

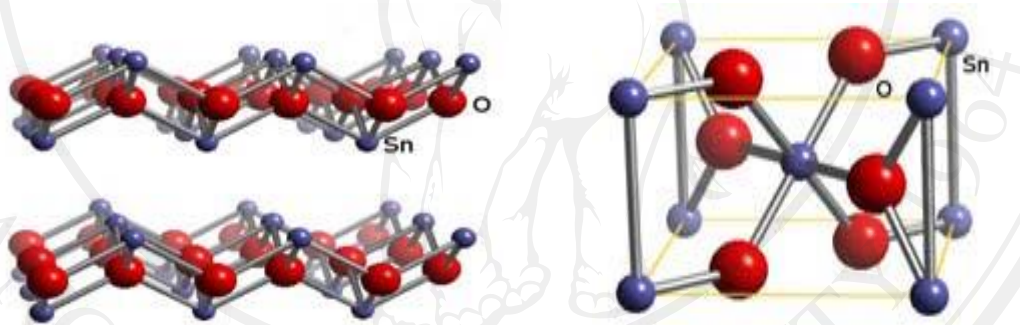
บทที่ 2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1 ทินไดออกไซด์

2.1.1 สมบัติทางกายภาพ

สามารถพบทินไดออกไซด์ได้ในรูปของแร่ชนิดหนึ่งที่ชื่อว่า แคสซิเทอไรต์ ลักษณะและสมบัติทางกายภาพของทินไดออกไซด์ คือ เป็นของแข็งสีขาว หรือสีขาวนวลถึงสีเทา ความหนาแน่นจะอยู่ในช่วง 6.9-7.0 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และจุดหลอมเหลวมีค่าเท่ากับ 1,630 องศาเซลเซียส มีโครงสร้างเป็นแบบเตตระโกนอล ช่องว่างแถบพลังงานอิเล็กทรอนิกส์ มีค่าอยู่ในช่วง 2.5 ถึง 3 อิเล็กตรอนโวลต์ [27]

2.1.2 โครงสร้างทินไดออกไซด์



รูป 2.1 แสดงโครงสร้างของดีทินไดออกไซด์ [28]

ทินไดออกไซด์มีโครงสร้างเป็นแบบ แคสซิเทอไรต์ หรือโครงสร้างแบบรูไทล์ มีลักษณะเป็นผงสีขาวและอาจมีสีเทา ทินไดออกไซด์มีคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดที่มีการขาดออกซิเจน เนื่องจากช่องว่างแถบพลังงานของทินไดออกไซด์ (2.5-3 อิเล็กตรอนโวลต์) มีค่าสูงกว่าทินไดออกไซด์ (3.8 อิเล็กตรอนโวลต์) จึงนิยมนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจวัดแก๊ส [28]

2.2 แมงกานีส

แมงกานีส เป็นธาตุเคมีในตารางธาตุซึ่งมีสัญลักษณ์เป็น Mn มีหมายเลขอะตอมเป็น 25 แร่แมงกานีสมักพบปะปนกับแร่ของเหล็ก และเนื่องจากแร่ของธาตุนี้ คือ pyrolusite มีสมบัติเป็นแม่เหล็ก จึงตั้งชื่อแร่นี้จากคำลาติน magnes แปลว่าแม่เหล็ก ลักษณะทั่วไปของแมงกานีสมีลักษณะเป็นสีเงินมันวาว เป็นของแข็งมีจุดหลอมเหลวค่อนข้างสูงประมาณ 1246 องศาเซลเซียสมีความหนาแน่นประมาณ 7.21 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร โครงสร้างเป็นแบบลูกบาศก์กลางตัว [29]



รูป 2.2 ลักษณะของแมงกานีสตามธรรมชาติ [29]

2.3 โมลิบดีนัม

โมลิบดีนัมคือธาตุที่มีหมายเลขอะตอม 42 และสัญลักษณ์คือ Mo โมลิบดีนัมเป็นโลหะทรานซิชัน มีสีขาวเงินมีเนื้อแข็งมากอยู่กลุ่มของธาตุที่มีจุดหลอมเหลวสูงที่สุดคือ 2623 องศาเซลเซียสมีความหนาแน่น 10.28 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตรมีโครงสร้างเป็นแบบลูกบาศก์กลางตัว การนำไปใช้ประโยชน์โดยจะเชื่อมโยงกับการผลิตทองแดง กระบวนการต่างๆ ไปนั้นใช้กับสารประกอบโมลิบดีนัมซัลไฟด์ เพื่อที่จะดูให้ความร้อนและกลายเป็นสารประกอบออกไซด์ โมลิบดีนัมออกไซด์ และสารประกอบนี้ก็จะถูกนำไปใช้โดยตรงในโรงงานอุตสาหกรรมผลิตเหล็กกล้า [30]

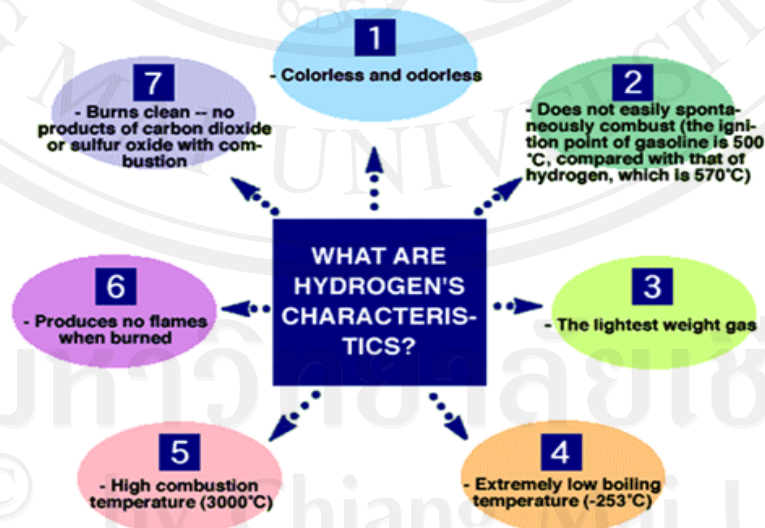


รูป 2.3 ลักษณะของโมลิบดีนัมตามธรรมชาติ [30]

2.4 แก๊สไฮโดรเจน

ไฮโดรเจน เป็นธาตุที่เบาที่สุดและเป็นองค์ประกอบของน้ำที่เป็นปัจจัยที่สำคัญมากที่สุดของสิ่งมีชีวิตบนโลก เป็นโมเลกุลมีทั่วไปตามธรรมชาติ บรรยากาศในโลกล้อมรอบด้วยไฮโดรเจนประมาณ 0.1 ppm มีความแข็งแรงในการยึดโมเลกุล เท่ากับ 436 กิโลจูลต่อโมล ดังนั้น เมื่อต้องการให้ไฮโดรเจนโมเลกุลทำปฏิกิริยา จึงต้องใช้พลังงานเพื่อทำลายความแข็งแรงในการยึดโมเลกุลดังกล่าว เช่น เพิ่มอุณหภูมิ ใช้สารเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น ไฮโดรเจนอะตอมประกอบด้วยนิวเคลียส อยู่กลาง ภายในนิวเคลียส ประกอบด้วยโปรตอน และนิวตรอน และมีอิเล็กตรอนวิ่งรอบนอก เหมือนธาตุอื่นๆ ไฮโดรเจนมี 3 ไอโซโทปขึ้นกับจำนวนโปรตอน และจำนวนนิวตรอนที่ต่างกัน ดังนี้

1. ไฮโดรเจนมีจำนวนโปรตอน 1 โปรตอน จำนวน 1 นิวตรอน มีน้ำหนักอะตอม เท่ากับ 1.0078
 2. ดิวเทอเรียมมีจำนวนโปรตอน 2 โปรตอน จำนวน 1 นิวตรอน มีน้ำหนักอะตอม เท่ากับ 2.0141
 3. ทริเทียมมีจำนวนโปรตอน 3 โปรตอน จำนวน 1 นิวตรอน มีน้ำหนักอะตอม เท่ากับ 3.0161
- ลักษณะทั่วไปของไฮโดรเจนทั้ง 3 สถานะ ไฮโดรเจนที่เป็นของแข็ง ไม่มีสี โครงสร้างผลึก 6 เหลี่ยม ปริมาตรโดยโมล เท่ากับ 22.56 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อโมล ไฮโดรเจนที่เป็นของเหลวไม่มีสี ค่าสภาพความหนืดต่ำ เคลื่อนที่ได้เร็ว ไฮโดรเจนที่เป็นก๊าซ ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น ไม่เป็นพิษ ก๊าซไฮโดรเจน 1 ลิตร มีมวล 0.0898 กรัม โมเลกุลของ [31]



รูป 2.4 คุณสมบัติของแก๊สไฮโดรเจน [31]

2.5 แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์

แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์หรือที่คนทั่วไปเรียกว่าแก๊สไข่เน่า คงเป็นเพราะกลิ่นของแก๊สชนิดนี้ คล้ายกลิ่นของไข่เน่า แก๊สชนิดนี้เป็นหนึ่งในสารประกอบที่ได้จากธาตุซัลเฟอร์ มีคุณสมบัติเป็นแก๊สพิษชนิดหนึ่งที่ไม่มีสี มีสูตรทางเคมีว่า H_2S น้ำหนักโมเลกุล 34.04 จุดเดือด -85.5 องศาเซลเซียส จุดหลอมเหลว -60.7 องศาเซลเซียส ความหนาแน่นของแก๊ส 1.393 กรัมต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศ 1 atm ซึ่งมีน้ำหนักมากกว่าอากาศ [2] ค่าปริมาณไอระเหยของแก๊สต่ำสุดที่สามารถเกิดการระเบิดได้ หากมีออกซิเจนเพียงพอ Lower explosive Limit อยู่ที่ 4% จึงจัดแก๊สชนิดว่าเป็นแก๊สที่มีความว่องไวในการลุกติดไฟได้ง่ายมากและเกิดการเผาไหม้อย่างรุนแรง[3] และอุณหภูมิที่สามารถลุกติดไฟได้เองอยู่ที่อุณหภูมิ 290 องศาเซลเซียส แหล่งกำเนิดของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์โดยส่วนใหญ่มาจาก 2 แหล่งได้แก่ กระบวนการทางธรรมชาติและกระบวนการทางอุตสาหกรรม โดยกระบวนการทางธรรมชาติ เช่นกระบวนการย่อยสลายของซากอินทรีย์สารที่มีธาตุซัลเฟอร์เป็นส่วนประกอบโดยแบคทีเรียในสภาวะที่ไม่ใช้ออกซิเจนซึ่งสามารถดูการเกิดขึ้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ในส่วนของกระบวนการทางอุตสาหกรรม ได้แก่ กระบวนการกลั่นแยกปิโตรเลียม การผลิตสิ่งทอ การฟอกหนัง การทำเหมืองแร่ กระบวนการเกี่ยวกับการผลิตเยื่อกระดาษ กระบวนการบำบัดน้ำเสียและสิ่งปฏิกูล [32]

Health Effects of Hydrogen Sulfide

H_2S is classed as a **chemical asphyxiant**, similar to carbon monoxide and cyanide gases. It inhibits cellular respiration and uptake of oxygen, causing biochemical suffocation. Typical exposure symptoms include:

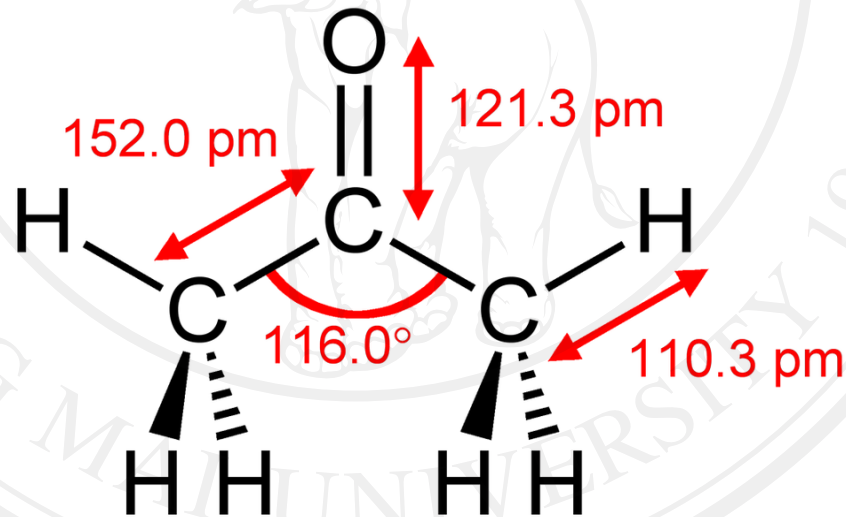
L O W	0 – 10 ppm	Irritation of the eyes, nose and throat
M O D	10 – 50 ppm	Headache Dizziness Nausea and vomiting Coughing and breathing difficulty
H I G H	50 – 200 ppm	Severe respiratory tract irritation Eye irritation / acute conjunctivitis Shock Convulsions Coma Death in severe cases

Prolonged exposures at lower levels can lead to bronchitis, pneumonia, migraine headaches, pulmonary edema, and loss of motor coordination.

รูป 2.5 ระดับปริมาณของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่มีผลกระทบต่อร่างกายมนุษย์ [33]

2.6 แก๊สอะซิโตน

อะซิโตน เป็นของเหลวที่ระเหยง่าย ไม่มีสี มีจุดหลอมเหลวที่ -95.4 องศาเซลเซียส และจุดเดือดที่ 56.53 องศาเซลเซียส มันมีความหนาแน่นสัมพัทธ์เท่ากับ 0.819 (ที่ 0 องศาเซลเซียส) ละลายได้ดีใน น้ำ เอทานอล อีเทอร์ ฯลฯ และเป็นตัวทำละลายที่สำคัญมาก การใช้งานอะซิโตนที่คุ้นเคยกันมากที่สุดคือใช้น้ำยาล้างเล็บ อะซิโตน ยังใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรม พลาสติก ไฟเบอร์ ยา และสารเคมีอื่นโดยอะซิโตนเป็นสารไวไฟสูง โดยไอระเหยอาจจะทำให้เกิดอาการง่วงซึมและเวียนศีรษะ อาจทำให้เกิดอาการระคายเคืองที่ผิวหนัง ตา และทางเดินหายใจ ไม่น่าก่อให้เกิดผลต่อสิ่งแวดล้อม โดยการใช้ประโยชน์ทางด้านอื่นๆของอะซิโตนใช้เป็นสารทำละลายในกระบวนการทำเรซิน แล็กเกอร์ จี๊ฟิ่ง หมึกพิมพ์กาว พลาสติกและสารขัดเงา ใช้ในกระบวนการผลิต สี ยาง พลาสติก โฟมเทียม ยางสังเคราะห์ ใช้ในการทำเครื่องสำอาง ยา และใช้เป็นสาร ดูดความชื้น [34]

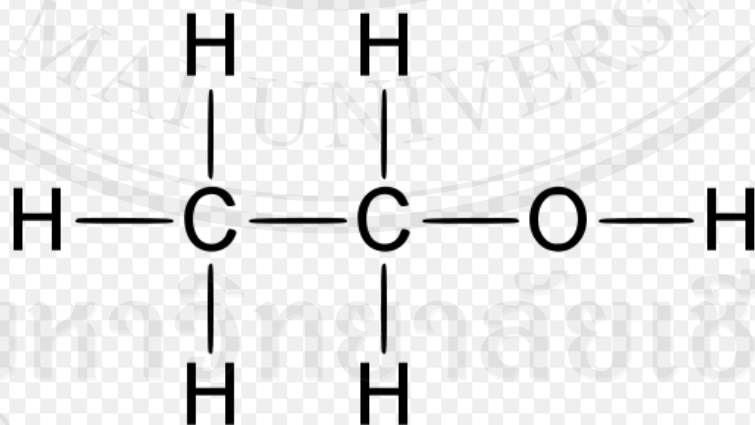


รูป 2.6 โครงสร้างโมเลกุลอะซิโตน [35]

2.7 แก๊สเอทานอล

เอทานอล หรือ เอทิลแอลกอฮอล์ สูตรเคมี C_2H_5OH เป็นแอลกอฮอล์ชนิดหนึ่งซึ่งเกิดจากการนำเอาพืชมาหมักเพื่อเปลี่ยนแป้งเป็นน้ำตาล จากนั้นจึงเปลี่ยนจากน้ำตาลเป็นแอลกอฮอล์ โดยใช้เอนไซม์หรือกรดบางชนิดช่วยย่อย เมื่อทำให้เป็นแอลกอฮอล์บริสุทธิ์ 95% โดยการกลั่น ส่วนใหญ่ผลิตจากพืช สองประเภทคือ พืชประเภทน้ำตาล เช่น อ้อย บีทรูท และพืชจำพวกแป้งเช่น มันสำปะหลัง ข้าว ข้าวโพด เป็นต้น [36]

มีลักษณะเป็นของเหลวใส ไม่มีสี ติดไฟง่าย มีลักษณะเป็นของเหลวใส ไม่มีสี ติดไฟง่าย มีความไวไฟและค่าออกเทนสูง (เอทานอลบริสุทธิ์ร้อยละ 99.8 มีค่าออกเทนสูงถึง 113) ประกอบด้วยคาร์บอน ไฮโดรเจน และออกซิเจน เป็นไฮดรอกซิลคาร์บอนิกของไฮโดรคาร์บอน เกิดจากการแทนที่ไฮโดรเจนอะตอมด้วยกลุ่มของไฮดรอกซิล มีน้ำหนักโมเลกุล 46.07 ความหนาแน่น 0.789 กรัมต่อมิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส จุดหลอมเหลว -114.1 องศาเซลเซียส จุดเดือด 78.5 องศาเซลเซียส สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้มากมาย อาทิ ใช้ผลิตอาหาร และเครื่องดื่มแอลกอฮอล์ ใช้เป็นตัวทำละลายในอุตสาหกรรม ใช้เป็นเชื้อเพลิง เป็นต้น โดยส่วนใหญ่แล้วจะมีผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตมากกว่าเมื่อเทียบกับผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม โดยผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิต เช่น ทำให้เกิดโรคร้ายต่างๆ โดยเฉพาะโรคเกี่ยวกับระบบทางเดินหายใจ เป็นต้น [36]



รูป 2.7 โครงสร้างโมเลกุลเอทานอล [36]

2.8 แก๊สแอมโมเนีย

แอมโมเนียเป็นสารประกอบเคมี ที่ประกอบด้วยธาตุไนโตรเจน และ ไฮโดรเจน โดยมี สูตรเคมี ดังนี้ NH_3 . ที่ STP แอมโมเนียเป็นก๊าซมันเป็นพิษ และ กัดกร่อน วัสดุบางชนิด มีกลิ่นฉุนเฉพาะตัวโมเลกุลของแอมโมเนียไม่แบนราบ แต่จะมีลักษณะถูกอัดเป็นทรงสี่หน้า หรือเรียกว่า พีระมิดฐานสามเหลี่ยม, ซึ่งเป็นข้อสมมติฐานของทฤษฎี VSEPR รูปร่างโมเลกุลลักษณะนี้โดยรวมจะมีลักษณะเป็น ไคโพล และทำให้มันเป็นขั้ว ดังนั้นแอมโมเนียจึงละลายในน้ำได้ดีมาก อะตอมไนโตรเจนในโมเลกุลจะมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว และทำให้แอมโมเนียมีฤทธิ์เป็นเบสในสารละลายน้ำ ที่เป็นกรด หรือเป็นกลางมันสามารถจะมีพันธะกับ ไฮโดรเนียมไอออนปลดปล่อยโมเลกุลของน้ำแล้ว เกิดเป็น ประจวบของ แอมโมเนียมไอออน ซึ่งรูปร่างปกติทรงสี่หน้าที่แอมโมเนียจะเกิด แอมโมเนียมไอออน จะขึ้นอยู่กับค่าพีเอชของ สารละลายนอกจากนี้ยังเป็นสารสำคัญในน้ำยาทำความสะอาดกระจก แอมโมเนียมีในปริมาณเล็กน้อยในบรรยากาศ ซึ่งเกิดจากพุดริแฟกชัน ในวัตถุประเภทไนโตรเจนที่เกิดจากพืชและสัตว์ แอมโมเนียและเกลือของมันอาจพบได้ในปริมาณเล็กน้อยในน้ำฝน ในขณะที่ แอมโมเนียมคลอไรด์และแอมโมเนียมซัลเฟตโดยแอมโมเนียนั้นจัดเป็นสารพิษ ซึ่งถ้าสูดดมเข้าไปจะมีผลต่อระบบทางเดินหายใจ ปอด โพรงจุก เป็นต้น [37]

Symptoms of Hyperammonemia

General

- Growth retardation
- Hypothermia

Muscular/Neurologic

- Poor coordination
- Dysdiadochokinesia
- Hypotonia or hypertonia
- Ataxia
- Tremor
- Seizures
- Decorticate or decerebrate posturing

Central

- Combativeness
- Lethargy
- Coma

Eyes

- Papilledema

Pulmonary

- Shortness of breath

Liver

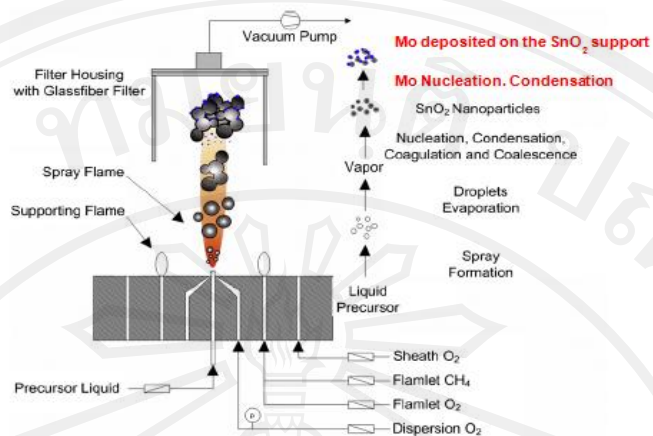
- Enlargement

รูป 2.8 ผลกระทบของแอมโมเนียที่มีต่อร่างกาย [38]

2.9 กระบวนการเฟลมสเปรย์ไฟโรลิซิส

การสังเคราะห์ด้วยเฟลมเป็นกระบวนการที่ยอมรับทางอุตสาหกรรม และประสบความสำเร็จในการผลิตอนุภาคปริมาณมากกระบวนการเฟลมสเปรย์ไฟโรลิซิส หรือเอฟเอสพี) สามารถใช้กับสารตั้งต้นของเหลวได้อย่างกว้างขวางกว่ากระบวนการสังเคราะห์ด้วยเฟรมแบบดั้งเดิม โดยสามารถใช้กับสารตั้งต้นของเหลวที่มีการระเหยต่ำได้ด้วย ในเฟลมสเปรย์ไฟโรลิซิสชีรีแอคเตอร์สารตั้งต้นของเหลวถูกสเปรย์เข้าไปในเปลวไฟ อนุภาคเกิดการเผาไหม้อย่างรวดเร็วและสลายตัวของหยดสารละลายที่ผ่านเข้าสู่เปลวไฟที่มีพลังงานสูงจากแก๊สผสมของมีเทน และออกซิเจนรวมกับพลังงานจากการเผาไหม้ ของตัวทำละลายสารอินทรีย์ กระบวนการเฟลมสเปรย์ไฟโรลิซิสสามารถใช้ผลิตอนุภาคนาโนออกไซด์ตั้งแต่แบบง่ายจนถึงอนุภาคนาโนของสารเชิงซ้อนที่มีหน้าที่เฉพาะทาง เฟลมสเปรย์ไฟโรลิซิสเป็นเทคนิคที่ยืดหยุ่นและเพิ่มปริมาณการผลิตให้สูงขึ้นของอนุภาคนาโนที่มีความบริสุทธิ์สูง และคงสภาพเดิมที่มีลักษณะเฉพาะที่ควบคุมได้ เพื่อใช้ประโยชน์เป็นสารเร่งปฏิกิริยา แก๊สเซนเซอร์ สารต้านทานเชื้อจุลินทรีย์ เป็นต้น

กระบวนการเฟลมสเปรย์ไฟโรลิซิสสามารถผลิตโลหะผสมออกไซด์ในขนาดระหว่าง 1-200 นาโนเมตร จากสารตั้งต้นราคาถูก ในอัตราการผลิตถึง 250 กรัมต่อชั่วโมงในกระบวนการเฟลมสเปรย์ไฟโรลิซิสดั้งเดิม สารละลายของเกลือโลหะทำให้เป็นฝอยผ่านเข้าไปในรีแอคเตอร์ที่มีผนังภายในร้อน แอโรซอลจะผ่านกระบวนการระเหย ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของตัวถูกละลายที่อยู่ภายในจนทำให้แห้ง อนุภาคเกิดการตกตะกอนที่อุณหภูมิสูงเป็นอนุภาคที่กลวงภายใน ในที่สุดเกิดกระบวนการแน่นตัวเป็นเซรามิกของโลหะออกไซด์ กระบวนการเฟลมสเปรย์ไฟโรลิซิสใช้เปลวไฟเป็นแหล่งของความร้อนจากแก๊สมีเทนผสมกับแก๊สออกซิเจน โดยที่สเปรย์เกิดเปลวไฟที่เผาไหม้เอง ทำให้เกิดการระเหย และการเผาไหม้ของหยดสารละลาย และจากแก๊สออกซิเจนที่อยู่รอบนอก โดยที่สารตั้งต้นในสถานะของเหลวเป็นหยดสารละลายประกอบด้วยสารตั้งต้นตัวทำละลายอินทรีย์ ซึ่งจะให้พลังงานในการเผาไหม้ เมื่อหมดสารละลายถูกสเปรย์เข้าไปในเปลวไฟจะเกิดการกระจายของสารตั้งต้น การเกิดการระเหยและเกิดปฏิกิริยาเผาไหม้ เกิดนิวคลีเอชันและเกิดการรวมตัวกันของอนุภาคในบริเวณที่ 3 อนุภาคนาโนจะถูกเก็บบนกระดาษกรองโดยใช้ปั๊มสุญญากาศช่วย นอกจากนี้ยังมีกระบวนการเฟลมสเปรย์ไฟโรลิซิสอื่น มีเชื้อเพลิงอื่นเพิ่มเติมจากสารละลายตั้งต้น เช่น แก๊สไฮโดรเจนในเปลวไฟ ออกซิ-ไฮโดรเจน ทำให้หยดสารละลายระเหยอย่างรวดเร็ว สารตั้งต้นสามารถทำปฏิกิริยากับออกซิเจน กระบวนการหลังนี้นำไปใช้สังเคราะห์ผงของโลหะออกไซด์ผสม เช่น NiMn_2O_4 , BaTiO_3 ตัวนำยิ่งยวด เป็นต้น [4-6]

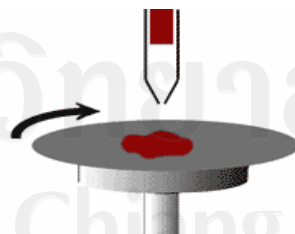


รูป 2.9 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาในกระบวนการเคลือบสเปรย์ไพโรลิซิส

ข้อได้เปรียบของกระบวนการเคลือบสเปรย์ไพโรลิซิส รวมถึงความสามารถในการละลายสารตั้งต้นเข้าไปในเชื้อเพลิง ความง่ายของการนำสารตั้งต้นเข้าไปในโซนของการเกิดปฏิกิริยาที่ร้อน (ในเปลวไฟ) และความยืดหยุ่นในการพ่นฝอยที่มีความเร็วสูงทำให้เกิดแอโรซอลอย่างรวดเร็ว ที่สำคัญที่สุดของกระบวนการเคลือบสเปรย์ไพโรลิซิส คือความสามารถสังเคราะห์อนุภาคนาโน ภายในขั้นตอนเดียวที่อุณหภูมิสูง โดยไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจุลภาค และขนาดของอนุภาคโลหะออกไซด์ในกระบวนการอบอ่อน ซึ่งจำเป็นในกระบวนการเคลือบสเปรย์ไพโรลิซิส ในขณะที่เกิดการเปลี่ยนแปลงการสังเคราะห์ด้วยสารละลาย [7,8]

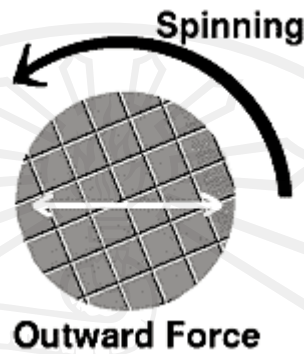
2.10 การเตรียมเซนเซอร์โดยวิธีเคลือบหมุนเหวี่ยงกระจาย

เทคนิคการเคลือบหมุนเหวี่ยงกระจายถูกใช้ในงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการทำแผ่นฟิล์มบางมากกว่า 10 ปีแล้วโดยหลักการก็คือ มีการหยดสารละลายที่ต้องการทำฟิล์มบางลงบนศูนย์กลางของแผ่นรองรับหรือซับสเตรท ที่หมุนด้วยความถี่ค่าหนึ่ง (ที่ใช้กันทั่วไปประมาณ 1500-3000 รอบต่อนาที) ดังรูป 2.10



รูป 2.10 แสดงการหยดสารละลายลงบนแผ่นรองรับในการทำฟิล์มบางโดยวิธีเคลือบหมุนเหวี่ยงกระจาย [40]

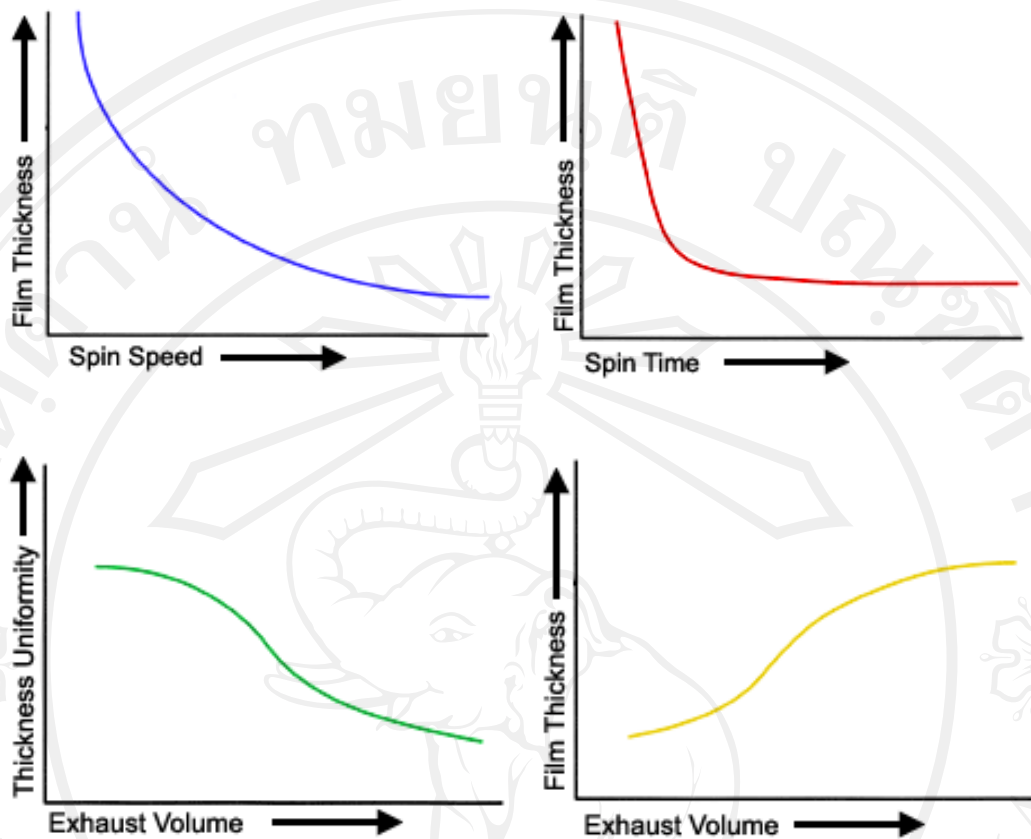
ความเร่งเข้าสู่ศูนย์กลาง จากการที่แผ่นรองรับนั้นหมุน เป็นปัจจัยทำให้หยดของเหลวเกิดทำให้แผ่ออกตามทิศทางของแรงสู่ศูนย์กลางจนทั่วทั้งแผ่นของตัวรองรับ ดังรูป 2.11



รูป 2.11 แสดงทิศทางการแผ่ของหยดของเหลวเมื่อหยดลงบนแผ่นรองรับขณะกำลังหมุน[40]

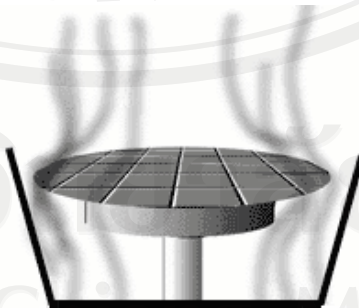
เมื่อสารละลายแห้งก็จะได้แผ่นฟิล์มบางตามต้องการ แต่ถ้าพิจารณากันอย่างละเอียดแล้วพบว่า การทำแผ่นฟิล์มบางด้วยวิธีนี้มีปัจจัยที่สำคัญเกี่ยวข้องอยู่หลายประการ ซึ่งมีทั้งปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับสมบัติของสารละลายที่ต้องการทำแผ่นฟิล์มบาง ได้แก่ ความหนืด, อัตราการแห้ง, ความหนาแน่น, ความเข้มข้นสารละลาย, ความตึงผิว เป็นต้น อีกทั้งยังมีปัจจัยจากแผ่นรองรับ เช่น ความสารถในการเปียก และนอกจากนี้ยังมีความเกี่ยวข้องจากกระบวนการในการทำแผ่นฟิล์มบาง ได้แก่ ความเร็วรอบในการหมุน สิ่งเหล่านี้ล้วนมีผลต่อความหนาและคุณภาพของแผ่นฟิล์มบางได้แทบทั้งสิ้น แต่สิ่งที่สำคัญที่สุดในการทำฟิล์มบางก็คือ ต้องสามารถทำซ้ำได้ โดยที่ความหนาของฟิล์มนั้นต้องอยู่ในความคลาดเคลื่อนไม่มากเกินไป (ประมาณ $\pm 10\%$) ซึ่งกรณีนี้ความแน่นอนในการกำหนดความเร็วในการหมุนของเครื่องเคลือบหมุนเหวี่ยงกระจายนั้น มีความสำคัญอย่างมาก โดยที่ความเร็วสูง (>1500 รอบต่อนาที) นั้น ความคลาดเคลื่อนของความเร็วไม่ควรเกิน ± 50 รอบต่อนาที ส่วนที่ความเร็วต่ำ (ประมาณ 500 รอบต่อนาที) ความคลาดเคลื่อนของความเร็วไม่ควรเกิน ± 5 รอบต่อนาที

โดยทั่วไปเราทราบกันดีอยู่แล้วว่า ความหนาฟิล์มกับความเร็วในการหมุนและเวลาในการหมุน โดยความหนาของฟิล์มจะบางลง เมื่อความเร็วและเวลาในการหมุนมากขึ้น และฟิล์มที่หนาจะมีความเร็วในการหมุนสูง เวลาในการหมุนน้อย และปริมาณของสารเคลือบมาก ดังรูป 2.12



รูป 2.12 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของฟิล์มกับความเร็ว เวลาและปริมาณของสารละลายที่ใช้ในการหมุนเหวี่ยง [40]

นอกจากนี้ยังมีอีกขั้นตอนที่สำคัญก็คือ ขั้นตอนในการทำแผ่นฟิล์มให้แห้ง โดยการทำให้ความร้อนเข้าไปเร่งระเหยของตัวทำละลายให้ออกไปเร็วยิ่งขึ้นในขณะที่ทำการหมุน เพื่อให้แผ่นฟิล์มบางพร้อมใช้งานได้ทันที [39]



รูป 2.13 แสดงการให้ความร้อนในขณะที่ทำการเคลือบหมุนเหวี่ยงกระจาย เพื่อเร่งการระเหยของสารละลาย [40]

เพราะหลังจากผ่านขั้นตอนในการหมุนแล้วแผ่นฟิล์มยังไม่แห้งดี เมื่อนำไปใช้งานอาจทำให้เกิดปัญหาได้ เช่น แผ่นฟิล์มหลุดออกจากแผ่นรองรับ หรือความหนาของฟิล์มไม่สม่ำเสมอ ซึ่งปัญหาในลักษณะนี้จะพบได้เมื่อใช้ความเร็วในการหมุนสูง (ประมาณ 1500-6000 รอบต่อนาที) แต่ถ้าใช้ความเร็วในการหมุนต่ำ ประมาณ 500 รอบต่อนาที และใช้เวลาในการหมุนนานมากพอ เราก็จะได้แผ่นฟิล์มบางที่แห้ง โดยความหนาของฟิล์มเริ่มเข้าสู่ค่าคงที่ และแผ่นฟิล์มที่ได้ยังมีความคลาดเคลื่อนของความหนาที่น้อยมากประมาณ และแผ่นฟิล์มที่ได้ยังมีความคลาดเคลื่อนของความหนาที่น้อยมากประมาณ $\pm 10\%$

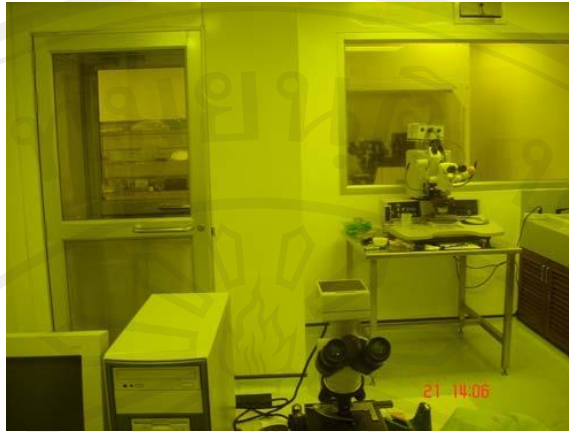
เนื่องจากอัตราการแห้งของสารละลายในระหว่างการหมุนนั้นขึ้นอยู่กับธรรมชาติของตัวทำละลายที่ใช้ ซึ่งจะมีค่าแตกต่างกันไปตามชนิดของสารที่เป็นตัวทำละลาย และอัตราการแห้งนั้นยังขึ้นอยู่กับสภาพแวดล้อมภายนอกด้วย เช่น อุณหภูมิ, ความชื้นในอากาศ เป็นต้น ซึ่งล้วนเป็นสิ่งที่ละเอียดไม่ได้เช่นกัน การลดปัญหาจากกรณีนี้ต้องทำฝาปิดไม่ให้อากาศจากภายนอกเข้าไปได้ และมีส่วนที่ควบคุมอุณหภูมิและความชื้นในภาชนะที่ทำการหมุน ก็จะช่วยให้แผ่นฟิล์มบางที่ได้นั้นมีคุณภาพและได้มาตรฐานมากยิ่งขึ้น

วิธีการหมุน

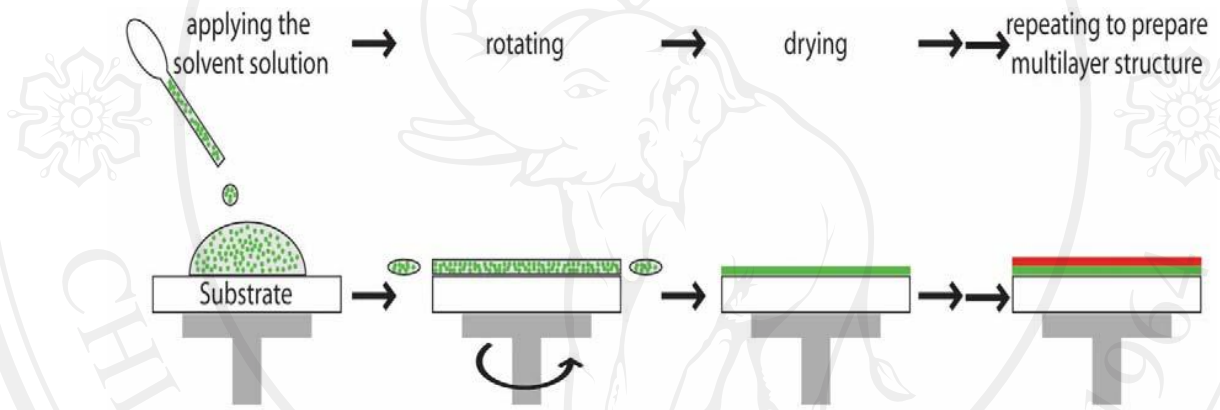
สำหรับวิธีการทำแผ่นฟิล์มบางด้วยวิธีการเคลือบหมุนเหวี่ยงกระจายนั้นมียู่ 2 วิธี คือ Static dispense และ Dynamic dispense

1. Static dispense เป็นวิธีในการทำการเคลือบหมุนเหวี่ยงกระจาย โดยใช้ความเร็วในการหมุนสูง (ประมาณ 1500-6000 รอบต่อนาที) เหมาะสำหรับสารละลายที่มีความหนืดมาก และแผ่นรองรับที่มีขนาดใหญ่มาก ซึ่งต้องใช้สารละลายในการทำแผ่นฟิล์มบางมาก เนื่องจากแรงเหวี่ยงที่เกิดขึ้นกับสารละลายนั้นมีมาก ทำให้สารละลายส่วนใหญ่หลุดออกนอกแผ่นรองรับไป ซึ่งปริมาตรสารละลายที่ต้องใช้อาจอยู่ในช่วง 1 ถึง 10 ซีซี ขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวของตัวรองรับ และความเร็วในการหมุน

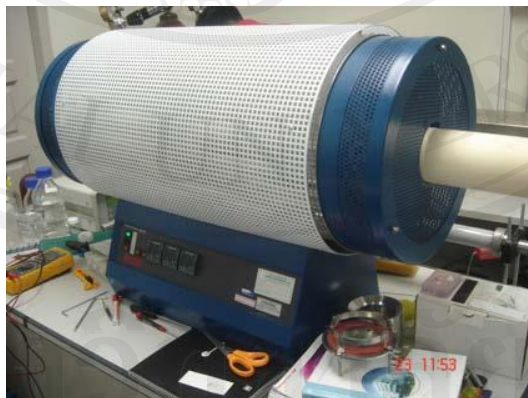
2. Dynamic dispense เป็นวิธีในการทำการเคลือบหมุนเหวี่ยงกระจายโดยใช้ความเร็วต่ำ (ประมาณ 500 รอบต่อนาที) เหมาะสำหรับสารละลายที่มีความหนืดน้อยหรือปานกลาง และยังช่วยประหยัดสารละลายมากกว่าวิธี Static dispense อีกด้วย และข้อดีของวิธีนี้อีกประการหนึ่งของวิธีนี้คือสามารถทำแผ่นฟิล์มบนผิวรองรับที่มีความสามารถเปียกน้อยได้ ซึ่งเกิดจากการที่มี cohesive force ของเหลวมีค่ามากกว่า adhesive force ระหว่างสารละลายกับตัวรองรับ และการใช้ความเร็วในการหมุนต่ำนั้นยังช่วยทำให้ความหนาของฟิล์มมีความสม่ำเสมออีกด้วย



(a)



(b)



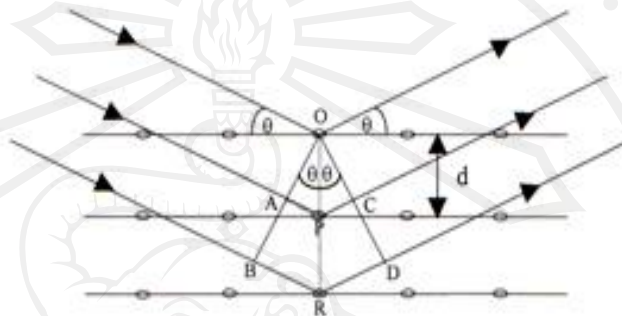
(c)

รูป 2.14 (a) ห้องควบคุมความสะอาด, (b) กระบวนการเตรียมเซออร์โดยวิธีเคลือบหมุนเหวี่ยงกระจาย และ (c) เตาเผาชนิดท่อแบบควบคุมอุณหภูมิได้

2.11 หลักการ เครื่องมือวิเคราะห์สมบัติของฟิล์มบาง

2.11.1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ [41]

เมื่อลำรังสีเอกซ์ตกกระทบผิวหน้าของผลึกโดยทำมุม θ บางส่วนของรังสีเอกซ์จะเกิดการกระเจิงด้วยชั้นของอะตอมที่ผิวหน้า อีกส่วนหนึ่งของลำรังสีเอกซ์จะผ่านไปยังชั้นที่ 2 ของอะตอม ซึ่งบางส่วนก็จะเกิดการกระเจิง และส่วนที่เหลือก็จะผ่านเข้าไปยังชั้นที่ 3 ของอะตอม ดังแสดงในรูป 2.9



รูป 2.15 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ [41]

ถ้าอะตอมในผลึกมีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบและมีระยะห่างระหว่างอะตอมเท่า ๆ กัน ลำรังสีเอกซ์ที่ผ่านเข้าไปในแต่ละชั้นของอะตอมจะเกิดการเลี้ยวเบนเป็นลำขนานกัน การเลี้ยวเบนนี้ก็มีลักษณะคล้ายกับการเลี้ยวเบนด้วยเกรตติงแบบสะท้อนสิ่งสำคัญในการเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ขึ้นอยู่กับภาวะ 2 ประการ คือ

1. รังสีที่ตกกระทบ รังสีเลี้ยวเบน และเส้นตั้งฉากกับผิวหน้าจะต้องอยู่ในระนาบเดียวกัน
2. ระยะห่างระหว่างชั้นของอะตอมควรมีค่าใกล้เคียงกับค่าความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

รังสีเอกซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นตั้งแต่ 0.1-100 อังสตรอม เมื่อยังรังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่นใกล้เคียงกับ interplanar spacing ของผลึกเข้าสู่ผลึกสารจะทำให้รังสีเอกซ์เกิดการเลี้ยวเบนได้ ดังนั้นถ้าเราทราบความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ก็สามารถคำนวณหา interplanar spacing ของผลึกสารนั้นได้โดยอาศัยการอธิบายด้วยสมการของแบรกก์ (Bragg's equation) โดยอาศัยแผนภาพจำลองในรูป 2.9 จะได้ว่า

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad \dots\dots\dots(2.1)$$

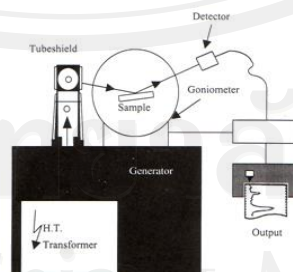
เมื่อ d_{hkl} คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ (hkl) , θ คือ มุมตกกระทบ
 λ คือ ความยาวคลื่นรังสีเอกซ์ , n คือ อันดับของการเลี้ยวเบนเป็นเลขจำนวนเต็ม (1,2,3,..)

2.11.2 ส่วนประกอบของเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน

ตารางที่ 2.1 ส่วนประกอบหลักที่สำคัญและหน้าที่ของเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน [41]

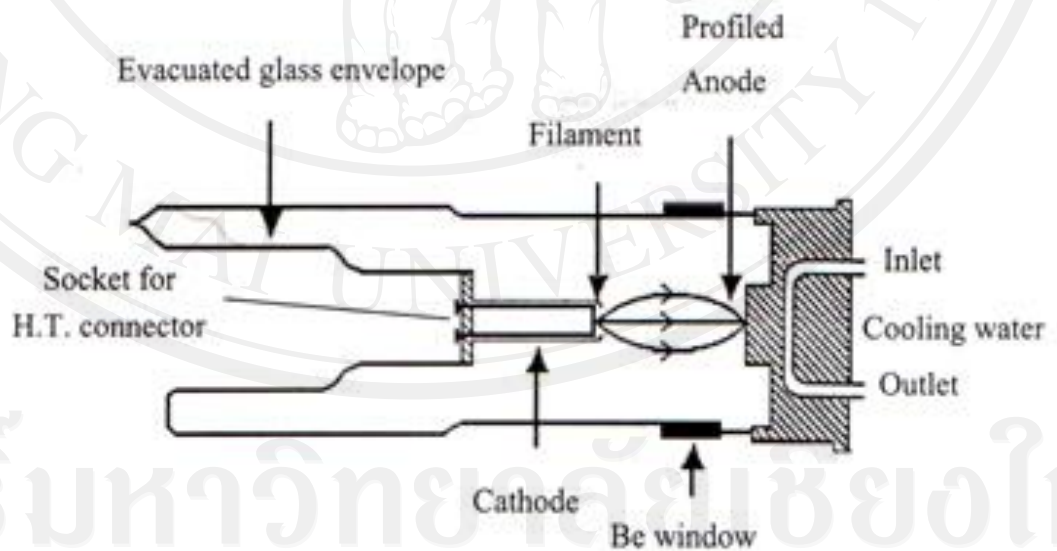
อุปกรณ์	หน้าที่
เอกซเรย์เจเนอเรเตอร์ (X-ray generator) และ หลอดรังสีเอกซ์ (X-ray tube)	ผลิตรังสีเอกซ์
แผ่นกรองเบต้า (β -filter)	กรองรังสี $K\beta$ ออกจากรังสีเอกซ์
ไดเวอร์เจนซ์สลิต (divergence slit)	ควบคุมพื้นที่ที่แสงจะตกกระทบตัวอย่าง และปรับความสามารถในการแยกและความเข้ม (Intensity) ของรังสีให้เหมาะสม
โซลเลอร์สลิต (soller slit)	ควบคุมความสามารถในการแยกที่มุมต่ำ
รีซีฟิงสลิต (receiving slit)	ปรับความสามารถในการแยกและความเข้มของรังสีให้เหมาะสม
สแคตเตอร์สลิต (scatter slit) อุปกรณ์	ลดพื้นหลัง (background) หน้าที่
โมนอโครเมเตอร์ (monochromator)	ลดพื้นหลัง และกรอง $K\beta$
หน่วยรับสัญญาณ	รับรังสีเอกซ์ที่หักเหและแปลงให้เป็นสัญญาณไฟฟ้าแล้วส่งต่อไปยังหน่วยประมวลผล

2.11.2 หลักการทำงานของเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน



รูป 2.16 หลักการทำงานของเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน [42]

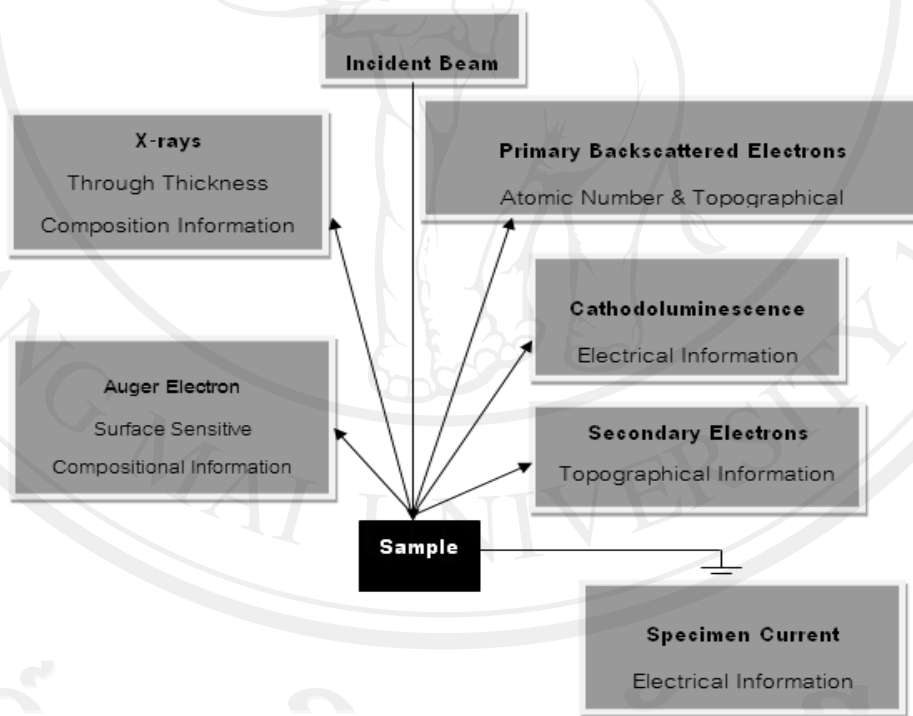
รูป 2.16 แสดงแผนผังการทำงานของเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน โดยเริ่มจากหม้อแปลงกระแสไฟฟ้าแรงดันสูงทำหน้าที่ปล่อยกระแสไฟฟ้าเข้าไปยังขั้วแคโทดทำให้ไส้ร้อนขึ้น อิเล็กตรอนไปจับกันหนาแน่นบริเวณไส้ ดังนั้น ค่าความต่างศักย์ระหว่างขั้วแคโทดและแอโนดเพิ่มสูงขึ้น ทำให้อิเล็กตรอนวิ่งเข้าชนเป้า ที่ขั้วแอโนด มีการปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมาผ่านทางหน้าต่างที่ทำด้วยเบอริลเลียม หลอดรังสีเอกซ์ ดังแสดงในรูป 2.11 มีหลายชนิด เรียกชื่อตามชนิดของขั้วโลหะที่ใช้ทำแอโนด เช่น โมลิบดีนัม, ทังสเตน, โครเมียม, ทองแดง, โคบอลต์, เงิน และ เหล็ก ซึ่งจะให้รังสีเอกซ์ที่มีค่าความยาวคลื่นต่าง ๆ กัน ดังนั้นจึงควรเลือกใช้ให้เหมาะสมกับสารที่ต้องการวิเคราะห์ แต่โดยทั่วไปมักนิยมใช้ทองแดง ซึ่งให้ค่าความยาวคลื่นเท่ากับ 1.542 อังสตรอม จะมีทั้ง $K\alpha$ และ $K\beta$ สำหรับการวิเคราะห์นี้มีความจำเป็นต้องใช้รังสีเอกซ์ความยาวคลื่นเดียว ดังนั้นจึงต้องใช้แผ่นกรองเบต้าเพื่อกำจัด $K\beta$ เพื่อให้เหลือเพียง $K\alpha$ อย่างเดียว การเลือกแผ่นกรองเบต้าควรเลือกให้เหมาะสมกับชนิดของหลอดรังสีเอกซ์ โดยดูจากค่าสัมประสิทธิ์การดูดซับมวลจากนั้นรังสีเอกซ์ $K\alpha$ จะถูกบีบให้เป็นลำแคบลงโดยไดเวอร์เจนสลิต ลำรังสีเอกซ์ที่ผ่านไดเวอร์เจนสลิตจะตกกระทบลงบนตัวอย่างซึ่งติดไว้กับแกนของโกนิโอมิเตอร์ รังสีที่สะท้อนกลับจากตัวอย่างจะผ่านไปยังรีซีฟิงสลิตและเข้าไปยังหน่วยรับสัญญาณ เพื่อแปลงสัญญาณออกมาในรูปดิฟแฟรกโตแกรมแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมุม 2θ และค่าความเข้มของรังสี



รูป 2.17 ส่วนประกอบของหลอดผลิตรังสีเอกซ์ [42]

2.11.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

การถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เริ่มจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนที่เรียกว่า แคลโทด เนื่องจากเป็นขั้วลบจึงทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอน จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้าในช่วง 1-40 กิโลอิเล็กตรอนโวลต์ พร้อมทั้งบีบกลุ่มอิเล็กตรอนให้เป็นลำอิเล็กตรอนโดยใช้เลนส์ 2 ชนิด คือ เลนส์คอนเดนเซอร์ และ เลนส์วัตถุทำหน้าที่โฟกัสภาพ ขณะเดียวกันลำอิเล็กตรอนจะกราดไปยังผิวตัวอย่าง โดยขดลวดสนามแม่เหล็กบนระนาบ x-y ตั้งสำคัญของการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด คือการเลือกสัญญาณจากอันตรกิริยาของอิเล็กตรอนกับอะตอมตัวอย่างมาสร้างเป็นภาพ ความต่างของผลอันตรกิริยาต่อชนิดของตัวอย่าง ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของธาตุในเนื้อตัวอย่าง และกระบวนการวัดสัญญาณด้วยตัวตรวจจับสัญญาณแบบต่างๆ [42]

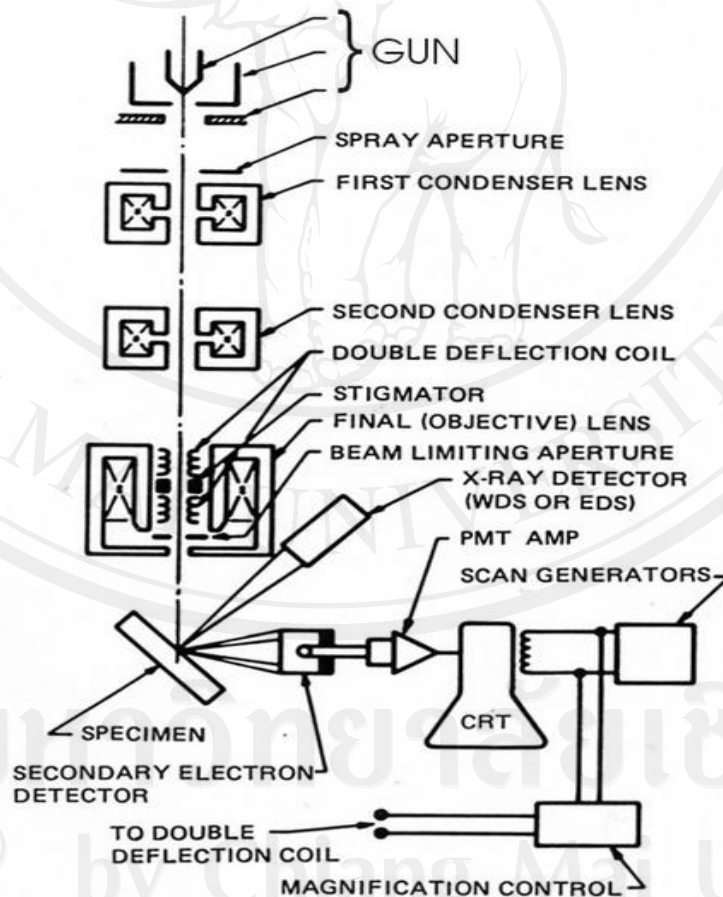


รูป 2.18 แสดงการเกิดอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมตัวอย่าง [42]

สัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิมีความสำคัญมากในการศึกษาพื้นผิวตัวอย่าง เนื่องจากสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิที่หลุดออกมา ส่วนมากจะมาจากบริเวณผิวของตัวอย่าง สัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิ

เกิดจากการถ่ายโอนพลังงานของอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้แก่อะตอมของตัวอย่าง และเมื่ออะตอมของตัวอย่างได้รับพลังงาน ทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกจากอะตอมตัวอย่าง กลายเป็นอิเล็กตรอนทุติยภูมิ

อิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกดึงเข้าสู่ตัวตรวจจับสัญญาณ ซึ่งทำหน้าที่แปลงสัญญาณอิเล็กตรอนให้เป็นสัญญาณอิเล็กทรอนิกส์ เนื่องจากบริเวณที่เกิดอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับผิวของตัวอย่างมีสัญญาณหลายชนิด ดังนั้นจึงต้องเลือกเฉพาะสัญญาณที่ต้องการ ในกรณีที่ต้องการสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิ จะถูกดึงโดยสนามไฟฟ้าจากตัวตรวจจับสัญญาณ ไปที่ collector โดยจะทำการเร่งสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิให้สูงขึ้น โดยเคลื่อนเข้าชน scintillator ทำให้เกิดสัญญาณแสง และถูกส่งไปตาม light guide เพื่อเปลี่ยนจากสัญญาณแสงไปเป็นสัญญาณไฟฟ้า แล้วทำการขยายสัญญาณ เพื่อส่งต่อไปให้ระบบสร้างภาพบน CRT ชุดของ scanning coils นี้เป็นตัวควบคุมพื้นที่และความเร็วในการกวาดของลำอิเล็กตรอนบนผิวตัวอย่าง ถ้าใช้การกวาดของลำอิเล็กตรอนเร็วจะได้ภาพที่มีความละเอียดต่ำ [42]



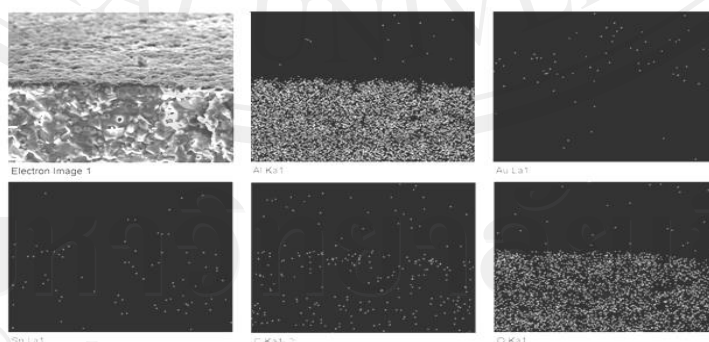
รูป 2.19 แสดงส่วนประกอบภายในของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [42]

ในระบบการวิเคราะห์แบบ การกระจายตัวของรังสีซึ่งเป็นระบบที่นิยมใช้กันมากในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนทั้งแบบส่องกราด และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน เนื่องจากสามารถวิเคราะห์ถึงองค์ประกอบของธาตุที่มีอยู่ได้และใช้เวลาไม่นานเพียงไม่กี่นาที หลักการวิเคราะห์คือ จะวัดความเข้มของรังสีเอกซ์เฉพาะตัวที่ตัวอย่างนั้นปล่อยออกมา โดยรังสีเอกซ์ ของแต่ละธาตุ จะมีความแตกต่างกันไป ซึ่งกระบวนการเกิดรังสีเอกซ์เฉพาะตัวจะเกิดจาก เมื่อลำอิเล็กตรอนพลังงานสูงเคลื่อนที่เข้าชน อะตอมอิเล็กตรอนในวงจร โครจรชั้นในของอะตอม (ชั้น K, L, M,...) จะทำให้เกิดการถ่ายโอนพลังงานให้แก่อิเล็กตรอนที่ถูกชน ทำให้อิเล็กตรอนดังกล่าวมีพลังงานสูง เกินพลังงานยึดเหนี่ยว อิเล็กตรอนจึงหลุดออกจากวง โครจร และทำให้เกิดที่ว่างของอิเล็กตรอน ซึ่งเรียกว่าสภาวะถูกกระตุ้น จากนั้นมันจะลดระดับพลังงานโดยการคายพลังงานส่วนเกินจากอิเล็กตรอนชั้นถัดออกมา (ชั้นที่พลังงานสูงกว่า) มาอยู่แทนที่ช่องว่างนั้นๆ อยู่ในรูปของ รังสีเอกซ์ เพื่อกลับสู่สภาวะปกติ ในช่วงเวลาเพียง 10-15 วินาที รังสีเอกซ์ที่ปล่อยออกมานั้นจะมีค่าเทียบเท่ากับพลังงานยึดเหนี่ยว

รูปแบบการวิเคราะห์ธาตุในตัวอย่าง การวิเคราะห์ธาตุในตัวอย่างโดยวิธี EPMA ในระบบ EDS กระทำได้ 3 วิธีด้วยกัน คือ [42]

2.11.3.1 การวิเคราะห์ส่องกราดเฉพาะพื้นที่หรือที่เรียกว่าแมปปิง [42]

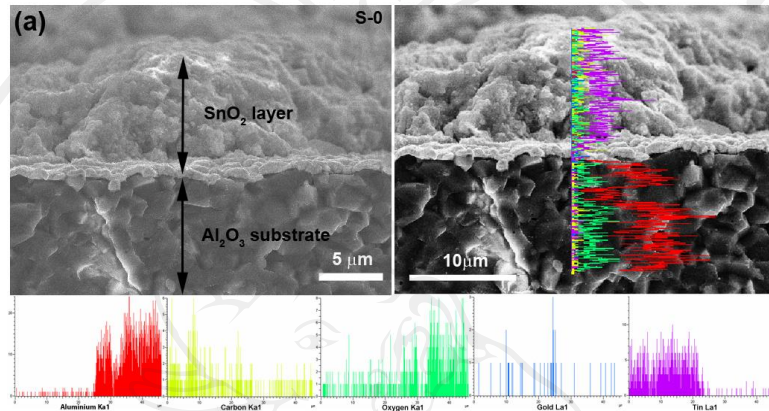
เป็นการวิเคราะห์โดยใช้ลำอิเล็กตรอนส่องกราดบนผิวตัวอย่างเป็นพื้นที่เล็กๆ โดยความกว้างของพื้นที่ขึ้นกับกำลังขยายที่ใช้ และมีลักษณะการส่องกราดเป็นแนวจากซ้ายไปขวา และบนลงล่างเหมือนโทรทัศน์ รังสีเอกซ์เฉพาะตัวที่พุ่งออกมาจากตัวอย่างจะเป็นจุดต่อจุด ภาพที่ได้จากการวิเคราะห์แบบนี้ จะแสดงถึงลักษณะการกระจายของธาตุบนพื้นที่นั้นๆ



รูป 2.20 แสดงรูปแบบการวิเคราะห์ส่องกราดเฉพาะพื้นที่ [42]

2.11.3.2 การวิเคราะห์ส่องกราดตามแนวเส้น

เป็นการวิเคราะห์ที่ใช้การส่องกราดลำอิเล็กตรอนเป็นแนวนอนบนตัวอย่าง ณ ตำแหน่งที่สนใจ เพื่อวัดความเข้มของรังสีเอกซ์เฉพาะตัว นิยมใช้ในกรณีที่ต้องการจะหาขอบเขตของรอยต่อหรือเฟสของโครงสร้าง



รูป 2.21 แสดงรูปแบบการวิเคราะห์ส่องกราดตามแนวเส้น [42]

2.11.3.3 การวิเคราะห์เฉพาะจุด

เป็นการวิเคราะห์ที่ให้อิเล็กตรอนกระทบอยู่หนึ่งกับที่บนผิวตัวอย่าง ณ จุดที่ต้องการวิเคราะห์ เพื่อวัดปริมาณรังสีเอกซ์เฉพาะตัวตรงจุดที่ต้องการ [42]

2.11.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านเป็นเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาโครงสร้างจุลภาคและโครงสร้างผลึกของวัสดุ โดยยิงลำอิเล็กตรอนผ่านชิ้นงาน ซึ่งได้รับการเตรียมให้มีลักษณะบาง แล้วศึกษาอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านชิ้นงานหรือเลี้ยวเบนจากระนาบต่าง ๆ ในชิ้นงาน

หลักการเบื้องต้น

กล้อง TEM ประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนหรือปืนอิเล็กตรอน ซึ่งทำมาจากทั้งสแตนเลนชานัมเฮกเซบอไรด์ หรือ ทั้งสแตนเคลือบเซอร์โคเนียมออกไซด์ ในลักษณะเดียวกับกล้อง SEM แต่ความต่างศักย์ที่ใช้เร่งอิเล็กตรอนในกล้อง TEM สูงถึง 100-400 กิโลโวลต์กล้อง TEM ทำงานโดยการใช้เลนส์คอนเดนเซอร์ 2 อัน โฟกัสลำอิเล็กตรอนให้ขนานกับคอลัมน์ของกล้อง จากนั้นลำ

อิเล็กตรอนจะผ่านชิ้นงานที่เตรียมให้บาง ในค่าที่น้อยกว่าหรือเท่ากับ 500 นาโนเมตร และเกิดการเลี้ยวเบน ลำอิเล็กตรอนที่เลี้ยวเบนจะถูกโฟกัสมารวมกันเป็นจุดเลี้ยวเบน ที่ระนาบโฟกัสด้านหลัง โดยเลนส์วัตถุ จากนั้นจะผ่าน ไปยังเลนส์แม่เหล็กอีก 3 ตัวเพื่อขยายภาพและแสดงภาพบนจอของกล้อง TEM [43]

ข้อมูลที่ได้จากเทคนิค TEM

เทคนิค TEM จะให้ข้อมูลภาพใน 2 ลักษณะ ได้แก่

1. ภาพขยายซึ่งรายละเอียดของ โครงสร้างจุลภาคในช่วงกำลังขยายตั้งแต่ 10,000 ถึง 1,000,000 เท่า
2. รูปแบบการเลี้ยวเบนซึ่งรายละเอียดโครงสร้างการจัดเรียงตัวของอะตอมในวัสดุ

นอกจากการถ่ายภาพแล้ว กล้อง TEM สามารถใช้ร่วมกับเทคนิคสเปกโทรสโกปีอื่น ๆ เช่น Energy Dispersive Spectrometry และ/หรือ Electron Energy Loss Spectrometry เทคนิคเหล่านี้สามารถใช้ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของวัสดุ ซึ่งจะให้ข้อมูลเสริมที่สำคัญในหลายกรณีการถ่ายภาพ TEM ขึ้นอยู่กับกลไกสำคัญ 2 ลักษณะ ได้แก่

1. กลไกเฟสคอนทราสต์ที่มีกำลังแยกสูงที่ใช้ในการถ่ายภาพที่มีกำลังแยกน้อยกว่า 10 อังสตรอม
2. กลไกดิฟแฟรกชันคอนทราสต์ที่ใช้ในการถ่ายภาพที่มีกำลังแยกสูงกว่า 10 อังสตรอม แต่ไม่ จะเป็นการถ่ายภาพโดยใช้กลไกแบบใด ผู้ใช้ TEM จำเป็นต้องเริ่มการทำงานจากรูปแบบการเลี้ยวเบน แล้วใส่แอฟเพอร์เจอร์วัตถุ รอบ ๆ จุดเลี้ยวเบนที่ต้องการศึกษา ทั้งนี้กลไกหลักที่ใช้กันโดยทั่วไปคือกลไกดิฟแฟรกชันคอนทราสต์ [43]

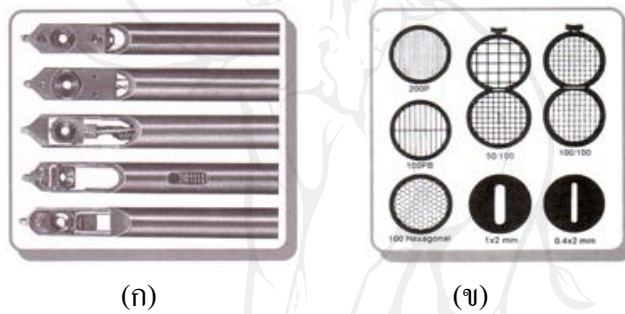
ความรู้พื้นฐานในการใช้งาน TEM

ในการใช้เทคนิค TEM ควรมีพื้นฐานในเรื่องผลึกวิทยา แลตทิซส่วนกลับ และการเลี้ยวเบนของคลื่น ทั้งนี้การเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนมีหลักการเช่นเดียวกับการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์และแสงขาว การเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนใน TEM เกิดจากการที่ลำอิเล็กตรอนตกกระทบระนาบหนึ่ง ๆ ในแผ่นชิ้นงานและเกิดการเลี้ยวเบนเป็นมุมเท่า ๆ กัน เมื่ออิเล็กตรอนที่เกิดการเลี้ยวเบนจากระนาบหนึ่ง ๆ ผ่านชิ้นงานออกมาก็จะถูกโฟกัส โดยเลนส์วัตถุให้มารวมกันที่จุดการเลี้ยวเบน การเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนใน TEM จะเป็นไปตามสมการของแบรกก์ดังสมการ 2.1 ที่ได้กล่าวไปแล้วในหัวข้อ 2.6.1 ซึ่งโดยทั่วไป สำหรับภาพการเลี้ยวเบนที่ศึกษากัน โดยทั่วไปในกล้อง TEM จะใช้ค่า $n=1$

ในการศึกษารายละเอียดของผลึกในระนาบต่าง ๆ ในชิ้นงานจะทำโดยการใส่แอฟเพอร์เจอร์วัตถุรอบจุดดิฟแฟรกชันเนื่องมาจากระนาบใด ๆ (hkl) หากจุดที่เลือกคือจุดที่สว่างที่สุดตรงกลางที่

เรียกว่า จุดส่งผ่านลงมาโดยตรง หรือ จุด 000 ก็จะได้ภาพที่เรียกว่า ภาพบริเวณสว่างสำหรับการศึกษา จุดดิฟแฟรกชัน hkl อื่น ๆ การเลื่อนแอฟเฟอร์เจอร์วัตถุไปหาจุด hkl ซึ่งไม่ได้อยู่ในแกนออปติกจะทำให้ได้ภาพบริเวณมืด ที่ไม่คมชัด ซึ่งการถ่ายภาพบริเวณมืดที่คมชัดจะทำได้โดยการเลื่อนจุด hkl ให้อยู่ในแกนออปติก

สิ่งที่สำคัญอีกอย่างหนึ่งของการใช้เทคนิค TEM คือการเตรียมชิ้นงาน เนื่องจากอุปกรณ์ยึดติดชิ้นงาน ที่ใช้มีลักษณะเป็นแท่งที่ต้องใส่เข้าไปในสุญญากาศดังรูป 2.16 (ก) ชิ้นงานที่ศึกษา ต้องมีขนาดเท่ากับฐานวางชิ้นงานตรงปลายของอุปกรณ์ยึดติดชิ้นงานที่เป็นวงกลมที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางเพียง 3 มิลลิเมตร ในการเตรียมชิ้นงานที่บางมากและขนาดจำกัดเช่นนี้ ผู้เตรียมชิ้นงานจำเป็นต้องยึดติดชิ้นงานไว้กับแผ่นตารางสำหรับวางชิ้นงาน ที่มีขนาดเท่ากับฐานวางชิ้นงานตรงปลายของอุปกรณ์ยึดติดชิ้นงานดังรูป 2.16 (ข) [43]



รูป 2.21 (ก) อุปกรณ์ยึดติดชิ้นงาน (ข) แผ่นวางชิ้นงานที่ใช้ใน TEM [43]

การคำนวณระนาบรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน

การคำนวณระนาบรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนที่เป็นวงกลม แสดงว่าบริเวณที่ศึกษาเป็นพหุผลึก โดยเป็นเส้นประกอบด้วยจุดเล็กๆเรียงตัวกันเป็นวงที่ค่อนข้างชัดเจน แสดงว่าผลึกมีขนาดค่อนข้างใหญ่ สามารถที่จะคำนวณได้ เพื่อจำทำให้ทราบว่า การเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนแต่ละวงมีระนาบอะไร และยังสามารถบ่งบอกถึงชนิดของธาตุได้อีกด้วย สามารถคำนวณได้ดังสมการ [42]

$$\lambda L = Rd \dots\dots\dots(2.2)$$

- เมื่อ λL คือ camera constant เท่ากับ 24.9630 mmÅ
- R คือ รัศมีของวงกลม (มิลลิเมตร)
- d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบผลึก

2.11.5 เครื่องมือวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะบีอีที

2.11.5.1 เครื่องวัดพื้นที่ผิวจำเพาะ

พื้นที่ผิวของสาร เป็นสมบัติทางกายภาพที่มีความสำคัญต่อการนำไปใช้ประกอบการพิจารณาเพื่อนำสารนั้นไปพัฒนาเป็นผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ที่มีคุณภาพตามที่ต้องการหรือตามที่มาตรฐานกำหนด การวัดพื้นที่ผิวสามารถทำได้หลายวิธี แต่วิธีที่จะกล่าวดังต่อไปนี้นี้จะอาศัยการวัดจากปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของสาร แล้วนำมาคำนวณเป็นพื้นที่ผิวเฉพาะของสารต่อไป [44]

2.11.5.2 ทฤษฎีพื้นฐาน

บรูน่าวอร์ เอ็มเมทท์ และเทลเลอร์ (Brunauer, S., Emmett, P.H., and Teller, E., BET) ได้ทำการศึกษาการดูดซับแก๊สไนโตรเจนบนผิวของสาร ที่อยู่ในสถานะของแข็งที่มีลักษณะเป็นชั้นโมเลกุลหลายชั้น ภายใต้อุณหภูมิและความดันมาตรฐานพบว่า แก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับนั้นจะมีส่วนที่เคลือบบนผิวสารในลักษณะที่เป็นชั้นโมเลกุลเดี่ยว และในขณะเดียวกันแก๊สไนโตรเจนส่วนที่เหลือจะเคลือบบนผิวสารในลักษณะที่เป็นชั้นโมเลกุลหลายชั้น ซึ่งจากผลการศึกษาสามารถเขียนเป็นสมการที่เรียกว่า “สมการของ BET” ได้ดังสมการ 2.3

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \left[\frac{1}{V_m \cdot C} \right] - \left[\frac{C-1}{V_m \cdot C} \right] \cdot \left[\frac{P}{P_0} \right] \quad \dots\dots\dots(2.3)$$

โดยที่ P คือ ความดันแก๊ส (ตัวถูกดูดซับ) ที่ใช้ขณะทำการทดลอง (หน่วยเป็นมิลลิเมตรปรอท)

P_0 คือ ความดันอิ่มตัวของแก๊สที่เป็นตัวถูกดูดซับ (หน่วยเป็นมิลลิเมตรปรอท)

V คือ ปริมาตรของแก๊สที่ถูกดูดซับทั้งหมดที่ความดัน P (หน่วยเป็นลูกบาศก์เมตร)

V_m คือ ปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในการคลุมผิวของสารด้วยความหนา 1 ชั้นโมเลกุลเต็มพอดี (หน่วยเป็นลูกบาศก์เมตร)

C คือ ค่าคงที่ขึ้นอยู่กับพลังงานที่ใช้ในการดูดซับ

จากสมการของ BET สามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะของสารได้ โดยนำค่า V_m ที่ได้จากสมการ 2.2 ไปคำนวณหาจำนวนชั้นโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับในสภาพ 1 ชั้นโมเลกุล แล้วนำไปคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะดังสมการ 2.4

$$S_{sp} = \frac{N_A \cdot a_{max} \cdot S_0}{W} \dots\dots\dots(2.4)$$

โดยที่

S_{sp} คือ พื้นที่ผิวจำเพาะของสาร (หน่วยเป็นตารางเมตรต่อกรัม)

N_A คือ เลขอวกาโตรนัมเบอร์ (6.02×10^{23}) (หน่วยเป็นโมเลกุลต่อกรัมโมล)

a_{max} คือ จำนวน โมเลกุลของแก๊สที่ถูกดูดซับ ในสภาวะ 1 ชั้น โมเลกุลหรือเท่ากับ $V_m/22,414$

S_0 คือ พื้นที่ หน้าตัดของ โมเลกุลของแก๊ส ที่ ถูกดูดซับ (16.2×10^{-20}) (หน่วยเป็นตารางเมตร)

W คือ น้ำหนักของสารหรือตัวดูดซับ (หน่วยเป็นกรัม)

2.11.5.3 การคำนวณพื้นที่ผิวจำเพาะโดยใช้ทฤษฎีของ BET

ในการวัดพื้นที่ผิวจำเพาะของสารสามารถวัดได้โดยวิธีวัดจุดเดียว หรือ วิธีวัดหลายจุดแต่โดยทั่ว ๆ ไปจะใช้วิธีวัดหลายจุดเพราะให้ผลที่ถูกต้องแม่นยำกว่าวิธีวัดจุดเดียว สำหรับวิธีวัดหลายจุดจะใช้ความเข้มข้นของแก๊สในโตรเจนในอัตราส่วนตามต้องการ ซึ่งมีค่าจะไม่เกิน 30 เปอร์เซ็นต์ ดังนั้นข้อมูลที่ได้จะเป็นปริมาตรของแก๊สในโตรเจนที่ถูกดูดซับหรือคายออกจากผิวของสารที่ความเข้มข้นของแก๊สในโตรเจนต่าง ๆ กัน หลังจากนั้นจึงนำข้อมูลที่ได้ในแต่ละจุดหรือความเข้มข้นของแก๊สในโตรเจน ไปทำการคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะ โดยใช้ทฤษฎีของ BET ดังสมการ 2.4 ซึ่งสามารถเขียนในรูปของสมการเส้นตรงได้ดังนี้ [44]

$$Y = a + bX \dots\dots\dots(2.5)$$

โดยที่

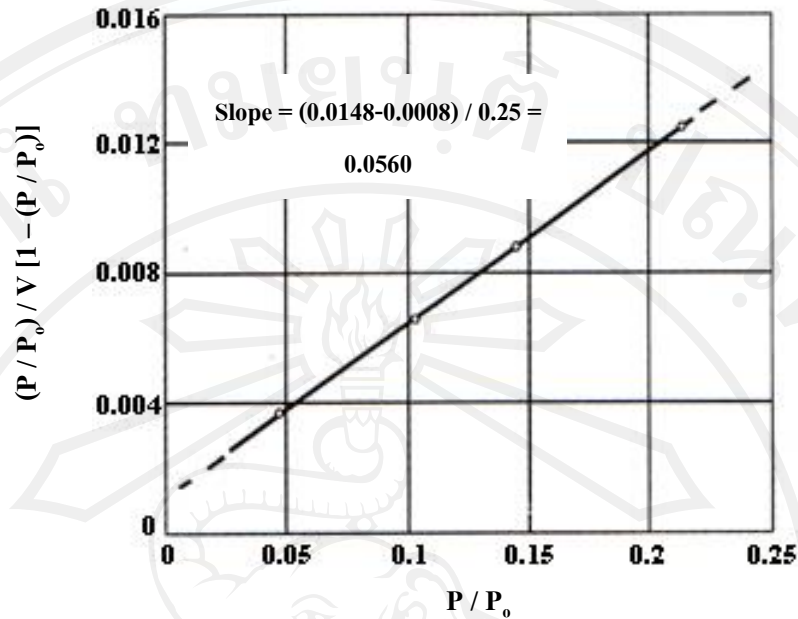
$$Y = \frac{P}{V(P_0 - P)}$$

$$X = \frac{P}{P_0}$$

$$a = \frac{1}{(V_m C)}$$

$$b = \frac{1}{(V_m C)}$$

โดยผลการทดลองจะสามารถแสดงออกมาเป็นกราฟเส้นตรงดังตัวอย่างรูป 2.22



รูป 2.22 ตัวอย่างกราฟที่ได้จากการคำนวณโดยใช้สมการของ BET [45]

2.11.5.4 หลักการเบื้องต้น

การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะของสาร จะอาศัยหลักการวัดการเปลี่ยนแปลงปริมาตรของแก๊สในขณะที่เกิดมีการเคลื่อนที่โดยแก๊สที่เป็นตัวดูดซับ (แก๊สไนโตรเจน) จะถูกผสมกับแก๊สเฉื่อย ซึ่งจะใช้แก๊สฮีเลียม ในอัตราส่วนที่เหมาะสม และในการวัดปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของสาร จะอาศัยความแตกต่างของสมบัติด้านการนำความร้อนของแก๊สแต่ละชนิด ทั้งนี้เพราะปริมาตรการนำความร้อนของแก๊ส จะมีค่าแปรผัน โดยตรงกับปริมาตรของแก๊สที่ไหลผ่านเซลล์นำความร้อน ซึ่งสามารถตรวจวัดได้

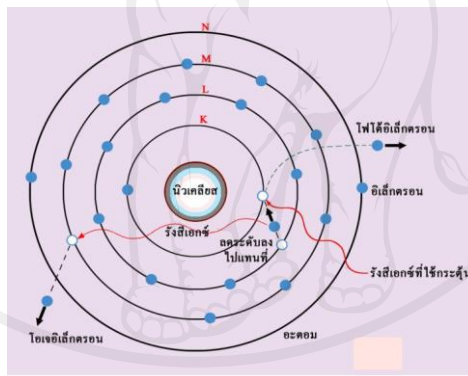
2.11.5.5 ส่วนประกอบและการทำงานของเครื่อง

1. ตัวจ่ายแก๊ส ทำหน้าที่จ่ายแก๊สไปสู่ระบบต่าง ๆ ของเครื่อง
2. เครื่องควบคุมการไหล ของแก๊ส ทำหน้าที่ควบคุมอัตราการไหลของแก๊สผสม 2 ชนิด คือแก๊สไนโตรเจนและแก๊สฮีเลียมซึ่งเป็นแก๊สพาหะในอัตราส่วนที่เหมาะสม ซึ่งอัตราการไหลของแก๊สที่ผ่านเข้าเครื่องจะถูกควบคุมอยู่ที่ประมาณ 12 ถึง 15 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที
3. ระบบใส่ตัวอย่าง เป็นส่วนที่ใช้สำหรับใส่ตัวอย่างที่ต้องการวัดพื้นที่ผิว ซึ่งจะอยู่ระหว่างหัวเซลล์นำความร้อนด้านขวาและด้านซ้าย

4. เซลล์นำความร้อนมีด้วยกัน 2 ชุด ทำหน้าที่เป็นตัววัดปริมาณการนำความร้อนที่แตกต่างกันระหว่างขั้วเซลล์นำความร้อนทั้งสอง ซึ่งเกิดจากความแตกต่างของปริมาณความเข้มข้นของแก๊สผสมของเซลล์นำความร้อนทั้งสอง เมื่อเกิดการดูดซับและการคายแก๊สออกมาแล้ว จึงแปลงสัญญาณนั้นออกมาเป็นปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับและคายออกมา [44]

2.11.6 การวิเคราะห์โดยเทคนิคสเปกโทรสโกปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ [45]

XPS เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ ที่สามารถให้ข้อมูลสมบัติทางเคมีที่ระดับผิวของวัสดุในหลายแง่มุม เช่น ชนิดและจำนวนธาตุองค์ประกอบ โครงสร้างทางเคมี ชนิดพันธะทางเคมี และสถานะออกซิเดชันของอะตอมเป็นต้น นอกจากนี้ยังรวมถึงความสม่ำเสมอของธาตุองค์ประกอบ สภาพทางเคมีของผิวที่เปลี่ยนแปลงไป หลังถูกกระตุ้นด้วยความร้อน สารเคมี ล้ำไอออน พลาสมา หรือ รังสียูวี เป็นต้น



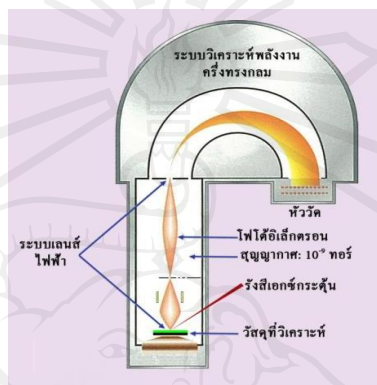
รูป 2.23 แผนภาพสรุปการทำงานหลักๆของเครื่อง XPS [45]

จากรูป 2.23 แผนภาพสรุปการทำงานหลักๆของเครื่อง XPS จุดเริ่มต้นคือ การยิงรังสีเอกซ์พลังงานเดี่ยวใส่วัสดุที่ต้องการวิเคราะห์ รังสีเอกซ์นี้จะทราบค่าพลังงานอย่างแน่นอนเพราะผลิตจากหลอดที่เป่าแอมโนดด้วยโลหะน้ำหนักเบา เช่นถ้าเป็นอะลูมิเนียมจะให้รังสีเอกซ์ที่มีพลังงาน 1486.6 อิเล็กตรอนโวลต์ แต่ถ้าเป็นแมกนีเซียมจะให้พลังงาน 1486.6 อิเล็กตรอนโวลต์ รังสีเอกซ์พวกนี้จัดอยู่ในกลุ่มที่เรียกว่า Soft X-ray (โฟตอนมีค่าพลังงานในย่าน 200-2000 อิเล็กตรอนโวลต์)

รังสีเอกซ์ปลดปล่อยให้อิเล็กตรอนในอะตอมหลุดเป็นอิสระ เรียกว่า โฟโตอิเล็กตรอนดังกล่าว ซึ่งมีพลังงานจลน์เป็นไปตามสมการดังนี้

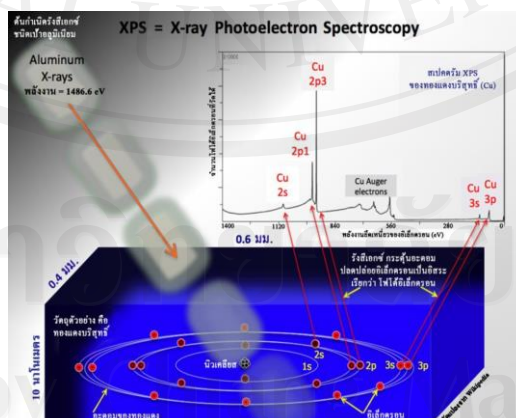
$$\text{พลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอน} = \text{พลังงานของรังสีเอกซ์} - \text{พลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในอะตอม} \dots (2.6)$$

โฟโตอิเล็กตรอนจากผิววัสดุจะถูกรวบรวมและฟกัศไปที่รูเปิดเล็กๆทางปากทางเข้าของระบบวิเคราะห์พลังงานของอนุภาคอิเล็กตรอน ด้วยระบบเลนส์ไฟฟ้า ความยาวของชุดเลนส์นี้คือประมาณ 50 เซนติเมตร ระบบวิเคราะห์พลังงานของอิเล็กตรอน ประกอบด้วยแผ่นโลหะคู่ขนาน รูปครึ่งวงกลม ต่อกับศักย์ไฟฟ้าคงที่ มีหน้าที่บังคับให้อิเล็กตรอนวิ่งโค้ง ด้วยรัศมีเฉลี่ย 16.5 เซนติเมตร จนถึงแผงหัววัด



รูป 2.24 ระบบวิเคราะห์พลังงานของอิเล็กตรอน ประกอบด้วยแผ่น โลหะคู่ขนาน รูปครึ่งวงกลม [45]

วิธีการวัดพลังงานของโฟโตอิเล็กตรอนแบบนี้มีอำนาจในการแยกพลังงานสูงมาก คือมีค่าระหว่าง 0.25-0.5 อิเล็กตรอนโวลต์ เท่านั้น จากพลังงานของโฟโตอิเล็กตรอนที่วัดได้ จากพลังงานของรังสีเอกซ์ที่ทราบค่าแน่นอน จากสมการที่ ทำให้ทราบว่าอิเล็กตรอนตัวนี้เคยถูกยึดเหนี่ยวในอะตอมที่ระดับพลังงานใด จากนั้นนำไปสู่การทำที่ทราบว่าอะตอมนี้ คือ อะตอมของธาตุอะไร รวมถึงข้อมูลอื่นๆ โดยใช้ Software และ Data base ของเกือบทุกธาตุที่มีผู้ทำไว้ แล้วช่วยการวิเคราะห์



รูป 2.25 แสดงตัวอย่างการวิเคราะห์ผิวของทองแดงบริสุทธิ์ตำแหน่งของพีกต่างๆ ในสเปกตรัม XPS เกิดมาจากการที่อนุภาคอิเล็กตรอนทั้ง 29 ตัวจัดเรียงตัวในแต่ละอะตอมของทองแดง [45]

2.12 ตัวตรวจวัดแก๊ส

เป็นอุปกรณ์แปลงสัญญาณสำหรับเครื่องมือวัดชนิดหนึ่งๆ ทำหน้าที่เป็นปริมาณทางฟิสิกส์ เช่นการสั้นสะท้อนหรือปริมาณทางเคมี เช่นการเกิดปฏิกิริยาเคมีต่างๆ ให้เป็นปริมาณทางไฟฟ้า ตัวอย่าง เช่น เซนเซอร์ทางเคมี ซึ่งมักจะประดิษฐ์หรือทำมาจากออกไซด์เป็นส่วนใหญ่ เช่น SnO_2 ใช้วัดปริมาณไฮโดรเจน ในบรรยากาศที่มีไฮโดรเจนผสมอยู่ โดยไฮโดรเจนจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนบนผิวของ SnO_2 ซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะแปรตามความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจน และปริมาณของออกซิเจน ปริมาณของออกซิเจนที่เปลี่ยนแปลง จะถูกวัดอยู่ในรูปของค่าความนำไฟฟ้า หรือค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้าที่ง่ายต่อการตรวจสอบ ทั้งยังสามารถต่อเข้ากับเครื่องคอมพิวเตอร์หรือหน่วยควบคุม หรืออุปกรณ์สัญญาณเตือนได้

2.12.1 ประเภทของแก๊สเซนเซอร์

แบ่งแก๊สเซนเซอร์ตามลักษณะการทำงานออกเป็น 3 ชนิดหลักๆ

1. Gas Adsorption Gas sensor แก๊สเซนเซอร์ในกลุ่มนี้ทำงานได้โดย การวัดการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้น เมื่อมีโมเลกุลของแก๊สถูกดูดซับเข้าไปบนผิวของวัสดุที่ใช้ทำแก๊สเซนเซอร์ ซึ่งเมื่อผิววัสดุที่ใช้ทำแก๊สเซนเซอร์ถูกดูดซับโมเลกุลของแก๊สเข้าไปที่ผิวก็ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลง 2 ด้าน คือ สักย์ไฟฟ้าที่ผิว ทำให้เกิดการนำไฟฟ้า และ เกิดการเปลี่ยนแปลงมวล ทำให้น้ำหนักของวัสดุเปลี่ยนแปลงไป เป็นผลทำให้ความถี่รีโซแนนซ์ของระบบเปลี่ยนแปลงไป

2. Gas Reaction Gas sensor แก๊สเซนเซอร์แบบนี้ ทำการวัดผลการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้น เมื่อแก๊สต้องการวัดเกิดปฏิกิริยา เช่นการจัดการเปลี่ยนอุณหภูมิของเซรามิกที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาผสมอยู่ เมื่อเซรามิกผสมกับแก๊สที่เผาไหม้

3. Selective Membrane Gas Sensors ซึ่งจะทำงานโดยใช้ประโยชน์ของ Selective Membrane ซึ่งยอมให้แก๊สบางชนิดเท่านั้นผ่านเข้าไปได้ แก๊สเซนเซอร์ชนิดนี้ใช้วัดออกซิเจน จะมีแผ่น Membrane แบบอิเล็กโทรไลต์ของแข็ง ที่ทำมาจาก Y_2O_3 ส่วนที่ใช้วัด SO_2 จะมีแผ่น Membrane แบบอิเล็กโทรไลต์ของแข็ง ที่ทำมาจาก K_2SO_4 โดยเมื่อมีแก๊สข้างต้นซึมผ่านไป ก็จะทำให้วัสดุดังกล่าวเปลี่ยนแปลงไป เราก็ใช้วัดปริมาณที่เปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นได้ ถ้าเปลี่ยนแปลงมากก็แสดงว่ามีแก๊สดังกล่าวมาก

2.12.2 หลักการทั่วไปในการตรวจวัดของแก๊สเซนเซอร์

ส่วนใหญ่สารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ จะไม่มีสูตรมวลสัมพันธ์โดยเฉพาะโลหะออกไซด์ที่มีรูปแบบเป็นฟิล์มบาง เช่น ดีบุกออกไซด์ จะมีสูตรเป็น SnO_{2-x} หรือ ไททาเนียมออกไซด์ TiO_{2-x} เพราะตำแหน่งของออกซิเจน มักจะหายไป ออกซิเจนที่หายไปนั้น จะเรียกว่า (oxygen vacancies) จะเป็นตำแหน่งที่มีการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนกับภายนอก โดยอิเล็กตรอนเหล่านี้ จะทำหน้าที่เป็นประจุพาหะอิสระ และเป็นตัวกำหนดความเปลี่ยนแปลงสัญญาณทางไฟฟ้า อาจจะเป็น ค่ากระแส หรือ ความต้านทาน

การนำไฟฟ้าที่เกิดขึ้นกับสารกึ่งตัวนำออกไซด์ ประกอบไปด้วย การนำไฟฟ้าเนื่องจากเนื้อสารเอง การนำไฟฟ้าที่บริเวณผิว และบริเวณรอยต่อ

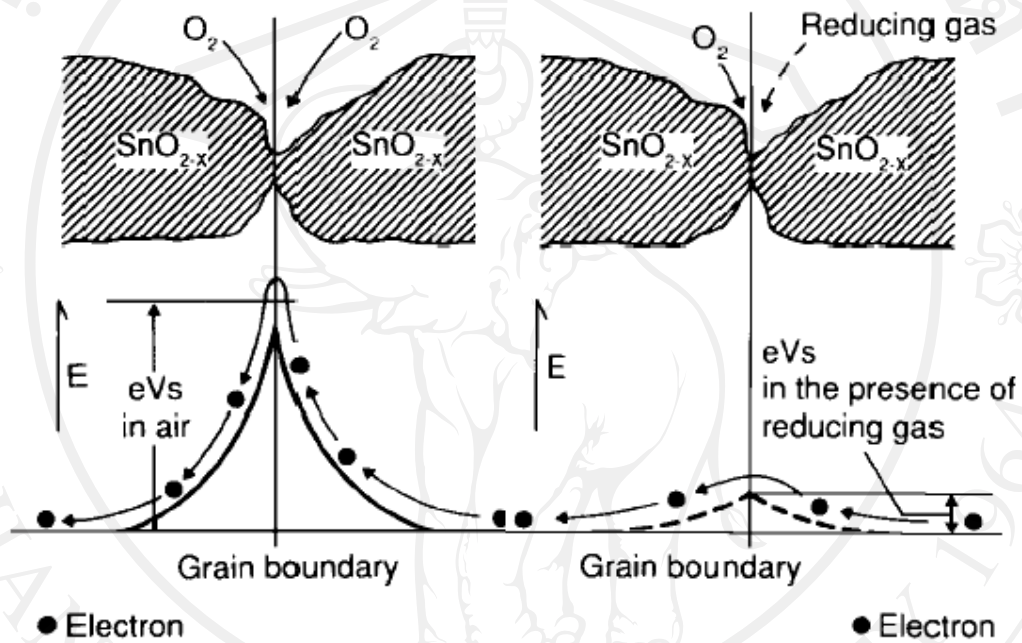
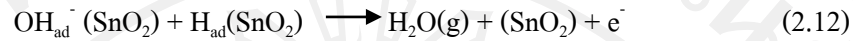
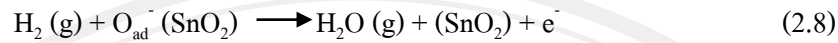
ปัจจัยที่สำคัญที่ทำให้เกิดการตรวจวัดแก๊ส คือ การทำปฏิกิริยาระหว่างแก๊สที่ผ่านเข้ามา กับ ช่องว่างของออกซิเจน ในห้วงวัด โดยเฉพาะบริเวณรอยต่อ และพื้นผิวของห้วงวัด ตัวที่จะช่วยเร่งให้เกิดปฏิกิริยาได้ง่ายคือ อุณหภูมิที่สูงขึ้นของห้วงวัด

เมื่อสารประกอบโลหะออกไซด์ที่มีความ ไม่สมบูรณ์ หรือความบกพร่องบริเวณพื้นผิว เช่น ช่องว่างออกซิเจน จะทำให้เกิดกำแพงศักย์ขัดขวางการนำไฟฟ้าที่ผิวหน้าของสารประกอบโลหะออกไซด์ ส่งผลให้ค่าสภาพการนำไฟฟ้าขึ้นอยู่กับขนาดของกำแพงศักย์

การตรวจวัดแก๊สของเซนเซอร์ เกิดขึ้นจากการมีช่องว่างของออกซิเจน เกิดขึ้นในโครงสร้าง เมื่อโลหะออกไซด์หรือสารกึ่งตัวนำมีอุณหภูมิที่สูงขึ้น แก๊สออกซิเจนในอากาศจะเข้ามายึดติดกับช่องว่างออกซิเจน โดยการดึงเอาอิเล็กตรอนจากบริเวณพื้นผิวของโลหะออกไซด์แล้วแตกตัวเป็น ไอออนลบ O^- หรือ O^{2-} ดังสมการ [43]



จากนั้น ไอออนลบจะเข้ามายึดติดที่ผิวหน้าของโลหะออกไซด์ ในบริเวณที่มีช่องว่างออกซิเจน การดึงอิเล็กตรอนออกไปนี้ทำให้เกิดบริเวณปลอดประจุ ขึ้นบนผิวของสารประกอบโลหะออกไซด์ ทำให้เกิดกำแพงศักย์บริเวณผิวหน้าสูงขึ้นจะทำให้เกิดการขัดขวางการนำไฟฟ้า เมื่อมีแก๊สที่ทำการทดสอบเข้ามาที่บริเวณผิวของโลหะออกไซด์ แก๊สจะแทรกซึมเข้าไปรวมตัวกับออกซิเจนที่เกาะติดอยู่บริเวณพื้นผิวของโลหะออกไซด์เกิดเป็นแก๊สชนิดใหม่ แล้วคายอิเล็กตรอนออกมาให้กับผิวหน้าของโลหะออกไซด์ ปฏิกิริยาของแก๊สที่ทำการทดสอบ กับ แลตทิซของออกซิเจน O^- ในโลหะออกไซด์ เช่นทินไดออกไซด์ สามารถอธิบายได้อย่างชัดเจนในเชิงของปฏิกิริยาความไม่สมบูรณ์หรือความบกพร่องของพื้นผิว ซึ่งเป็นตัวอย่างกรณีของแก๊สไฮโดรเจน ดังสมการต่อไปนี้ [43]



รูป 2.26 ลักษณะของกำแพงศักย์บริเวณขอบเกรนและพื้นผิว เมื่อเกิดการยึดติดของออกซิเจน และเมื่อมีแก๊สเข้ามาทำปฏิกิริยากับออกซิเจนไอออนแล้ว [47]

2.12.3 คุณสมบัติของแก๊สเซนเซอร์

เราสามารถแบ่งคุณสมบัติของแก๊สเซนเซอร์ ออกเป็น 5 อย่างที่สำคัญ ดังนี้

1. สมรรถนะการเลือก

สมรรถนะการเลือก คือ ความสามารถในการแยกความแตกต่างระหว่างแก๊สมากกว่าหนึ่งประเภท กล่าวคือ แก๊สตัวตรวจจับควรมีความสามารถในการตรวจสอบต่อแก๊สชนิดเดียวที่เราต้องการวัด ไม่ควรที่จะตอบสนองต่อแก๊สชนิดอื่นในขณะเดียวกัน เพราะจะทำให้สัญญาณรบกวน

การตรวจวัดได้ ในทางปฏิบัติเราต้องพยายามหาวัสดุที่เหมาะสมและไวต่อการตอบสนองเฉพาะแก๊สที่เราต้องการวัดมาใช้ทำเป็นตัวตรวจจับ ในบางครั้งอาจมีการเจือจางสารบางตัวลงไปในวัสดุที่ใช้ทำเยื่อตอบสนองตัวตรวจจับ เพื่อให้มีสมรรถนะการเลือกต่อแก๊สที่เราต้องการวัดขึ้นมาได้ หรือมีความละเอียดต่อการตอบสนองต่อแก๊สที่เราไม่ต้องการวัด เช่น และการเติมอะลูมิเนียมลงไปแก๊สตัวตรวจจับข้างต้นจะทำให้ตัวตรวจจับตอบสนองต่อแก๊สออกซิเจนได้น้อยลง ทำให้สัญญาณรบกวนน้อยลง สมรรถนะการเลือกเป็นคุณสมบัติที่สำคัญมาก แก๊สตรวจจับที่ดีต้องมีสมรรถนะการเลือกสูง [43]

2. สภาพความไวในการวัด

คือ ความสามารถของแก๊สเซนเซอร์ที่จะบอกความแตกต่างของปริมาณแก๊สที่จะทำการวัด เช่น แก๊สเซนเซอร์บางชนิดไม่สามารถบอกความแตกต่างของแก๊สปริมาณน้อย ๆ เช่น 10 ppm กับ 11 ppm ได้ ดังนั้น เมื่อนำไปวัด แก๊ส 2 บริเวณที่มีแก๊สแตกต่างกันน้อย ๆ ก็จะทำให้เราเข้าใจผิดคิดว่าบริเวณทั้ง 2 มีแก๊สในปริมาณเท่ากัน คุณสมบัติชนิดนี้จึงสำคัญเฉพาะกรณีแก๊สที่เราวัดมีปริมาณน้อย ๆ หรือต้องการความถูกต้องในการวัดสูงเท่านั้น ความไวในการวัด ถือว่าเป็นตัวแปรที่แสดงถึงความรวดเร็วในการตอบสนองต่อแก๊ส เมื่อสารประกอบโลหะออกไซด์เกิดปฏิกิริยาเคมีกับแก๊ส นอกจากนี้แล้วโดยทั่วไป การคำนวณหาค่า สภาพความไวของเซนเซอร์นั้น จะนิยมจากอัตราส่วนระหว่างความต้านทานของสองสถานะ คือ ความต้านทานในสภาวะบรรยากาศ และ ความต้านทานในสภาวะที่มีแก๊สทำปฏิกิริยาเซนเซอร์ ทั้งนี้ สมการที่ใช้ในการคำนวณค่าสภาพความไว หรือความไวในการวัดของแก๊สชนิดต่าง ๆ ต่อตัวเซนเซอร์นั้น จะขึ้นอยู่กับชนิดของแก๊สที่จะทำการทดสอบ ว่าเป็นชนิดใดระหว่าง ชนิดรีดิวซิงแก๊ส หรือ ออกซิไดซิงแก๊ส โดยที่จะมีการคำนวณที่แตกต่างกันไปเป็นตัวแปรที่สำคัญในการวัดความเข้มข้นของแก๊สที่แสดงถึง อัตราการเปลี่ยนแปลงของความต้านทานไฟฟ้าของสารประกอบโลหะออกไซด์เมื่อได้รับแก๊สซึ่งนิยามว่า [43]

$$S = \frac{R_a}{R_g} \dots\dots\dots (2.13) \text{ สำหรับรีดิวซิงแก๊ส}$$

$$S = \frac{R_g}{R_a} \dots\dots\dots (2.14) \text{ สำหรับออกซิไดซิงแก๊ส}$$

โดยที่ R_a คือ ค่าความต้านทานในสภาวะบรรยากาศ ไม่มีโมเลกุลแก๊สเข้ามาทำปฏิกิริยา

R_g คือ ค่าความต้านทานในสภาวะที่มีแก๊สเข้ามาทำปฏิกิริยา

3. เวลาการตอบสนอง

คือ การตอบสนองอย่างรวดเร็วในทันที เมื่อแก๊สที่เราทำการวัดมาสัมผัสกับแก๊สเซนเซอร์ คุณสมบัติข้อนี้มีความสำคัญมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อแก๊สที่เราทำการวัดเป็นแก๊สพิษ หรือ แก๊สไวไฟ เพื่อเราจะได้หลีกเลี่ยงและแก้ไขได้ทันที ก่อนที่จะได้รับอันตรายหรือเกิดเหตุร้ายแรงในบริเวณที่ทำการวัดแก๊ส หากแก๊สรั่วไหลออกมา ความไวในการตอบสนองเป็นตัวแปรที่แสดงถึงความรวดเร็วในการตอบสนอง ต่อแก๊ส เมื่อสารประกอบ โลหะออกไซด์เกิดปฏิกิริยาเคมีกับแก๊ส สภาพต้านทานไฟฟ้าจะเปลี่ยนตามเวลาอยู่ครู่หนึ่งแล้วคงที่กับเวลา เรียกเวลาที่มีการเปลี่ยนแปลงของสภาพต้านทานไฟฟ้าจนมีค่าเป็น 90% ของผลต่างระหว่างสภาพต้านทานไฟฟ้าเดิมกับสภาพต้านทานไฟฟ้าที่คงที่กับเวลา ว่าเวลาการตอบสนอง [43]

$$t_{res} = t_s - t_{0.9(R_g - R_a)} \dots \dots \dots (2.15)$$

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

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

4. เวลาคืนกลับสู่สภาพเดิม

คือ ความสามารถในการกลับคืนสู่สภาพเดิมของเซนเซอร์ เมื่อในสภาวะบรรยากาศภายหลังการทดสอบการเกิดปฏิกิริยาต่อแก๊สวิเคราะห์อย่างรวดเร็ว คุณสมบัติข้อนี้มีความสำคัญเนื่องจากการบ่งบอกความสามารถประสิทธิภาพที่ดีของเซนเซอร์ เวลาการกลับคืนสู่สภาพเดิม เป็นตัวแปรที่แสดงสภาพการคืนกลับสู่ภาวะปกติอย่างรวดเร็วภายหลังจากเกิดการตอบสนองต่อแก๊ส เมื่อภายหลังการเกิดปฏิกิริยาเคมีกับแก๊ส สภาพต้านทานไฟฟ้าจะเปลี่ยนแปลงตามเวลา อยู่ครู่หนึ่งแล้วจะคงที่อยู่กับเวลาเช่นกัน เมื่อไม่มีแก๊สมาทำปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่องแล้ว ความต้านทานจะกลับไปสู่สภาวะเดิม โดยจะใช้เวลาที่รวดเร็วที่สุดในความสามารถของเซนเซอร์ตัวนั้นๆ เรียกเวลาที่มีการเปลี่ยนแปลงของสภาพต้านทานไฟฟ้ากลับสู่สภาพเดิมจนมีค่าเป็น 90% ของผลต่างระหว่างสภาพต้านทานไฟฟ้าที่คงที่กับเวลาในการตอบสนองต่อแก๊ส กับสภาพต้านทานไฟฟ้าที่กลับสู่สภาพเดิม ว่าเวลาการคืนสู่สภาพเดิม [43]

5. ความเสถียรภาพ

เสถียรภาพคือ ผลในการวัดคงที่ไม่เสื่อมสภาพเร็วระหว่างการใช้งาน เพื่อให้สามารถใช้ตรวจจับค่าที่แม่นยำได้อย่างต่อเนื่อง เสถียรภาพขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายด้าน เช่น คุณสมบัติของสารทั้งด้านเคมีและฟิสิกส์ ชนิดของสารเจือ ความไวต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึก เป็นต้น [43]

6. พิสัยการวัด

คือ ปัจจัยที่สำคัญในการกำหนดความสามารถของตัวตรวจวัด ที่เหมาะสมกับปริมาณความเข้มข้นของแก๊สทดสอบที่พอเหมาะ มักพิจารณาช่วงการวัดของตัวตรวจวัดโดยใช้ปริมาณความเข้มข้นของแก๊สเป็นหลัก เช่น อุปกรณ์ตรวจวัดแก๊สบางตัวทำการตรวจวัดได้ในช่วง 100-1000 ppm แต่อุปกรณ์อีกตัวสามารถตรวจวัดแก๊สได้ละเอียดกว่าอยู่ที่ 10-50 ppm [43]