ้าแก่ขั้วไฟฟ้าเคมี กล่าวคือศักย์ไฟฟ้าที่จ่ายให้แก่ขั้วอิเล็กโทรดมีค่าเป็นศูนย์ เซนเซอร์แบบนี้จึงใช้ได้เฉพาะกับแก๊สที่มีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาสูงเท่านั้น กระแสไฟฟ้าจะเกิดขึ้นเนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีของ แก๊สที่ขั้ว

อิเล็กโทรด จึงเป็นในทำนองเดียวกันกับแบตเตอรี่ ตัวอย่างของแก๊สเซนเซอร์ชนิดนี้ได้แก่ หัววัดออกซิเจน ดังปฏิกิริยา ดังต่อไปนี้



2.7.4.5 แก๊สเซนเซอร์แบบโซลิดอิเล็กโทรไลต์ (Solid electrolyte gas sensor)

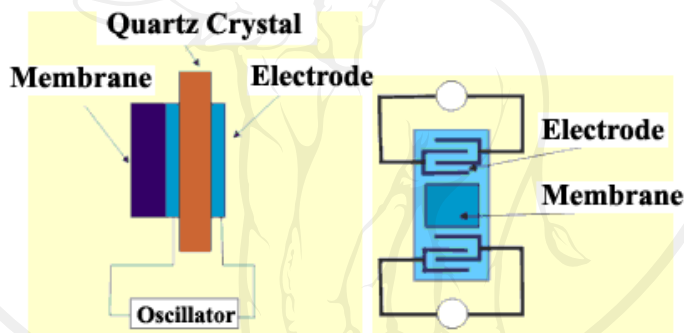
แก๊สเซนเซอร์แบบนี้อาศัยลักษณะสมบัติการนำไฟฟ้าของอิเล็กโทรไลต์ของแข็ง โดยแทนที่จะใช้สารละลาย อิเล็กโทรไลต์ที่เป็นของเหลวเหมือนกับแก๊สเซนเซอร์แบบสัคยไฟฟ้าคงที่หรือแบบเซลล์กัลวานิก ก็ใช้อิเล็กโทรไลต์ของแข็งแทน โดยในการวัดจะทำการวัดศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นระหว่างอิเล็กโทรดที่ขนาบอิเล็กโทรไลต์ของแข็งนั้นอยู่ ตัวอย่างของแก๊สเซนเซอร์แบบนี้ ได้แก่ หัววัดออกซิเจนที่ใช้เซอร์โคเนีย (Zirconia) โดยที่เซอร์โคเนียเป็นอิเล็กโทรไลต์ของแข็ง ที่ให้อิออนของออกซิเจนเคลื่อนไปได้ง่าย ดังนั้นหากมีความแตกต่างระหว่างความดันย่อยของออกซิเจน (partial pressure) ที่อยู่คนละด้านกันของเซอร์โคเนีย ก็จะมีการเคลื่อนที่ของไอออนของออกซิเจนผ่านเซอร์โคเนีย ซึ่งจะทำให้เกิดศักย์ไฟฟ้าตกคร่อม ตัวเซอร์โคเนีย สัคยไฟฟ้านี้ค่าจะแปรผันกับค่าความแตกต่างของความเข้มข้นของออกซิเจนในลักษณะล็อกกาไลทึม แก๊สเซนเซอร์แบบนี้จะทำงานที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส โครงสร้างของแก๊สเซนเซอร์แบบนี้แสดงในรูป 2.29 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น คือ



รูป 2.29 โครงสร้างของแก๊สเซนเซอร์แบบอิเล็กโทรไลต์ของแข็ง [64]

2.7.4.6 แก๊สเซนเซอร์แบบพิโซอิเล็กทริก (Piezoelectric type gas sensor)

แก๊สเซนเซอร์แบบนี้อาศัยหลักการที่ว่า เมื่อมีโมเลกุลของแก๊สเข้ามาดูดเกาะ (adsorb) ที่ผิวของพิโซอิเล็กทริก ทรานส์ดิวเซอร์ จะทำให้มีการเปลี่ยนแปลงของมวลเกิดขึ้น ผลทำให้ความถี่ของทรานส์ดิวเซอร์ เปลี่ยนแปลงไป ดังนั้นการวัดการเปลี่ยนแปลงความถี่ของทรานส์ดิวเซอร์ ก็จะทำให้ทราบปริมาณของแก๊สที่เข้ามาดูดเกาะได้ ลักษณะการวัดเช่นนี้เองทำให้การวัดของทรานส์ดิวเซอร์แบบนี้ ไม่มีความจำเพาะในการวัดชนิดของแก๊ส ดังนั้นโดยทั่วไปจึงนิยม ที่จะทำการเคลือบผิวของทรานส์ดิวเซอร์ ด้วยสารที่มีคุณสมบัติในการดูดเกาะสารต่างชนิดกันเพื่อเพิ่มความจำเพาะในการวัด เช่น การเคลือบผิวด้วย Pd ในการวัด H_2 หรือเคลือบด้วย triethanolamine ในการวัด SO_2 เป็นต้น โครงสร้างของแก๊สเซนเซอร์แบบนี้แสดงในรูป 2.30 ทรานส์ดิวเซอร์ที่ใช้ได้แก่ quartz crystal หรือ สิ่งประดิษฐ์ SAW (surface acoustic wave devices) เป็นต้น

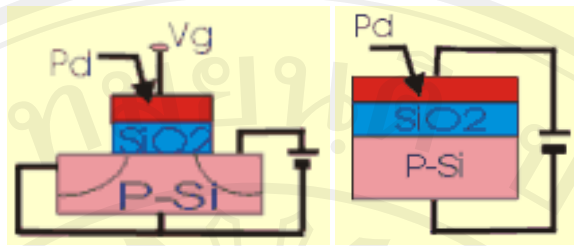


ก. Quartz Crystal Microbalance ข. Surface Acoustic Wave device

รูป 2.30 โครงสร้างของแก๊สเซนเซอร์แบบพิโซอิเล็กทริก [64]

2.7.4.7 แก๊สเซนเซอร์แบบ FET (Field Effect Transistor type gas sensor)

แก๊สเซนเซอร์แบบนี้อาศัยคุณสมบัติของทรานซิสเตอร์แบบ FET กล่าวคือเมื่อมีโมเลกุลของแก๊สที่มีขั้วเข้ามาดูดเกาะที่ผิวของ เกต (gate) ของ FET จะทำให้ work function ของเกตเมื่อเทียบกับสารกึ่งตัวนำเปลี่ยนแปลงไป ทำให้มีการเหนี่ยวนำประจุที่ผิวของสารกึ่งตัวนำเปลี่ยนแปลง ผลคือจะทำให้มีการเปลี่ยนแปลงของกระแสไฟฟ้าระหว่างขั้วซอสและเดรน แก๊สเซนเซอร์ แบบนี้นอกจากจะมีโครงสร้างเป็นทรานซิสเตอร์แล้วอาจจะดัดแปลงให้มีโครงสร้างแบบไดโอดได้โดยมีหลักการทำงานเช่นเดียวกัน ดังรูป 2.31

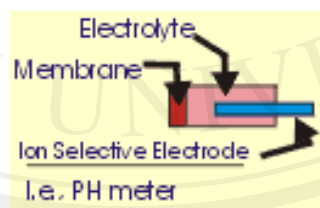


ก. โครงสร้างแบบทรานซิสเตอร์ ข. โครงสร้างแบบไดโอด

รูป 2.31 โครงสร้างของแก๊สเซนเซอร์แบบ FET [64]

2.7.4.8 แก๊สเซนเซอร์แบบใช้ออนิเล็กโทรดที่มีเมมเบรน (Ion-Selective Electrode with membrane gas sensor)

เป็นแก๊สเซนเซอร์ที่สร้างขึ้น โดยการใช้ออนิเล็กโทรดร่วมกับเมมเบรนและมีสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีความจำเพาะในการ ทำปฏิกิริยากับแก๊ส (รูป 2.32) เช่น ทำการหุ้ม pH มิเตอร์ด้วยเมมเบรนที่ยอมให้เฉพาะแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ผ่าน และมีสารละลายอิเล็กโทรไลต์อยู่ใน เมื่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ผ่านเข้ามาถึงสารละลายอิเล็กโทรไลต์ คาร์บอนมอนอกไซด์จะทำปฏิกิริยากับน้ำทำให้ pH ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์เปลี่ยนแปลง ดังสมการ ข้างล่าง ซึ่งสามารถวัดได้ด้วย pH มิเตอร์

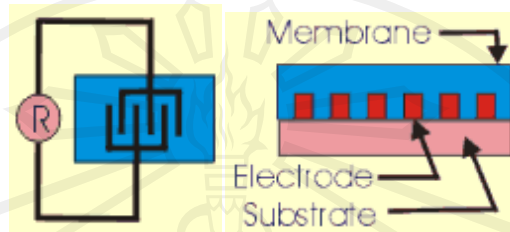


รูป 2.32 โครงสร้างของแก๊สเซนเซอร์แบบใช้ออนิเล็กโทรดที่มีเมมเบรน [64]

2.7.4.9 แก๊สเซนเซอร์แบบใช้พอลิเมอร์ (Polymer membrane gas sensor)

วัสดุที่ใช้ทำแก๊สเซนเซอร์ชนิดนี้จะแตกต่างจากแบบอื่น ๆ ที่กล่าวมาข้างต้น คือ จะใช้สารประเภทพอลิเมอร์เป็นตัวที่ใช้ในการตรวจวัดแก๊ส ส่วนใหญ่การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นเมื่อพอลิเมอร์สัมผัสกับแก๊ส ก็คือการเปลี่ยนแปลงสภาพความนำไฟฟ้าของพอลิเมอร์ การใช้พอลิเมอร์นั้นมีข้อดี

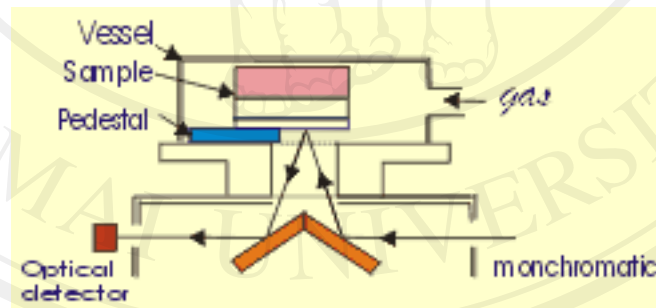
ในแง่ที่สามารถทำการสังเคราะห์พอลิเมอร์ชนิดต่าง ๆ ที่เหมาะสมในการวัดหรือวิเคราะห์แก๊ส ชนิดต่าง ๆ ได้ง่าย ในขณะที่เดียวกันก็มีข้อเสียในแง่ของความเสถียรภาพ โครงสร้างของแก๊สเซนเซอร์แบบนี้แสดงได้ดังรูป 2.33 พอลิเมอร์ที่ใช้ได้แก่ polyimide เป็นต้น



รูป 2.33 โครงสร้างของแก๊สเซนเซอร์แบบใช้พอลิเมอร์ [64]

2.7.4.10 แก๊สเซนเซอร์แบบใช้แสง (Photonic gas sensor)

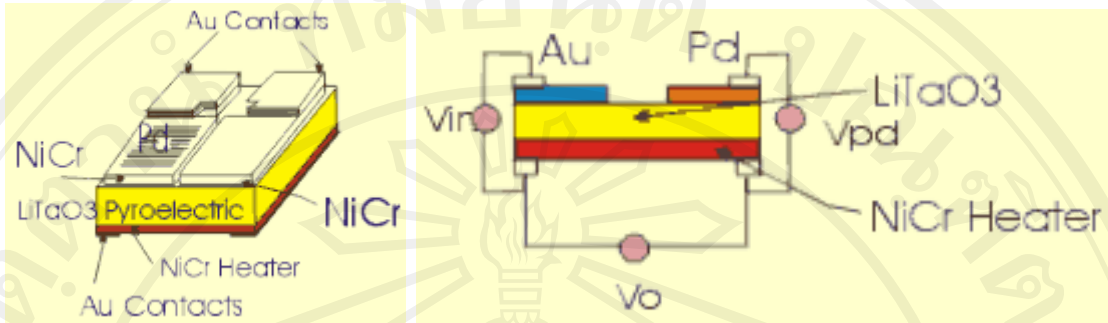
การวัดแก๊สโดยใช้แสงนั้นสามารถแบ่งย่อยออกได้อีกหลายวิธี เช่น การวัดการสะท้อนของแสง เมื่อแสงผ่านตัวกลางที่มีแก๊สที่ต้องการวัดผสมอยู่ การวัดค่าการดูดแสงในช่วงอินฟราเรด หรือการวัดปรากฏการณ์ surface plasmon resonance เป็นต้น รูป 2.34 แสดงโครงสร้างของแก๊สเซนเซอร์แบบใช้แสง



รูป 2.34 โครงสร้างของแก๊สเซนเซอร์แบบใช้แสง [64]

2.7.4.11 แก๊สเซนเซอร์แบบไพโรอิเล็กทริก (Pyroelectric gas sensor)

แก๊สเซนเซอร์แบบนี้เป็นการวัดการเปลี่ยนแปลงของความร้อน หรือ อุณหภูมิของสารไพโรอิเล็กทริกเมื่อสัมผัสแก๊ส โดยทำการวัด ออกมาเป็นค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า วัสดุที่ใช้ทำนั้นส่วนใหญ่จะเป็นวัสดุในกลุ่มเซรามิก เช่น โดยโครงสร้างของแก๊สเซนเซอร์ แบบนี้แสดงดังรูป 2.35



รูป 2.35 โครงสร้างของแก๊สเซนเซอร์แบบไพโรอิเล็กทริก [64]

ตาราง 2.4 การเปรียบเทียบลักษณะสมบัติของแก๊สเซนเซอร์แต่ละชนิด [64]

ลักษณะสมบัติ	สารกึ่งตัวนำ	เผาไหม้คะตะไลต์	ความชื้น	อิเล็กโทรไลต์แข็ง	ไฟฟ้าเคมี	ความนำไฟฟ้า	IR
ความไว	****	***	***	****	****	*	****
ความละเอียด	***	****	***	***	***	***	****
ความจำเพาะ	**	*	-	***		*	****
การตอบสนอง	****	***	**	****	**	***	***
ความเสถียรภาพ	****	***	***	***	*	***	***
การบำรุงรักษา	****	***	***	****	*	***	**
ราคา (ต่ำ)	****	****	****	***	***	***	**
ช่วงใช้งาน	-ppm	10ppm-LEL	1-100%		1-1000ppm	1-100%	1ppm - 100%

**** : ดีมาก , *** : ดี, ** : ไม่ค่อยดี, * : ไม่ดี

2.7.5 เซนเซอร์แบบสารกึ่งตัวนำ [67, 68]

การนำไฟฟ้าที่เกิดขึ้นกับสารกึ่งตัวนำออกไซด์ ประกอบไปด้วย การนำไฟฟ้าเนื่องจากเนื้อสารเอง (bulk) การนำไฟฟ้าที่บริเวณผิว (surface) และบริเวณรอยต่อ (grain boundary)

ปัจจัยที่สำคัญที่ทำให้เกิดการตรวจวัดแก๊ส คือการทำปฏิกิริยาระหว่างแก๊สที่ผ่านเข้ามา กับช่องว่างออกซิเจน (oxygen vacancies) ในห้วงโดยเฉพาะบริเวณรอยต่อ และพื้นที่ผิวของห้วง ตัวที่จะช่วยเร่งให้เกิดปฏิกิริยาได้ง่ายคืออุณหภูมิที่สูงขึ้นของห้วง

เมื่อสารประกอบโลหะออกไซด์ที่มีความไม่สมบูรณ์ หรือ ความบกพร่องบริเวณพื้นผิว (surface defect) เช่น ช่องว่างออกซิเจน จะทำให้เกิดกำแพงศักย์ขัดขวางการนำไฟฟ้าที่ผิวหน้าของสารประกอบโลหะออกไซด์ ส่งผลให้ค่าสภาพการนำไฟฟ้าขึ้นกับขนาดของกำแพงศักย์ดังสมการ

2.7

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{qV_s}{k_B T}\right) \quad (2.7)$$

เมื่อ σ คือ สภาพการนำไฟฟ้า

σ_0 คือ ค่าคงที่

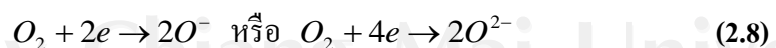
V_s คือ ขนาดของกำแพงศักย์

q คือ ประจุไฟฟ้าของพาหะ

k_B คือ ค่าคงที่ของโบลต์ซมาน (Boltzman constant)

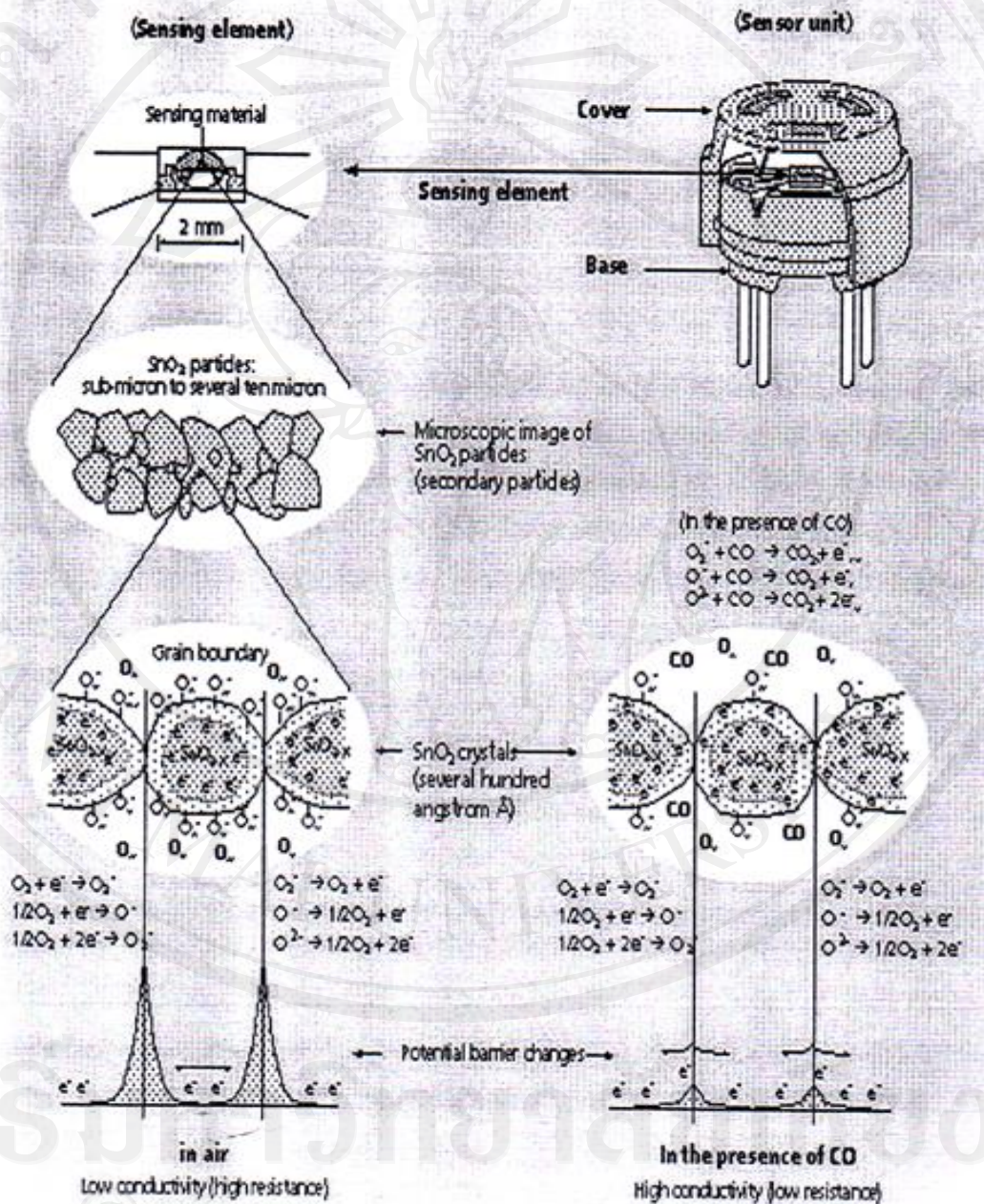
T คือ อุณหภูมิในหน่วยของศาเคลวิน

การตรวจวัดแก๊สของสารประกอบโลหะออกไซด์ เกิดขึ้นจากการมีช่องว่างออกซิเจน เกิดในโครงสร้างเมื่อสารประกอบโลหะออกไซด์มีอุณหภูมิสูงขึ้น แก๊สออกซิเจน (O_2) ในอากาศจะเข้ามายึดติดกับช่องว่างออกซิเจน โดยการดึงอิเล็กตรอนจากบริเวณที่พื้นผิวของสารประกอบโลหะออกไซด์แล้วแตกตัวเป็น ไอออนลบ (O^- หรือ O^{2-}) สมการ 2.8



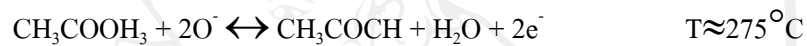
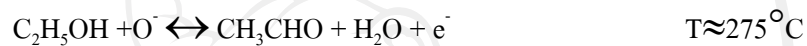
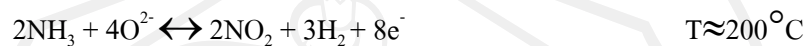
จากนั้น ไอออนลบจะเข้ามายึดติดที่ผิวหน้าของสารประกอบโลหะออกไซด์ ในบริเวณที่มีช่องว่างออกซิเจน การดึงอิเล็กตรอนออกไปนี้จะทำให้เกิดบริเวณปลอดประจุ (depletion region)

ชั้นบนผิวของสารประกอบโลหะออกไซด์ทำให้เกิดกำแพงศักย์บริเวณผิวหน้าสูงขึ้น ซึ่งจะขัดขวางการนำไฟฟ้า ดังรูป 2.36 ทำให้สภาพนำไฟฟ้าต่ำลงเป็น σ_0 (สภาพนำไฟฟ้าของสารประกอบออกไซด์เมื่อเกิดการยึดติดของออกซิเจนจากบรรยากาศ)



รูป 2.36 ลักษณะของกำแพงศักย์บริเวณ grain boundary และพื้นผิว เมื่อเกิดการยึดติดของออกซิเจน และหลังจากที่แก๊สเข้ามาทำปฏิกิริยากับออกซิเจนไอออนแล้ว [67]

เมื่อมีแก๊สเข้ามาบริเวณพื้นผิวของสารประกอบโลหะออกไซด์ แก๊สจะแทรกซึมเข้าไปรวมตัวกับออกซิเจนไอออนที่ยึดติดอยู่ที่บนพื้นผิวของสารประกอบโลหะออกไซด์เกิดเป็นแก๊สชนิดใหม่แล้วคายอิเล็กตรอนออกมาให้กับผิวหน้าของสารประกอบโลหะออกไซด์ เช่น



โดยที่อัตราการเกิดปฏิกิริยานี้จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิแก๊สแต่ละชนิด ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่อุณหภูมิช่วงหนึ่งเท่านั้น ทำให้บริเวณปลอดประจุแคบลงและกำแพงศักย์บริเวณพื้นผิวลดลงดังรูป 2.27 ทำให้การนำไฟฟ้าที่พื้นผิวของสารประกอบโลหะออกไซด์เพิ่มขึ้นเป็น σ_g (สภาพการนำไฟฟ้าเมื่อแก๊สเข้ามาทำปฏิกิริยากับออกซิเจน ที่ยึดติดกับพื้นผิวของสารประกอบโลหะออกไซด์) พบว่าขนาดของกำแพงศักย์และความเข้มข้นของแก๊สมีความสัมพันธ์กันดังสมการ 2.9

$$\exp\left(-\frac{qV_s}{k_B T}\right) \propto C^m \quad (2.9)$$

เมื่อ C คือ ความเข้มข้นของแก๊สในหน่วยเปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร หรือในหน่วย ppm

M คือ ตัวแปรจำเพาะ (characteristic parameter) ของแก๊สซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของแก๊ส

ดังนั้น จากสมการ 2.5 และ 2.7 จะได้ความสัมพันธ์ระหว่าง σ_g และ σ_a เป็นไปตามสมการ 2.10

$$\sigma_g = \sigma_a a C^m \quad (2.10)$$

เมื่อ a คือ ค่าคงที่ของการแปรผันซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของแก๊ส แต่เมื่อพิจารณาในรูปของสภาพต้านทานไฟฟ้า (ρ) จะได้ดังสมการ 2.11

$$\rho_g = \rho_a \left(\frac{1}{a} \right) C^{-m} \quad (2.11)$$

2.7.5.1 สภาพความต้านทานไฟฟ้า (Resistivity; ρ) [67]

การไหลของกระแสไฟฟ้าในวัสดุตัวนำแต่ละชนิดจะไม่เท่ากัน ขึ้นอยู่กับสมบัติของสารตัวนำ เรียกว่า สภาพความต้านทานไฟฟ้า สำหรับสารกึ่งตัวนำจะมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าแปรผกผันกับอุณหภูมิ คือ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าจะมีค่าลดลง สมการในการหาค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า คือ

$$\rho = \frac{RA}{l} \quad (2.12)$$

เมื่อ ρ คือ สภาพความต้านทานไฟฟ้า ($\Omega \cdot m$)

R คือ ความต้านทานไฟฟ้า (Ω)

A คือ พื้นที่หน้าตัดที่ตั้งฉากกับทิศทางการเคลื่อนที่ของกระแสไฟฟ้า (m^2)

l คือ ระยะทางที่กระแสไฟฟ้าเคลื่อนที่ได้ (m)

2.8 คุณสมบัติของแก๊สเซนเซอร์ [64, 67]

เราแบ่งคุณสมบัติของแก๊สเซนเซอร์ ออกเป็น 5 อย่างที่สำคัญคือ

2.7.1 ความจำเพาะ (Selectivity)

คือ ความสามารถในการแยกแยะความแตกต่างระหว่างแก๊สที่เราต้องการวัดกับแก๊สที่เราไม่ต้องการ วัดได้ กล่าวคือ แก๊สเซนเซอร์ชนิดหนึ่ง ๆ ควรมีความสามารถในการตอบสนองต่อแก๊สชนิดหนึ่งชนิดเดียวที่เราต้องการวัด ไม่ควรที่จะตอบสนองต่อแก๊สชนิดอื่น เพราะจะทำให้สัญญาณรบกวนการวัดได้ ในทางปฏิบัติเราต้องพยายามหาวัสดุที่เหมาะสมที่ไวเฉพาะต่อแก๊สที่เราต้องการวัดมาใช้ทำ Sensing membrane หรืออาจจะเจือสารบางตัวลงไปในวัสดุที่ใช้ทำเมมเบรน เพื่อให้เมมเบรน มีความไวในการตอบสนองต่อแก๊สที่เราต้องการวัดขึ้นมาได้ หรือเนื่องต่อการตอบสนองต่อแก๊สที่เรา ไม่ต้องการวัด เช่น การเติม Cr ลงไปในแก๊สเซนเซอร์แบบสารกึ่งตัวนำที่ทำมาจาก SnO_2 จะทำให้แก๊สเซนเซอร์ ตอบสนองในการวัด NO_x ได้ไวยิ่งขึ้น และการเติม Al ลงไปใน แก๊ส

เซนเซอร์ ข้างต้นจะทำให้เซนเซอร์ ตอบสนองต่อแก๊ส O_2 ได้น้อยลงทำให้ สัญญาณรบกวนน้อยลง ความจำเพาะเป็นคุณสมบัติที่สำคัญมาก แก๊สเซนเซอร์ที่ดีต้องมีความจำเพาะสูง

2.8.2 ความไวในการวัด (Sensitivity)

คือ ความสามารถของแก๊สเซนเซอร์ที่จะบอกความแตกต่างของปริมาณแก๊สที่จะทำการวัด เช่น แก๊สเซนเซอร์บางชนิดไม่สามารถบอกความแตกต่างของแก๊สปริมาณน้อย ๆ เช่น 10 ppm กับ 11 ppm ได้ ดังนั้นเมื่อเรานำไปวัด แก๊ส 2 บริเวณที่มี แก๊สแตกต่างกันน้อย ๆ ก็จะทำให้เราเข้าใจผิดคิดว่าบริเวณทั้ง 2 มีแก๊สในปริมาณเท่ากัน คุณสมบัติชนิดนี้จะ สำคัญเฉพาะกรณีแก๊สที่เราวัดมี ปริมาณน้อย ๆ หรือต้องการความถูกต้องในการวัดสูงเท่านั้น ความไวในการวัด ถือว่าเป็นตัวแปรที่ แสดงถึงความรวดเร็วในการตอบสนองต่อแก๊ส เมื่อสารประกอบโลหะออกไซด์เกิดปฏิกิริยาเคมีกับ แก๊ส อัตราการเปลี่ยนแปลงของความต้านทานไฟฟ้าดังกล่าว สามารถหาได้จากค่าความ เปลี่ยนแปลงของความต้านทานไฟฟ้างสมการ 2.13

$$S = \frac{\sigma_g}{\sigma_a} = \frac{\rho_a}{\rho_g} \quad (2.13)$$

เมื่อ ρ_a คือ สภาพความต้านทานไฟฟ้าของหัววัดของช่วงที่คงที่ก่อนได้รับไอสาร

ρ_g คือ สภาพความต้านทานไฟฟ้าของหัววัดของช่วงขณะได้รับไอสาร

σ_a คือ สภาพความนำไฟฟ้าของหัววัดของช่วงที่คงที่ก่อนได้รับไอสาร

σ_g คือ สภาพความนำไฟฟ้าของหัววัดของช่วงขณะได้รับไอสาร

นอกจากนี้แล้วโดยทั่วไป การคำนวณหาค่า สภาพความไวของเซนเซอร์นั้น จะนิยมจาก อัตราส่วนระหว่างความต้านทานของสองสภาวะ คือ ความต้านทานในสภาวะบรรยากาศ และ ความต้านทานในสภาวะที่มีแก๊สทำปฏิกิริยากับเซนเซอร์ ทั้งนี้ สมการที่ใช้ในการคำนวณค่า สภาพความไว หรือความไวในการวัดของแก๊สชนิดต่าง ๆ ต่อตัวเซนเซอร์นั้น จะขึ้นอยู่กับชนิดของแก๊สที่จะทำการทดสอบ ว่าเป็นชนิดใดระหว่าง ชนิดรีดิวซิงแก๊ส (reducing gas) หรือ ออกซิไดซ์ซิงแก๊ส (oxidizing gas) การคำนวณหาค่า ความไวในการวัดของแก๊สชนิดรีดิวซิงแก๊ส เช่น เอทานอล (ethanol; C_2H_5OH), แอมโมเนีย (ammonia; NH_3), ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (sulphur dioxide; SO_2), คาร์บอนมอนอกไซด์ (carbonmonoxide; CO), โพรพานอล (propanol) เป็นต้น ต่อตัวเซนเซอร์ สามารถหาได้จากสมการ 2.14. และการคำนวณหาค่าความไวในการวัดของแก๊สชนิดออกซิไดซ์ซิง

แก๊ส เช่น ไนโตรเจนไดออกไซด์ (nitrogendioxide; NO₂) เป็นต้น ต่อตัวเซนเซอร์ สามารถหาได้จากสมการ 2.15 [54]

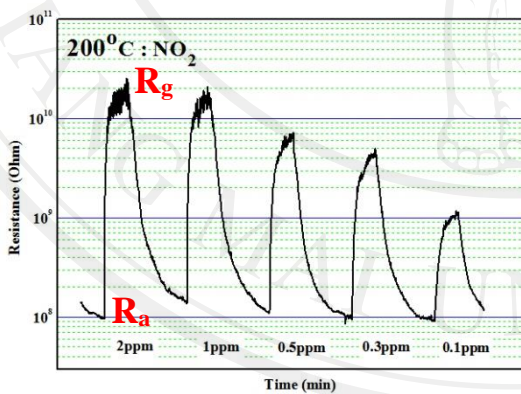
$$S = \frac{R_{air}}{R_{gas}} = \frac{R_{air} - R_{gas}}{R_{gas}} \quad (\text{สำหรับ reducing gas}) \quad (2.14)$$

$$S = \frac{R_{gas}}{R_{air}} = \frac{R_{gas} - R_{air}}{R_{air}} \quad (\text{สำหรับ oxidizing gas}) \quad (2.15)$$

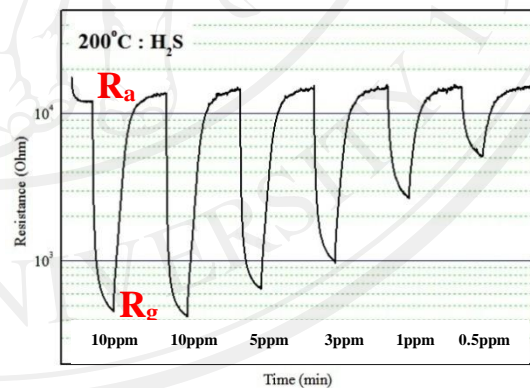
โดยที่ R_{air} ค่าของความต้านทานในสภาวะบรรยากาศ

R_g ค่าของความต้านทานในสภาวะที่มีก๊าซเข้าไปทำปฏิกิริยากับเซนเซอร์

จากสมการข้างบนเป็นสมการสำหรับการคำนวณค่าสภาพความไวในการตอบสนอง (sensitivity: S) ต่อแก๊สออกซิไดซ์ซิง (oxidizing gas) เช่น NO₂, NO, N₂O และ CO₂ ดังรูปที่ 2.37 (ก) ส่วนสมการที่ 2.15 เป็นสมการสำหรับการคำนวณค่าสภาพความไวในการตอบสนอง (sensitivity: S) ต่อแก๊สรีดิวซิง (reducing gas) เช่น H₂S, CO, NH₃ และ SO₂ ดังรูปที่ 2.37(ข)



(ก)



(ข)

รูป 2.37 แสดงความแตกต่างของกราฟความไวในการตอบสนอง (S) ต่อแก๊สออกซิไดซ์ซิง (ก) และแก๊สรีดิวซิง (ข)

2.8.3 เวลาการตอบสนอง (Response time, T_{res})

เวลาตอบสนองเป็นตัวแปรที่แสดงถึงความรวดเร็วในการตอบสนองกับแก๊ส เมื่อสารประกอบโลหะออกไซด์เกิดปฏิกิริยาเคมีกับแก๊ส จะทำให้สภาพต้านทานไฟฟ้าจะเปลี่ยนแปลง

ตามเวลา (transient response) อยู่ครู่หนึ่งแล้วจะคงที่กับเวลา (steady state response) เรียกเวลาที่มีการเปลี่ยนแปลงของสภาพต้านทานไฟฟ้าจนมีค่าเป็น 90% ของผลต่างระหว่างสภาพต้านทานไฟฟ้าเดิม (ในอากาศ) กับสภาพต้านทานไฟฟ้าเมื่อทำปฏิกิริยากับแก๊สคงที่

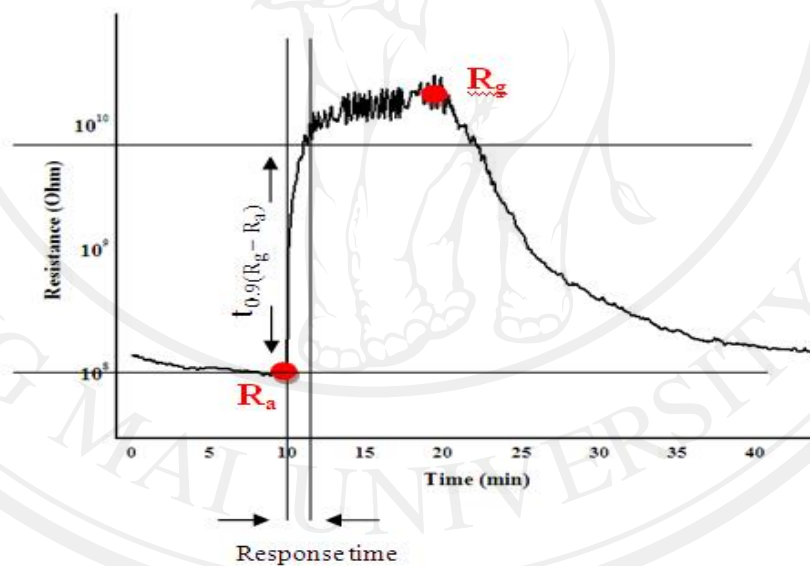
$$t_{res} = t_s - t_{0.9(R_g - R_a)} \quad (2.16)$$

$$t_{res} = t_s - t_{0.9(R_a - R_g)} \quad (2.17)$$

เมื่อ t_s คือ เวลาที่เริ่มต้นปล่อยไอของแก๊สในโตรเจนไดออกไซด์

$t_{0.9(R_g - R_a)}$ คือ เวลาที่ความต้านทานลดลงไป 90 เปอร์เซ็นต์ ของค่าความต้านทานที่เปลี่ยนแปลงไป

สมการที่ 2.16 เป็นสมการสำหรับการคำนวณเวลาการตอบสนอง (t_{res}) ต่อแก๊สออกซิไดซ์ ซึ่ง ส่วนสมการที่ 2.17 สำหรับการคำนวณต่อแก๊สรีดิวซิง



รูป 2.38 แสดงการหาสภาพความไวในการตอบสนอง (S) และเวลาการตอบสนอง (t_{res})

จากกราฟความต้านทานกับเวลา

2.8.4 ขีดจำกัดการตรวจวัดแก๊ส (Detection limit)

เป็นการหาจุดต่ำสุด ปริมาณแก๊สที่ต่ำสุด ที่อุปกรณ์การตรวจวัดแก๊สสามารถทำการตรวจวัดได้ โดยที่ไม่ต้องทำการทดสอบจริง หาได้จากกฎกำลัง (Power law) ดังสมการที่ 2.16

$$S = ac^b \quad (2.18)$$

$$\text{หรือ} \quad \log S = \log a + b \log c \quad (2.19)$$

โดยที่	S	คือ	sensitivity สภาพความไวการตอบสนอง
	a	คือ	ค่าคงตัวเฉพาะแก๊ส
	c	คือ	ความเข้มข้นแก๊ส
	b	คือ	พารามิเตอร์ลักษณะเฉพาะของแก๊ส

ซึ่งเมื่อนำสมการที่ 2.17 มาเทียบกับสมการเส้นตรง $y = mx+c$ จะได้เป็นความสัมพันธ์ของสมการเชิงเส้น ซึ่งจะได้ค่าจุดตัดแกน y จะเป็นค่า a ส่วนความชัน m จะได้ค่า b และจะคิดที่การเปลี่ยนแปลงความต้านทานที่ 5% ($S=R_0+5\%R_0$), ให้ $R_0 = 1$ สุดท้ายนำค่าที่ได้ไปแทนในสมการที่ 2.19 จะได้ค่าความเข้มข้น c ออกมา ซึ่งจะเป็นค่าขีดจำกัดของการตรวจวัดแก๊ส

2.8.5 เวลาการคืนกลับสู่สภาพเดิม (Recovery time, T_{rec})

คือ ความสามารถในการคืนกลับสู่สภาพเดิมของเซนเซอร์ เมื่ออยู่ในสภาวะบรรยากาศภายหลังจากการทดสอบการเกิดปฏิกิริยาต่อแก๊สวิเคราะห์อย่างรวดเร็ว คุณสมบัติข้อนี้มีความสำคัญเนื่องจากว่าจะเป็นการบ่งบอกได้ถึงความสามารถและประสิทธิภาพที่ดีของเซนเซอร์ เวลาการคืนกลับสู่สภาพเดิม เป็นตัวแปรที่แสดงสภาพการคืนกลับสู่สภาวะปกติอย่างรวดเร็วภายหลังจากเกิดสภาวะในการตอบสนองต่อแก๊ส เมื่อภายหลังการเกิดปฏิกิริยาเคมีกับก๊าซสภาพต้านทานไฟฟ้าที่จะเปลี่ยนแปลงตามเวลา (transient response) อยู่ครู่หนึ่งแล้วคงที่กับเวลา (steady state response) เช่นกัน เมื่อไม่มีแก๊สทำปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่องแล้ว ความต้านทานจะคงกลับไปสู่สภาวะเดิม (original baseline) โดยจะใช้เวลาที่เร็วที่สุดในความสามารถของเซนเซอร์ตัวนั้น ๆ เรียกเวลาที่มีการเปลี่ยนแปลงของสภาพต้านทานไฟฟ้ากลับสู่สภาพเดิมจนมีค่าเป็น 90% ของผลต่างระหว่างสภาพต้านทานไฟฟ้าที่คงที่กับเวลาในสภาพการตอบสนองต่อแก๊ส กับ สภาพต้านทานไฟฟ้าที่กลับสู่สภาพเดิม ว่าเวลาการคืนกลับสู่สภาพเดิม ซึ่งแสดงดังรูป 2.39

การคำนวณหาค่าเวลาการตอบสนอง (response time) และ เวลาการคืนกลับสู่สภาพเดิม (recovery time) ที่ 90 เปอร์เซ็นต์ของค่าความต้านทานเมื่อมีแก๊สทำปฏิกิริยากงที่ และ ค่าความต้านทานสภาวะเดิม (original baseline) ของเซนเซอร์ สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 2.20 และ 2.21 ตามลำดับ [57, 69-71]. โดยพิจารณารูป 2.39 ประกอบ

$$T_{res} = \left[T_{R_{s,1}} - \left\{ (T_{R_{s,1}} - T_{R_{g,1}}) \times \frac{90}{100} \right\} \right] - T_{R_{s,1}} \quad (2.20)$$

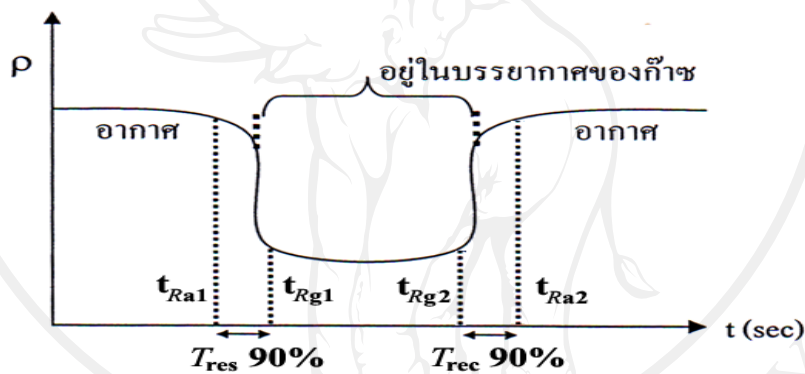
$$T_{rec} = \left[T_{Rg2} + \{(T_{Ra2} - T_{Rg2})\} \times \frac{90}{100} \right] - T_{Rg2} \quad (2.21)$$

โดยที่ T_{Ra1} คือ เวลาที่ค่าของความต้านทานในสภาวะบรรยากาศ (R_a) คงที่ก่อนเกิดการเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทานเมื่อให้แก๊สเข้าไป

T_{Rg1} คือ เวลาที่ค่าของความต้านทานในสภาวะที่มีแก๊สเข้าไปทำปฏิกิริยากับเซนเซอร์ (R_g) คงที่ ก่อนเกิดการเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทานกลับสู่สภาพเดิม

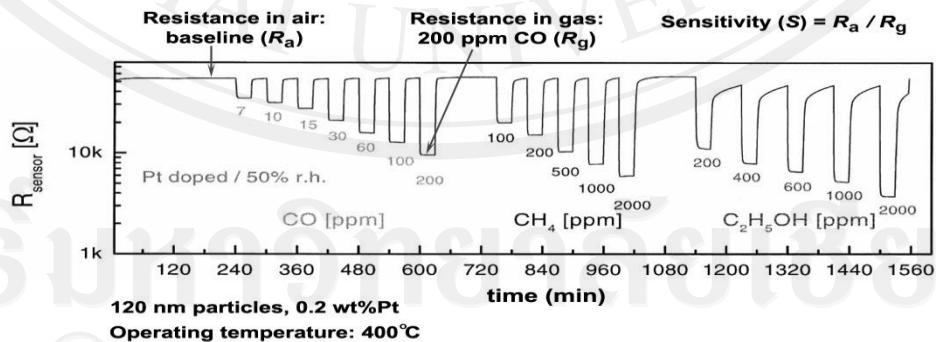
T_{Rg2} คือ เวลาที่ค่าของความต้านทานในสภาวะที่มีแก๊สเข้าไปทำปฏิกิริยากับเซนเซอร์ (R_g) คงที่จุดสุดท้าย ก่อนเกิดการเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทานกลับสู่สภาพเดิมในการหาค่าการคืนกลับสู่สภาพเดิม

T_{Ra2} คือ เวลาที่ค่าของความต้านทานในสภาวะกลับสู่บรรยากาศ (R_a) คงที่อีกครั้ง หลังจากเกิดการเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทานเมื่อให้แก๊สเข้าไป



รูป 2.39 การหาเวลาการตอบสนอง (response time) และ เวลาการคืนสู่สภาพเดิม (recovery time)

Example of Layer Response to gases



รูป 2.40 ตัวอย่างการเปลี่ยนแปลงสภาพต้านทานที่เกิดการทดสอบของแก๊สหลายชนิด ของสารตัวอย่างทินไดออกไซด์ที่ทำการเจือด้วยแพลตินัม ในส่วนของความไวในการวัด และสถานะคงที่ของความต้านทาน (original baseline) [72]

2.8.5 ความเสถียรภาพ (Stability)

คือ ผลในการวัดคงที่ไม่เสื่อมสภาพเร็วในการใช้งาน เพื่อให้เซนเซอร์ สามารถใช้วัดได้อย่างต่อเนื่อง โดยทั่วไป Sensing Membrane ทำจากพอลิเมอร์ มักมีปัญหาในการใช้งาน

2.8.6 พิสัยการวัด (Dynamic range)

คือ ช่วงกว้างของการวัดของเซนเซอร์ เซนเซอร์บางตัวสามารถวัดแก๊สได้ในปริมาณตั้งแต่ 100-10000 ppm แต่บางตัวใช้วัดในช่วง 10-50 ppm

2.9 การพัฒนาเซนเซอร์ในทางอุตสาหกรรม [58]

เครื่องตรวจวัดแก๊สและความชื้น (gas and humidity sensors) ที่ทำจากเซรามิกนั้น พิจารณา รูป 2.71 โดยทั่วไปแล้ว จะเป็นแผ่นบางของวัสดุพอร์ซเลนที่เปลี่ยนแปลงสภาพต้านทานไฟฟ้าเมื่อถูกนำไปไว้ในบรรยากาศที่มีแก๊สบางประเภท โดยเฉพาะแล้วเครื่องตรวจวัดเหล่านี้สามารถใช้วัดปริมาณของความชื้นและการตรวจวัดการมีอยู่ของแก๊สไวไฟ เครื่องตรวจวัดจะตอบสนองต่อองค์ประกอบของบรรยากาศผ่านอันตรกิริยาของพื้นผิวโมเลกุลบางตัวหรือบางกลุ่ม

เซรามิกที่ใช้ในการตรวจวัดแก๊ส มีความจำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องมีโครงสร้างที่ประกอบด้วยรูพรุนที่เชื่อมต่อภายใน (interconnected pores) และพื้นผิวจำเพาะสูง ซึ่งการเผาซินเตอร์วัสดุที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาให้มีความหนาแน่นที่สูงที่สุด จะทำให้ได้เซรามิกที่มีความพรุนเหมาะสมสำหรับการใช้งานในกรณีนี้ได้ โดยปกติแล้วรูพรุนขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 50-300 นาโนเมตร จะเกี่ยวข้องกับเกรนขนาด 1 ไมโครเมตร พื้นที่ผิวที่สัมผัสกับบรรยากาศสามารถเพิ่มได้ด้วยการผสมสารอินทรีย์หรือองค์ประกอบที่ระเหยง่ายเข้าไปในผงเซรามิกก่อนการขึ้นรูป และการเผาซินเตอร์ หลังกระบวนการเผาไล่ (burn-out) และการเผาซินเตอร์แล้วเซรามิกจะประกอบด้วยรูพรุน

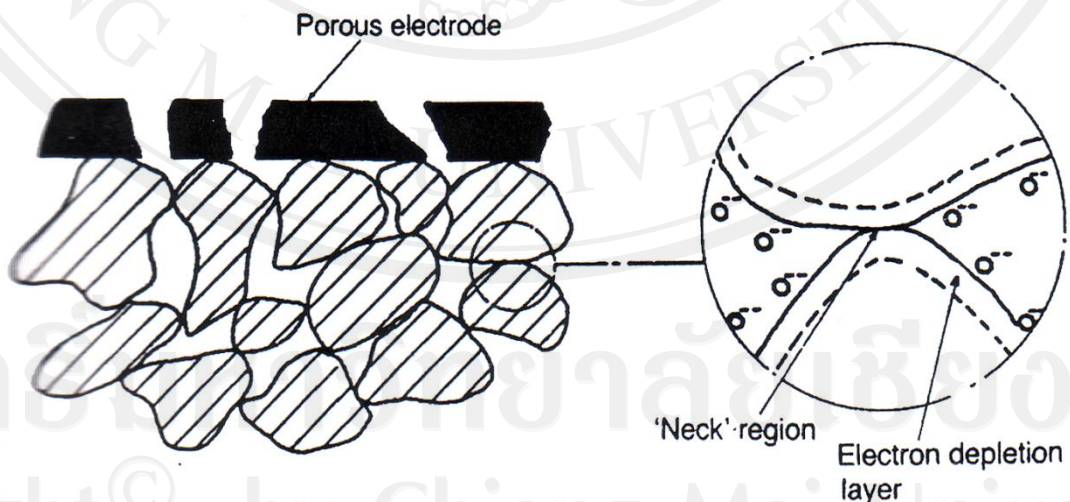


รูป 2.41 เครื่องตรวจวัดแก๊สที่มีขายในเชิงพาณิชย์ [73]

2.9.1 เครื่องตรวจวัดแก๊ส [58]

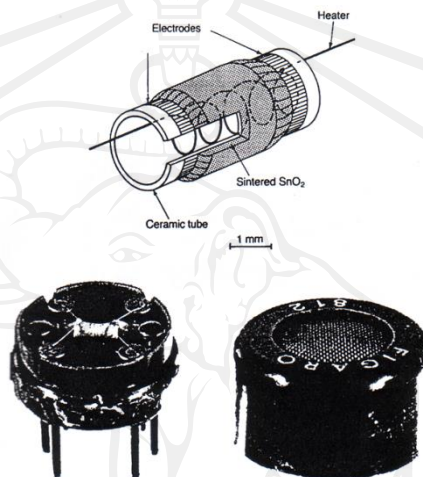
สารออกไซด์กึ่งตัวนำจำนวนมาก จะแสดงลักษณะการเปลี่ยนแปลงของสภาพต้านทานไฟฟ้าในสภาวะที่มีความเข้มข้นเพียงเล็กน้อยของก๊าซบางประเภท ยกตัวอย่างเช่น สารชนิดอื่นของ SnO_2 , ZnO , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ และ AgO ซึ่งจะถูกใช้ประโยชน์อย่างมากในการทำเป็นตัวตรวจวัดก๊าซ นอกจากนี้เนื่องจากสารเหล่านี้มีความไวต่อไอน้ำ จึงต้องถูกใช้งานที่อุณหภูมิสูงกว่า 350 องศาเซลเซียส ซึ่งการดูดซับไอน้ำมีน้อยมาก

พฤติกรรมของการตรวจวัดของสารกึ่งตัวนำชนิดอื่น ดูเหมือนจะถูกรบกวนโดยการดูดซับออกซิเจนที่บริเวณคอ (neck region) ระหว่างเกรน (ดังแสดงในรูป 2.31) เมื่อการดูดซับเกิดขึ้นประจุอากาศ ที่เป็นบวกก็จะเกิดขึ้นในออกไซด์ เมื่ออิเล็กตรอนย้ายจากแถบนำไฟฟ้า หรือ จากสารเจือตัวให้ไปยังออกซิเจนที่ถูกดูดซับไว้ ซึ่งส่งผลทำให้เกิดประจุลบจำนวนที่เท่ากันสะสมบนพื้นผิว สนามไฟฟ้าสถิตที่เกิดขึ้นในบริเวณพื้นผิวของตัวดูดซับจะต่อต้านกระบวนการย้ายประจุนี้ ซึ่งทำให้สุดท้ายแล้วกระบวนการจะหยุดลง ซึ่งถูกประมาณการว่าแรงไฟฟ้าสถิตนี้จะมีอิทธิพลต่อกระบวนการย้ายประจุในชั้นผิวที่หนาประมาณ 1 ไมโครเมตร ในขณะที่ลึกลงกว่านั้น แรงนี้จะมีบทบาทใด ๆ ต่อการแจกแจงอิเล็กตรอนในออกไซด์ ถ้าก๊าซรีดิวซ์ถูกดูดซับ ไอออน O^{2-} จะถูกย้ายจากผิวส่งผลให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนที่นำไปสู่การนำไฟฟ้าได้ ลักษณะดังกล่าวเป็นสภาวะสมดุลพลวัต ซึ่งออกซิเจนจากสิ่งแวดล้อมจะเข้ามาแทนที่ไอออนที่สูญเสียไป และ ความเข้มข้นของอิเล็กตรอนในบริเวณพื้นผิวจะสัมพันธ์กับความเข้มข้นของก๊าซรีดิวซ์



รูป 2.42 แผนภูมิแสดงส่วนของ SnO_2 พอรุนที่มีขั้วไฟฟ้าพอรุนด้วยรายละเอียดของบริเวณ “คอ” ระหว่างเกรนซึ่งแสดงผลของออกซิเจนที่ถูกดูดซับไว้ [58]

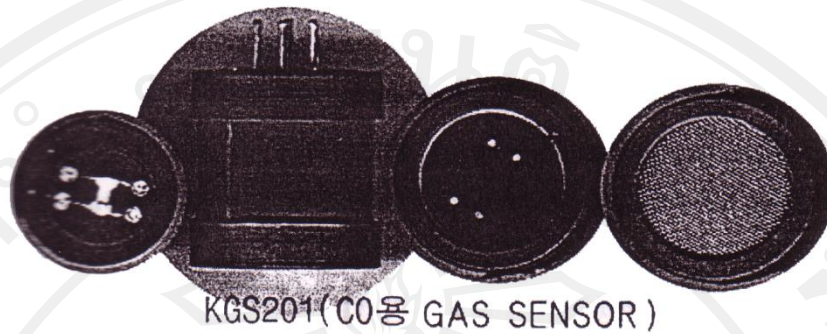
เครื่องตรวจวัดแก๊สทางการค้า ซึ่งทำจาก SnO_2 (แสดงในรูป 2.73) ประกอบด้วยชั้นบางของ เซรามิก SnO_2 ซึ่งรูปทรงติดอยู่บนท่ออะลูมินาขนาดเล็ก เส้นผ่าศูนย์กลางภายนอก 1 มิลลิเมตร x เส้นผ่าศูนย์กลางภายใน 0.5 มิลลิเมตร x ยาว 4 มิลลิเมตร ขั้วไฟฟ้าทอง 2 ชั้นถูกวางลงในลักษณะที่เป็นแถบเพื่อให้เกิดผิวสัมผัสกับ SnO_2 ขดลวดความร้อนภายในท่อจะถูกใช้ในการเพิ่มอุณหภูมิของ ชั้น SnO_2 ให้อยู่ในช่วง 300-400 องศาเซลเซียส นอกจาก SnO_2 แล้ว สารออกไซด์กึ่งตัวนำอื่น ๆ เช่น ZnO , TiO_2 และ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ก็สามารถนำมาใช้ในเครื่องตรวจวัดแก๊สโดยใช้หลักการเดียวกันกับที่ได้ อธิบายมาแล้วข้างต้น



รูป 2.43 เครื่องตรวจวัดแก๊สประเภทออกไซด์ที่มีการผลิตทางการค้า [58]

ถึงแม้ว่าเครื่องตรวจวัดแก๊สจะดูง่ายในแง่ของหลักการสร้างและหลักการทำงาน แต่ก็มี ความต้องการในการพัฒนาอีกหลายจุด เช่น ความสามารถในการเลือกกระหว่างแก๊สไวไฟธรรมดา เช่น มีเทน และ ไฮโดรเจน และก๊าซพิษอย่าง CO และ H_2S การเพิ่มเสถียรภาพระยะยาวของการ ทำงาน การเลือกประเภทของขั้วไฟฟ้าต้องอาศัยการพิจารณาเป็นพิเศษ โดยที่ขั้วไฟฟ้าจะต้องพรุน และเสถียรและยังต้องยึดติดกับเซรามิกที่พรุนและสร้างสัมผัสโอห์มมิก ทั้งนี้เนื่องจากปรากฏการณ์ ที่ไม่เป็นโอห์มมิกที่บริเวณรอยต่อระหว่างเซรามิก และ ขั้วไฟฟ้าอาจจะลดการตอบสนองของ เครื่องตรวจวัด

การประยุกต์ใช้งานของเครื่องตรวจวัดแก๊สนั้นมีหลากหลาย พิจารณารูป 2.74 ทั้งที่ใช้อย่าง แพร่หลายแล้วหรือที่มีศักยภาพในการพัฒนา การตรวจวัด CO ถือว่ามีความสำคัญเป็นอย่างยิ่ง เนื่องจากความเป็นพิษอย่างรุนแรงของ CO เอง และยังเป็นแก๊สซึ่งถูกปลดปล่อยออกมาในช่วง เริ่มต้นของไฟไหม้ ดังนั้น การตรวจวัด CO สามารถเป็นสัญญาณเตือนไฟไหม้ในพื้นที่ที่มี คอมพิวเตอร์ โทรทัศน์ และสายไฟที่ร้อนในอุปกรณ์ไฟฟ้าโดยทั่วไป



รูป 2.44 เครื่องตรวจวัดแก๊ส CO [58]

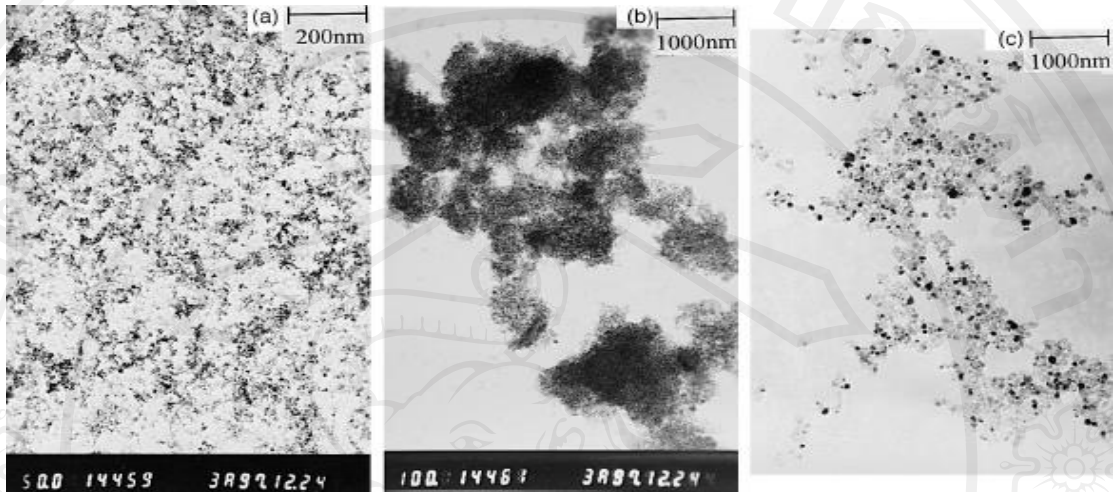
2.10 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง [41-56]

ในระยะเวลา 10 ปีที่ผ่านมา ได้มีการรายงานและการพัฒนาในด้านการสังเคราะห์ การหาลักษณะเฉพาะ และการประยุกต์ใช้เป็นตัวเซนเซอร์ ของวัสดุนาโนทินไดออกไซด์ ซึ่งวัสดุนาโนทินไดออกไซด์ที่จะนำไปใช้เป็นองค์ประกอบในการใช้เป็นตัวเซนเซอร์นั้น สามารถสังเคราะห์ได้หลายวิธี ทั้งวิธีการสังเคราะห์อย่างง่าย และ ใช้เทคนิคขั้นสูง โดยแต่ละวิธีนั้นจะมีความแตกต่างกันไปทั้งทางด้านสารเคมีที่ใช้เป็นสารตั้งต้น ความซับซ้อน ลำดับขั้นตอน ในการสังเคราะห์ และในความแตกต่างของวิธีที่ใช้ในการสังเคราะห์นี้ ก็จะส่งผลให้ได้คุณสมบัติของอนุภาคนาโนทินไดออกไซด์ ที่แตกต่างกันไป เช่น ได้ลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาคที่ต่างกัน ขนาด และ พื้นที่ผิวสัมผัสจำเพาะก็จะมีค่าน้อยต่างกัน ซึ่งในการนำไปใช้เป็นตัวเซนเซอร์ เพื่อทดสอบความไวต่อก๊าซชนิดต่าง ๆ นั้น คุณสมบัติต่างเหล่านี้ นับว่ามีผลอย่างมากต่อบรรยากาศต่าง ๆ ทางด้านเซนเซอร์ ดังนั้น ในส่วนนี้จึงจะขอสรุปวิธีการต่าง ๆ ที่ใช้ในการสังเคราะห์ และการหาลักษณะเฉพาะของอนุภาคนาโนทินไดออกไซด์

2.10.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนทินไดออกไซด์โดยวิธีต่าง ๆ [41-53]

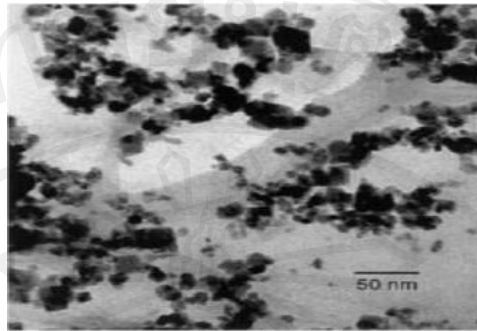
ในปี ค.ศ. 1999 He และ คณะ [41] ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนทินไดออกไซด์โดยวิธีการไฮโดรเทอร์มอล ไฮโดรไลเซชัน ในการสังเคราะห์นั้น จะทำภายใต้สภาวะออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียสของปฏิกิริยา $\text{Sn}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ และได้ทำการหาลักษณะเฉพาะของอนุภาคโดยใช้เทคนิคอินฟราเรดสเปกตรัม และ รามานสเปกตรัม การวิเคราะห์เฟส, สัณฐานวิทยา, และ ขนาดที่แท้จริงของอนุภาคนาโนทินไดออกไซด์นั้น จะใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่า ขนาดอนุภาคที่ได้มีลักษณะเป็นทรงกลม

ขนาดเล็กมากประมาณ 3 นาโนเมตร (รูป 2.45) อนุภาคค่อนข้างกระจายตัวไม่เกาะกลุ่มกัน โดยในการสังเคราะห์นี้ผลผลิตร้อยละ (% yield) ที่ได้มีค่ามากกว่า 90 %



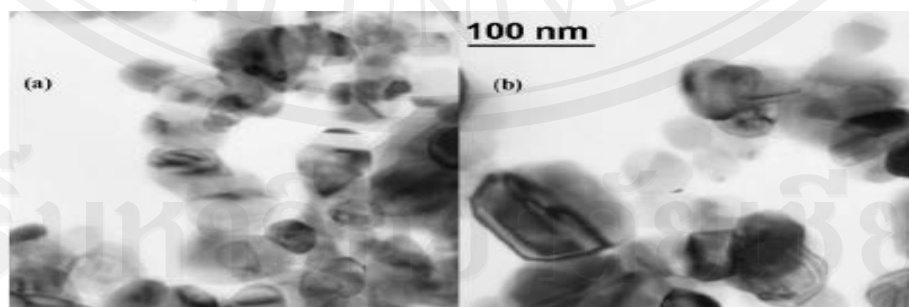
รูป 2.45 (a) ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ของอนุภาคนาโนทินไดออกไซด์ ภายใต้สภาวะออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส (b) ภายใต้สภาวะออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส และ (c) ภายใต้สภาวะออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส [41]

ในปี ค.ศ. 2001 Cukrov และ คณะ [42] ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนทินไดออกไซด์ โดยวิธีเมคคาโนเคมีคอล (mechanochemical) ในการสังเคราะห์นั้น จะใช้สารตั้งต้น คือ anhydrous SnCl_2 , granular anhydrous Na_2CO_3 และ NaCl ผงที่ได้ในกระบวนการ เมคคาโนเคมีคอล ของ SnCl_2 และ Na_2CO_3 นั้น จะอยู่ในรูปของ ผลึกนาโน SnO ในระหว่างการ milling หลังจากนั้นจะเกิดเป็น SnO_2 ได้หลังจากถูกออกซิไดซ์ในกระบวนการควบคุมความร้อน (heat treatment) ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ภายใต้สภาวะบรรยากาศ จากการหาลักษณะเฉพาะพบว่า เฟสที่ได้จะเกิดขึ้นสองเฟส คือ เตตระโกนอล และ ออโรมบิก โดยจะขึ้นอยู่กับสภาวะความดัน และเวลาที่ใช้ในการบดผง ในด้านของขนาดอนุภาคนาโนทินไดออกไซด์นั้น พบว่า แนวโน้มของขนาดอนุภาคที่คำนวณได้จากเทคนิค XRD และ BET โดยใช้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของสารและความหนาแน่นของสารนั้น จะมีค่าลดลงจนกระทั่งผ่านกระบวนการบด ประมาณ 8 ชั่วโมงหลังจากนี้ก็จะมีค่าที่ ขนาดอนุภาคจะมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อมีการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิในระหว่างกระบวนการควบคุมความร้อน จากการวิเคราะห์ขนาดที่แท้จริงของอนุภาคนาโนทินไดออกไซด์โดยเทคนิค TEM พบว่า อนุภาคมีลักษณะเกาะกันเป็นกลุ่มก้อน ไม่กระจายตัว มีขนาดอยู่ในช่วง 5-30 นาโนเมตร ดังรูป 2.46



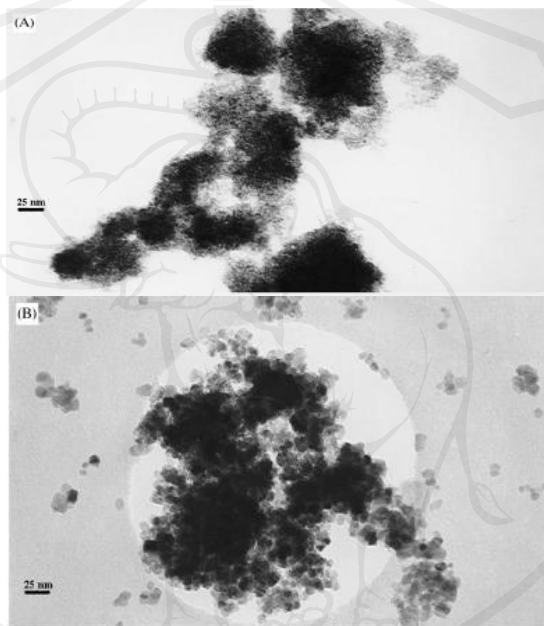
รูป 2.46 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ของผงนาโนทิงไดออกไซด์ ที่ผ่านการบดเป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยผ่านระบบการควบคุมความร้อนที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส [42]

ต่อมา Cirera และ คณะ [43] ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนทิงไดออกไซด์ โดยใช้กระบวนการของคลื่นไมโครเวฟ (microwave process) ในช่วงความยาวคลื่น 2.45 จิกะเฮิร์ตซ์ มาใช้ในการสังเคราะห์ โดยใช้สารตั้งต้นคือสารละลายของทินคโลไรด์ ซึ่งสามารถที่จะสังเคราะห์อนุภาคนาโนทิงไดออกไซด์บริสุทธิ์ และ สารเจือ ได้ในเวลาอันรวดเร็ว ประมาณ 2-3 นาที ในสภาวะการคงตัวของเทคนิคนี้ จะมีการกล่าวถึงกระบวนการบนพื้นฐานของกระบวนการการแคลไซน์ด้วยความร้อนแบบดั้งเดิม, การกระตุ้น OH และ การรวมการแคลไซน์กับความร้อนและคลื่นไมโครเวฟ จากการวิเคราะห์ผลพบว่า อนุภาคที่ได้มีขนาดค่อนข้างใหญ่ประมาณ 60 นาโนเมตร และเกาะกันเป็นกลุ่มก้อน ไม่กระจายตัว ดังรูป 2.47



รูป 2.47 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ของอนุภาคนาโนทิงไดออกไซด์โดยใช้กระบวนการของคลื่นไมโครเวฟ โดยผ่านการรักษาด้วยความร้อนที่อุณหภูมิสูง 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง [43]

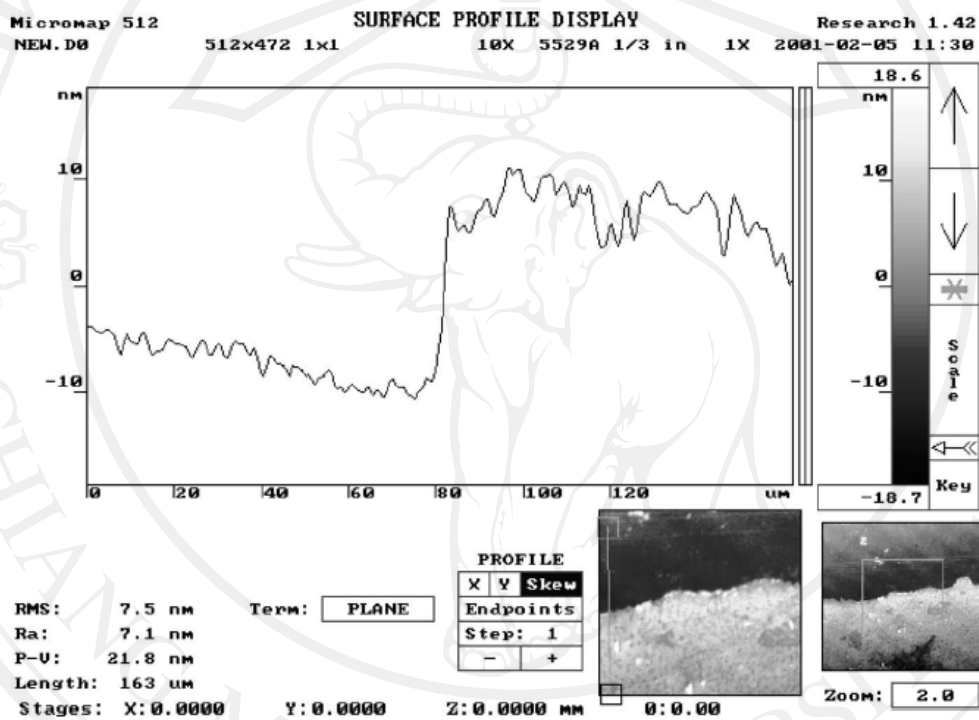
ต่อมาในปี ค.ศ. 2003 Toledo-Antonio และ คณะ [44] ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนทินไดออกไซด์ โดยวิธีการตกตะกอน ภายใต้อุณหภูมิห้อง โดยใช้สารตั้งต้นคือ SnCl_4 อนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นทรงกลม และขนาดอนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิความร้อน (annealing temperatures) จาก 110 ถึง 1000 องศาเซลเซียส โดยขนาดที่ได้จากการคำนวณโดยใช้ทฤษฎีของ Rietveld จาก เทคนิค XRD ที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสนั้นมีขนาดที่เล็กมากประมาณ 3 นาโนเมตร ดังรูป 2.48



รูป 2.48 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ของอนุภาคนาโนทินไดออกไซด์ที่ถูกเผาที่อุณหภูมิ (A) 200 องศาเซลเซียส และ (B) 500 องศาเซลเซียส [44]

ต่อมา Gu และ คณะ [45] ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนทินไดออกไซด์โดยวิธีโซล-เจล (sol-gel method) เพื่อนำไปใช้เป็นตัว photoluminescence ในส่วนของการสังเคราะห์นั้น จะใช้ hydrous $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ละลายในน้ำกลั่นไม่มีประจุ และหยดด้วยสารละลายแอมโมเนีย อัตราการหยดของแอมโมเนียจะมีผลต่อการควบคุมความเป็นเนื้อเดียวกันทางเคมี เจลที่ได้จะถูกล้างด้วยน้ำกลั่นไม่มีประจุ และ นำไปอบ ที่ยที่สุดผลที่ได้จะนำไปเผาที่อุณหภูมิระหว่าง 400 ถึง 600 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากผลการวิเคราะห์ลักษณะพบว่า อนุภาคนาโนทินไดออกไซด์จะมีเฟสเดี่ยวเตตระโกนอล และ ขนาดอนุภาคที่ได้จะมีขนาดประมาณ 2.6 นาโนเมตร

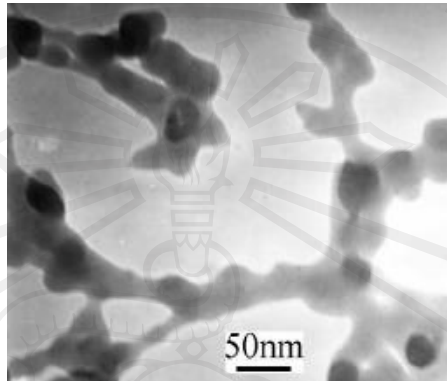
ต่อมา Michel และ คณะ [46] ได้ทำการเตรียมฟิล์มบางนาโนทินไดออกไซด์โดยวิธีการเคลือบชุบ (dip coating) สำหรับ คอลลอยด์ที่ใช้สำหรับการเคลือบนั้น (deposition) จะสามารถสังเคราะห์ได้โดยวิธีการ microwave-induced thermohydrolysis ของ สารละลาย ทินเตตระคลอไรด์ และ กรดไฮโดรคลอริก ในกระบวนการเคลือบชุบ จะมีการใช้ชั้นสเตรทชนิด ซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) และ ชั้นสเตรทแล้ว จากการทดสอบพบว่า ฟิล์มบางที่ได้ มีขนาดประมาณ 20 นาโนเมตร ดังรูป 2.49



รูป 2.49 ลักษณะความหนาของฟิล์มบางนาโนทินไดออกไซด์หลังจากผ่านกระบวนการ etching โดยการเคลือบบน microscope glass slide. สารคอลลอยด์ที่เตรียมสำหรับการชุบถูกเตรียมภายใต้สภาวะคลื่นไมโครเวฟที่กำลัง 500 วัตต์ เป็นเวลา 40 วินาที [46]

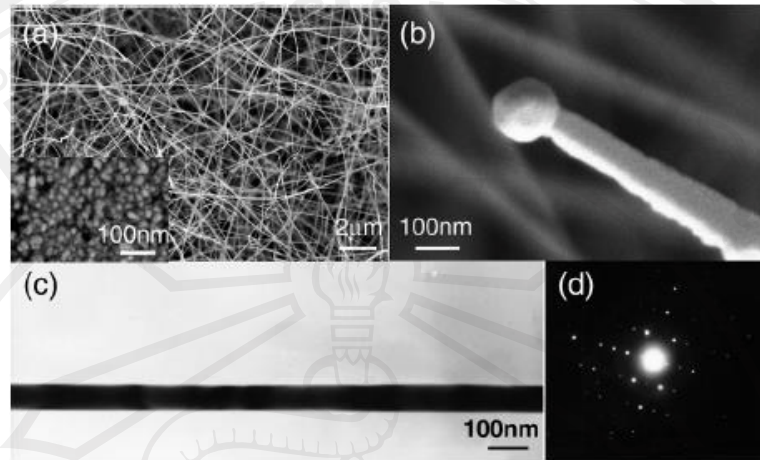
ต่อมาในปี 2004 Yang และ คณะ [47] ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนทินไดออกไซด์ โดยการควบคุมความร้อน (heat treatment) ของผงละเอียดที่ผ่านการบด ภายใต้พื้นฐานของวิธีปฏิกิริยามะกอกนาโนเคมีคอล ในการสังเคราะห์นั้น จะใช้สารตั้งต้น คือ anhydrous SnCl_2 , granular anhydrous Na_2CO_3 และ NaCl จากการวิเคราะห์ผลการทดลองพบว่า ขนาดอนุภาคที่คำนวณได้โดยใช้เทคนิค XRD นั้นจะมีขนาดที่ใหญ่ขึ้นเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการควบคุมระบบความร้อนมี

ค่าเพิ่มขึ้น โดยที่ขนาดของอนุภาคจะมีขนาดอยู่ในช่วง 25-40 นาโนเมตร ดังรูป 2.50 ซึ่งจะมีขนาดโตขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการเคลือบชั้นมีค่าสูงขึ้นจาก 450 ถึง 800 องศาเซลเซียส

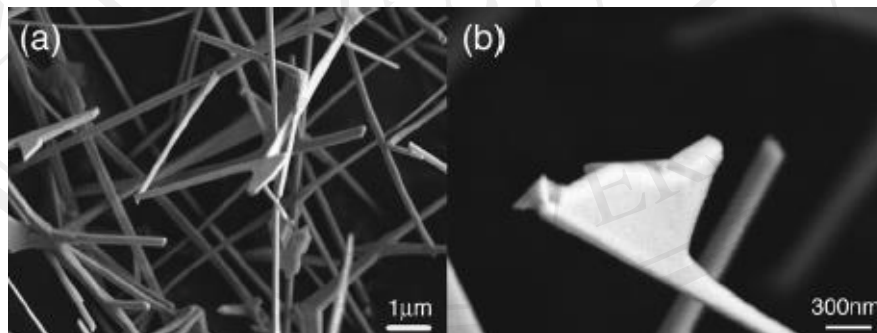


รูป 2.50 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ของอนุภาคนาโนทินไดออกไซด์ [47]

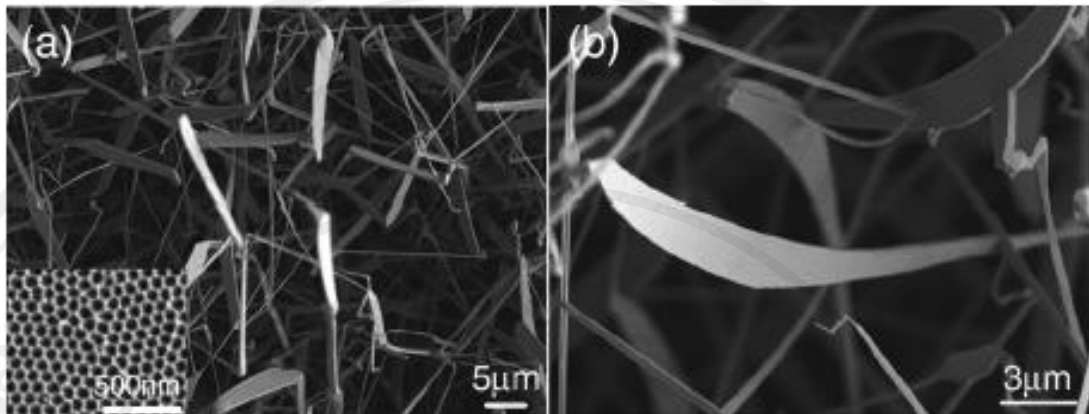
ต่อมา ในปี 2007 Qu และ คณะ [48] ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนทินไดออกไซด์ที่มีหลายลักษณะของสัณฐานวิทยา เช่น nanowire, dendritic nanorod และ falchion-like nanosheets โดยวิธีการตกสะสมไอทางเคมี (Chemical Vapor Deposition; CVD) ในการควบคุมการสังเคราะห์ให้ได้รูปทรงต่าง ๆ นั้น ปัจจัยที่สำคัญส่วนใหญ่จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ และ แบบพิมพ์เป็นหลัก โดยที่ลักษณะรูปทรงแบบ nanowire นั้น จะมีขนาดความยาวในช่วง 10 ถึง 100 ไมโครเมตร และมีเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 80 นาโนเมตร โดยใช้แบบพิมพ์ชนิด anodic aluminum oxide (AAO) กับการเชื่อมประสานโดยใช้ อนุภาคทองเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิประมาณ 600 องศาเซลเซียส ในส่วนของรูปทรงแบบแท่ง หรือ nanorod และ แบบ flag-like นั้น จะมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางที่ใหญ่กว่า 100 นาโนเมตร และมีความยาวในช่วง 10 ถึง 100 ไมโครเมตร โดยถูกเตรียมภายใต้สภาวะเดียวกันกับรูปทรงแบบ nanowire โดยใช้แบบพิมพ์ชนิด anodic aluminum oxide (AAO) กับการเชื่อมประสานโดยใช้ อนุภาคทองเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ที่อุณหภูมิสูงกว่า อุณหภูมิที่ใช้ในการควบคุมประมาณ 850 องศาเซลเซียส ส่วนลักษณะรูปทรงแบบ falchion-like SnO_2 nanosheet นั้น จะมีความหนาประมาณ 10 ถึง 100 นาโนเมตร และมีความยาวของลักษณะเป็นแบบที่จะเตรียมได้โดยใช้แบบพิมพ์ชนิด anodic aluminum oxide (AAO) ปราศจากการเชื่อมประสานโดยอนุภาคทองเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แต่อุณหภูมิที่ใช้ในการควบคุมประมาณ 850 องศาเซลเซียส ซึ่งปัจจัยส่วนใหญ่เหล่านี้จะมีผลอย่างมากในการควบคุมขนาด และ ลักษณะรูปทรงของอนุภาคที่ต่างกันไป พิจารณา รูป 2.51-2.53



รูป 2.51 (a) ภาพถ่าย FESEM ของอนุภาคนาโนทินไดออกไซด์ที่มีลักษณะสัณฐานวิทยาเป็นรูปท่อภาพที่แทรกอยู่แสดงถึงสัณฐานวิทยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคทอง โดยใช้แบบพิมพ์ชนิด anodic aluminum oxide (AAO) ก่อนทำการเคลือบ (b) ภาพถ่าย FESEM ของลักษณะท่อนาโน กับอนุภาคทองที่ปลาย tip (c) ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ของท่อนาโนเดี่ยว และ (d) รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ซึ่งสอดคล้องกับลักษณะเป็นผลึกของรูป TEM (c) [48]

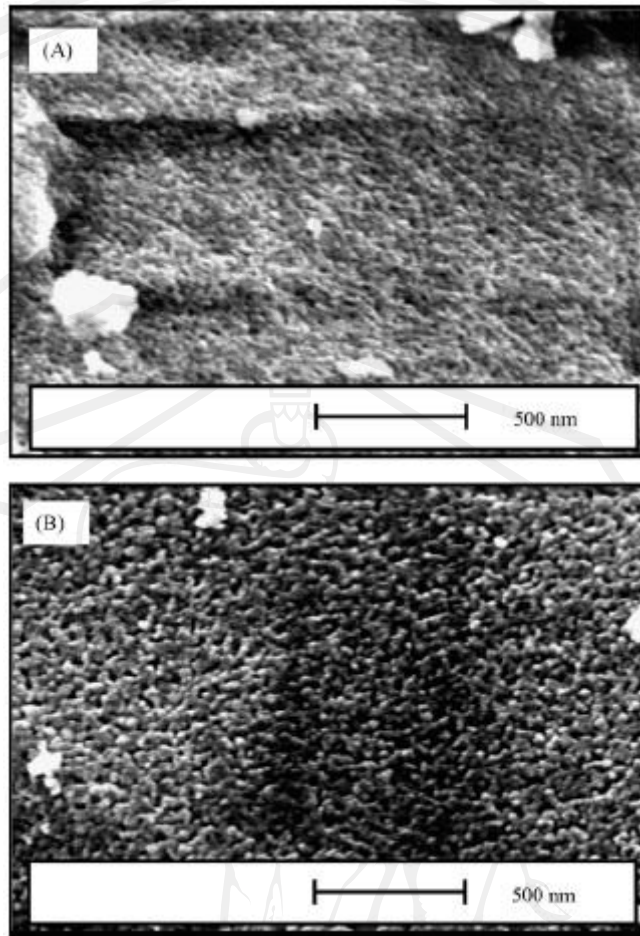


รูป 2.52 (a) ภาพถ่าย FESEM ของรูปทรงแบบ nanowire โดยใช้แบบพิมพ์ชนิด anodic aluminum oxide (AAO) กับการเชื่อมประสานโดยใช้ อนุภาคทองเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ที่อุณหภูมิสูงกว่า อุณหภูมิที่ใช้ในการควบคุมประมาณ 850 องศาเซลเซียส (b) ภาพถ่ายของท่อนาโนที่มีปลายท่อเป็นรูปธง (flag-like) [48]



รูป 2.53 (a) ภาพถ่าย FESEM ของรูปทรงแบบ nanowire โดยใช้แบบพิมพ์ชนิด anodic aluminum oxide (AAO) ปราศจากการเชื่อมประสาน โดยอนุภาคทองเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แต่อุณหภูมิที่ใช้ในการควบคุมประมาณ 850 องศาเซลเซียส ภาพที่แทรกอยู่แสดงถึงสัณฐานวิทยาที่ปราศจากตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคทอง โดยใช้แบบพิมพ์ชนิด anodic aluminum oxide (AAO) ก่อนทำการเคลือบ [48]

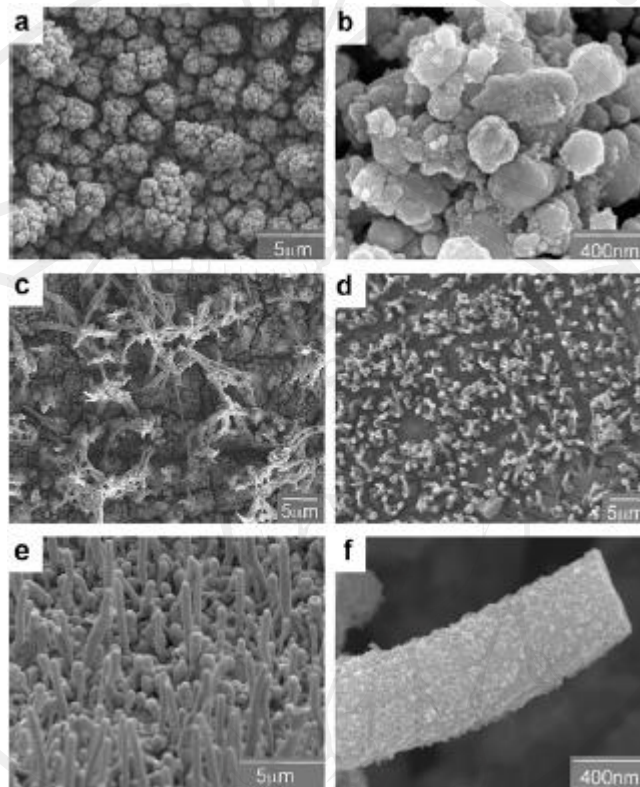
ต่อมา Acarbas และ คณะ [49] ได้ทำการเตรียมอนุภาคนาโนทินไดออกไซด์ โดยวิธีการตกตะกอนเป็นเนื้อเดียวกัน (homogeneous precipitation) ในกระบวนการทดลองจะเกิดจากการการทำปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นซิดสารละลายทินเตตระคลอไรด์ (SnCl_4) และ ยูเรีย ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$) ในปริมาณความเข้มข้นสารในช่วง 0.01 ถึง 2 โมลาร์ กระบวนการการสลายตัวของยูเรียสามารถเผาได้ได้ที่อุณหภูมิค่าประมาณ 90 องศาเซลเซียส ซึ่งจะเป็นผลในกระบวนการตกตะกอนของ SnCl_4 ที่จากความเข้มข้นสารที่ 0.001 ถึง 1 โมลาร์ ของสารละลาย SnCl_4 กับ ยูเรีย จากการสังเคราะห์อนุภาคจากการควบคุมปริมาณความเข้มข้นสารนั้น พบว่า ปริมาณความเข้มข้นเริ่มต้นที่ค่าต่าง ๆ กันนั้นจะมีผลโดยตรงต่อขนาดของอนุภาค พบว่าที่ปริมาณความเข้มข้นที่เพิ่มมากขึ้น ขนาดอนุภาคก็จะมีขนาดที่ใหญ่ขึ้น ขนาดอนุภาคที่ได้จะมีขนาดที่ค่อนข้างเล็กประมาณ 2-3 นาโนเมตร ดังรูป 2.54 อย่างไรก็ตาม อนุภาคส่วนใหญ่ยังมีการเกาะกันเป็นกลุ่มก้อน ไม่กระจายตัว ซึ่งจะมีผลต่อพื้นที่ผิวจำเพาะที่มีค่าต่ำในกระบวนการแคลไซน์ (calcination)



รูป 2.54 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของสารตัวอย่าง (a) ที่ความเข้มข้นก่อนทำการผสมระหว่าง SnCl_4 กับ ยูเรีย ด้วยอัตราส่วน 0.1:0.1 โมลาร์ และ (b) ที่ความเข้มข้นก่อนทำการผสมระหว่าง SnCl_4 กับ ยูเรีย ด้วยอัตราส่วน 0.5:0.5 โมลาร์ โดยทุกสารตัวอย่างจะถูกเคลือบที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง [49]

ต่อมา Santato และ คณะ [50] ได้ทำการสังเคราะห์และทำการหาลักษณะเฉพาะของอนุภาคนาโนทิน (Sn) และ ทินไดออกไซด์ (SnO_2) ที่มีรูปทรงแบบท่อ (wire) โดยใช้เทคนิคการตกตะกอนทางอิเล็กโทรนิคส์ (electrodeposition) ในกระบวนการนี้ใช้สำหรับเพื่อที่จะทำการเคลือบฟิล์มทิน (Sn film) โดยใช้แผ่นตัวกลางชนิด ไดเมทิลซัลฟอกไซด์ (dimethyl sulfoxide; DMSO) ซึ่งจะเป็นตัวกลางที่สำคัญในการที่จะควบคุมลักษณะพื้นฐานวิทยาของทิน และ ทินไดออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นท่อระดับนาโน ในส่วนของฟิล์มนาโนทินไดออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นรูปทรงแบบท่อนั้นสามารถสังเคราะห์จากกระบวนการออกซิเดชันด้วยความร้อนของฟิล์มทิน ขนาดของฟิล์มทินจะมีขนาดประมาณ 200-400 นาโนเมตร ส่วนขนาดของฟิล์มทินไดออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นท่อระดับนาโน

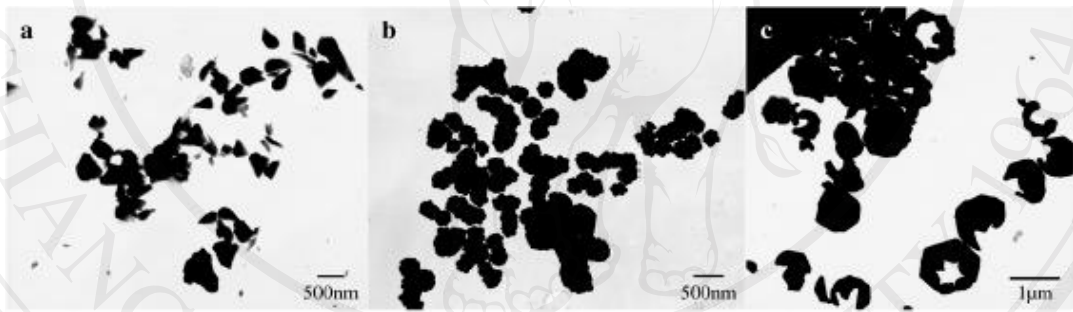
โนนนั้นค่อนข้างใหญ่กว่าฟิล์มทินประมาณ 2 เท่า ขนาดที่วัดได้ประมาณ 800 นาโนเมตร ซึ่งขนาดที่ใหญ่ขึ้นนี้เกิดจากกระบวนการออกซิเดชันด้วยความร้อนของฟิล์มทินมาเป็น ฟิล์มทินไดออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นท่อนั่นเอง ดังรูป 2.55



รูป 2.55 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของฟิล์มทิน ที่เตรียมได้จากการถูกเคลือบทางอิเล็กโทรนิคส์ (electrodeposition) บนซับสเตรทชนิด stainless steel (a) และ (b) จากสารละลายที่มีความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ของ SnCl_2 และ 0.5 โมลาร์ของ NaNO_3 โดยใช้แผ่นตัวกลางชนิด DMSO และ (c) สารละลายที่ถูกใช้ในการเคลือบ Sn (ประมาณ 50 mL หลังจากผ่านที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส (d-f) ภาพถ่าย SEM ของฟิล์ม ที่ถูกเคลือบภายใต้สภาวะเงื่อนไข ดังรูป (c) แต่มีการเข้าร่วมทำปฏิกิริยาของ O_2 โดยระบบ bubbling ($0.011 \text{ m}^3/\text{min}$) [50]

ต่อมา Yang และ คณะ [51] ได้ทำการเตรียมอนุภาคนาโนทินไดออกไซด์ที่มีลักษณะพื้นฐานวิทยาแบบแผ่นนาโนทรงหกเหลี่ยม (hexagon nanosheet) จากสารละลายเอทานอล/น้ำ ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ขนาด และ พื้นผิวของอนุภาคสามารถควบคุมได้โดยการเปลี่ยนแปลงเงื่อนไขในการเกิดปฏิกิริยาในระบบ ในการสังเคราะห์จะใช้สารตั้งต้นคือ $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ทำปฏิกิริยา

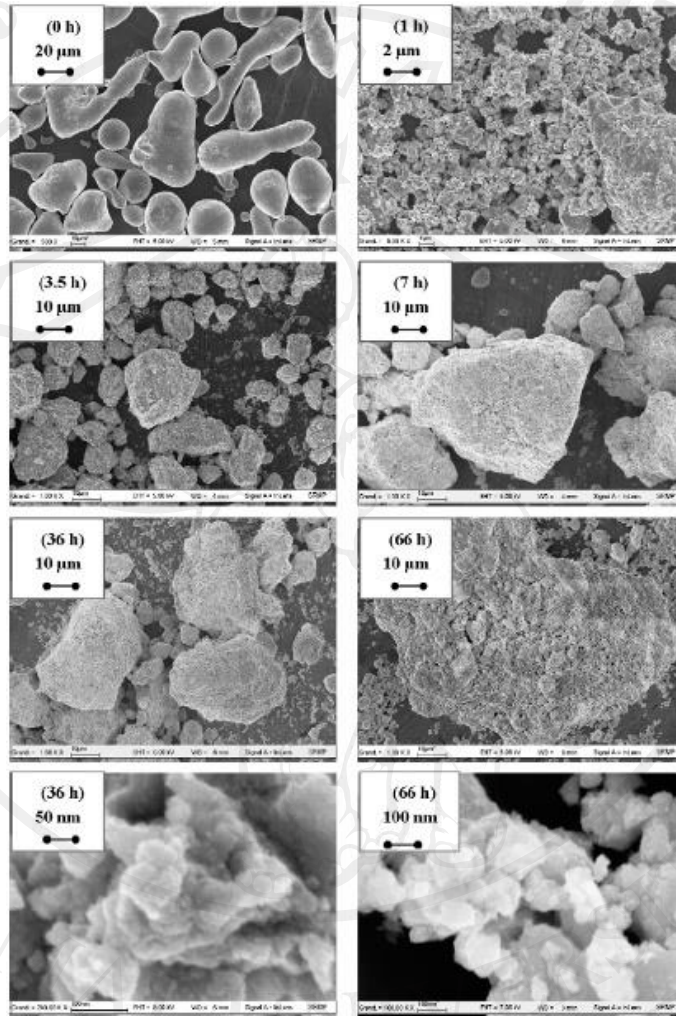
กับ โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) โดยใช้สารลดแรงตึงผิวชนิด hexadecyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) ทำการผสมในน้ำกลั่นชนิดไม่มีประจุและเอทานอลด้วยอัตราส่วนที่แตกต่างกัน ภายใต้สภาวะอุณหภูมิห้อง ในการเปรียบเทียบการทดลองพบว่า ที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 140 เป็น 180 องศาเซลเซียสนั้น ความยาวของแต่ละขอบของรูปทรงหกเหลี่ยมนาโนทินไดออกไซด์จะมีขนาดที่เพิ่มขึ้นจากช่วง 300-450 นาโนเมตร ไปเป็น 700-900 นาโนเมตร ในอีกสภาวะเงื่อนไขหนึ่ง ปริมาณอัตราส่วนระหว่างน้ำกลั่นชนิดไม่มีประจุและเอทานอลนั้น ก็มีผลต่อสัณฐานวิทยา และขนาดด้วย ซึ่งในการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนระหว่างน้ำกลั่นชนิดไม่มีประจุและเอทานอลจาก 2:1 เป็น 1:2 พบว่าอนุภาคนาโนทินไดออกไซด์ จะมีสัณฐานวิทยาที่แตกต่างกัน โดยจะเปลี่ยนจากลักษณะที่เป็นรูปทรงสามเหลี่ยมไปเป็นทรงกลม มากไปกว่านั้น ยังพบว่า ความเข้มข้นของ NaOH ยังมีผลต่อลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาคนาโนทินไดออกไซด์อีกด้วย เมื่อค่าความเข้มข้นมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0.15 เป็น 0.3 โมลาร์นั้น พบว่าโครงสร้างของอนุภาคนาโนทินไดออกไซด์จะมีลักษณะรูปทรงแบบวงแหวนกลวงกลาง (hollow ring) ขนาดประมาณ 1 ไมโครเมตร ดังรูป 2.56



รูป 2.56 ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคนาโนทินไดออกไซด์ที่เตรียมอัตราส่วนระหว่างน้ำกับเอทานอลต่างกัน คือ (a) 2:1, (b) 1:2 และ (c) เตรียมที่ความเข้มข้นของ C_{OH}^- เท่ากับ 0.3 โมลาร์ [51]

ต่อมา Legendre และ คณะ [52] ทำการเตรียมอนุภาคนาโนทินไดออกไซด์โดยใช้วิธีการทางโซลิดสเตต (solid state reaction) นั่นคือวิธี การใช้ลูกบดละเอียด (ball milling) อนุภาคนาโนทินไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จะมีเฟสเป็นแบบ เตตระโกนอล ซึ่งจะเกิดจากการบด metallic tin (Sn) ที่อุณหภูมิห้องภายใต้สภาวะออกซิเจน เป็นเวลา 0-66 ชั่วโมง ในขั้นตอนนี้จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยอาศัยแรงกระแทกและเสียดสีกันของเม็ดละเอียด (ball) โดยจะเกิดปฏิกิริยาการเหนี่ยวนำด้วยตัวเองที่เรียกว่า self-sustaining reaction ซึ่งสามารถที่จะเปลี่ยนเฟสจาก Sn ไปเป็น SnO_2 ได้ โดยใช้เวลากบดที่เร็ว ขนาดอนุภาคที่ได้จากการคำนวณโดยเทคนิค XRD นั้นมีขนาดประมาณ 10 นาโนเมตร ซึ่งจะมีค่าต่ำกว่าขนาดที่คำนวณได้โดยใช้พื้นที่ผิวจำเพาะ และค่าความหนา

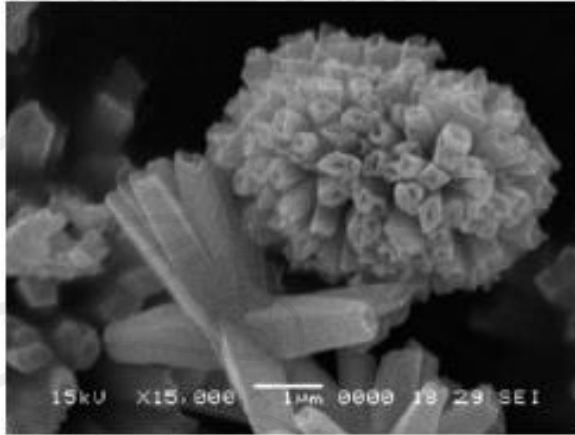
แน่นของสารมากำนวน เล็กน้อย ทั้งนี้เนื่องจาก อนุภาคยังเกาะตัวกันเป็นกลุ่มก้อนอยู่ ซึ่งเป็นปัญหาในเรื่องของพื้นที่ผิวจำเพาะที่มีค่ามากเนื่องจากว่าอนุภาคเกาะกันขนาดใหญ่ ดังรูป 2.57



รูป 2.57 ภาพถ่าย SEM ของผงทิน ที่ทำการบดเป็นเวลาที่แตกต่างกัน [52]

ต่อมา Sun และ คณะ [53] ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคทินไดออกไซด์ที่มีสัณฐานวิทยาเป็นรูปทรงดอกไม้ โดยใช้วิธีออกซาเลต (oxalate process) จากการทำปฏิกิริยาระหว่าง กรดออกซาลิก (oxalic acid; $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), เอทานอล และ $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ขนาดของรูปทรงดอกไม้ทินไดออกไซด์มีขนาดประมาณ 3-7 ไมโครเมตร ในแต่ละดอกจะประกอบไปด้วยโครงสร้างระดับย่อยมีรูปทรงเป็นแบบท่อเล็ก ๆ รูปสี่เหลี่ยม ระดับไมโคร ที่รวมตัวกันเป็นลักษณะดอกไม้ การกระจายตัวของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในเฉลี่ยของแต่ละท่อมีค่าประมาณ 20-240 นาโนเมตร และ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอกเฉลี่ยของแต่ละท่อมีค่าประมาณ 260-450 นาโนเมตร และเชื่อว่า ลักษณะรูปทรง

ดอกไม้แบบนี้ จะมีความสามารถ และประสิทธิภาพที่สูงในการนำไปประยุกต์ใช้ในเทคโนโลยีหลายประเภทได้ พิจารณาดังรูป 2.58



รูป 2.58 ภาพถ่าย SEM ที่แสดงโครงสร้างเป็นรูปทรงดอกไม้ที่ประกอบไปด้วยโครงสร้างที่เป็นลักษณะท่อระดับไมโครเมตรที่เตรียมได้ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 นาที [53]

2.10.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องในการสังเคราะห์เส้นใยนาโนทินไดออกไซด์โดยเทคนิคการให้ความร้อนด้วยกระแสไฟฟ้า

สำหรับการรายงาน การวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์เส้นใยนาโนทินไดออกไซด์โดยเทคนิคการให้ความร้อนด้วยกระแสไฟฟ้านั้น ยังไม่แพร่หลายมากนัก มีเพียงแค่งานวิจัยของ Singjai และคณะ ได้เป็นผู้ริเริ่มสังเคราะห์เส้นใยนาโนโดยเทคนิคการให้ความร้อนด้วยกระแสไฟฟ้า ซึ่งในการสังเคราะห์นั้นขอกล่าวในรายละเอียดดังต่อไปนี้

ในปี ค.ศ. 2002 Singjai และคณะ [65] ได้ทำการสังเคราะห์และศึกษาลักษณะของเส้นใยนาโนชนิดลูกบิด จากแท่งถ่าน (Charcoal) โดยเทคนิคการให้ความร้อนด้วยกระแสไฟฟ้าในบรรยากาศปกติ อุณหภูมิที่เกิดขึ้นเมื่อมีกระแสไฟฟ้ามากกว่า 1,000 องศาเซลเซียส (ที่ความต่างศักย์ 35 โวลต์ กระแสไฟฟ้า 15 แอมแปร์) นาน 1 – 2 นาที ผลของการสังเคราะห์พบว่า ที่ผิวด้านนอกและบริเวณรอยแตกของแท่งถ่านมีเส้นใยนาโนชนิดลูกบิดเกิดขึ้น โดยเส้นใยนาโนชนิดลูกบิดนั้นมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 40 นาโนเมตร และมีระยะระหว่างเม็ดลูกบิดที่ใกล้กันที่สุด 330 นาโนเมตร

ในปี ค.ศ. 2004 พิมพ์ใจ แสงสว่าง[74] ศึกษาการสังเคราะห์เส้นใยนาโนชนิดลูกบิดจากแท่งแกรไฟต์ผสมอะลูมิเนียมออกไซด์ ด้วยเทคนิคการให้ความร้อนด้วยกระแสไฟฟ้า ในบรรยากาศอาร์กอน มีการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนและตัวเร่งปฏิกิริยา จากการทดลองพบว่าที่อะลูมิเนียมออกไซด์ 30 เปอร์เซ็นต์ ผสมกับเหล็กออกไซด์และซิลิกอนออกไซด์ อย่างละ 5 เปอร์เซ็นต์ ได้เส้นใยนาโนชนิดลูกบิด ที่เป็นสารประกอบอะลูมิเนียมเททรอกซิคาร์ไบด์ (Al_4O_4C)

ในปีเดียวกัน สมอ บุญพันธ์[75] ศึกษาการผลิตเส้นใยนาโนซิลิกอนคาร์ไบด์จากแท่งแกรไฟต์ผสมซิลิกอนไดออกไซด์ทั้งแบบที่เติมอะลูมินาและไม่เติมอะลูมินาโดยเทคนิคการให้ความร้อน ส่วนใหญ่ประกอบด้วยธาตุคาร์บอนและซิลิกา ในขณะที่กรณีที่เติมอะลูมินาในสารตั้งต้นจะได้เส้นใยนาโนประกอบด้วยธาตุคาร์บอนและเบตาซิลิกอนคาร์ไบด์เป็นองค์ประกอบหลัก

ต่อมาในปี ค.ศ. 2005 อิศรา พันแจ้[76] ได้สังเคราะห์เส้นใยนาโนจากแท่งแกรไฟต์ผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และอะลูมินา โดยใช้เทคนิคการให้ความร้อนด้วยกระแสไฟฟ้า ภายใต้บรรยากาศของแก๊สอาร์กอน พบว่าเส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ได้ ประกอบด้วยสารประกอบอะลูมิเนียมออกไซด์คาร์ไบด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ อะลูมิเนียมเททรอกไซด์คาร์ไบด์ และอะลูมิเนียมคาร์ไบด์ โดยเส้นใยนาโนมีขนาดผ่านศูนย์กลาง 56-100 นาโนเมตร และมีความยาวมากกว่า 3 ไมโครเมตร

ต่อมาในปี ค.ศ. 2007 Singjai และคณะ [77] ได้ทำการสังเคราะห์เส้นใยนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีลักษณะของสัณฐานวิทยาเป็นรูปทรงกล้ายหวี โดยเทคนิคการให้ความร้อนด้วยกระแสไฟฟ้า ในการควบคุมการสังเคราะห์ให้ได้เส้นใยนาโนซิงค์ออกไซด์นั้น ปัจจัยที่สำคัญส่วนใหญ่จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิเป็นหลัก โดยที่ลักษณะเส้นใยนาโนนั้น จะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางตั้งแต่ 50 ถึง 200 นาโนเมตร และมีความยาวมากกว่า 10 ไมโครเมตร

2.10.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการทดสอบเซนเซอร์แก๊สเสียหรือแก๊สพิษที่เจือปนในสถานะแวดล้อมจากระบบการผลิตทางอุตสาหกรรม ที่ผลิตจากอนุภาคนาโนทินไดออกไซด์โดยวิธีต่างๆ

ในปี ค.ศ. 2008 Das และ คณะ [78] ได้ทำการเตรียมอนุภาคนาโนทินไดออกไซด์บริสุทธิ์และเจือด้วยวานาเดียมออกไซด์ (V_2O_5) ในปริมาณที่ต่างกันระหว่าง 0-1 wt.% เพื่อศึกษาหาสภาพการณ์ตอบสนองการรั่วไหลของแก๊สเสียชนิด ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ที่ความเข้มข้นต่ำระดับ 5 ppm จากการทดสอบการตอบสนองของเซนเซอร์ชนิดนี้พบว่า ที่ค่าความเข้มข้นดังกล่าวมีการตอบสนองได้ถึงระดับพิสัยการวัดที่ต่ำมาก ซึ่งนับได้ว่าเป็นเซนเซอร์ที่เหมาะสมในการจะนำไปใช้เป็นตัวตรวจจับการรั่วไหลของแก๊สเสียชนิดนี้ในปริมาณน้อยได้เป็นอย่างดี มากไปกว่ายังมีการทดสอบในส่วนของการคัดสรรจำเพาะต่อแก๊สชนิดอื่น ๆ อีกด้วย เช่น คาร์บอนมอนอกไซด์ มีเทน และ บิวเทน เป็นต้น พบว่า การคัดสรรจำเพาะต่อแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์นั้นอยู่ในระดับที่ชัดเจนมาก เมื่อเทียบกับแก๊สชนิดอื่น ๆ ในส่วนผลของปริมาณการเจือวานาเดียมออกไซด์ (V_2O_5) ลงบนอนุภาคนาโนทินไดออกไซด์นั้นพบว่า ปริมาณของวานาเดียมออกไซด์ (V_2O_5) ที่ 0.15 wt% มีการตอบสนองต่อแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ได้ดีที่สุด และที่สถานะความเข้มข้นที่ 100 ppm เดียวกันของแก๊สทุกชนิด พบว่า การคัดสรรจำเพาะมีค่าสูงที่สุดอย่างเห็นได้ชัดอีกด้วย ดังนั้น การนำอนุภาคนา

โนทินไดออกไซด์มาใช้เป็นวัสดุในการประดิษฐ์เซนเซอร์จึงนับได้ว่าเป็นวัสดุที่เหมาะสมอย่างยิ่งในการตรวจสอบสถานะการตอบสนองของเซนเซอร์แก๊สเสียได้เป็นอย่างดี

ในปี ค.ศ. 2009 Camelai และ คณะ [79] ได้ทำการเตรียมฟิล์มบางเซนเซอร์โลหะออกไซด์หลายชนิด เช่น ฟิล์มนาโนทินไดออกไซด์เจือด้วยทองแดง (Cu/SnO₂), ฟิล์มทังสเตนออกไซด์ (WO₃) และ ฟิล์มอินเดียมออกไซด์ (In₂O₃) โดยวิธีการตกสะสมพ่นละอองด้วยไฟฟ้า (Electrostatic Spray Deposition) เพื่อนำไปเป็นวัสดุในการขึ้นรูปเป็นเซนเซอร์โดยใช้ชั้นสเตรททอนิคอะลูมินาซึ่งพิมพ์ลายโดยอิเล็กทรอนิกส์เพื่อให้นำไปใช้เป็นวัสดุหลักในการผลิตเซนเซอร์ที่มีสถานะการตอบสนองต่อแก๊สเสียชนิดไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H₂S), ไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO₂) และแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO₂) ภายหลังการทดสอบพบว่า การตอบสนองของเซนเซอร์มีการตอบสนองได้ดีที่สุดต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H₂S) ภายใต้ความเข้มข้นต่ำที่ 10 ppm ณ อุณหภูมิของการทดสอบที่ 100 และ 200 องศาเซลเซียส สภาพความไวในการตอบสนองต่อแก๊สชนิดนี้ของฟิล์มบางนาโนทินไดออกไซด์เจือด้วยทองแดง (Cu/SnO₂) มีค่าสูงมากเท่ากับ 2500 สำหรับเซนเซอร์ชนิดอื่น ๆ ได้แก่ ฟิล์มทังสเตนออกไซด์ (WO₃) และ ฟิล์มอินเดียมออกไซด์ (In₂O₃) พบว่ามีสภาพความไวในการตอบสนองเท่ากับ 1200 และ 75 ตามลำดับ นับได้ว่าเซนเซอร์ที่ผลิตจากวัสดุนาโนทินไดออกไซด์มีการตอบสนองที่ดีมากกับแก๊สเสียในสภาวะแวดล้อม

ในปี ค.ศ. 2010 Wang และ คณะ [80] ได้ทำการเตรียมอนุภาคนาโนทินไดออกไซด์บริสุทธิ์และเจือด้วยพลวง (Sb) ขนาดเฉลี่ย 12.8 นาโนเมตร โดยวิธีโซล-เจล เพื่อใช้เป็นเซนเซอร์ในการตรวจสอบการตอบสนองต่อแก๊สเสียชนิดแอมโมเนียได้ ในการขึ้นรูปเป็นเซนเซอร์นั้นได้ใช้ชั้นสเตรททอนิคอะลูมินาซึ่งพิมพ์ลายโดยอิเล็กทรอนิกส์เพื่อให้นำไปใช้เชื่อมต่อสวดตัวนำชนิดแพลตินัม เพื่อทดสอบสถานะการเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทาน จากการทดสอบพบว่า ที่สภาวะอุณหภูมิค่าประมาณ 79 องศาเซลเซียส เซนเซอร์มีการตอบสนองที่ดีขึ้น มีความรวดเร็วในการตอบสนองมากกว่า และคาร์ทดสอบมีการตอบสนองได้ดีแม้ในสภาวะที่มีความเข้มข้นของแก๊สเสียในปริมาณต่ำ (30-100 ppm) แต่เวลาในการตอบสนองและเวลาในการคืนกลับสู่สภาพเดิมนั้นยังค่อนข้างช้าซึ่งเท่ากับ 3.3 นาที และ 3 นาที ตามลำดับ

ต่อมา ในปีเดียวกัน Thong และ คณะ [81] ได้ทำการปรับปรุงสัณฐานวิทยาของอนุภาคนาโนทินไดออกไซด์ให้มีลักษณะเป็นลวดนาโน เพื่อทำการศึกษาผลของสัณฐานวิทยา เวลาในการเติบโตของอนุภาคที่มีต่อผลต่อการตอบสนองต่อแก๊สได้ ในการทดสอบนั้นได้ทำการทดสอบแก๊สสองชนิดคือ แอลพีจี (LPG) และ แอมโมเนีย (NH₃) ที่อุณหภูมิในการทดสอบต่างกัน พบว่า ผลของสัณฐานวิทยา ขนาด และ ความหนาของฟิล์มบางอนุภาคนาโนทินไดออกไซด์นั้น มีผลอย่างมากใน

การเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติการตอบสนองของเซนเซอร์ และเมื่อให้อัตราการเพิ่มขึ้นของเวลาการเติบโตจาก 15 นาที ถึง 60 นาที ภายใต้การทดสอบที่สภาวะความเข้มข้นของแก๊สในช่วง 300-1000 ppm ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ในช่วงเวลาการทดสอบที่เท่ากัน จะสามารถวัดค่าการตอบสนองของเซนเซอร์เพิ่มขึ้นจาก 1.4 เป็น 21.8 ที่ความเข้มข้นสูงสุดในการทดลองที่ 1000 ppm ซึ่งทำให้ทราบว่า อัตราการเพิ่มขึ้นของเวลาในการเติบโตมีผลต่อการตอบสนองต่อแก๊สเสียชนิดแอมโมเนียเป็นอย่างมาก

2.11 หลักการ และเครื่องมือวิเคราะห์ชนิดต่างๆ

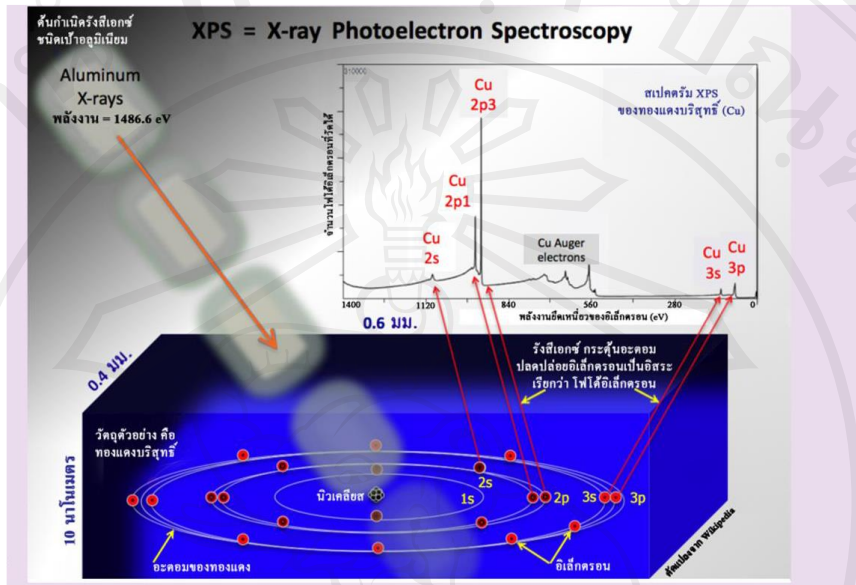
2.11.1 เครื่องสเปกโทรสโคปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ (X-ray photoelectron spectroscopy :XPS) [82]

XPS เป็นตัวย่อของคำเต็มว่า X-ray photoelectron spectroscopy ที่อาจแปลเป็น ไทยว่า สเปกโทรสโคปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ ดังรูป 2.10 อิเล็กตรอนได้รับอิสรภาพด้วยวิธีการแบบนี้เรียกว่า โฟโตอิเล็กตรอน ไม่ว่าจะคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าจะเป็น แสงธรรมดารังสี UV หรือ รังสีเอกซ์ก็ตาม XPS เป็นเทคนิควิเคราะห์ทั้งเชิงคุณภาพและปริมาณที่สามารถให้ข้อมูลสามารถให้ข้อมูลสมบัติทางเคมีผิวของวัสดุในหลายแง่มุม เช่น ชนิดและจำนวนธาตุองค์ประกอบ โครงสร้างทางเคมี ชนิดพันธะทางเคมี และสถานะออกซิเดชันของอะตอม เป็นต้น นอกจากนี้ยังรวมถึงความสม่ำเสมอของธาตุองค์ประกอบ สภาพทางเคมีของผิวที่เปลี่ยนไป หลังถูกกระทบด้วยความร้อน สารเคมี ลำโอดอน พลาสมา หรือ รังสี UV เป็นต้น

หลักการทำงาน

จุดเริ่มต้น คือ การยิงรังสีเอกซ์พลังงานเดี่ยวใส่วัสดุที่ต้องการวิเคราะห์ รังสีเอกซ์จะทราบค่าพลังงานแน่นอนเพราะผลิตจากหลอดที่เป่าแอดโนดที่ทำด้วยโลหะเบา โดยรังสีเอกซ์ปลดปล่อยให้อิเล็กตรอนในอะตอมหลุดเป็นอิสระ เรียกว่า โฟโตอิเล็กตรอน โฟโตอิเล็กตรอนจากผิววัสดุจะถูกรวบรวมและโฟกัสไปที่รูเปิดเล็กๆ ตรงปากทางเข้าของระบบวิเคราะห์พลังงานของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ ด้วยระบบเลนส์ไฟฟ้า ความยาวของชุดเลนส์นี้ คือ ประมาณ 50 เซนติเมตร ระบบวิเคราะห์พลังงานของอิเล็กตรอน ประกอบไปด้วยแป้นโลหะคู่ขนาน รูปครึ่งวงกลม ต่อกับสัคกีไฟฟ้าคงที่ ทำหน้าที่ให้อิเล็กตรอนวิ่งโค้งด้วยรัศมีเฉลี่ย 16.5 เซนติเมตร จนถึงแผงวัดเทคนิค XPS ไม่เหมาะที่จะใช้วิเคราะห์วัสดุที่ระดับลึกกว่า 10 nm เพราะไม่อย่างนั้น โฟโตอิเล็กตรอนจะสูญเสียพลังงานจนสิ้นในระหว่างทางมากเกินไปที่จะหลุดออกมาจากผิวของวัสดุได้

นอกจากนี้เทคนิค XPS ไม่อาจใช้วิเคราะห์อะตอมไฮโดรเจน และฮีเลียมได้ เพราะวงโคจรของอิเล็กตรอนรอบนิวเคลียสเล็กเกินไป



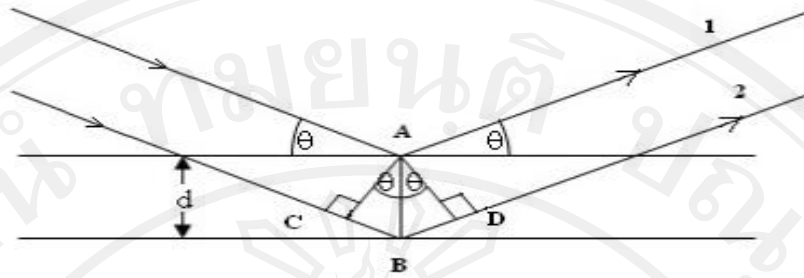
รูป 2.59 แสดงตัวอย่างการวิเคราะห์ผิวของทองแดงบริสุทธิ์ตำแหน่งพีก(Peak) ต่างๆในสเปกตรัม XPS เกิดมาจากอนุภาคอิเล็กตรอนทั้ง 29 ตัว จัดเรียงตัวในแต่ละอะตอมของทองแดง [82]

2.6.2 เครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction: XRD)[29]

2.11.2 เครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction: XRD)[84]

เป็นเครื่องมือวิเคราะห์วัสดุพื้นฐาน ชนิดการวิเคราะห์เป็นแบบไม่ทำลายตัวอย่าง เพื่อศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก การจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบต่างๆ ทั้งในเชิงคุณภาพ และปริมาณ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอกซ์ เครื่องมือชนิดนี้มีความสำคัญมากในกระบวนการควบคุมคุณภาพการผลิตสำหรับตรวจสอบสมบัติของวัสดุดิบ และผลิตภัณฑ์ในกระบวนการผลิตขั้นต้นต่างๆ

การศึกษาโครงสร้างผลึกจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ใช้วิธี θ - 2θ diffractometer method) เป็นเทคนิคที่ใช้ความยาวคลื่นเดี่ยวกระทบตัวอย่าง อาจเป็นผลึกเดี่ยว (crystal) หรือหลายผลึก (polycrystalline) ก็ได้ ซึ่งตัวอย่างจะหมุนเป็นมุม θ ในขณะที่อุปกรณ์ตรวจจับสัญญาณรังสีเอกซ์ (X-ray detector) จะเคลื่อนที่ไปเป็นมุม 2θ เพื่อให้การเลี้ยวเบนสอดคล้องกับกฎของแบรกก์



รูป 2.60 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เมื่อตกกระทบระนาบผลึก

กฎของแบรกก์ *Bragg's law*

ในปี 1912 *W.H. Bragg* และ *W.L. Bragg* พบว่าภายในผลึกมีการเรียงตัวของอะตอมแบบเป็นชั้น (*layer*) หรือ ระนาบ (*plane*) ของอะตอมซึ่งสามารถสะท้อนคลื่นที่ตกกระทบ โดยที่มุมตกกระทบจะเท่ากับมุมสะท้อน ทั้งนี้คลื่นที่สะท้อนออกจากระนาบจะมีความเข้ม แตกต่างกันไปตามระยะทาง (*path different*) โดยจะมีค่าเป็นจำนวนเท่าของความยาวคลื่นที่ตกกระทบ ดังสมการที่ 2.22

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (2.22)$$

เมื่อ	d_{hkl}	คือ	ระยะห่างระหว่างระนาบ
	θ	คือ	มุมสะท้อนจากระนาบ ซึ่งเท่ากับมุมตกกระทบ
	n	คือ	อันดับการเลี้ยวเบน ($n = 1, 2, 3, \dots, n$)
	λ	คือ	ความยาวคลื่น

จากรูปที่ 2.60 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์และมุมการเลี้ยวเบน เรียกว่า รูปแบบของการเลี้ยวเบน (*diffraction pattern*) ซึ่งสำหรับธาตุหรือสารประกอบต่างชนิดกัน ก็จะมีรูปแบบการเลี้ยวเบนที่แตกต่างกัน สังเกตได้จากยอด (*peak*) ในรูปแบบการเลี้ยวเบนนั้นๆ สำหรับการวิเคราะห์และเทียบข้อมูลกับ JCPDS ที่เป็นฐานข้อมูลเกี่ยวกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (*X-ray diffraction*) จะเป็น ไฟล์ PDF (*Powder Diffraction File*) เพื่อใช้เป็น ข้อมูลมาตรฐานสำหรับการอ้างอิง

2.11.3 การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดอนุภาคโดยวิธีบีอีที(Brunauer- Emmett-Teller Method: BET)[83]

พื้นที่ผิว (Surface Area) ของสาร เป็นสมบัติทางภาพภาพที่มีความสำคัญต่อการนำไปใช้ประกอบการพิจารณาเพื่อนำสารนั้น ไปพัฒนาเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ ที่มีคุณภาพตามที่ต้องการหรือตามที่มาตรฐานกำหนด การวัดพื้นที่ผิวภายในวัสดุที่มีความพรุนทำได้โดยการศึกษาการดูดซับของแก๊สในโตรเจนหรือแก๊สอื่นที่มีขนาดเล็ก เช่น อาร์กอน โดยใช้ประโยชน์จากไอโซเทอร์มของการดูดซับทางกายภาพ หรือวิธีบีอีที(BET ย่อมาจาก Brunauer- Emmett-Teller Method) ที่อุณหภูมิของแก๊สเหลว (ในที่นี้เป็นอุณหภูมิของไนโตรเจนเหลวหรืออาร์กอนเหลว) ซึ่งขึ้นอยู่กับการดูดซับ โดยจะหาจำนวน โมเลกุลที่ใช้เพื่อเกิดการดูดซับแบบชั้นเดียว ซึ่งจะทำให้สามารถสามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวภายในได้

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{VmC} + \frac{(C-1)P}{VmCP_0} \quad (2.23)$$

สมการแสดงความสัมพันธ์ของปริมาตรที่ถูกดูดซับที่ความดันย่อยต่างๆและปริมาตรที่ถูกดูดซับแล้วเกิดการเป็นการดูดซับชั้นเดียวคือสมการของบีอีทีแสดงในสมการ

เมื่อ P คือความดันย่อยของแก๊สในโตรเจน

P_0 คือความดันอิ่มตัวของแก๊สในโตรเจน ณ อุณหภูมิที่ศึกษา

V คือปริมาตรที่ถูกดูดซับที่ความดัน P

V_m คือปริมาตรที่ถูกดูดซับที่ทำให้เกิดการปกคลุมชั้นเดียว

C คือค่าคงที่

สมการนี้เขียนให้อยู่ในรูปของกราฟเส้นตรง $Y = a + bx$ เมื่อให้ X เป็น P/P_0 , Y เป็น $P/V(P_0-P)$, a คือจุดตัดแกน Y เป็น $1/VmC$ และเทอม b ความชันเป็น $(C-1)/VmC$ จากนั้นทำการเขียนกราฟที่ได้จากการคำนวณในรูปเส้นตรงของสมการบีอีที

จากสมการของบีอีทีสามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะของสารได้โดยนำค่าปริมาตรของแก๊สในโตรเจนที่ใช้ในการคลุมผิวของสารหรือค่า V_m ที่ได้สมการ 2.21 ไปคำนวณหาจำนวน โมเลกุลของแก๊สในโตรเจนที่ถูกดูดซับในสภาพ 1 ชั้น โมเลกุลแล้วจึงนำไปคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะโดยใช้สมการดังนี้

$$S_{sp} = N_A a_{max} S_0 \quad (2.24)$$

โดยที่ S_{sp} คือพื้นที่ผิวจำเพาะของสาร (หน่วยเป็นตารางเมตรต่อกรัม)

N_A คือเลขอาโวคาโด (6.02×10^{23} โมเลกุลต่อกรัม โมล)

a_{max} คือจำนวน โมเลกุลของแก๊สที่ถูกดูดซับในสภาพ 1 ชั้น โมเลกุล (เท่ากับ $V_m/22414$)

S_0 คือพื้นที่ผิวหน้าตัดของโมเลกุลของแก๊สที่ถูกดูดซับ (1.62×10^{-20} ตารางเมตร)

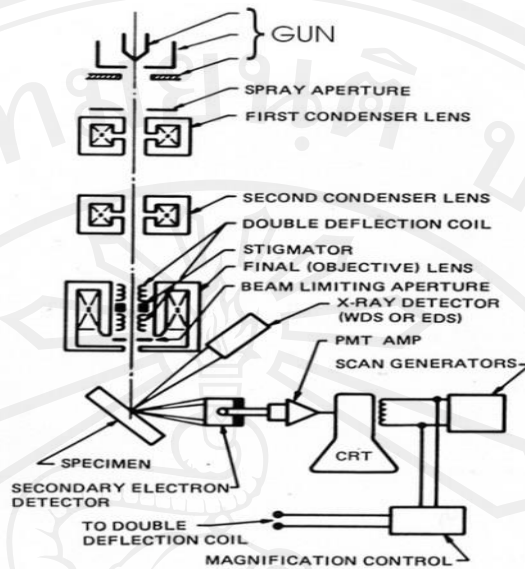
W คือ น้ำหนักของสารหรือตัวดูดซับ (หน่วยเป็นกรัม)

2.11.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy: SEM)[84]

การถ่ายภาพด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด เริ่มจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน ที่เรียกว่า คาโทด (cathode) เนื่องจากเป็นขั้วลบจึงทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอน จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้าในช่วง 1-40 keV พร้อมทั้งบีบกลุ่มอิเล็กตรอนให้เป็นลำอิเล็กตรอน โดยใช้เลนส์ 2 ชนิด คือ เลนส์คอนเดนเซอร์ (condenser lens) และเลนส์วัตถุ (objective lens) ทำหน้าที่โฟกัสภาพ ขณะเดียวกันลำอิเล็กตรอนจะกราดไปยังผิวตัวอย่าง โดยขดลวดสนามแม่เหล็ก (scanning coil) บนระนาบ x-y สิ่งสำคัญ การทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด คือการเลือกสัญญาณจากอันตรกิริยาของอิเล็กตรอนกับอะตอมตัวอย่างมาสร้างเป็นภาพ ความต่างของผลอันตรกิริยาต่อชนิดของตัวอย่างขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของธาตุในเนื้อตัวอย่าง และกระบวนการวัดสัญญาณด้วยตัวตรวจจับสัญญาณแบบต่างๆ

สัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron: SE) มีความสำคัญมากในการศึกษาพื้นผิวตัวอย่าง เนื่องจากสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิที่หลุดออกมา ส่วนมากจะมาจากบริเวณผิวของตัวอย่าง สัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิเกิดจากการถ่ายโอนพลังงานของอิเล็กตรอนปฐมภูมิ (primary electron: PE) ให้แก่อะตอมของตัวอย่าง และเมื่ออะตอมของตัวอย่างได้รับพลังงาน ทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกจากอะตอมตัวอย่าง กลายเป็นอิเล็กตรอนทุติยภูมิ

อิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกดึงเข้าสู่ตัวตรวจจับสัญญาณ ซึ่งทำหน้าที่แปลงสัญญาณอิเล็กตรอนให้เป็นสัญญาณอิเล็กทรอนิกส์ เนื่องจากบริเวณที่เกิดอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับผิวของตัวอย่างมีสัญญาณหลายชนิด ดังนั้นจึงต้องเลือกเฉพาะสัญญาณที่ต้องการ ในกรณีที่ต้องการสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิ จะถูกดึงโดยสนามไฟฟ้าจากตัวตรวจจับสัญญาณ ไปที่ collector โดยจะทำการเร่งสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิให้สูงขึ้น โดยเคลื่อนเข้าชน scintillator ทำให้เกิดสัญญาณแสง และถูกส่งไปตาม light guide เพื่อเปลี่ยนจากสัญญาณแสงไปเป็นสัญญาณไฟฟ้า แล้วทำการขยายสัญญาณ เพื่อส่งต่อให้ระบบสร้างภาพบน CRT (cathode ray tube) ชุดของ scanning coils นี้เป็นตัวควบคุมพื้นที่และความเร็วในการกราดของลำอิเล็กตรอนบนผิวตัวอย่าง ถ้าใช้การกราดของลำอิเล็กตรอนเร็วจะได้ภาพที่มีความละเอียดต่ำ



รูป 2.61 แสดงส่วนประกอบภายในของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด[84]

ในระบบการวิเคราะห์แบบการกระจายตัวของรังสีเอกซ์ (energy dispersion X-ray spectrometry: EDS) ซึ่งเป็นระบบที่นิยมใช้กันมากในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนทั้งแบบส่องกราดและกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน เนื่องจากสามารถวิเคราะห์ถึงองค์ประกอบของธาตุที่มีอยู่ได้และใช้เวลาไม่นานนานเพียงไม่กี่นาที หลักการวิเคราะห์คือ จะวัดความเข้มของรังสีเอกซ์เฉพาะตัว (characteristic X-ray) ที่ตัวอย่างนั้นปล่อยออกมา โดยรังสีเอกซ์เฉพาะตัว (characteristic X-ray) ของแต่ละธาตุจะมีความแตกต่างกันไป ซึ่งกระบวนการเกิดรังสีเอกซ์เฉพาะตัวจะเกิดจากเมื่อลำอิเล็กตรอนพลังงานสูงเคลื่อนที่เข้าชน (อะตอม) อิเล็กตรอนในวงจรโคจรชั้นในของอะตอม (ชั้น K,L,M,...) จะทำให้เกิดการถ่ายโอนพลังงานให้แก่อิเล็กตรอนที่ถูกชน ทำให้อิเล็กตรอนดังกล่าวมีพลังงานสูง เกินพลังงานยึดเหนี่ยว (binding energy) อิเล็กตรอนจึงหลุดออกจากวงโคจรและทำให้เกิดที่ว่างของอิเล็กตรอน (hole) ซึ่งเรียกว่าสถานะถูกกระตุ้น (exciting state) จากนั้นมันจะลดระดับพลังงาน โดยการคายพลังงานส่วนเกินจากอิเล็กตรอนชั้นถัดออกมา (ชั้นที่พลังงานสูงกว่า) มาอยู่แทนที่ช่องว่างนั้นๆ อยู่ในรูปของรังสีเอกซ์ เพื่อกลับสู่สถานะปกติ (ground state) ในช่วงเวลาเพียง 10-15 วินาที รังสีเอกซ์ที่ปล่อยออกมานั้นจะมีค่าเทียบเท่ากับพลังงานยึดเหนี่ยว (binding energy)

รูปแบบการวิเคราะห์ธาตุในตัวอย่าง การวิเคราะห์ธาตุในตัวอย่างในระบบ EDS กระทำได้ 3 วิธี คือ

- 1)การวิเคราะห์ส่องกราดเฉพาะพื้นที่หรือที่เรียกว่า แมมปีง (Mapping)

เป็นการวิเคราะห์โดยใช้ลำอิเล็กตรอนส่องกราดบนผิวตัวอย่างเป็นพื้นที่เล็กๆ โดยความกว้างของพื้นที่ขึ้นกับกำลังขยายที่ใช้ และมีลักษณะการส่องกราดเป็นแนวจากซ้ายไปขวา และบนลง

ล่างเหมือนโทรทัศน์ รังสีเอกซ์เฉพาะตัวที่พุ่งออกมาจากตัวอย่างจะเป็นจุดต่อจุด ภาพที่ได้จากการวิเคราะห์แบบนี้ จะแสดงถึงลักษณะการกระจายของธาตุนบนพื้นทีนั้นๆ

2) การวิเคราะห์ส่องกราดตามแนวเส้น (Line-scan)

เป็นการวิเคราะห์โดยใช้การส่องกราดลำอิเล็กตรอนเป็นแนวนอนบนตัวอย่าง ณ ตำแหน่งที่สนใจ เพื่อวัดความเข้มของรังสีเอกซ์เฉพาะตัว นิยมใช้ในกรณีที่ต้องการจะหาขอบเขตของรอยต่อหรือเฟสของโครงสร้าง

3) การวิเคราะห์เฉพาะจุด

เป็นการวิเคราะห์ที่ให้อิเล็กตรอนกระทบอยู่นิ่งกับที่บนผิวตัวอย่าง ณ จุดที่ต้องการวิเคราะห์ เพื่อวัดปริมาณรังสีเอกซ์เฉพาะตัวตรงจุดที่ต้องการ

2.11.5 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy: TEM)

[84]

การถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านหรือ TEM เป็นเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาโครงสร้างจุลภาคและโครงสร้างผลึกของวัสดุ โดยยิงลำอิเล็กตรอนผ่านชิ้นงานซึ่งได้รับการเตรียมให้มีลักษณะบาง (≤ 500 นาโนเมตร) แล้วศึกษาอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านชิ้นงานหรือเลี้ยวเบนจากระนาบต่างๆในชิ้นงาน

สำหรับปืนอิเล็กตรอนทำจากไส้ต่างๆ เช่นเดียวกับ SEM ใช้ความต่างศักย์เร่งอยู่ในช่วง 80-200 keV และอาจขึ้นไปถึง 1MeV ในเครื่อง TEM บางรุ่น มีเส้นผ่านศูนย์กลางของลำอิเล็กตรอนขณะกระทบชิ้นงานต่ำสุดประมาณ 20 nm ค่าความละเอียดที่ได้จาก TEM จะอยู่ในช่วงขนาด ~ 0.5 นาโนเมตร กำลังขยายของเครื่องสามารถปรับได้ถึง 6,000-1,500,000 ฐานที่ใช้วางชิ้นงานมีทั้งแบบร้อน (hot state) ปรับอุณหภูมิได้ตั้งแต่ 25-1,000°C และแบบเย็น (cold state) ปรับอุณหภูมิได้ตั้งแต่ -175-+50°C ส่วนเครื่องตรวจจับสัญญาณที่เกิดขึ้นจากอันตรกิริยาระหว่างลำอิเล็กตรอนและชิ้นงานมีอยู่ 3 แบบคือ ฉากฟอสเฟอร์ (phosphor screen) ฟิล์ม (film) และกล้อง CCD (charge-coupled device camera) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน จะมีท่อหรือแท่งสุญญากาศมีลักษณะยาวกว่าของ SEM เพราะมีเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้าถึง 4 ตัว และลำอิเล็กตรอนถูกเร่งด้วยความต่างศักย์ที่สูงกว่า และตำแหน่งของชิ้นงานจะอยู่ก่อนเลนส์วัตถุ และเมื่อลำอิเล็กตรอนวิ่งผ่านชิ้นงานแล้ว จะเกิดอันตรกิริยาระหว่างชิ้นงานและลำอิเล็กตรอนเหมือน SEM แต่สิ่งที่เพิ่มเข้ามาคือ ลำอิเล็กตรอนจะเกิดการเลี้ยวเบน (diffraction) และการแทรกสอด (interference) ขึ้น โดยลำอิเล็กตรอนที่วิ่งทะลุผ่านชิ้นงานจะไปโฟกัสตรงตำแหน่งที่เรียกว่า ระนาบโฟกัสด้านหลัง (back focal plane) จากนั้นจึงผ่านเลนส์อีก 2 ตัว ก่อนจะไปกระทบลงบนฉากเรืองแสง ฟิล์ม หรือกล้อง CCD (ซึ่งอาจเชื่อมอยู่กับ

คอมพิวเตอรื) สำหรับ Mode การใช้งานของ TEM สามารถเลือกใช้ได้จากลำอิเล็กตรอนตรงตำแหน่ง back focal plane

1) Diffraction mode

ใน mode นี้ จะใช้ลำอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านชิ้นงาน ซึ่งเกิดจากการเลี้ยวเบนและแทรกสอดของลำอิเล็กตรอน แล้วไปโฟกัสตรง back focal plane โดยตำแหน่งนี้จะมี aperture (รูเปิด-ปิด) ที่สามารถปรับขนาดหรือเลื่อนตำแหน่งได้ ในกรณีที่ต้องการให้เกิดภาพการเลี้ยวเบนบนฉากเรืองแสงหรือฟิล์มด้านล่าง aperture จะเปิดกว้างเพื่อให้ลำอิเล็กตรอนหลายๆลำ ผ่านไปยังที่ back focal plane ได้ และผ่านไปยังเลนส์อีก 2 ตัว แล้วไปเกิดเป็นภาพ เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึกของชิ้นงานว่ามีลักษณะใด

2) Bright field and dark field images

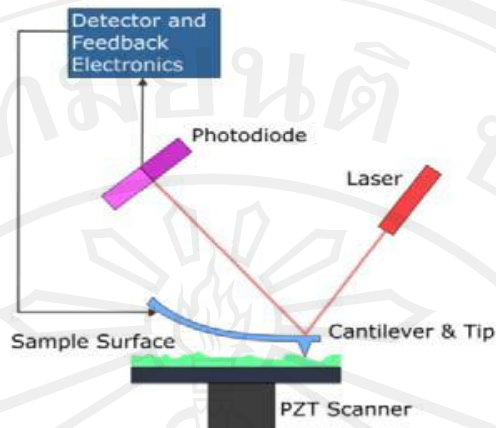
เมื่อเราตั้ง aperture ตรง back focal plane โดยทำหน้าที่กั้นไม่ให้อิเล็กตรอนที่เลี้ยวเบนผ่านให้แต่อิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านชิ้นงาน โดยตรงผ่านได้เท่านั้น จะได้ภาพชิ้นงานที่เรียกว่า bright field images ในอีกกรณีหนึ่งถ้าเลื่อน aperture ให้มาปิดลำอิเล็กตรอนตรงกลาง และลำอิเล็กตรอนที่เลี้ยวเบนอื่นๆ โดยให้เหลือลำอิเล็กตรอนเพียงลำเดียวเท่านั้น ที่ผ่านต่อไปยังฉากรับภาพที่ได้นี้เรียกว่า dark field images ซึ่งสีภาพของทั้ง 2 แบบจะตรงข้ามกัน

3) High-resolution image

เป็นวิธีการสร้างภาพที่มีความละเอียดสูง จนสามารถมองเห็นอะตอมได้ ภาพนี้เกิดจากการปรับ aperture โดยอนุญาตให้ลำอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านตรงกลางชิ้นงาน และลำอิเล็กตรอนที่เลี้ยวเบน (อย่างน้อย 1 ลำ) ผ่านไปยังฉากรับ ทำให้สามารถเห็นภาพที่มีความละเอียดระดับอะตอมได้ อาจแสดงให้เห็นถึงการจัดเรียงตัวของอะตอมได้

2.11.6 กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic Force Microscope; AFM)[85]

หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม คือการใช้อุปกรณ์ตรวจหรือโพรบ (Probe) ที่มีปลายแหลมเล็กซึ่งติดอยู่กับคานที่มีการโก่งงอตัวได้ แม้ว่าแรงกระทำที่ปลายจะมีขนาดน้อยมากในระดับอะตอมเมื่อปลายแหลมนี้ถูกลากไปบนพื้นผิวของวัสดุที่ต้องการศึกษาแรงปฏิกิริยาในแนวตั้งฉากกับพื้นผิวที่เกิดขึ้นกับปลายแหลมจะทำให้คานโก่งงอตัว และสามารถระบุให้ทราบถึงลักษณะพื้นผิวของวัสดุนั้นๆ ว่ามีหลุมมีเนินในบริเวณใดบ้าง เมื่อนำเอาแรงที่เกิดขึ้นที่จุดต่างๆนี้มาประกอบกันก็จะได้เป็นภาพรวมของพื้นผิวของวัสดุศึกษา



รูป 2.62 กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม[85]

ด้วยหลักการนี้หากสามารถควบคุมปลายแหลมของอุปกรณ์ของกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมในการสัมผัสพื้นผิวได้ ก็ควรที่จะสามารถใช้ปลายนี้ในการสร้างแรงผลัก เพื่อเคลื่อนย้ายอะตอมของวัสดุได้เช่นกัน ทั้งนี้เพราะท่อนาโนคาร์บอนมีค่าโมดูลัสของความยืดหยุ่นสูง ทำให้มีข้อได้เปรียบกว่าโพรบวัดที่ทำจากซิลิคอน ในแง่ของความมีเสถียรภาพและความคงทน ที่สำคัญท่อนาโนคาร์บอนสามารถทำให้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กลงไปได้ถึง 1.2 นาโนเมตร จึงเป็นการลดปัญหาในเรื่องขีดจำกัดมุม โค้นและรัศมีความโค้งของปลายโพรบ ดังนั้น ท่อนาโนคาร์บอนจึงเหมาะสำหรับทำโพรบวัด เพื่อเพิ่มความสามารถแยกแยะ (Resolution)

2.11.7 เครื่องรามาน (Raman Spectroscopy)

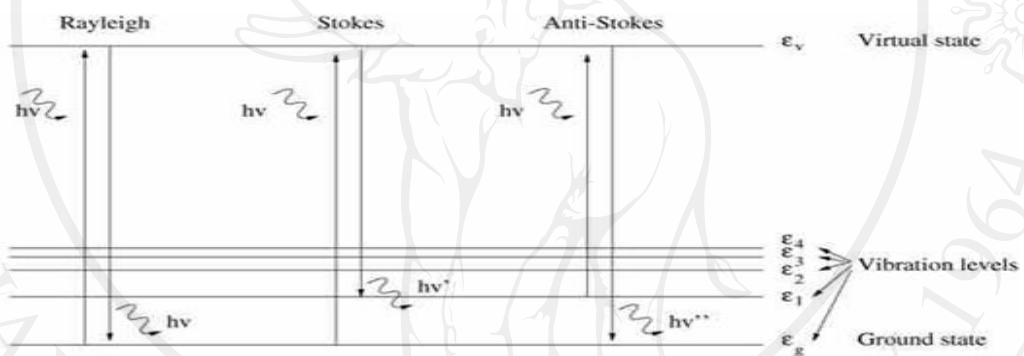
เมื่อปี ค.ศ.1928 นักฟิสิกส์ชาวอินเดียชื่อ ซี.วี.รามาน ได้พบปรากฏการณ์ที่เกิดจากการชนของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้ากับตัวกลางโปร่งใส (Transparent medium) ทำให้คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านั้นเกิดการกระเจิงโดยมีการเปลี่ยนแปลงความถี่และเปลี่ยนเฟส ซึ่งเรียกว่า Raman scattering ซึ่งการกระเจิงแสงนี้ ขึ้นอยู่กับชนิดของสาร และได้นำมาใช้เป็นประโยชน์ในการหาสูตรโครงสร้างทางเคมีของสาร

Raman scattering เกิดขึ้น โดยใช้ลำแสงเลเซอร์ผ่านเข้าไปยังตัวกลางแสงส่วนใหญ่จะทะลุไปได้และบางส่วนถูกดูดกลืนแต่จะมีแสงส่วนน้อยบางส่วนเกิดการกระเจิงไปทุกทิศทุกทาง เกิดจากการชนกันระหว่างคลื่นแสงกับโมเลกุล อาจเกิดการชนกันได้ 2 แบบ คือ

1. การชนกันแบบยืดหยุ่น (Elastic collision) เป็นการชนกันที่ไม่มีการสูญเสียพลังงาน คลื่นแสงที่กระจัดกระจายหลังจากการชนจะมีพลังงานเท่ากับคลื่นแสงที่ตกกระทบ การกระจัดกระจายแบบนี้เรียกว่า การกระเจิงแบบเรย์ลี (Rayleigh Scattering)

2. การชนแบบไม่ยืดหยุ่น (Inelastic collision) เป็นการชนที่มีการสูญเสียพลังงาน มีการเปลี่ยนแปลงพลังงานเกิดขึ้น ซึ่งคลื่นแสงที่กระจัดกระจายหลังการชนอาจมีพลังงานสูงกว่าหรือต่ำกว่าคลื่นแสงที่ตกกระทบการกระจัดกระจายแบบนี้เรียกว่า การกระเจิงแบบรามาน (Raman scattering)

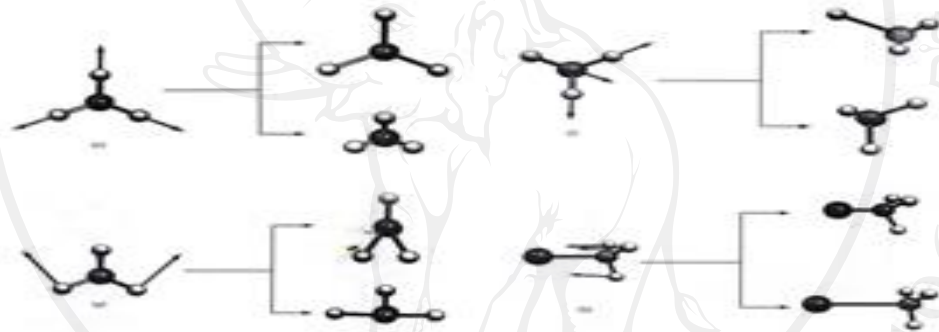
ปฏิกิริยาร่วมระหว่างโฟตอนกับโมเลกุล ถ้าโฟตอนให้พลังงานแก่โมเลกุลทำให้คลื่นแสงมีความถี่ลดลง และได้เส้นสเปกตรัมที่มีความถี่ต่ำกว่าความถี่ของคลื่นแสงตกกระทบ เรียกเส้นสเปกตรัมนั้นว่าเส้นสโตกส์ (Stokes lines) ถ้าโฟตอนได้รับพลังงานจากโมเลกุลทำให้คลื่นแสงมีความถี่เพิ่มขึ้น จะได้เส้นสเปกตรัมที่มีความถี่สูงกว่าความถี่ของคลื่นแสงที่ตกกระทบ เรียกเส้นสเปกตรัมนั้นว่า เส้นแอนติสโตกส์ (Anti-stokes lines) เส้นสเปกตรัมที่มีความถี่เท่ากับความถี่คลื่นแสงที่ตกกระทบเรียกเส้นสเปกตรัมนั้นว่า เส้นเรย์ลี (Rayleigh lines) แสดงดังรูป 2.63



รูป 2.63 แสดงการเปลี่ยนแปลงระดับของพลังงาน

เมื่อโฟตอนจากแสงเลเซอร์ผ่านเข้าไปใน โมเลกุลของสารจะเกิดอันตรกิริยาขึ้น โดยมีการดูดกลืนพลังงานเข้าไปทำให้เกิดการรบกวนการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอน ทำให้โมเลกุลนั้นไปสู่สถานะใหม่ ซึ่งเรียกว่าสถานะเสมือน (virtual state) ซึ่งเป็นสถานะที่ไม่เสถียร พลังงานที่หายไปจะไปทำให้เกิด vibration ดังนั้นพลังงานที่เหลือจึงเป็นพลังงานของโฟตอนที่กระเจิง เมื่อโมเลกุลถูกกระตุ้นจากสภาวะปกติ (ground state) ขึ้นไปยังระดับพลังงานการสั่นสะเทือนที่สูงขึ้นไปด้วยความยาวคลื่นแสงคลื่นเดียว แล้วกลับลงมายังระดับพลังงานของการสั่นสะเทือนอีกระดับหนึ่งที่ไม่ใช่สภาวะปกติ จะได้ Stokes lines แต่ถ้ากลับลงมาสภาวะปกติ เหมือนเดิมได้ Rayleigh lines ส่วน anti-stokes lines เกิดได้ โดยในตอนแรกโมเลกุลจะถูกกระตุ้นไปยังระดับพลังงานของการสั่นสะเทือนระดับที่ 1 (V_1) ก่อน ต่อจากนั้นจะถูกกระตุ้นต่อไปยังระดับที่สูงกว่า แล้วจึงกลับลงมาสภาวะปกติ การสั่นของโมเลกุลแบบพื้นฐาน เมื่อได้รับพลังงานมีอยู่ 2 ชนิด คือ การสั่นแบบยืด (stretching

vibration) เป็นการสั่นที่พันธะระหว่างอะตอมสอง อะตอม ทำให้ระยะห่างระหว่างอะตอมทั้ง 2 เปลี่ยนแปลงไป เป็นการยืดหดของพันธะและการสั่นแบบงอ (bending vibration) เป็นการงอของพันธะออก การสั่นแบบงอจะมีการเปลี่ยนแปลงน้อย แต่จะทำให้มุมระหว่างพันธะกว้างออกหรือลดลง เมื่อโมเลกุลดูดกลืนรังสีที่มีความถี่ตรงกับความถี่ของการสั่นของพันธะแบบยืดหรือแบบงอ จะทำให้การสั่นของพันธะระหว่างอะตอมในโมเลกุลเพิ่มขึ้นหมายถึงโมเลกุลอยู่ในสถานะเร้า (excited vibration state) เมื่อจะกลับคืนสู่สภาวะปกติ พลังงานที่ถูกดูดกลืนเข้าไปจะถูกปล่อยออกมาในรูปของความร้อน พันธะของอะตอมต่างชนิดกัน เช่น C-H, C=O, O-H จะดูดกลืนรังสีที่มีความยาวคลื่นต่างกัน ขึ้นอยู่กับชนิดของพันธะและมวลของอะตอมระหว่างพันธะด้วย นอกจากนี้พันธะเดียวกันใน โมเลกุล อาจดูดกลืนพลังงานมากกว่าหนึ่งความถี่ ซึ่งอาจเกิดการสั่นที่แตกต่างกันนี้ เรียกว่า mode of vibration แสดงดังรูป 2.64



รูป 2.64 ภาพตัวอย่างของการสั่นแบบ symmetric vibration เป็น Raman active

การสั่นของโมเลกุล จะเกิดการเปลี่ยนแปลงโมเลกุลทำให้เกิดการกระเจิงของแสง แล้วเกิดสเปกตรัมรามานจัดเป็น Raman active ซึ่งจะพบในโมเลกุลที่สมมาตรและมีการสั่นแบบสมมาตรทำให้เกิดฟีด เช่น ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียว สำหรับโมเลกุลที่ไม่สมมาตรหรือมีการสั่นของโมเลกุลแบบไม่สมมาตรจัดเป็น Raman inactive ซึ่งส่วนใหญ่จะไม่เกิดฟีด

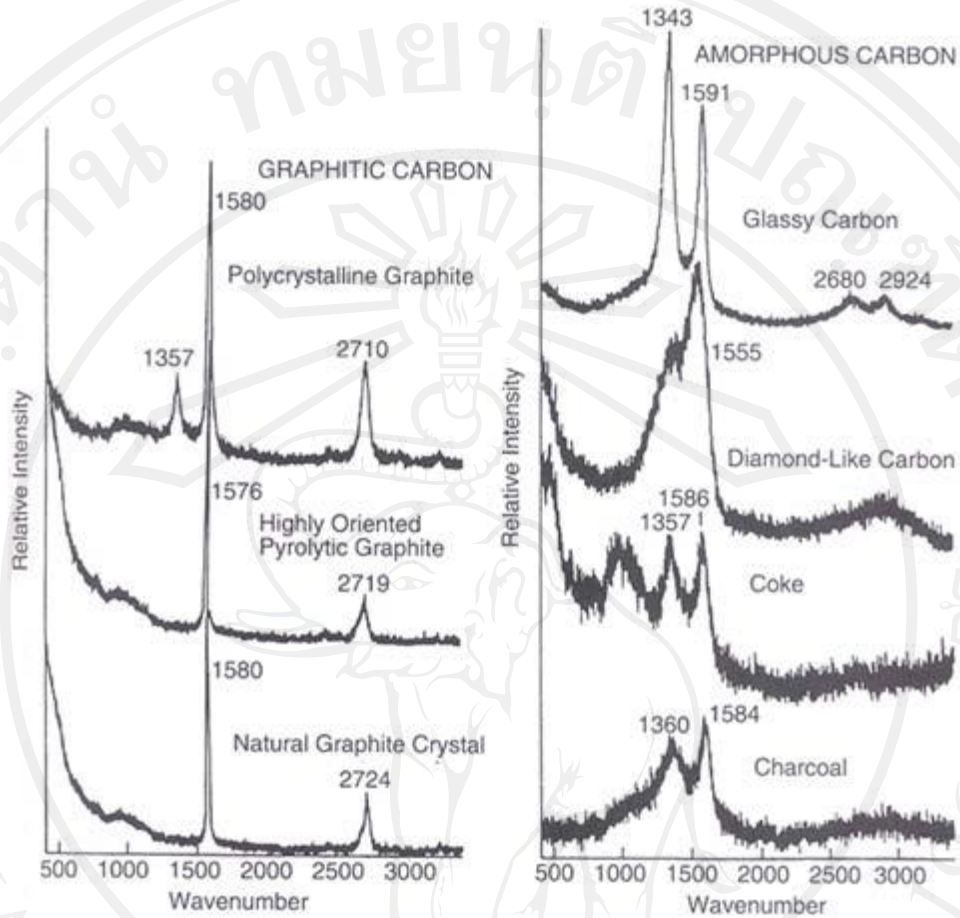
ประโยชน์ของเทคนิค Raman spectroscopy

สามารถวิเคราะห์ได้ทั้งในเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ วิเคราะห์สารต่างๆ ทั้งสารอินทรีย์ สารอนินทรีย์ และสารชีวสาร ซึ่งการวิเคราะห์สามารถใช้หลักการเปรียบเทียบกับสารมาตรฐาน เพื่อการพิสูจน์ตรวจสอบชนิดของสาร ดังนั้นจึงถูกใช้วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี พันธะเคมี โครงสร้าง การบอกตำแหน่ง ขนาด ความเครียดเหนี่ยวนำ และกลไกของปฏิกิริยา โดยสเปกตรัมต้องเหมือนกันถ้าเป็นสารชนิดเดียวกัน แต่ถ้าสเปกตรัมไม่เหมือนกัน ก็อาจใช้หาพวกฟังก์ชันนัลกรุปของโมเลกุลได้ โดยเปรียบเทียบตำแหน่งของแบนด์ในสารตัวอย่าง กับ Correlation chart หรือ ตำแหน่งของฟังก์ชันลกรุป ดังตัวอย่างแสดง Raman scattering band

แสดง Raman scattering bands ของฟังก์ชันนัลกรุปต่าง ๆ

The intensities of the bands are indicated by s for strong, m for medium, and w for weak

Functional group	Range of wavenumber shift, cm^{-1}	Comment
Acetylene	2300 – 2100 (s)	$\text{C}\equiv\text{C}$ stretch
Alcohol	3650 – 3000 (0 – w)	O – H stretch
Alkane	3000 – 2800 (s)	C – H stretch
	1475 – 1450 (s)	CH_3 antisym bend
	1350 – 1300 (m – s)	CH_2 bend
Alkene	400 – 230 (s)	C – C bend $n = 3 - 12$
	3100 – 3000 (m – s)	C – H stretch
	1900 – 1500 (m – s)	C = C stretch
Amine	1450 – 1200 (s)	C – H in-plane
	3550 – 3300 (w – m)	N – H stretch
Aromatic	1380 – 1070 (m – s)	C – N stretch
	1620 – 1580 (m – s)	C = C stretch
	1045 – 1015 (m)	C – H in-plane
	1010 – 990 (s)	Mono-, meta-, and 1,3,5 derivative
	750 – 700 (s)	1,2, 1,3, 1,2,4 substituted
	655 – 645 (s)	1,2,3 substituted
	630 – 610 (s)	Monosubstituted
Bromo	570 – 550 (s)	1,3,5 substituted
	700 – 490 (s)	C – Br stretch
Carbonyl	1870 – 1650 (w – s)	C = O stretch
Chloro	850 – 550 (s)	C – Cl stretch
Disulfide	550 – 430 (s)	S – S stretch
Ester	1100 – 1025 (s)	C – O – C stretch
Ether	1140 – 800 (m – s)	C – O – C stretch
Nitrate	1285 – 1260 (s)	ONO stretch
Nitrile	2260 – 2220 (s)	$\text{C}\equiv$ stretch
Nitrite	1660 – 1620 (s)	N = O stretch
Nitro (–NO ₂)	1590 – 1530 (w – m)	N = O stretch
	1380 – 1340 (s)	
	920 – 830 (s)	C – N stretch
Peroxide	650 – 520 (m)	NO ₂ bend
	900 – 845 (w – s)	O – O stretch



รูป 2.65 ตัวอย่างกราฟแสดงผลโดยเส้นสเปกตรัมรามานของสารต่าง ๆ

2.11.8 วิเคราะห์พื้นที่ผิวของสารโดยใช้เครื่องวัดพื้นที่ผิว (Surface area analyzer)[86-87]

พื้นที่ผิวของสารเป็นสมบัติทางกายภาพที่มีความสำคัญต่อการนำไปใช้ประกอบการพิจารณาเพื่อนำสารนั้น ไปพัฒนาเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ ที่มีคุณภาพตามต้องการหรือตามที่มาตรฐานกำหนดการวัดพื้นที่ผิวสามารถทำได้หลายวิธี แต่วิธีที่จะกล่าวในที่นี้อาศัยการวัดจากปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ (adsorb) บนผิวของสาร แล้วนำมาคำนวณเป็นพื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area) ของสารต่อไป

2.11.8.1 ทฤษฎีพื้นฐานและหลักการเบื้องต้น

บรูน่าวอร์ เอ็มเมทท์ และเทลเลอร์ (Brunauer, S., Emmett, P.H., and Teller, E., BET) ได้ศึกษาการดูดซับ (adsorption) แก๊สไนโตรเจนบนผิวของสารที่อยู่ในสถานะของแข็งที่มีลักษณะเป็นโมเลกุลหลายชั้นภายใต้อุณหภูมิและความดันที่มาตรฐาน (standard temperature and pressure, STP) พบว่าแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับมีส่วนหนึ่งที่เคลือบบนผิวของสารในลักษณะที่เป็นโมเลกุล

ชั้นเดี่ยว (monolayer) และในขณะเดียวกันแก๊สในโตรเจนส่วนที่เหลือเคลือบบนผิวของสารในลักษณะที่เป็นโมเลกุลหลายชั้น ซึ่งจากผลการศึกษานี้สามารถเขียนเป็นสมการที่เรียกว่า “สมการของ BET (BET equation)” ได้ดังนี้

$$\frac{P}{V}(P_0 - P) = \left[\frac{1}{V_m C} \right] + \left[\frac{C-1}{V_m C} \right] + \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (2.25)$$

โดยที่ P คือ ความดันของแก๊ส (ตัวถูกละลาย) ที่ใช้ขณะทำการทดลอง (มิลลิเมตรปรอท)

P_0 คือ ความดันอิ่มตัวของแก๊สที่เป็นตัวถูกละลาย (มิลลิเมตรปรอท)

V คือ ปริมาตรของแก๊สที่ถูกดูดซับทั้งหมดที่ความดัน P (ลูกบาศก์เมตร)

V_m คือ ปริมาตรของแก๊สในโตรเจนที่ใช้ในการคลุมผิวของสารด้วยความหนา 1 ชั้น

โมเลกุลเต็มพอดี (ลูกบาศก์เมตร)

C คือ ค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กับพลังงานที่ใช้ในการดูดซับ

จากสมการของ BET สามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะของสารได้ โดยนำค่าปริมาตรของแก๊สในโตรเจนที่ใช้ในการคลุมผิวของสาร หรือค่า V_m ที่ได้จากสมการที่ 2.25 ไปคำนวณหาจำนวนโมเลกุลของแก๊สในโตรเจนที่ถูกดูดซับในสภาพ 1 ชั้น โมเลกุล แล้วจึงนำไปคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะโดยใช้สมการที่ 2.26 ดังนี้

$$SSA = N_A + a_{max} + S_0 / w \quad (2.26)$$

โดยที่ SSA คือ พื้นที่ผิวจำเพาะของสาร (ตารางเมตรต่อกรัม)

N_A คือ เลขอาโวกาโดร (6.023×10^{23})

a_{max} คือ จำนวนโมเลกุลของแก๊สที่ถูกดูดซับในสภาพ 1 ชั้น โมเลกุล หรือเท่ากับ $V_m / 22414$

S_0 คือ พื้นที่หน้าตัดของ โมเลกุลของแก๊สที่ถูกดูดซับ (16.2×10^{-20} ตารางเมตร)

W คือ น้ำหนักของสารหรือตัวดูดซับ (กรัม)

การคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะโดยใช้ทฤษฎีของบรูว์นัวร์ เอ็มเมทท์ และเทลเลอร์

ในการวัดพื้นที่ผิวจำเพาะของสาร สามารถวัดได้โดยวิธีวัดจุดเดียว (single point method) หรือวิธีวัดหลายจุด (multipoint method) แต่โดยทั่วไปจะใช้วิธีวัดหลายจุดเพราะให้ผลที่ถูกต้องแม่นยำกว่าวิธีวัดจุดเดียว สำหรับวิธีวัดหลายจุดใช้ความเข้มข้นของแก๊สในโตรเจนในอัตราส่วนตามต้องการ (ไม่เกิน 30 เปอร์เซ็นต์) ดังนั้นข้อมูลที่ได้จึงเป็นปริมาตรของแก๊สในโตรเจนที่ถูกดูดซับหรือคาย (desorb) ออกจากผิวของสารที่ความเข้มข้นของแก๊สในโตรเจนต่างๆ กัน หลังจากนั้นจึงนำข้อมูลที่ได้ในแต่ละจุดหรือความเข้มข้นของในโตรเจนไปคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะ โดยใช้ทฤษฎีของบรูว์นัวร์ เอ็มเมทท์ และเทลเลอร์ ตามสมการที่ 2.27 ซึ่งสามารถเขียนในรูปของสมการเส้นตรงได้ดังนี้

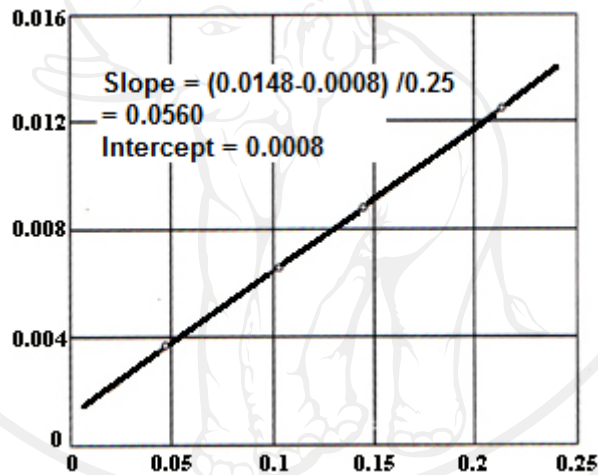
$$Y = a + bX \quad (2.27)$$

โดยที่ $Y = P / V(P_0 - P)$

$$X = P/P_0$$

$$a = 1 / (V_m C) \text{ และ } b = (C - 1) / (V_m C)$$

ซึ่งมีจุดตัด (intercept) แกน Y เป็น $1 / (V_m C)$ และความชัน (slope) เป็น $(C-1)/(V_m C)$ และค่าความเข้มข้นของแก๊สในโตรเจนแต่ละค่าที่ใช้ในการวัดสามารถนำไปคำนวณเป็นค่า P/P_0 ได้ ในขณะที่ค่า V เป็นค่าที่ได้จากเครื่อง ดังนั้นเมื่อนำข้อมูลไปเขียนกราฟระหว่าง P/P_0 กับ $P/V(P_0 - P)$ หรือ P/P_0 กับ $(P/P_0) / V [1 - (P/P_0)]$ ตามสมการที่ 2.25 ได้กราฟเส้นตรงที่สามารถหาค่า V_m และค่า C ได้จากส่วนตัดแกน Y และความชัน แล้วจึงนำค่า V_m ที่ได้จากกราฟนี้ไปคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะของสารโดยใช้สมการที่ 2.27 โดยผลการทดลองสามารถแสดงออกมาเป็นกราฟเส้นตรงดังตัวอย่างรูปที่ 2.66



รูป 2.66 ตัวอย่างกราฟที่ได้จากการคำนวณโดยใช้สมการของบรูน่าวัวร์ เอ็มเมทท์ และเทลเลอร์ [86]

เมื่อเครื่องได้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของละตัวอย่างมาแล้ว ทำการคำนวณหาขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของซิงก์ออกไซด์จาก

$$d_{BET} = \left[\frac{6}{\rho_A \times SSA} \right] \quad (2.28)$$

เมื่อ d_{BET} คือ เส้นผ่านศูนย์กลางของซิงก์ออกไซด์ (m)

ρ_A คือ ค่าความหนาแน่นของสาร A มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร (g/cm^3)

และ SSA คือ ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (m^2/g)

2.11.8.2 หลักการเบื้องต้น

การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะของสารอาศัยหลักการวัดการเปลี่ยนแปลงปริมาตรของแก๊สในขณะแก๊สมีการเคลื่อนที่ (dynamic analysis) โดยแก๊สที่เป็นตัวดูดซับ (แก๊สไนโตรเจน) ถูกผสมกับ

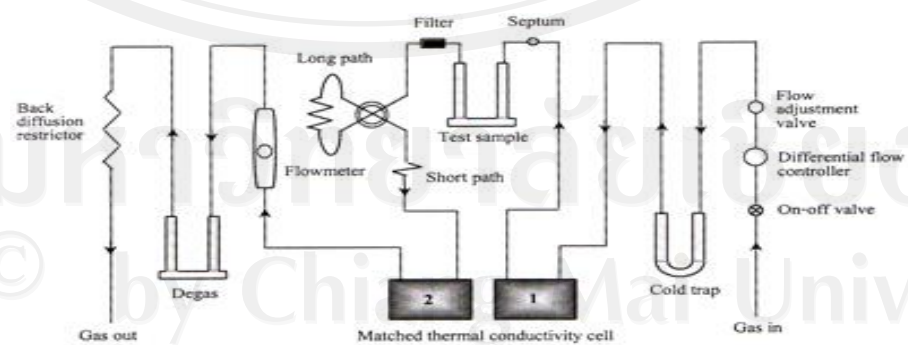
แก๊สเฉื่อย ซึ่งจะใช้แก๊สฮีเลียม ในอัตราส่วนที่เหมาะสม และในการวัดปริมาตรของแก๊สใน โตรเจน ที่ถูกดูดซับบนผิวของสารอาศัยความแตกต่างของสมบัติด้านการนำความร้อนของแก๊สแต่ละชนิด

2.11.8.3 ส่วนประกอบและการทำงานของเครื่อง

โดยทั่ว ๆ ไปเครื่องจะประกอบด้วย

1. ตัวจ่ายแก๊ส (gas supplier) ทำหน้าที่จ่ายแก๊สไปสู่ระบบต่าง ๆ ของเครื่อง
2. เครื่องควบคุมการไหล (flow controller) ของแก๊ส ทำหน้าที่ควบคุมอัตราการไหลของแก๊สผสม 2 ชนิด คือแก๊สใน โตรเจนและแก๊สฮีเลียมซึ่งเป็นแก๊สพาหะ (carrier gas) ในอัตราส่วนที่เหมาะสม ซึ่งอัตราการไหลของแก๊สที่ผ่านเข้าเครื่องจะถูกควบคุมอยู่ที่ประมาณ 12 ถึง 15 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที
3. ระบบใส่ตัวอย่าง เป็นส่วนที่ใช้สำหรับใส่ตัวอย่างที่ต้องการวัดพื้นที่ผิว ซึ่งจะอยู่ระหว่างขั้วเซลล์นำความร้อนด้านขวาและด้านซ้าย
4. เซลล์นำความร้อนมีด้วยกัน 2 ชุด ทำหน้าที่เป็นตัววัดปริมาณการนำความร้อนที่แตกต่างกันระหว่างขั้วเซลล์นำความร้อนทั้งสอง ซึ่งเกิดจากความแตกต่างของปริมาณความเข้มข้นของแก๊สผสมของเซลล์นำความร้อนทั้งสอง เมื่อเกิดการดูดซับและการคายแก๊สออกมาแล้วจึงแปลงสัญญาณนั้นออกมาเป็นปริมาตรของแก๊สใน โตรเจนที่ถูกดูดซับและคายออกมา

ตัวอย่างสำหรับเครื่องวัดพื้นที่ผิวรุ่น FlowSorb II 2300 ซึ่งสามารถที่จะวัดค่าพื้นที่ผิวจำเพาะได้ต่ำสุด 0.01 ตารางเมตรต่อกรัม และสามารถวัดปริมาตรรูพรุนทั้งหมด (total pore volume) ได้ต่ำสุด 0.005 ลูกบาศก์เซนติเมตร โดยมีหลักการทำงานดังแสดงในรูป 2.67



รูป 2.67 หลักการทำงานของเครื่องวัดพื้นที่ผิวรุ่น FlowSorb II 2300 (Micromeritics, 1988) [86]

จากรูป 2.67 แก๊สไนโตรเจนและแก๊สฮีเลียม จะถูกผสมในอัตราส่วนที่เหมาะสมตามที่ต้องการโดยเครื่องควบคุมการไหลของแก๊ส แก๊สผสมที่ได้จะไหลผ่านโคลแทร์พ (cold trap) ที่หล่อเย็นด้วยไนโตรเจนเหลว เพื่อให้สิ่งปนเปื้อนหรือแก๊สอื่น ๆ ที่ไม่ต้องการควบแน่นอยู่ในหลอดแก้วโคลแทร์พนี้ ส่วนแก๊สที่ผ่านเข้าไปในระบบจะเป็นแก๊สไนโตรเจนและแก๊สฮีเลียมบริสุทธิ์เท่านั้น ซึ่งแก๊สผสมนี้จะถูกส่งผ่านไปยังหัวเซลล์นำความร้อนด้านขวา (1) ผ่านหลอดใส่สารตัวอย่าง และหัวเซลล์นำความร้อนด้านซ้าย (2) หลังจากนั้นจะผ่านตัววัดอัตราการไหลของแก๊ส (flowmeter) แล้วไหลออกสู่บรรยากาศภายนอก ณ อุณหภูมิห้อง โดยที่แก๊สไนโตรเจนจะยังไม่มีการดูดซับบนผิวของสารตัวอย่าง เนื่องจากแก๊สไนโตรเจนมีอุณหภูมิที่ไม่ต่ำพอที่จะดูดซับบนผิวของสารหรือมีน้อยมาก จนทำให้ไม่สามารถวัดความแตกต่างของปริมาณการนำความร้อนระหว่างเซลล์นำความร้อนทั้งสองได้ ดังนั้นปริมาณการนำความร้อนของแก๊สในเซลล์นำความร้อนด้านขวา (1) จึงเท่ากับเซลล์นำความร้อนด้านซ้าย (2) และถือว่าเป็น “สถานะเส้นฐาน” (base line)

เมื่อเริ่มทำการวิเคราะห์จะใช้ภาชนะบรรจุไนโตรเจนเหลวหล่อหลอดใส่สารตัวอย่าง ซึ่งขณะนี้สารตัวอย่างจะอยู่ที่อุณหภูมิของไนโตรเจนเหลว ประมาณ 77°C หรือ -196°C แก๊สไนโตรเจนในแก๊สผสมจะควบแน่นแล้วถูกดูดซับลงบนผิวของสารตัวอย่าง โดยที่แก๊สฮีเลียมจะมีการควบแน่น ทำให้ปริมาณแก๊สไนโตรเจนที่ไหลผ่านมายังเซลล์นำความร้อนด้านซ้าย (2) น้อยกว่าเซลล์นำความร้อนด้านขวา (1) จนกระทั่งแก๊สไนโตรเจนถูกดูดซับครอบคลุมทั่วผิวของสารตัวอย่างแล้ว ปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่เซลล์นำความร้อนด้านซ้าย (2) จึงกลับสู่สถานะเส้นฐาน ซึ่งขั้นตอนนี้เรียกว่า “การดูดซับ”

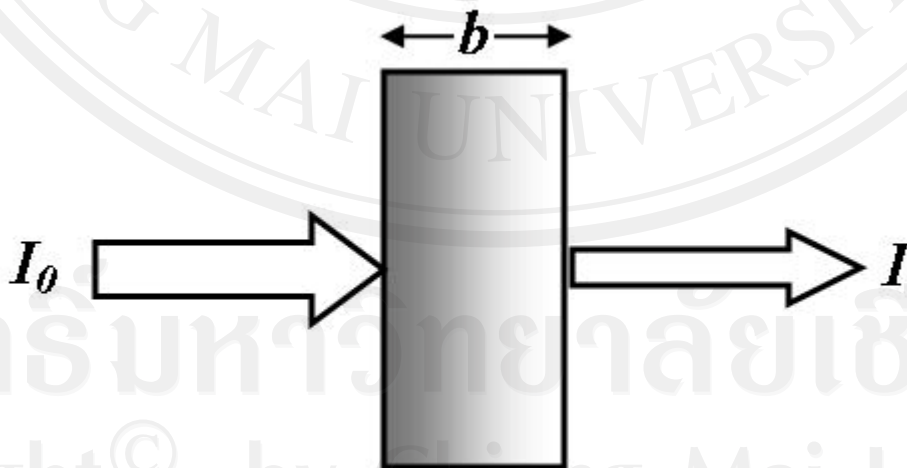
หลังจากนั้นจะทำการทดสอบเพื่อเป็นการยืนยันผลการวัดปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของสารตัวอย่าง โดยนำภาชนะบรรจุไนโตรเจนเหลวออกจากหลอดใส่สารตัวอย่าง เพื่อให้ทำให้อุณหภูมิของสารตัวอย่างสูงขึ้นและกลับสู่อุณหภูมิห้องอย่างรวดเร็ว ในขณะเดียวกันแก๊สไนโตรเจนที่ควบแน่นและถูกดูดซับอยู่บนพื้นผิวของสารตัวอย่าง ก็จะกลับคืนสู่สถานะแก๊สอย่างรวดเร็วเช่นกัน ปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนส่วนนี้ จะไหลผ่านไปยังเซลล์นำความร้อนด้านซ้าย (2) ทำให้เกิดความแตกต่างของปริมาณการนำความร้อนระหว่างเซลล์นำความร้อนทั้งสองอีกครั้งหนึ่ง และเมื่อเวลาผ่านไปสัญญาณนี้จะกลับสู่สถานะเส้นฐานดั้งเดิม ซึ่งเรียกขั้นตอนนี้ว่า “การคาย” (desorption)

สัญญาณที่ได้จากขั้นตอนการคายนี้ จะมีความคมชัดกว่าสัญญาณในขั้นตอนของสารดูดซับ ดังนั้นจึงมักนำข้อมูลจากขั้นตอนการคายนี้ไปประมวลผล เพื่อหาปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของสารตัวอย่าง ก่อนที่จะทำการวัดพื้นที่ผิวของสาร สิ่งที่สำคัญที่สุดที่ควรคำนึงถึง

คือ สารที่ใช้ในการวัดนั้นจะต้องแห้ง และ ปราศจากสิ่งปนเปื้อนที่อาจจะเป็นสาเหตุที่ทำให้ค่าพื้นที่ผิวของสารที่ได้นั้นเปลี่ยนแปลงไป ดังนั้นจึงต้องทำการไล่แก๊ส (degassing) ออกจากสารก่อนทุกครั้งที่จะนำมาวัด โดยใช้อุณหภูมิและเวลาที่เหมาะสมกับสารนั้น นั่นคือ ต้องไม่ทำให้โครงสร้างผิวของสารเปลี่ยนไป

2.11.9 เครื่อง UV-Visible Spectrophotometer [99]

Spectroscopy เป็นเทคนิคการวิเคราะห์สมบัติทางแสงของสาร โดยใช้หลักการดูดกลืนและสะท้อนของแสงที่อยู่ในช่วง UV และ Visible light นั่นก็คือช่วงความยาวคลื่นประมาณ 200-1000 nm สารต่างๆ ได้แก่ สารอินทรีย์ (Organic compound) สารประกอบเชิงซ้อน (Complex compound) หรือสารอนินทรีย์ (Inorganic compound) สารตัวอย่างที่ศึกษาจะเป็นสารละลายหรือเป็นฟิล์มก็ได้ ในเทคนิค Spectroscopy มีกฎที่เกี่ยวข้องกับการดูดกลืนแสงที่เรียกว่า กฎของเบียร์ – แลมเบิร์ต หรือเรียกสั้นๆ ว่า กฎของเบียร์ ซึ่งมีใจความดังนี้ “สัดส่วนของรังสีที่มีความยาวคลื่นเดียวที่ถูกดูดกลืนโดยตัวกลางที่เป็นเนื้อเดียวกัน จะเป็น Exponential function ของความเข้มข้นของสารที่ดูดกลืนรังสี และความยาวของเส้นทางที่รังสีผ่านสารตัวอย่าง” หรืออาจกล่าวได้ว่าเมื่อผ่านลำแสงที่มีความเข้ม I_0 ไปยังเนื้อสารที่มีความหนาเท่ากับ b Cm โฟตอนของคลื่นแสงจะเกิดอันตรกิริยากับอะตอมหรือโมเลกุลของสารทำให้ความเข้มของคลื่นแสงลดลงจาก I_0 เป็น I (I เป็นพลังงานของคลื่นแสงที่เหลือออกมา) ดังแสดงในรูปที่ 2.68



รูป 2.68 แสดงทิศทางของแสงที่ทะลุผ่านสาร [99]

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.29)$$

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{1}{T} = \epsilon b C \quad (2.30)$$

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

C คือ ความเข้มข้นของสารละลาย หน่วยเป็น mol/dm³ หรือ mol/L

ϵ คือ Molar absorptivity เป็นคุณสมบัติอย่างหนึ่งของโมเลกุล ค่านี้จะระบุว่า สารแต่ละตัว มีพื้นที่ที่จะดูดกลืนรังสีได้มากหรือน้อยต่อ 1 mol

การเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอน (Electron transition) จะมีค่า ϵ อยู่ในช่วง 0-10⁶ ถ้า ϵ มีค่าตั้งแต่ 10⁴ ขึ้นไป หมายความว่า สารประเภทนั้น ความเข้มของรังสีที่ดูดกลืนมีค่าสูง (Strong absorption) แต่ถ้า ϵ มีค่าต่ำกว่า 10⁴ จัดว่าดูดกลืนรังสีปานกลาง (Medium absorption) และถ้า ϵ มีค่าต่ำกว่า 10-100 จัดว่าดูดกลืนรังสีน้อย (Weak absorption) (หมายเหตุ สำหรับ Forbidden transition จะมีค่า ϵ อยู่ระหว่าง 100-1000)

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

กำหนดให้

$$T = \frac{I}{I_0}$$

$$\%T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (2.31)$$

ดังนั้น

หาก A เปลี่ยนค่าจาก ∞ ถึง 0 ค่า T จะเปลี่ยนค่าจาก 0 ถึง 1 และ $\%T$ จะเปลี่ยนค่าจาก 0 ถึง 100 เราอาจเขียนสมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Abs. และ $\%T$ ได้เป็น

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{1}{T} = \epsilon b C$$

$$A = \log \frac{100}{\%T} \quad (2.32)$$

และ
$$%A = 100 - \%T \quad (2.33)$$

ในกรณีที่สารตัวอย่างเป็นฟิล์มที่หนามากจนแสงไม่สามารถทะลุผ่านได้จะใช้การวัดร้อยละของแสงที่สะท้อนออกจากสารตัวอย่างโดยพิจารณาดังรูปที่ 2.20 รูปที่ 2.20 แสดงเส้นทางเดินของแสงเมื่อวัดฟิล์มแบบร้อยละการสะท้อน เครื่องจะวัดด้วยค่า Transmittance ของความเข้มแสงเริ่มต้นและสุดท้ายเท่านั้น

$$T = \frac{I}{I_0}$$

สำหรับแสงที่ตกกระทบและสะท้อนกลับสามารถวัด เป็นค่า Reflectance ส่วนแสงที่ทะลุฟิล์มออกไป จะเป็นค่า Transmittance และแสงที่ถูกกลืนไปโดยฟิล์มตัวอย่างจะวัดเป็นค่า Absorbance ได้

$$R + T + A = 1 \quad (2.34)$$

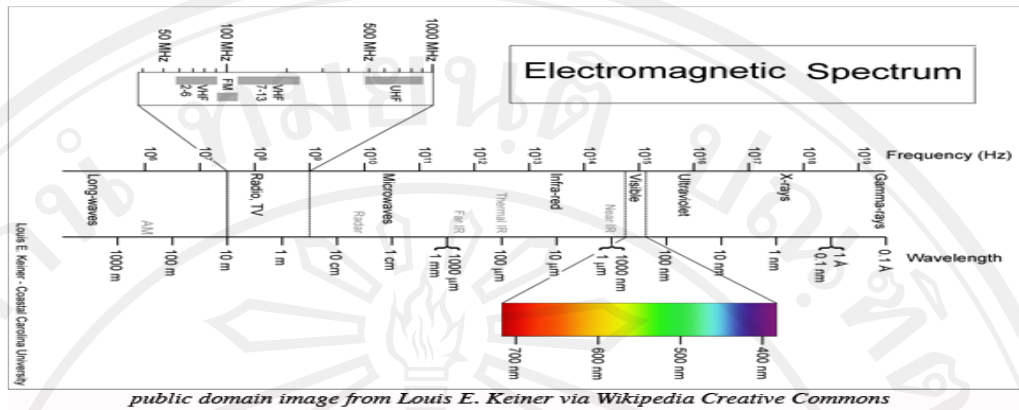
ค่า Reflectance ของฟิล์มตัวอย่างจะหมายถึงค่า Transmittance ที่เครื่องวัดได้ ดังนั้นสามารถเขียนได้ว่า

$$Abs. = -\log R \quad (2.35)$$

$$Abs. = -\log \frac{I}{I_0} \quad (2.36)$$

$$Abs. = -\log \left(\frac{\%R}{100} \right) \quad (2.37)$$

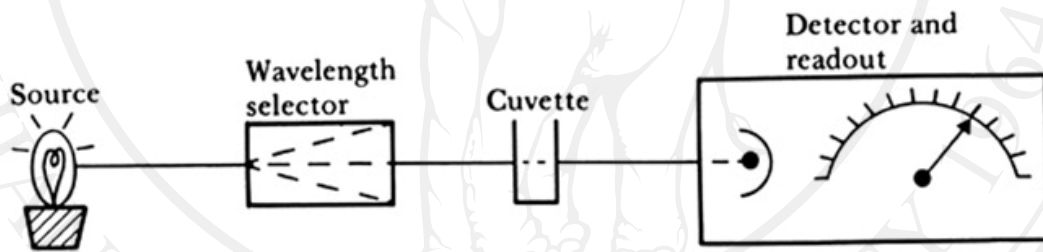
Spectroscopy เป็นการวัดพลังงานที่ดูดกลืนเข้าไปเมื่ออิเล็กตรอนถูกเลื่อนไปอยู่ในระดับชั้นพลังงานที่สูงขึ้น (Electronic transition) เนื่องจากเป็นปรากฏการณ์กระตุ้นอิเล็กตรอนบางครั้งจึงเรียก Spectroscopy ว่า Electronic Spectroscopy โดยปกติช่วง UV จะมีความยาวคลื่นประมาณ 10-380 nm แต่การวิเคราะห์โดย UV Spectrum จะใช้ความยาวคลื่นในช่วง 200-380 nm ซึ่งเรียกว่า "Near-Ultraviolet Region" ในช่วงความยาวคลื่นต่ำกว่า 200 nm อากาศจะดูดกลืนรังสีในช่วงนี้ จึงต้องวัด Spectrum ภายใต้สุญญากาศ จึงเรียกความยาวคลื่นของ UV ในช่วงนี้ว่า "Vacuum-Ultraviolet Region" ส่วนความยาวคลื่นที่เราสามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่าหรือเรียกว่า "Visible Region" จะเป็น spectrum ในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 380-780 nm ซึ่งจะปรากฏให้เห็นเป็นสีต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 2.69



รูป 2.69 แสดง Electromagnetic spectrum [99]

2.11.9.1 ส่วนประกอบของ Spectrophotometer

อุปกรณ์ที่เป็นส่วนประกอบที่สำคัญของ Spectrophotometer แสดงดังรูป 2.70



รูป 2.70 แสดง Block Diagram of a Spectrophotometer [99]

โดยมีรายละเอียดของแต่ละส่วนดังต่อไปนี้

2.11.9.1.1 แหล่งกำเนิดรังสี (Source) ใน UV-Visible spectrophotometer ที่นิยมใช้กัน ได้แก่

1. หลอดไฮโดรเจนและหลอดดีทรีเทียมความดันต่ำ เป็นแหล่งกำเนิดรังสีต่อเนื่องที่ดีที่สุด ตั้งแต่ช่วงความยาวคลื่นประมาณ 160-360 nm มีทั้งประเภทใช้ความต่างศักย์ไฟฟ้าสูง (2,200-6,600 V) และประเภทใช้ความต่างศักย์ไฟฟ้าต่ำ (ประมาณ 40 V) หลอดชนิดนี้ให้รังสีที่มีความเข้มสูง จนถึงความยาวคลื่นประมาณ 360 nm หลังจากนั้นความเข้มของรังสีจะลดลงอย่างรวดเร็ว 2. หลอดทังสแตน ประกอบด้วยหลอดทังสแตนอยู่ในหลอดสุญญากาศซึ่งให้รังสีที่มีความยาว คลื่นตั้งแต่ช่วง UV ใกล้ ช่วงแสงที่มองเห็นได้จนถึงช่วง IR

2.11.9.1.2 โมโนโครเมเตอร์ (Monochromator) เป็นชิ้นส่วนสำคัญในการกำหนดคุณภาพ ของ UV-Visible spectrophotometer ทำหน้าที่แยกลำรังสีที่มีความยาวคลื่นต่อเนื่องออกเป็นลำรังสี

ความยาวคลื่นเดียวในช่วงแสงที่มองเห็น ได้อาจใช้ปริซึมแก้ว ส่วนในช่วง UV จำเป็นต้องใช้ปริซึมที่ทำด้วยควอตซ์สำหรับเครื่องที่มีราคาแพงมักใช้ Monochromator แบบ Diffraction grating ซึ่งเป็นอุปกรณ์ที่มีร่องเป็นจำนวนมากและความกว้างของร่องใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของรังสี

2.11.9.1.3 อุปกรณ์บันทึกสัญญาณ (Recorder) หลังจากทีลำรังสีความยาวคลื่นเดียวผ่านสารที่ต้องการวัดการดูดกลืนแล้ว จะไปตกที่อุปกรณ์รับสัญญาณซึ่งให้ข้อมูลการดูดกลืนแก่เราสำหรับเครื่องที่มีราคาสูง ข้อมูลนี้จะปรากฏออกมาในรูปการบายเบนของเข็มบนหน้าปัดมิเตอร์ หรือปรากฏเป็นตัวเลขก็ได้ ในกรณีเช่นนี้ ต้องบันทึกข้อมูลเหล่านี้สำหรับแต่ละความยาวคลื่นในกระดาษกราฟ เส้นที่เชื่อมจุดต่างๆ ก็คือสเปกตรัมนั่นเอง สำหรับ UV-Visible spectrophotometer ที่สามารถเปลี่ยนความยาวคลื่นเองโดยอัตโนมัติ จะมีอุปกรณ์บันทึกสัญญาณ อยู่ด้วย สามารถบันทึกออกมาเป็นสเปกตรัมได้โดยตรงซึ่ง UV-Visible spectrophotometer ชนิดนี้มีราคาแพง

2.11.9.1.4 เซลล์บรรจุสารตัวอย่าง เนื่องจากแก้วธรรมดาดูดกลืนรังสีในช่วง UV จึงจำเป็นต้องใช้เซลล์ที่ทำจากควอตซ์แทน

2.11.9.2 ประเภทของ UV-Visible spectrophotometer

นอกจากนี้ UV-Visible spectrophotometer สามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภทได้แก่

2.11.9.2.1 Single-Beam Spectrophotometer แผนภาพดังแสดงในรูปที่ 2.23 แสดงทางเดินของรังสีใน Spectrophotometer แบบลำแสงเดี่ยวสามารถวัดสเปกตรัมทั้งในช่วง UV และช่วง Visible เมื่อลำรังสีออกจากแหล่งกำเนิดรังสี ซึ่งอาจจะเป็นหลอดควิที่เรียมหรือหลอดทังสเตนจะถูกคัดเลือกค่าความยาวคลื่นโดยผ่าน Monochromator จากนั้นลำรังสีที่มีความยาวคลื่นต่างๆ จะผ่านเข้าสู่สารตัวอย่างแล้วจึงเข้าสู่อุปกรณ์ตรวจรับสัญญาณ ตลอดเส้นทางของลำรังสีนี้มีลำรังสีเพียงลำเดียว จึงเรียก Spectrophotometer ประเภทนี้ว่าแบบลำรังสีเดี่ยว เนื่องจาก Spectrophotometer ประเภทนี้ใช้ลำรังสีเพียงลำเดียวผ่านจาก Monochromator ไปสู่สารละลายที่ต้องการวัดลำรังสีนี้จะไปสู่อุปกรณ์ตรวจรับสัญญาณเลย การวัดแต่ละครั้งจึงต้องใช้เซลล์ 2 เซลล์ให้ลำรังสีผ่านสลับกันเซลล์แรกบรรจุตัวทำละลายบริสุทธิ์ ส่วนเซลล์หลังบรรจุสารละลายที่ต้องการวัด ทุกครั้งที่วัดต้องให้รังสีผ่านเซลล์แรก เพื่อปรับค่าการดูดกลืนให้เท่ากับศูนย์แล้วจึงให้ลำรังสีผ่านเซลล์ ข้อมูลความแตกต่างระหว่างการดูดกลืนรังสีของทั้ง 2 จะถูกนำไปวิเคราะห์และบันทึกเป็นสเปกตรัมต่อไป

2.11.9.2.2 Double-Beam Spectrophotometer แผนภาพดังแสดงในรูปที่ 2.24 เป็นของ Spectrophotometer แบบลำแสงคู่ซึ่งใช้ Monochromator แบบ Doublepass ลำรังสีจากแหล่งกำเนิด (Light source) จะถูกแยกออกเป็นลำรังสีสองลำที่มีความเข้มเท่ากับ ลำรังสีหนึ่งผ่านลงไปเซลล์ที่บรรจุสารละลายของสารอินทรีย์ที่เรียกว่า Sample cell อีกลำรังสีหนึ่งจะผ่านลงไปเซลล์ที่บรรจุตัว

ทำละลายบริสุทธิ์ไว้ที่เรียกว่าเซลล์อ้างอิง (Reference cell) ความเข้มของลำรังสีทั้งสองที่ผ่านออกจากเซลล์จะถูกเปรียบเทียบเชิงอิเล็กทรอนิกส์และเครื่องบันทึกจะเปลี่ยนสัญญาณออกมาเป็นสเปกตรัม



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved