

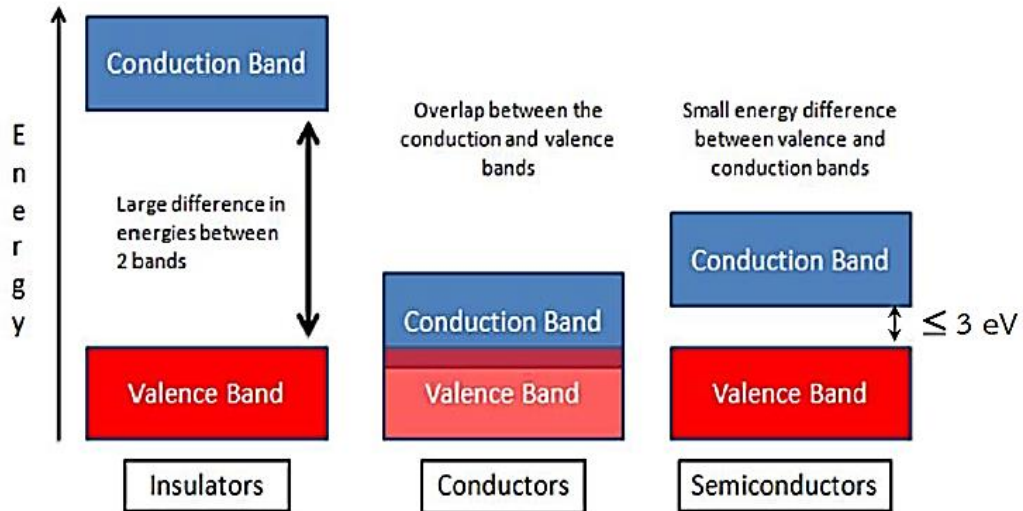
บทที่ 2

วรรณกรรมปริทัศน์

2.1 การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous photocatalysis) [12]

โฟโตแคตาไลซิสหรือการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (photocatalysis) คือ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจากการใช้แสงและตัวเร่งปฏิกิริยาหรือตัวแคตาไลสต์ที่ตอบสนองกับแสงนั้น (photocatalyst) เป็นตัวกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาเคมี ซึ่งกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะต่างกับสารที่ต้องการบำบัด เรียกว่า การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงแบบวิวิธพันธ์ โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมนำมาใช้ในกระบวนการจะอยู่ในกลุ่มของ สารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ (metal oxide semiconductor) ได้แก่ ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) บิสมัธวานาเดต (BiVO_4) เป็นต้น

โครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ ประกอบด้วยแถบเวเลนซ์ (valence band) และแถบคอนดักชัน (conduction band) โดยที่มีช่องว่างระหว่างแถบเวเลนซ์และแถบคอนดักชัน เรียกว่าแถบช่องว่างพลังงาน (band gap) ในโลหะตัวนำมีแถบเวเลนซ์และแถบคอนดักชันติดกัน แต่ในสารกึ่งตัวนำแถบเวเลนซ์และแถบคอนดักชันจะไม่ติดกัน โดยมีแถบช่องว่างพลังงานคั่นอยู่ ซึ่งวัสดุกึ่งตัวนำ เป็นกลุ่มของแข็งที่มีสมบัติทางไฟฟ้าในช่วงกลางระหว่างโลหะและฉนวน มีสมบัติเฉพาะกลุ่มที่สำคัญคือ สามารถปรับความหนาแน่นและชนิดของพาหะนำไฟฟ้า โดยวิธีการเจือสาร (doping) มีผลทางไฟฟ้าเมื่อได้รับแสง (opto-electronic effect) และมีผลทางไฟฟ้าเมื่อรับพลังงานความร้อน (thermo-electronic effect) เป็นต้น นอกจากนี้ วัสดุกึ่งตัวนำสามารถตอบสนองต่อแสง กล่าวคือ เมื่อมีแสงตกกระทบวัสดุกึ่งตัวนำและมีแรงเคลื่อนที่ไฟฟ้าเกิดขึ้น และมีความต้านทานไฟฟ้าเปลี่ยนไป ซึ่งปรากฏการณ์ดังกล่าวเหล่านี้ทำให้สารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์นิยมนำมาใช้เป็นวัสดุเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงนั่นเอง [13]



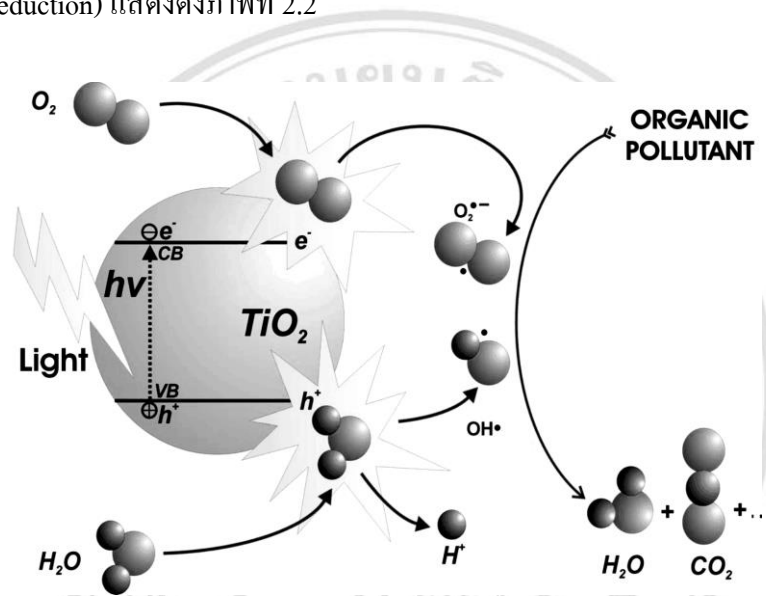
ภาพที่ 2.1 แถบช่องว่างพลังงานของตัวนำ ฉนวน และสารกึ่งตัวนำ [14]

หลักการและกลไกการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ที่เป็นมลพิษชนิดต่างๆ ในน้ำ มีปัจจัยสำคัญที่จะทำให้กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเกิดขึ้นได้ดี ได้แก่ ความยาวคลื่นแสงที่มีความยาวคลื่นมากกว่าหรือเท่ากับแถบช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยา ออกซิเจน น้ำ และตัวเร่งปฏิกิริยา หลักการทั่วไปของการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงคือ แถบช่องว่างพลังงานต้องเหมาะสมกับช่วงความยาวคลื่นที่ให้เข้าไปจะสามารถเกิดปฏิกิริยรีดอกซ์ (redox) ได้ดี กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเกิดขึ้นจากการกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับค่าแถบช่องว่างพลังงาน ของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นๆ โดยเมื่อได้รับพลังงานแสงในรูปพลังงานโฟตอนมากพอที่จะทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ ซึ่งพลังงานนี้เรียกว่า พลังงานกระตุ้น สามารถคำนวณได้ดังสมการ 2.1

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.1)$$

- เมื่อ E คือ พลังงานควอนตัม (quantum energy) (จูล)
- h คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (planck's constant) มีค่าเท่ากับ 6.625×10^{-34} จูล-วินาที
- ν คือ ความถี่ของคลื่นแสง (เฮิรตซ์ หรือ วินาที⁻¹)
- λ คือ ความยาวคลื่นแสง (นาโนเมตร)
- c คือ ความเร็วของคลื่นแสง มีค่าเท่ากับ 2.997×10^8 เมตร/วินาที

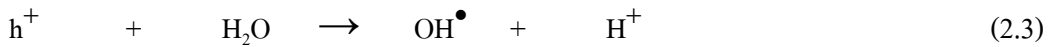
จากการกระตุ้นด้วยแสงทำให้อิเล็กตรอนที่แถบเวเลนซ์ ซึ่งเป็นระดับพลังงานที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยโฮล (hole) ที่เหลืออยู่หลังจากที่อิเล็กตรอนถูกกระตุ้นไปแล้วส่งผลทำให้เกิดคู่อิเล็กตรอนและโฮล (electron hole pair, e^-/h^+) สามารถเคลื่อนที่ไปมาระหว่างแถบเวเลนซ์และแถบคอนดักชัน (conduction band) ได้ง่ายและรวดเร็ว โดยปกติแล้วระดับพลังงานต่ำที่สุดของแถบคอนดักชันจะเป็นระดับของศักย์พลังงานที่ทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นสามารถเกิดกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงทั้งปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน (oxidation and reduction) แสดงดังภาพที่ 2.2



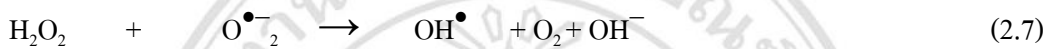
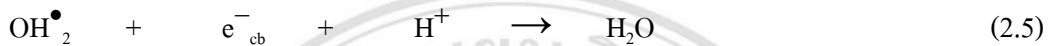
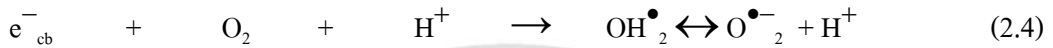
ภาพที่ 2.2 การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงแบบวิวิธพันธ์โดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ [15]

ที่ผิวของสารกึ่งตัวนำที่มีโฮลจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับไฮดรอกไซด์ไอออน (hydroxide ion; OH^-) และน้ำ (H_2O) เกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล (hydroxyl radical; OH^\bullet) และไฮโดรเจนไอออน (hydrogen ion; H^+) ดังแสดงในสมการที่ (2.2) และสมการที่ (2.3) ส่วนที่ผิวสารกึ่งตัวนำที่มีอิเล็กตรอน จะเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับออกซิเจนที่ดูดซับบนผิวสารกึ่งตัวนำ เกิดเป็นซูเปอร์ออกไซด์ไอออนเรดิคัล (superoxide ion radical; $O_2^{\bullet -}$) และเปอร์ไฮดรอกซิลเรดิคัล (perhydroxyl radical; OH_2^\bullet) ดังสมการที่ (2.4) และสมการที่ (2.5) และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (hydrogen peroxide; H_2O_2) แสดงในสมการที่ (2.6) และสมการที่ (2.7) ในขณะที่สภาวะในการทดลองมีออกซิเจนไม่เพียงพอ โฟตอนซึ่งเกิดจากการแตกตัวของน้ำ จะเข้ามามีบทบาทเข้ารับอิเล็กตรอนแทน เกิดเป็นไฮโดรเจนเรดิคัล ตามสมการที่ (2.8) ไฮดรอกซิลเรดิคัลเป็นสารออกซิเดนต์หลักในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง เพราะไฮดรอกซิลเรดิคัลเป็นสารที่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยาและทำปฏิกิริยากับสารประกอบอินทรีย์ได้ทุกชนิด การเกิดเรดิคัลต่างๆ แสดงไว้ดังต่อไปนี้

การเกิดเรดิคอลลจากโฮล



การเกิดเรดิคอลลจากอิเล็กตรอน



การรวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอนและโฮล (electron-hole recombination) ทำให้เกิดความร้อน การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงจะสิ้นสุดลง ดังสมการ 2.9



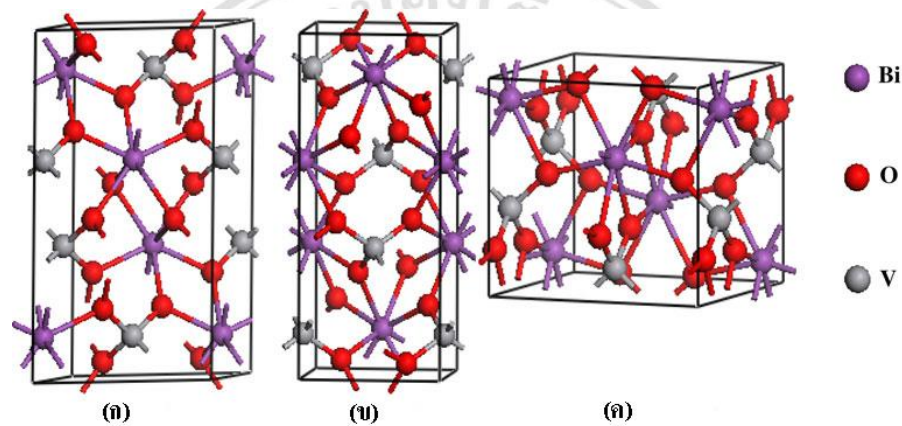
2.2 สารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ (Metal oxide semiconductor)

2.2.1 บิสมัธวานาเดต (BiVO₄) [16-18]

บิสมัธวานาเดตเป็นสารประเภทสารกึ่งตัวนำที่มีสี่เหลี่ยม ที่ประกอบด้วยบิสมัธหนึ่ง อะตอม วานาเดียมหนึ่งอะตอม และออกซิเจนสี่อะตอม แสดงดังตารางที่ 2.1 เป็นวัสดุที่สามารถนำมาประยุกต์ใช้ในหลายด้าน เช่น ใช้เป็นตัวตรวจจับ ใช้เป็นขั้วบวกแทน ลิเทียมในแบตเตอรี่ ใช้เป็นตัวผสมในการผลิตประเภทสีทำแทนตะกั่วและแคดเมียม และนิยมใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง เนื่องจากมีแถบช่องว่างพลังงานแคบ มีความเสถียรที่ดี ไม่เป็นพิษและเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่ดีสำหรับกระบวนการแยกโมเลกุลของน้ำ และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม

บิสมัธวานาเดตมีโครงสร้างของผลึก 3 ชนิด คือ โมโนคลินิกแบบชีไลท์ (monoclinic) (monoclinic sheelite) เตตระโกนอลแบบบชีไลท์ (tetragonal sheelite) และ เตตระโกนอลแบบเซอร์คอน (tetragonal zircon) แสดงดังภาพที่ 2.3 โดยโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล มีแถบช่องว่างพลังงานเท่ากับ 2.9 อิเล็กตรอนโวลต์ ในขณะที่

โครงสร้างผลึกแบบ โมโนคลินิกแบบซีไลต์ มีแถบช่องว่างพลังงานเท่ากับ 2.4 อิเล็กตรอน โวลต์ [19] การสังเคราะห์ผงบิสมัทวานาเดต โครงสร้างผลึก โมโนคลินิกสามารถทำได้ในกระบวนการที่ใช้อุณหภูมิต่ำ ส่วนโครงสร้างผลึกแบบ เตตระโกนอล ต้องใช้กระบวนการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิสูง [18] จากรายงานวิจัยต่างๆ พบว่าบิสมัทวานาเดตโครงสร้างผลึกแบบ โมโนคลินิกแบบซีไลต์ แสดงสมบัติการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการย่อยสลายสีข้อม ได้ดีที่สุดในเมื่อเปรียบเทียบกับโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอลแบบซีไลต์และเตตระโกนอลแบบเซอร์คอน [20]



ภาพที่ 2.3 โครงสร้างผลึกบิสมัทวานาเดต (ก) โมโนคลินิกแบบซีไลต์ (ข) เตตระโกนอลแบบซีไลต์ และ (ค) เตตระโกนอลแบบเซอร์คอน [21]

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

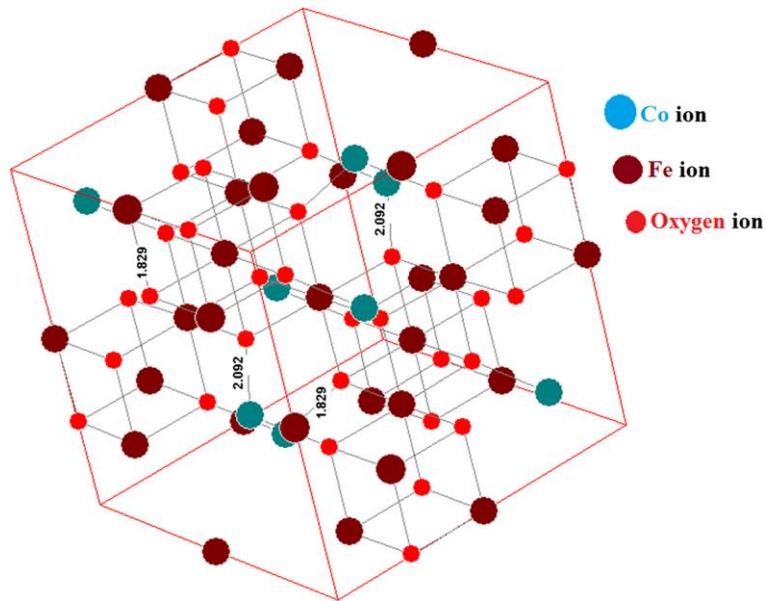
สมบัติทางกายภาพของบิสมัธวานาเดตโครงสร้างผลึกแบบโมนอกลิติกแบบซีไลต์

ตารางที่ 2.1 คุณสมบัติทางกายภาพของบิสมัธวานาเดตโครงสร้างผลึกแบบโมนอกลิติกแบบซีไลต์ [15]

สูตรโมเลกุล (ผลึก)	BiVO_4
ชื่อทางเคมี	บิสมัธวานาเดต
น้ำหนักโมเลกุล	323.91 กรัมต่อโมล
สี	เหลือง
กลิ่น	ไม่มีกลิ่น
ชนิด	ของแข็ง
โครงสร้างผลึก	โมนอกลิติกแบบซีไลต์
ค่าความเป็นกรดเบส	7-8
ความหนาแน่น	5.9 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
จุดหลอมเหลว	1,000 องศาเซลเซียส
ค่าการดูดซับน้ำมัน	18 เปอร์เซ็นต์

2.2.2 โคบอลต์เฟอร์ไรต์ (CoFe_2O_4) [22-25]

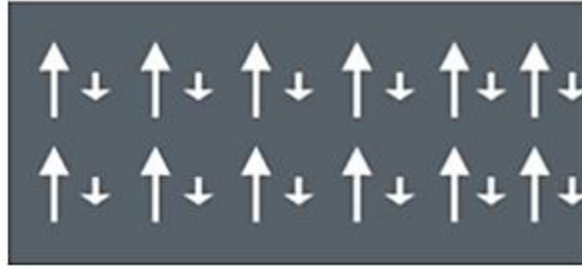
โคบอลต์เฟอร์ไรต์มีโครงสร้างแบบสปินเนล อาจเรียกว่า เฟอร์โรสปินเนล (ferrospinel) เนื่องจากโครงสร้างเหล่านี้มีลักษณะเหมือนกับแร่สปินเนล ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) ซึ่งโครงสร้างนี้เป็นโครงสร้างเชิงซ้อน ประกอบด้วย 8 หน่วยเซลล์ หรือ รวมทั้งหมด 56 ไอออนต่อหนึ่งหน่วยเซลล์ มีไอออนของออกซิเจน (รัศมีประมาณ 1.30 อังสตรอม) จัดเรียงตัวชิดกันที่ศูนย์กลางบริเวณผิวหน้าของลูกบาศก์ (face-centered cubic) และมีไอออนของโลหะซึ่งเล็กกว่าไอออนของออกซิเจนมาก (รัศมีไอออนประมาณจาก 0.70-0.80 อังสตรอม) อยู่ในช่องว่างระหว่างไอออนของออกซิเจน ซึ่งช่องว่างที่เกิดขึ้นมี 2 ชนิด คือ 1) เรียกว่า เตตระฮีดรอล หรือ A-site ซึ่งไอออนของโลหะอยู่ตรงกลางของเรขาคณิตทรงสี่หน้า และมีไอออนของออกซิเจนอยู่ตรงมุม เรียกว่า ออกเตฮีดรอล หรือ B-site เนื่องจากไอออนของออกซิเจนอยู่รอบๆ ไอออนของโลหะตรงบริเวณมุมของเรขาคณิตทรงแปดหน้า แสดงดังภาพที่ 2.4



ภาพที่ 2.4 โครงสร้างของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ [26]

โดยสมบัติทางแม่เหล็กของวัสดุขึ้นอยู่กับโครงสร้างของอะตอม และลักษณะการจัดเรียงตัวของธาตุในอะตอมที่ประกอบขึ้นเป็นวัสดุนั้น สามารถอธิบายได้โดยอาศัยหลักกลศาสตร์ควอนตัมกล่าวคือสปินภายนอก โมเมนต์เชิงมุม (angular momentum) ที่เกิดจากการเคลื่อนที่รอบนิวเคลียสของอิเล็กตรอน) และสปินภายในที่เกิดจากการหมุนรอบตัวเองของอิเล็กตรอน เป็นผลให้สารที่สภาพความเป็นแม่เหล็กการสปิน ของอิเล็กตรอนจะมีเพียงขึ้นและลงเท่านั้น จึงเป็นผลให้อิเล็กตรอนเป็นสมบัติเป็นแม่เหล็กขั้วคู่ขนาดเล็ก

สารที่มีสภาพเป็นแม่เหล็กนั้นเกิดจากการที่อะตอมมีอิเล็กตรอนที่มีสปินขึ้นและลง ไม่เท่ากัน ทำให้ค่าโมเมนต์เชิงมุมหรือโมเมนต์แม่เหล็กมีค่าไม่เท่ากับศูนย์ ซึ่งจะเกิดขึ้นได้เฉพาะในกรณีที่อะตอมมีจำนวนอิเล็กตรอนที่ไม่มีคู่ในชั้นพลังงานย่อย โดยโคบอลต์เฟอร์ไรต์เป็นสารที่มีสมบัติทางแม่เหล็กแบบเฟอร์ริแมกเนติก (ferrimagnetic) เป็นวัสดุที่มีโมเมนต์แม่เหล็กถาวรประกอบอยู่ในวัสดุ ซึ่งทิศทางการเรียงตัวของโมเมนต์แม่เหล็กถาวรภายในโดเมนมีการเรียงตัวในทิศทางตรงกันข้าม แต่มีขนาดไม่เท่ากัน จึงทำให้มีอำนาจแม่เหล็ก และมีค่าสภาพรับได้ทางแม่เหล็กเป็นบวก แสดงดังภาพที่ 2.5 โดยพฤติกรรมของสภาพแม่เหล็กอิ่มตัว (magnetic saturation) และวงวนฮิสเตอรีซิส และไม่เกิดสภาวะของแม่เหล็ก เมื่ออุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรี (T_c) ซึ่งจะกลายเป็นสารที่มีสมบัติเป็น พาราแมกเนติก (paramagnetic) สารเฟอร์ริแมกเนติกมีความสำคัญมาก โดยประกอบด้วยออกไซด์สองชนิดของเหล็กกับโลหะอื่น เรียกสารแม่เหล็กเหล่านี้ว่า เฟอร์ไรต์

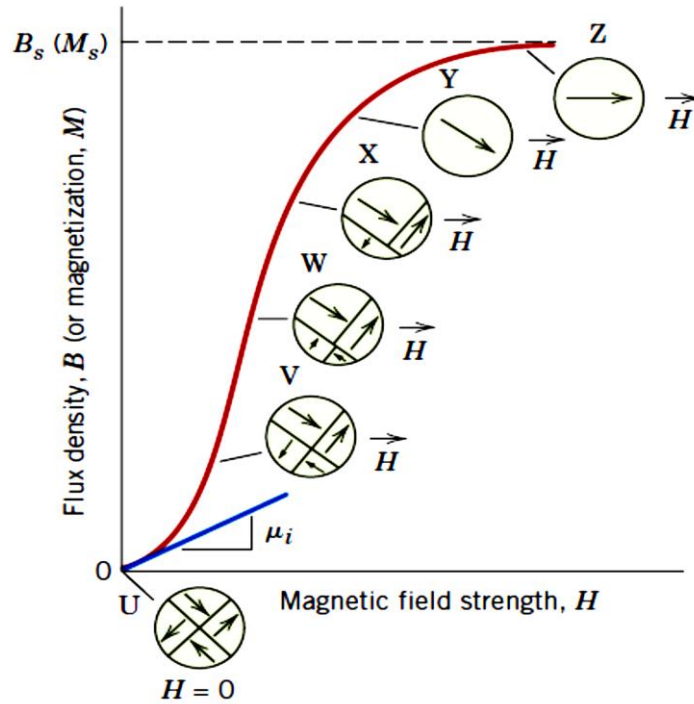


Ferrimagnetic. $M \neq 0$

ภาพที่ 2.5 การจัดเรียงขั้วคู่ของแม่เหล็กแบบเฟอร์ริแมกเนติก [24]

ในส่วนต่อไปจะกล่าวถึง แม่เหล็กแบบเฟอร์โรเพื่อประกอบการอธิบายโดเมนและวงวนฮิสเตอรีซิสโดยในสารเฟอร์โรแมกเนติกทุกชนิดที่อยู่ ณ อุณหภูมิที่ต่ำกว่าอุณหภูมิคูรี (curie temperature; T_c) จะประกอบขึ้นด้วยบริเวณเล็กๆ เรียกว่า โดเมน ซึ่งภายในโดเมนนั้นจะมีการจัดเรียงตัวของโมเมนต์แม่เหล็กในทิศทางเดียวกัน โดยในโดเมนหนึ่งจะมีปริมาณประมาณ 10^{12} - 10^8 ตารางเมตรและบรรจุอะตอมของธาตุประมาณ 10^{17} - 10^{21} อะตอม โดเมนที่อยู่ติดกันซึ่งมีทิศทางโมเมนต์แม่เหล็กต่างกันจะถูกกั้นด้วยขอบโดเมนหรือผนังโดเมน ในสถานะที่ไม่มีสนามแม่เหล็กภายนอก โมเมนต์แม่เหล็กของสารเฟอร์โรแมกเนติกในแต่ละโดเมนจะจัดเรียงตัวในทิศทางที่ไม่เป็นระเบียบ เรียกว่า มีทิศทางการเรียงตัวแบบสุ่ม ซึ่งทำให้โมเมนต์แม่เหล็กสุทธิ เท่ากับศูนย์ แต่เมื่ออยู่ภายใต้สนามแม่เหล็กภายนอก โมเมนต์แม่เหล็กในแต่ละโดเมนจะจัดตัวในทิศทางเดียวกับสนามแม่เหล็กภายนอกทั้งหมด ซึ่งเมื่อเอาสนามแม่เหล็กออก โมเมนต์แม่เหล็กยังคงจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบเช่นเดิม จึงเรียกว่ามีสภาพแม่เหล็กแบบเฟอร์โร (ferromagnetism) ซึ่งพฤติกรรมดังที่กล่าวมา สามารถอธิบายด้วยภาพที่ 2.6

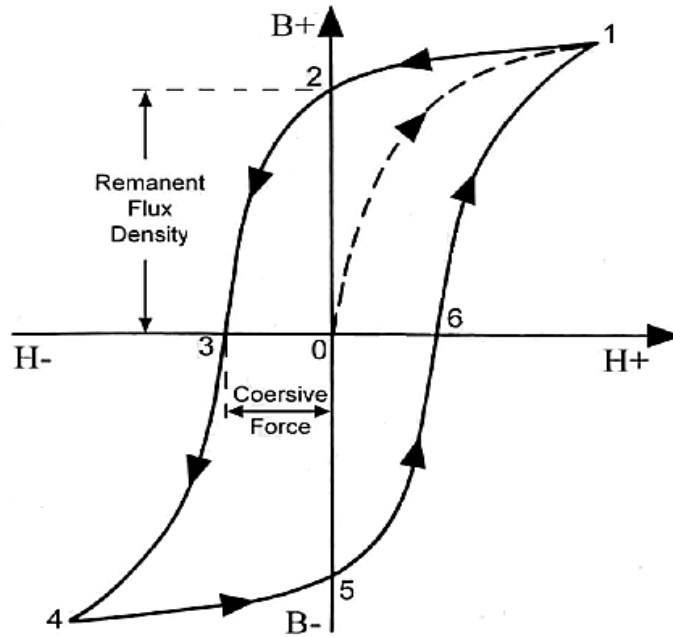
ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved



ภาพที่ 2.6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นฟลักซ์แม่เหล็ก (B) หรือค่าสภาพแม่เหล็ก (M) กับสนามแม่เหล็กภายนอก (H) [23]

จากกราฟในภาพที่ 2.6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสนามแม่เหล็กภายนอกกับค่าความหนาแน่นฟลักซ์แม่เหล็ก แสดงพฤติกรรมของการเปลี่ยนทิศทางโมเมนต์แม่เหล็กภายในสนามแม่เหล็กภายนอกที่มีความแรงของสนามที่ต่างกัน โดยเมื่อมีสนามแม่เหล็กภายนอกมากระทำ โดเมนจะเปลี่ยนแปลงรูปร่างและขนาด ซึ่งอาศัยการเคลื่อนตัวของขอบโดเมน ทำให้เกิดโครงสร้างโดเมน ณ จุดต่างๆ บนเส้นโค้งความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นฟลักซ์แม่เหล็กกับสนามแม่เหล็กภายนอก ในตอนเริ่มแรก (สนามแม่เหล็กภายนอกเท่ากับศูนย์) โมเมนต์ในโดเมนที่เป็นส่วนประกอบของวัสดุจะมีทิศทางการเรียงแบบสุ่ม ทำให้ไม่มีสนามสุทธิของค่าความหนาแน่นฟลักซ์แม่เหล็ก (หรือค่าสภาพแม่เหล็ก) นั่นคือความหนาแน่นฟลักซ์แม่เหล็กเท่ากับศูนย์ เมื่อมีสนามแม่เหล็กภายนอกมากระทำ โดเมนที่มีการเรียงตัวของโมเมนต์ที่สอดคล้องกันกับทิศทางของสนามที่มากกระทำจะหมุนตามทิศของสนามภายนอก ทำให้โดเมนขยายตัวโดยจะไปทำให้ขอบเขตของโดเมนอื่นที่มีทิศทางไม่สอดคล้องมีขนาดเล็กลง กระบวนการเช่นนี้จะดำเนินต่อไปเมื่อความเข้มของสนามแม่เหล็กภายนอกสูงขึ้นจนกระทั่งวัสดุทั้งก้อนกลายเป็นโดเมนเดียวกันหมด โดเมนสุดท้ายนี้มีทิศทางเดียวกันกับสนามแม่เหล็กภายนอกอย่างสมบูรณ์ ซึ่งเป็นจุดความหนาแน่นฟลักซ์แม่เหล็กเหลือค้าง (remanent magnetic flux density; B_r) หรือสภาพแม่เหล็กอิ่มตัว (saturation magnetization; M_s)

ภาพที่ 2.7 แสดงวงวนฮิสเตอรีซิส ซึ่งใช้ในการอธิบายพฤติกรรมของสารที่มีสภาพแม่เหล็กแบบเฟอร์โรที่ถูกเหนี่ยวนำโดยสนามแม่เหล็กภายนอก ได้ว่าจากจุดที่ 0 เป็นจุดที่สนามแม่เหล็กภายนอกเป็นศูนย์ เมื่อให้สนามแม่เหล็กมีความเข้มมากขึ้น โมเมนต์แม่เหล็กในแต่ละโดเมนจะจัดตัวไปในทิศทางเดียวกันกับสนามแม่เหล็ก H จนถึงจุดที่ 1 เป็นจุดโมเมนต์แม่เหล็กในเนื้อสารทั้งหมดมีทิศทางเดียวกับสนามภายนอก เรียกจุดนี้ว่า สภาพแม่เหล็กอิ่มตัว เมื่อสนามแม่เหล็ก H ลดต่ำลง จากจุดที่ 1 ไปยังจุดที่ 2 จะมีการกลับทิศของสนามแม่เหล็ก เส้นโค้งจะไม่ย้อนกลับเส้นทางเดิม แต่จะเกิดผลของวงวนฮิสเตอรีซิสขึ้น กล่าวคือ สนาม B (หรือ M) จะเปลี่ยนแปลงตามหลังสนาม H ที่กระทำ นั่นคือ ลดลงด้วยอัตราที่ช้ากว่าจนกระทั่งสนาม H ลดลงเหลือศูนย์จะยังคงสนาม B เหลือค้างอยู่ในวัสดุ จึงเรียกจุดที่ 2 ว่า ความหนาแน่นฟลักซ์แม่เหล็กเหลือค้าง หรือ สภาพแม่เหล็กเหลือค้าง สภาพนี้แสดงว่าวัสดุยังคงมีสภาพแม่เหล็กเหลืออยู่ แม้จะไม่มีสนามแม่เหล็กภายนอก H และการลดค่าสนาม B ให้เหลือศูนย์นั้นเรียกว่า การทำลายล้างสภาพแม่เหล็ก (demagnetization) (จุดที่ 3) ซึ่งเป็นจุดที่สนามแม่เหล็ก H ที่มีค่าเท่ากับ $-H_c$ และทิศทางตรงข้ามกับสนามในตอนแรกที่ใส่เข้าไป ค่า H_c นี้เรียกว่า แรงลบ ล้างแม่เหล็ก (coercive force) หรือ สนามแม่เหล็กลบ ล้าง (coercive magnetic field) และหากยังให้สนามในทิศตรงข้ามนี้แรงขึ้นเรื่อยๆ จนไปถึงจุดที่ 4 จะทำให้สารถึงสภาพแม่เหล็กอิ่มตัวอีกครั้ง แต่ทิศทางของโมเมนต์แม่เหล็กทั้งหมดจะตรงข้ามกับจุดที่ 1 จากจุดนี้ถ้าให้สนาม H ที่กลับทิศตรงข้ามอีกครั้ง จากจุดที่ 4 ไปยังจุดที่ 5 จะทำให้สภาพแม่เหล็กย้อนกลับ ไปถึงสภาพแม่เหล็กอิ่มตัว ในครั้งแรก (จุดที่ 1) อีกครั้ง โดยมีเส้นทางที่สมมาตรกับทิศทางเริ่มต้น เกิดเป็นวงวนฮิสเตอรีซิสที่สมบูรณ์ขึ้น และระหว่างทางวงวนนี้จะผ่านจุดที่ 5 ไปยังจุดที่ 6 ซึ่งแสดงสภาพแม่เหล็กค้างที่เป็นลบ ($-M_r$) และสนามแม่เหล็กกลับล้างที่เป็นบวก ($+H_c$) ตามลำดับ

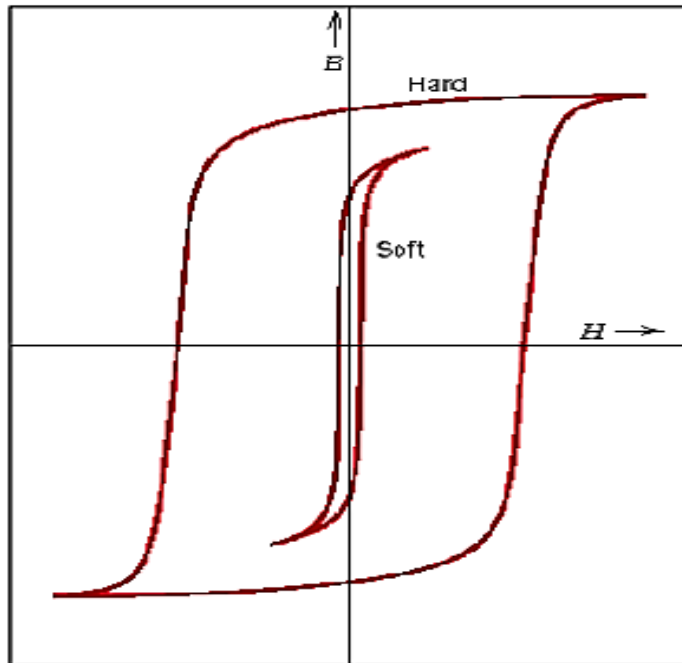


ภาพที่ 2.7 วงวนฮิสเตอร์ซิส [23]

สารที่มีสภาพแม่เหล็กแบบเฟอร์โรแต่ละชนิดก็จะมีรูปร่างของวงวนฮิสเตอร์ซิสที่ต่างกันไป ซึ่งทำให้สามารถจำแนกสารเฟอร์โรแมกเนติกออกได้เป็น 2 ชนิด คือ ชนิดอ่อนและชนิดแข็ง กล่าวคือ วัสดุแม่เหล็กชนิดอ่อน (soft magnetic materials) จะมีรูปร่างของวงวนฮิสเตอร์ซิสรีขาค้อมีค่าสภาพแม่เหล็กอิ่มตัวเริ่มต้นที่สูง และค่าสนามลบล้างแม่เหล็กต่ำ โดยมีค่าน้อยกว่า 1000 A m^{-1} (12 เอเอสตด) รวมทั้งจะมีพื้นที่ภายในวงวนฮิสเตอร์ซิสน้อย นั่นคือเกิดการลบล้างสภาพแม่เหล็กได้ง่าย และวัสดุแม่เหล็กชนิดแข็ง (hard magnetic materials) ลักษณะของวงวนฮิสเตอร์ซิสจะกว้าง มีค่าสภาพแม่เหล็กเหลือค้าง สภาพแม่เหล็กอิ่มตัวและสนามลบล้างแม่เหล็กสูง ซึ่งมีค่ามากกว่า 10000 A m^{-1} (125 เอเอสตด) พื้นที่ภายในวงวนฮิสเตอร์ซิสจะมาก ทำให้ลบล้างสภาพแม่เหล็กได้ยาก มีความต้านทานต่อการทำให้สูญเสียสภาพแม่เหล็กที่สูงมาก แสดงดังภาพที่ 2.8

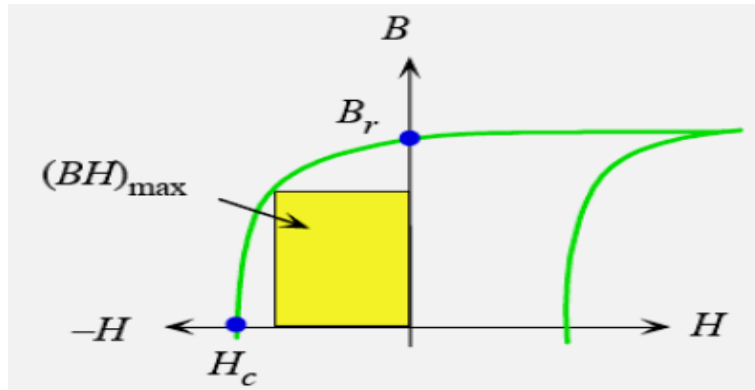
โดยสมบัติทางแม่เหล็กของโคบอลต์เฟอร์ไรต์อาจมีพฤติกรรมแม่เหล็กแบบ สมบัติแม่เหล็กอ่อน โดยวัสดุที่มีสภาพแม่เหล็กแบบเฟอร์โรและเฟอร์ริ ถูกแบ่งประเภทว่าเป็นชนิดอ่อนหรือชนิดแข็ง ขึ้นอยู่กับลักษณะเฉพาะของวงวนฮิสเตอร์ซิส วัสดุแม่เหล็กอ่อน ถูกใช้ในอุปกรณ์ที่ต้องอยู่ภายใต้สนามแม่เหล็กที่เปลี่ยนแปลงกลับไปกลับมาและต้องมีการสูญเสียพลังงานต่ำที่สุด เช่น แกนหม้อแปลง ด้วยเหตุผลนี้พื้นที่ภายในวงวนฮิสเตอร์ซิส จึงต้องแคบที่สุด นั่นคือรูปร่างของเส้นโค้งวงวนฮิสเตอร์ซิสจะเป็นแบบรีขาค้อม วัสดุแม่เหล็กอ่อนจะต้องมีค่าความสามารถซึมซับตั้งต้น (magnetic permeability, μ) ที่สูง และมีค่าสนามแม่เหล็กหักล้างต่ำ

วัสดุที่มีสมบัติเช่นนี้ จะสามารถไปถึงสภาพแม่เหล็กอิ่มตัวได้ภายใต้สนามกระทำที่มีความเข้มต่ำ (ถูกเหนี่ยวนำและปลดปล่อยแม่เหล็กได้ง่าย) และยังมีการสูญเสียพลังงานในวงวนฮิสเตอร์ีซิสน้อยด้วย ส่วนวัสดุแม่เหล็กแข็ง ต้องมีค่าของการเหนี่ยวนำแม่เหล็กเหลือค้างสนามแม่เหล็กหักล้างและความหนาแน่นฟลักซ์แม่เหล็กอิ่มตัวสูง และมีค่าความสามารถซึมซับตั้งต้นที่ต่ำ รวมทั้งมีการสูญเสียพลังงานเนื่องจากวงวนฮิสเตอร์ีซิสสูง



ภาพที่ 2.8 เส้นโค้งการเหนี่ยวนำสภาพแม่เหล็ก สำหรับวัสดุแม่เหล็กอ่อนและวัสดุแม่เหล็กแข็ง [24]

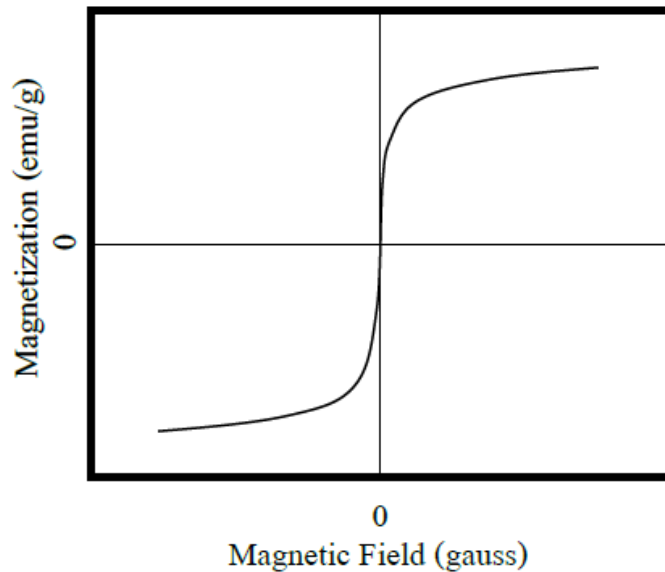
การเปรียบเทียบลักษณะเฉพาะทางฮิสเตอร์ีซิสของวัสดุแม่เหล็กอ่อนและวัสดุแม่เหล็กแข็ง ลักษณะเฉพาะที่สำคัญที่สุดในการพิจารณาใช้งานวัสดุประเภทนี้มี 2 ประเด็น คือ ค่าสนามแม่เหล็กหักล้างและสิ่งที่เรียกว่า “ผลคูณพลังงาน” ซึ่งนิยามจาก $(BH)_{max}$ หรือพื้นที่ของสี่เหลี่ยมผืนผ้าที่ใหญ่ที่สุดที่จะบรรจุเข้าไปในควอดแรนต์ที่สองของเส้นโค้งวงวนฮิสเตอร์ีซิสได้ แสดงดังภาพที่ 2.9 หน่วยของพื้นที่นี้คือ กิโลจูลต่อตารางเมตร ค่าของผลคูณพลังงานนี้บ่งบอกถึงพลังงานที่จำเป็นในการปลดสภาพแม่เหล็กของแม่เหล็กถาวรนั้น ซึ่งหมายความว่ายิ่งมี $(BH)_{max}$ สูงเท่าไร วัสดุนั้นยังเป็นแม่เหล็กแบบแข็งมากขึ้นเท่านั้น



ภาพที่ 2.9 เส้นโค้งการเหนี่ยวนำสภาพแม่เหล็กที่ทำให้เกิดวงวนฮิสเทอรีซิส
ภายในควอดแรนต์ที่สอง [24]

โดยโคบอลต์เฟอร์ไรต์อาจมีพฤติกรรมแม่เหล็กแบบ สมบัติแม่เหล็กอ่อนชนิดพาราแมกเนติก (superparamagnetic) เนื่องจากอนุภาคแม่เหล็กชนิดนี้มีสมบัติแม่เหล็กที่ไม่เสถียร ไม่มีอำนาจแม่เหล็กตกค้าง และเมื่ออนุภาคมีขนาดเล็กลงจนถึงค่าวิกฤตค่าหนึ่ง จะทำให้โดเมนแม่เหล็กเดี่ยวมีความไม่เสถียร เกิดสมบัติทางแม่เหล็กแบบใหม่เรียกว่าพฤติกรรมแม่เหล็กพาราแมกเนติก (superparamagnetic behavior) คือเกิดจากการก่อตัวของโมเลกุลแม่เหล็ก 1 โมเลกุลภายใต้สนามแม่เหล็กเกิดเป็นวัสดุแม่เหล็กซึ่งมีค่าอำนาจแม่เหล็กตกค้างที่ไม่เสถียร จนเข้าสู่ภาวะที่เป็นพาราแมกเนติก ที่เกิดจากการวางตัวในสนามแม่เหล็กคล้ายกับวัสดุแม่เหล็กเฟอร์ไรต์ แต่เวลาที่ค่าอำนาจแม่เหล็กตกค้างลดลง $1/e$ จากค่าเดิมน้อยกว่ามาก รวมทั้งมีค่าอำนาจแม่เหล็กและค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กสูง (magnetic susceptibility, χ_m) กว่าวัสดุพาราแมกเนติก เมื่ออนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้นค่าสภาพความเป็นแม่เหล็กของวัสดุพาราแมกเนติกจะมีค่าเพิ่มขึ้น แต่ค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กจะลดลง โดยอนุภาคจะมีขนาดโตขึ้นถึงระดับหนึ่ง จากนั้นจะมีการเปลี่ยนแปลงจากแม่เหล็กพาราแมกเนติกไปเป็นโดเมนเดี่ยวเสถียร

เมื่อนำมาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างการตอบสนองต่อแม่เหล็กกับสนามแม่เหล็กจากภายนอกจะมีลักษณะ แสดงดังภาพที่ 2.10 วัสดุที่มีสมบัติพาราแมกเนติกนี้จะต่างจากวัสดุพาราแมกเนติก โดยวัสดุในกลุ่มนี้จะมีค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กสูง และสามารถหาค่าสภาพแม่เหล็กอิมิตัวได้



ภาพที่ 2.10 ความสัมพันธ์ระหว่างการตอบสนองต่อแม่เหล็กกับสนามแม่เหล็กจากภายนอกของอนุภาคแม่เหล็กที่แสดงพฤติกรรมแม่เหล็กพาราแมกเนติก [25]

โดยส่วนใหญ่แล้วในงานวิจัยสามารถเตรียมอนุภาคนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์ให้มีขนาดอยู่ในช่วง 8-24 นาโนเมตร [24] เพื่อให้ได้อนุภาคแม่เหล็กที่มีขนาดและลักษณะทางสัณฐานที่แตกต่างกัน นักวิจัยจึงมุ่งเน้นพัฒนาวิธีการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กระดับนาโน เพื่อให้ได้วัสดุแม่เหล็กที่แสดงสมบัติเฉพาะตัวและสามารถนำไปใช้งานในด้านต่างๆ ได้อย่างเหมาะสม

โคบอลต์เฟอร์ไรต์ ได้รับการยอมรับสำหรับนำไปประยุกต์ใช้งานที่หลากหลายรวมถึงทางด้านแม่เหล็ก ตัวเก็บและอ่านข้อมูล (magneto-optical data storage) เนื่องจากมีความเสถียรทางเคมี และมีสมบัติแม่เหล็กที่ดี เช่น มีอุณหภูมิคูรีที่สูง สภาพแม่เหล็กอิมิตัวสูง และแอนไอโซทรอปีของแม่เหล็ก (magnetic anisotropy) สูง สำหรับการประยุกต์ใช้งานของแม่เหล็กแบบแข็ง การพัฒนาแม่เหล็กของไหล (magnetic fluid) เทคโนโลยีเชิงชีวภาพหรือชีวการแพทย์ (biomedicine) และการเร่งปฏิกิริยาทางเคมี (catalysis) เป็นต้น

คุณสมบัติทางกายภาพที่สำคัญของโคบอลต์เฟอร์ไรต์

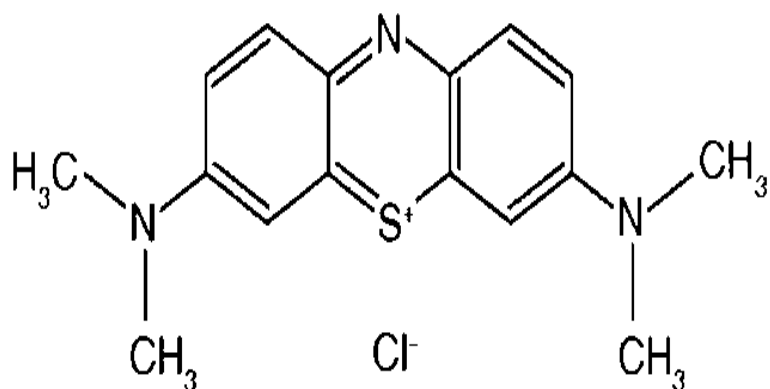
ตารางที่ 2.2 คุณสมบัติทางกายภาพของโคบอลต์เฟอร์ไรต์

สูตรโมเลกุล (ผลึก)	CoFe ₂ O ₄
ชื่อทางเคมี	โคบอลต์เฟอร์ไรต์
น้ำหนักโมเลกุล	234.62 กรัมต่อโมล
สี	ดำ
กลิ่น	ไม่มีกลิ่น
ชนิด	ของแข็ง
โครงสร้างผลึก	สปีเนล
ค่าความเป็นกรดเบส	7-8
ความหนาแน่น	5.3 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
Saturation magnetization M _s	46.8 หน่วยแม่เหล็กไฟฟ้าต่อกรัม
Remanent magnetization M _r	17.3 หน่วยแม่เหล็กไฟฟ้าต่อกรัม
ความแรงของแม่เหล็ก	900 เอเอสเตด

2.3 สีย้อม

2.3.1 เมทิลีนบลู (Methylene blue; MB) [27]

เมทิลีนบลูเป็นสีเบสิก (basic dyes) มีสูตรโมเลกุลเป็น C₁₆H₁₈ClN₃S แสดงดังภาพที่ 2.11 และมีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 319.85 กรัมต่อโมล ผลึกของสารนี้เป็นสีฟ้า แสดงดังตารางที่ 2.3 ที่ละลายน้ำได้มีโครงสร้างเป็น แคทไอออนในส่วนประกอบที่ให้สี บางครั้งเรียกสีประเภทนี้ว่า สีแคทไอออนิก (cationic dyes) เมื่อมีการปนเปื้อนในน้ำเสียจะก่อให้เกิดความเป็นพิษ อาจทำอันตรายต่อสิ่งมีชีวิตที่อาศัยอยู่ในแหล่งน้ำและบริเวณใกล้เคียง ดังนั้นจึงควรมีการกำจัดสีในน้ำเสียก่อนทิ้งลงแหล่งน้ำสาธารณะ



ภาพที่ 2.11 โครงสร้างโมเลกุลของเมทิลีนบลู [28]

สมบัติทางกายภาพของเมทิลีนบลู [29]

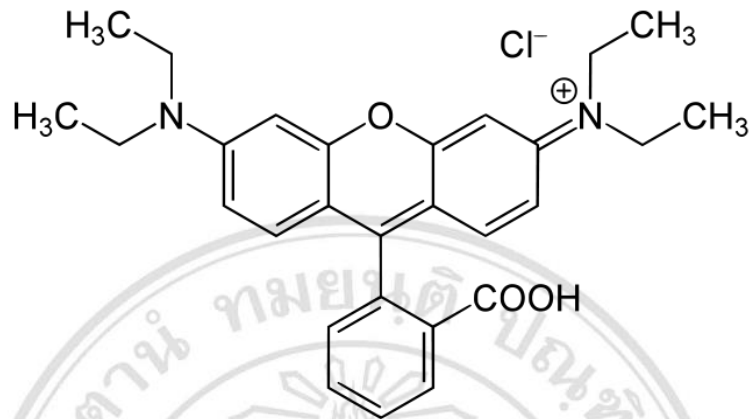
ตารางที่ 2.3 คุณสมบัติทางกายภาพของเมทิลีนบลู

สูตรโมเลกุล (ผลึก)	$C_{16}H_{18}N_3SCl$
ชื่อทางเคมี	3,7-bis(Dimethylamino)-phenothiazin-5-ium chloride
น้ำหนักโมเลกุล	319.85 กรัมต่อโมล
สี	ฟ้า
ชนิด	ของแข็ง
จุดหลอมเหลว	100-110 องศาเซลเซียส
ความยาวคลื่นที่เกิดการดูดกลืนแสง	664 นาโนเมตร

2.3.2 โรดามีนบี (Rhodamine B; RhB) [30]

โรดามีนบี มีสูตรโมเลกุลเป็น $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ แสดงดังภาพที่ 2.12 และมีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 479.02 กรัมต่อ โมล ผลึกของสารนี้เป็นสีเขียวยหรือเป็นผงสีแดงปนม่วง ละลายในน้ำและแอลกอฮอล์ได้ดี ละลายน้ำแล้วจะมีสีม่วงเข้ม แสดงดังตารางที่ 2.4 ละลายในกรดหรือด่างได้เล็กน้อย สังเคราะห์มาจากการทำปฏิกิริยาของ meta-diethylaminophenol และ phthalic acid anhydride แล้วทำให้เป็นกรดด้วยกรดเกลือ ให้สีสะท้อนแสงแดงอมน้ำเงิน ปกติใช้ย้อมผ้าไหม เป็นสารที่ใช้ในการวิเคราะห์โลหะหนักและใช้ย้อมสีทางจุลชีววิทยา โรดามีนบีมีพิษต่อร่างกายมนุษย์ทั้งเฉียบพลันและเรื้อรัง นอกจากนี้ยังมีผลทำให้ท้องเสีย ผลการตรวจทางจุลพยาธิวิทยา

พบว่า โรดามีนบีมีพิษต่อเซลล์ตับ คือ มีผลให้เซลล์ตับถูกทำลายโดยจะเกิดมีการสะสมของเม็ดไขมันในเซลล์ตับเพิ่มขึ้น ส่งผลให้เซลล์ตับตาย



ภาพที่ 2.12 โครงสร้างโมเลกุลของโรดามีนบี [31]

สมบัติทางกายภาพของโรดามีนบี [32]

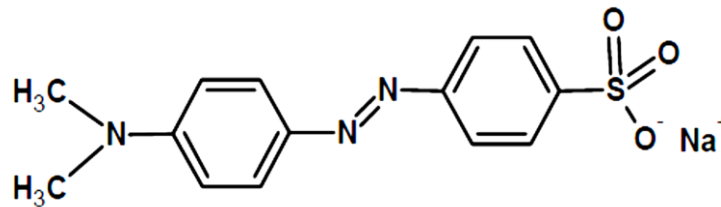
ตารางที่ 2.4 คุณสมบัติทางกายภาพที่สำคัญของโรดามีนบี

สูตรโมเลกุล (ผลึก)	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$
ชื่อทางเคมี	[9-(2-carboxyphenyl)-6-diethylamino-3-xanthenylidene]-diethylammonium chloride
น้ำหนักโมเลกุล	479.02 กรัมต่อโมล
สี	แดงม่วง
ชนิด	ของแข็ง
จุดหลอมเหลว	210-211 องศาเซลเซียส
ความยาวคลื่นที่เกิดการดูดกลืนแสง	556 นาโนเมตร

2.3.3 เมทิลออเรนจ์ (Methyl orange; MO) [33]

เมทิลออเรนจ์ มีสูตรโมเลกุลเป็น $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ และมีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 479.02 กรัมต่อโมล แสดงดังตารางที่ 2.5 เป็นสีข้อมประเภท รีแอกทีฟ ซึ่งนิยมใช้ในการย้อมเส้นใยประเภท โปรตีน ไนลอน โยอะคริลิก และอุตสาหกรรมย้อมผ้า ที่ปนเปื้อนในน้ำเสียจากโรงงานย้อมสีเส้นใย ธรรมชาติและสังเคราะห์ เมทิลออเรนจ์มีลักษณะเป็นผลึกสีส้ม ละลายได้ในน้ำใช้เป็น

อินดิเคเตอร์ มีช่วงการเปลี่ยนสีในสารละลายที่มีค่าพีเอชอยู่ในช่วง 3-4 เมื่ออยู่ในสารละลายที่มีพีเอช ต่ำกว่า 3 จะมีสีแดงและสูงกว่า 4 จะมีสีเหลือง ซึ่งมีโครงสร้างโมเลกุล แสดงดังภาพที่ 2.13



ภาพที่ 2.13 โครงสร้างของเมทิลออเรนจ์ [34]

สมบัติทางกายภาพเมทิลออเรนจ์

ตารางที่ 2.5 คุณสมบัติทางกายภาพที่สำคัญของเมทิลออเรนจ์

ชื่อ IUPAC	4-dimethylaminoazobenzene-4'-sulfonic acid sodium salt
สูตรโมเลกุล (ผลึก)	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$
น้ำหนักโมเลกุล	327.33 กรัมต่อโมล
จุดหลอมเหลว	มากกว่า 300 องศาเซลเซียส
การละลายน้ำ	ละลายได้ในน้ำ
สีกลุ่ม	สีซ็อมอะโซ (Azo dye)
ช่วงเปลี่ยนพีเอช	3.1 -4.4
สีเปลี่ยนที่พีเอช	สีแดง (3.0) ถึงสีเหลือง (4.4)
pK_a	4.2
การดูดกลืนความยาวคลื่น	464, 507 และ 522 นาโนเมตร

จากที่กล่าวมานั้นจะเห็นว่าสีซ็อมทั้งสามชนิดมีอันตรายหากเกิดการปนเปื้อนในน้ำ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นการย่อยสลายสีซ็อมทั้งสามโดยใช้วัสดุเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

2.4 วิธีการเตรียมโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัทวานาเดต [35-38]

2.4.1 วิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal method)

การเตรียมวัสดุผงด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอลเกี่ยวข้องกับการให้ความร้อนและความดันของสารตั้งต้นพวกเกลือของโลหะ ที่สารละลายในน้ำ การเตรียมโดยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอลต้องทำการเตรียมในหม้อนึ่งอัดไอ (autoclave) ที่ทำด้วยเหล็กกล้า ซึ่งมีความแข็งแรงทนทานและสามารถทนต่ออุณหภูมิสูงได้ โดยปกติแล้วจะมีการบุผนังภายในของหม้อนึ่งอัดไอด้วยพลาสติก เช่น เทฟลอน เพื่อลดปัญหาเรื่องการกัดกร่อนของผนังหม้อจากสารละลาย การเตรียมผงโดยวิธีนี้ มักถูกนำมาใช้ในการเตรียมสารประกอบออกไซด์หลายชนิด เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ บิสมัททังสเตท ซีเรียมไดออกไซด์ อินเดียมวานาเดต บิสมัทวานาเดต โคบอลต์เฟอร์ไรต์ การเตรียมผงด้วยวิธีนี้จะอาศัยการเกิดผลึกของสารเคมีในน้ำที่ร้อนภายใต้ความดันสูงอยู่ในช่วงประมาณ 20 เมกะปาสคาล และอุณหภูมิที่ใช้กันทั่วไปจะอยู่ที่ 100 ถึง 350 องศาเซลเซียส ผงที่เตรียมได้อาจจะเป็นแบบที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือรีดักชันก็ได้ โดยในขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยานั้น สารละลายผสมตั้งต้นจะเกิดการสูญเสียส่วนที่เป็นของเหลวโดยการระเหยออกไปและจะเกิดการอิ่มตัวยิ่งยวด (supersaturation) จากนั้นก็จะมี การเกิดนิวเคลียส (nucleation) และการเติบโต (growth) ตามมา ในกรณีที่อัตราการเกิดนิวเคลียส (nucleation rate) เป็นไปอย่างรวดเร็ว แต่มีอัตราการเติบโต (growth rate) ช้า ขนาดอนุภาคที่ได้มีเล็กมากๆ มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคสูง มีความบริสุทธิ์สูงและมีความเป็นเนื้อเดียวกันดี และสามารถเตรียมได้ในขั้นตอนการเตรียมเพียงขั้นตอนเดียวที่อุณหภูมิต่ำ และผลิตภัณฑ์ที่ได้ยังมีความสม่ำเสมอ ทั้งด้านองค์ประกอบทางเคมีและขนาดอนุภาค

2.4.2 กระบวนการเผาไหม้สารละลาย (Solution combustion, SCS) [39-40]

กระบวนการเผาไหม้สารละลาย เป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพในการสังเคราะห์วัสดุระดับนาโนและผงเซรามิกต่างๆ ที่ถูกใช้ในงานขั้นสูง โดยผงออกไซด์ที่ระดับนาโนจะถูกสังเคราะห์โดยการเผาไหม้โลหะไนเตรด ในรูปของสารละลายของเหลวกับตัวกระตุ้นการเผาไหม้ (fuel) เช่น ไกลซีนและยูเรีย โดยอุณหภูมิที่ใช้อยู่ที่ประมาณ 120-170 องศาเซลเซียส โดยจะเป็นตัวกระตุ้นที่เหมาะสม เพราะสามารถทำหน้าที่เป็นตัวแทนของไอออนโลหะในสารละลายและยังทำหน้าที่เป็นตัวกระตุ้นในกระบวนการสังเคราะห์ โดยกระบวนการนี้สังเคราะห์ผลิตภัณฑ์สุดท้ายได้โดยตรง แม้บางกรณีต้องผ่านกระบวนการอบอ่อนในภายหลัง เพื่อให้เกิดเฟสที่ต้องการ

คุณสมบัติของผงที่ได้ ซึ่งก็คือโครงสร้างของผลึก โครงสร้างอณูฐาน ขนาดของผลึก ความบริสุทธิ์ ขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะและการเกาะกลุ่มกันของอนุภาค มักจะขึ้นกับพารามิเตอร์ที่นำมาใช้ในการแปรผล โดยกระบวนการนี้ยังเป็นกระบวนการที่ง่ายและรวดเร็ว ซึ่งเป็นข้อได้เปรียบหลักทางด้านประหยัดเวลาและพลังงานและมักจะถูกใช้ในการผลิตผงโลหะออกไซด์ที่มีความเป็นเนื้อเดียวกันและมีความบริสุทธิ์สูง ซึ่งสามารถสังเคราะห์ขนาดอนุภาคได้หลากหลาย ในความเป็นจริง กลไกการเกิดปฏิกิริยาของเผาไหม้นั้นซับซ้อนมาก โดยมีตัวแปรที่มีอิทธิพลต่อการเกิดปฏิกิริยา เช่น ชนิดของตัวกระตุ้นการเผาไหม้ อัตราส่วนของตัวกระตุ้นการเผาไหม้กับสารนำออกซิเจน (oxidizer) อุณหภูมิการเผาไหม้และจำนวนของน้ำที่ผสมอยู่ในสารตั้งต้น โดยกระบวนการเผาไหม้ที่ได้นั้นจะไม่เกิดปฏิกิริยาที่รุนแรงและก๊าซที่ผลิตออกมาไม่เป็นพิษ

ลักษณะเฉพาะของผง เช่น ขนาดของผลึก พื้นที่ผิว ธรรมชาติของการเกาะกลุ่ม (แข็งแรงและอ่อน) อยู่ภายใต้การควบคุมของปริมาณความร้อนที่ผ่านเข้าหรือออกในระบบ (enthalpy) และอุณหภูมิที่ใช้ระหว่างการเผาไหม้ ซึ่งจะเกี่ยวพันกับธรรมชาติของตัวกระตุ้นการเผาไหม้และประเภทของตัวกระตุ้นการเผาไหม้กับสารนำออกซิเจนที่ถูกนำมาใช้ในการสังเคราะห์ โดยกระบวนการนี้สามารถสังเคราะห์ออกไซด์ในระดับนาโนได้หลากหลายชนิดและถูกนำไปใช้ในเทคโนโลยีที่หลากหลาย เช่น แม่เหล็ก เซมิคอนดักเตอร์ ตัวเก็บประจุ ตัวเร่งปฏิกิริยา สมบัติทางแสง และการเรืองแสง แสดงดังตารางที่ 2.6

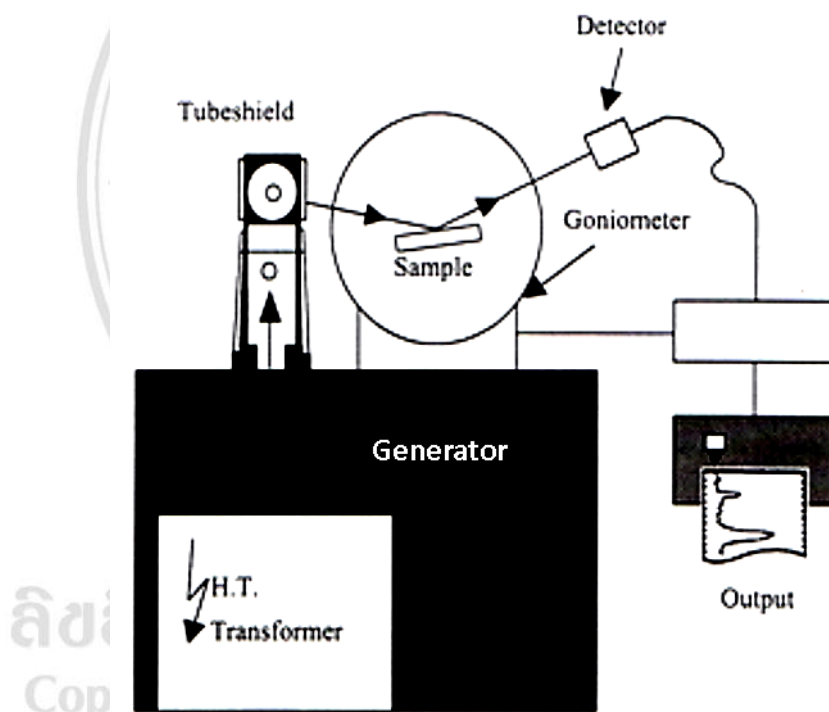
ตารางที่ 2.6 ชนิดของวัสดุออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยกระบวนการเผาไหม้สารละลาย [39]

วัสดุ	ตัวกระตุ้นการเผาไหม้	ขนาดอนุภาค	การนำไปใช้
Al_2O_3	ยูเรีย	4 ไมโครเมตร	วัสดุขั้วดู
$\text{Fe-Co/Ni/MgAl}_2\text{O}_4$	ยูเรีย	10 นาโนเมตร	ตัวเร่งปฏิกิริยา
$\text{Co}^{+2}/\text{Al}_2\text{O}_3$	ยูเรีย	0.2-0.3 ไมโครเมตร	เม็ดสี
$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	ยูเรีย	7-10 นาโนเมตร	ตัวเร่งปฏิกิริยา
$\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$	ยูเรีย	10-18 นาโนเมตร	ตัวเร่งปฏิกิริยา
$\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$	ไกลซีน	100 ไมโครเมตร	ตัวเก็บประจุ
BaTiO_3	ไกลซีน/กรดซิตริก	18-25 นาโนเมตร	วัสดุไดอิเล็กทริก
PbZrO_3	กรดซิตริก	60 นาโนเมตร	วัสดุเพียโซอิเล็กทริก

2.5 เทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพ

2.5.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, (XRD)) [41,42]

เครื่องวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอ็กซ์ แสดงดังภาพที่ 2.14 เป็นเครื่องมือวิเคราะห์การจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลหรือโครงสร้างของผลึก (crystal structure) ของสารประกอบต่างๆ การวิเคราะห์นี้อาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบหน้าผลึกของสารตัวอย่างที่มุมต่างๆกันและความรู้เกี่ยวกับโครงสร้างผลึก (crystallography) เป็นการวิเคราะห์แบบไม่ทำลายสารตัวอย่าง (non-destructive analysis) ผลการวิเคราะห์ที่ได้จะนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน เพื่อระบุวิฤภาคองค์ประกอบของสารตัวอย่าง

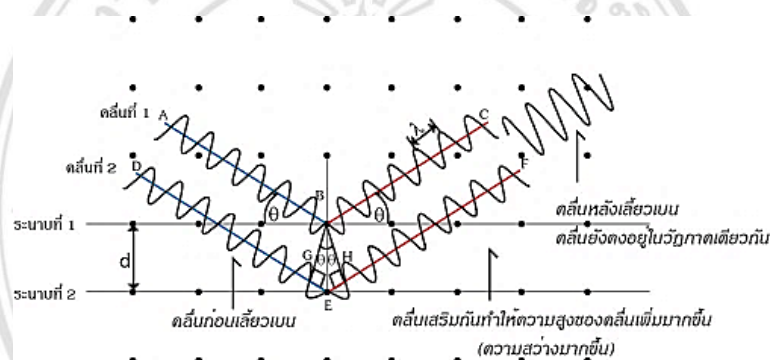


ภาพที่ 2.14 เครื่องวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอ็กซ์ [43]

หลักการการทำงานของเครื่องวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอ็กซ์

หลักการการทำงานของเครื่องวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอ็กซ์อาศัยรังสีเอ็กซ์ซึ่งมีสมบัติเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึก คลื่นที่ใช้มีความยาวคลื่นอยู่ประมาณ 0.5-2.5 อังสตรอม ซึ่งเป็นความยาวในช่วงของขนาดอะตอมหรือระยะห่างระหว่างชั้นอะตอม จะใช้รังสีเอ็กซ์ที่มีความยาวคลื่นเดียวส่องไปที่ตัวอย่างวางไว้บนแท่นหมุนทำมุม $\theta = 0-90^\circ$ กับ

ตัวอย่างและเครื่องตรวจวัดจะหมุนตามไปด้วยความเร็วคงที่ ความเร็วในการหมุนนี้เป็นปัจจัยอีกอย่างหนึ่งที่ต้องคำนึงถึงในการวิเคราะห์ตัวอย่าง ตัวตรวจจับจะบันทึกมุมเป็น 2θ และความเข้มของรังสีเอ็กซ์ ดังนั้นการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เกิดขึ้นเมื่อรังสีเอ็กซ์ ซึ่งเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าตกกระทบผลึกเกิดการกระเจิง (scattering) โดยการชนกับอิเล็กตรอนในอะตอมของผลึก โดยรังสีเอ็กซ์ที่กระเจิงนั้นยังคงมีค่าความยาวคลื่นที่ไม่เปลี่ยนแปลงไปจากเดิม และเกิดการเสริมสร้าง และหักล้างกันของคลื่น การกระเจิงหรือการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์แบบนี้เป็นการกระเจิงแบบอาพันธ์ (coherent scattering) และเรียกการกระเจิงแบบนี้ว่า การกระเจิงแบบแบรกก์ (Bragg scattering) พิจารณาการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ด้วยกฎของแบรกก์ (Bragg's law) แสดงดังภาพที่ 2.15



ภาพที่ 2.15 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ [44]

เมื่อรังสีเอ็กซ์ที่มีความยาวคลื่น λ ตกกระทบผลึกเกิดการกระเจิงจากชุดระนาบเดียวกัน พิจารณารังสีตกกระทบแล้วเกิดการกระเจิงสำหรับระนาบสองระนาบ พบว่ารังสีทั้งสองมีความแตกต่างของทางเดิน (path difference) เท่ากับ $GE + EH$ และถ้ารังสีเอ็กซ์ทั้งสองอยู่ในเฟสเดียวกันจะมีค่า $GE + EH$ เป็นจำนวนเท่าของความยาวคลื่นที่ตกกระทบ

$$GE + EH = n\lambda \quad (2.10)$$

เมื่อ n คือ เลขจำนวนเต็มที่มีค่าเท่ากับ 1, 2, 3, , 5

เนื่องจาก $GE + EH = 2d\sin\theta \quad (2.11)$

โดยที่ θ คือ มุมที่เกิดขึ้นระหว่างรังสีตกกระทบกับระนาบของผลึก

d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบผลึก

ดังนั้น

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.12)$$

ซึ่งสมการ 2.12 คือ สมการแบรกก์ (Bragg equation)

นำข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์มาพลอตกราฟ ซึ่งประกอบด้วยพีคต่างๆ โดยที่พีคแต่ละชุดจะเป็นลักษณะเฉพาะของผลึกอะตอมแบบต่างๆ จากความสัมพันธ์ของสมการแบรกก์ จะสามารถหาค่าระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก (d) ของแต่ละพีคแล้วนำไปเปรียบเทียบกับค่ามาตรฐาน JCPDS (joint committee on powder diffraction standards) ที่มีอยู่

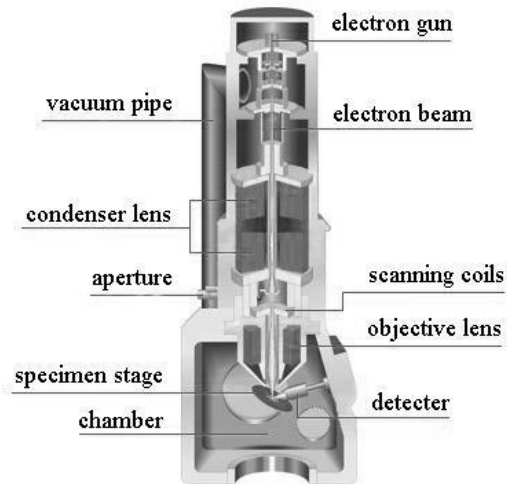
2.5.2 เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy, SEM and EDS) [45]

เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นเทคนิคที่นิยมในการศึกษาโครงสร้างจุลภาค เนื่องจากเทคนิคนี้เป็นเทคนิคที่มีจุดเด่น คือ มีระยะชัดลึกมากกว่าและอำนาจแยกเชิงระยะ (spatial resolution) สูงกว่ากล้องจุลทรรศน์แสง โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดใช้คุณสมบัติของคลื่นอิเล็กตรอน ซึ่งมีความยาวคลื่นสั้นกว่า ทำให้กล้องจุลทรรศน์ชนิดนี้มีอำนาจแยกแยะเชิงระยะได้มากถึง 0.2 นาโนเมตรและความสามารถของกล้องที่สามารถบีบลำอิเล็กตรอนให้เป็นมุมแคบๆ ได้ จึงทำให้ได้ภาพที่มีความชัดลึกสูง

หลักการทำงานเบื้องต้น

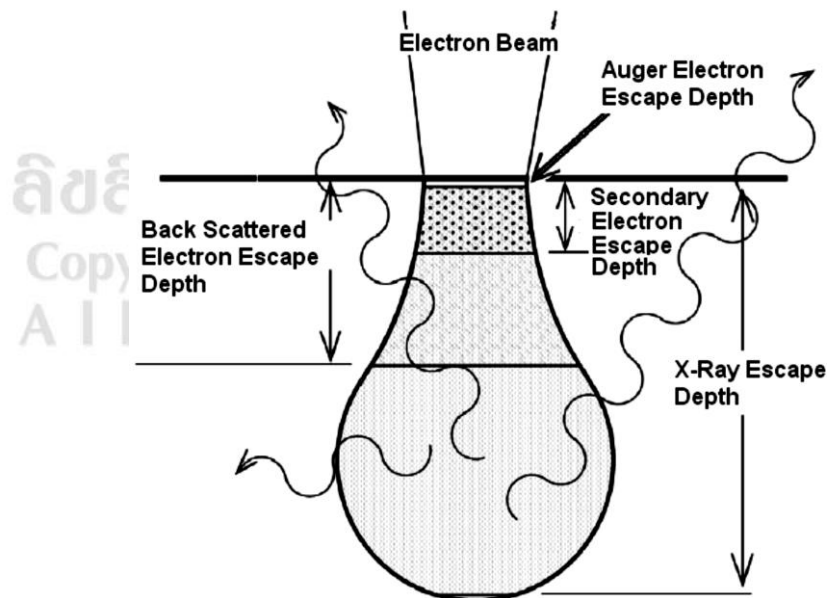
เริ่มต้นจากเมื่ออิเล็กตรอนปฐมภูมิ (primary electron) จากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) จะถูกเร่งด้วยความต่างศักย์ไฟฟ้าสูง 1,000–3,000 อิเล็กตรอนโวลต์ ที่สามารถปรับค่าได้จากนั้นอิเล็กตรอนปฐมภูมิจะถูกดึงดูดลงสู่เบื้องล่างโดยแผ่นแอโนด (anode plate) ภายใต้ภาวะความดันสุญญากาศ 10^{-5} – 10^{-7} ทอร์ และมีชุดคอนเดนเซอร์เลนส์ที่ปรับลำอิเล็กตรอนให้มีขนาดเล็กลงเพื่อเป็นการเพิ่มความเข้มของลำอิเล็กตรอน ซึ่งลำอิเล็กตรอนจะเคลื่อนลงสู่เบื้องล่างผ่านเลนส์วัตถุซึ่งทำหน้าที่ปรับลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้มีจุดโฟกัสบนผิววัตถุพอดี และลำของอิเล็กตรอนที่กระทบผิววัตถุจะมีขนาดอยู่ในช่วง 5 ถึง 200 นาโนเมตร โดยจะมีชุดขดลวดควบคุมการส่องกราด (scan coil) ของลำอิเล็กตรอนซึ่งจะทำหน้าที่ในการควบคุมทิศการเคลื่อนที่ของลำอิเล็กตรอนบนพื้นผิววัตถุ โดยจะสามารถกำหนดได้โดยผ่านทางชุดควบคุม (control unit) แสดงดังภาพที่ 2.16 เมื่ออิเล็กตรอนกระทบผิววัตถุจะเกิดอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมธาตุของวัตถุและจะเกิดการถ่ายโอนพลังงานที่ขึ้นความ

ลึกลงจากพื้นผิวที่ระดับต่างๆเป็นผลให้เกิดการปลดปล่อยสัญญาณอิเล็กตรอน (electron signal) ชนิดต่างๆออกมาซึ่งจะนำไปใช้ประโยชน์ในการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคและวิเคราะห์ธาตุที่เป็นองค์ประกอบในวัตถุโดยสัญญาณภาพที่ได้จากอิเล็กตรอนชนิดต่างๆ แสดงดังภาพที่ 2.17



ภาพที่ 2.16 โครงสร้างภายในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [46]

สัญญาณต่างๆ (various types of signal) ที่เกิดขึ้นจากอันตรกิริยาของอิเล็กตรอนในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [47]



ภาพที่ 2.17 การเกิดอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับตัวอย่างที่ระดับชั้นความลึกต่างๆ [48]

- อิเล็กตรอนออเจอร์ (Auger electrons) รังสีเอ็กซ์ที่ถูกปล่อยออกมาเข้าชนกับอิเล็กตรอนตัวอื่นทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกมา เรียกอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาว่า อิเล็กตรอนออเจอร์ เกิดในช่วงความถี่ประมาณ 1–3 อังสตรอม และจะให้ข้อมูลเชิงคุณภาพและปริมาณเกี่ยวกับองค์ประกอบของผิวหน้า
- อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) เป็นอิเล็กตรอนที่หลุดออกจากชั้นแถบคอนดักชันหรือแถบพลังงานเวเลนซ์ ซึ่งไม่ต้องใช้พลังงานสูงสามารถหลุดออกจากผิวชิ้นงานได้ง่าย บางครั้งเรียกว่าอิเล็กตรอนอิสระ ซึ่งจะมีช่วงพลังงาน 10 ถึง 50 อิเล็กตรอน โวลต์ อิเล็กตรอนชนิดนี้จะใช้ในการสร้างภาพที่บริเวณพื้นผิวของชิ้นงานสำหรับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด
- อิเล็กตรอนแบบกระเจิงกลับ (back scattered electron) เป็นอิเล็กตรอนที่เกิดจากการที่ลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิวิ่งเข้าชนกับชิ้นงาน โดยสูญเสียพลังงานให้กับอะตอมในชิ้นงานเพียงบางส่วน แล้วเกิดการกระเจิงกลับออกมาจากชิ้นงาน ซึ่งพลังงานของอิเล็กตรอนชนิดนี้จะมีค่าตั้งแต่พลังงานของอิเล็กตรอนปฐมภูมิไปจนถึงพลังงานอิเล็กตรอนทุติยภูมิ ค่าพลังงานต่างๆ ที่กระเจิงกลับมานั้นจะขึ้นกับเลขมวลอะตอมของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในชิ้นงาน ดังนั้นอิเล็กตรอนชนิดนี้จึงสามารถใช้สร้างภาพที่แสดงความแตกต่างของธาตุได้ โดยแสดงในรูปแบบของความเข้มและความสว่างของภาพที่เกิดขึ้นในแต่ละบริเวณ ใช้ในการวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในชิ้นงาน
- รังสีเอ็กซ์ (X-ray) เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นสั้น มีความถี่สูง เกิดจากการที่ลำอิเล็กตรอนพลังงานสูงวิ่งเข้าชนชิ้นงาน ทำให้อิเล็กตรอนในระดับชั้น โคออร์ต่างๆ (K, L, M, ...) ได้รับความร้อนมากพอจนหลุดออกจากวงโคจร แล้วอิเล็กตรอนจากชั้น โคออร์ถัดไปเข้ามาแทนที่ ทำให้มีการปลดปล่อยรังสีเอ็กซ์ออกมา ซึ่งสเปกตรัมของรังสีเอ็กซ์ที่ปล่อยออกมานี้สามารถนำไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุได้ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ โดยค่าพลังงานนี้จะขึ้นกับเลขอะตอมของธาตุ ซึ่งจะใช้หวัตรังสีเอ็กซ์ ในการวิเคราะห์ข้อมูลประกอบกับ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [49]

หลักการของ การกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ [50]

การวิเคราะห์ธาตุด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ เป็นระบบที่นิยมใช้กันมากในกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด เนื่องจากสามารถวิเคราะห์ธาตุที่เป็นองค์ประกอบของวัตถุและใช้เวลาไม่นานในการวิเคราะห์ โดยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ มีหลักการวิเคราะห์คือ เมื่อลำอิเล็กตรอนพลังงานสูงเคลื่อนที่เข้าชนอิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอม เช่น ชั้น K หรือ L แล้วเกิดการถ่ายโอนพลังงานให้แก่อิเล็กตรอน ทำให้อิเล็กตรอนในชั้นที่ได้รับพลังงานดังกล่าวมีพลังงานสูงกว่า พลังงานยึดเหนี่ยว (binding energy) ของชั้นโคจร อิเล็กตรอนจึงหลุดจากวงโคจรทำให้เกิดที่ว่างของอิเล็กตรอนในชั้นโคจร หลังจากนั้นอะตอมที่อยู่ในสภาวะถูกกระตุ้นจะลดระดับพลังงานลงสู่สภาวะปกติในช่วงเวลาอันสั้น โดยอิเล็กตรอนของวงโคจรชั้นถัดออกไปจะลดระดับพลังงานลงมาให้เท่ากับพลังงานยึดเหนี่ยวของวงโคจรที่เกิดที่ว่างของอิเล็กตรอน โดยการปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปของรังสีเอ็กซ์ แล้วอิเล็กตรอนจะเข้ามาแทนที่พลังงานส่วนเกินนี้มีพลังงานเท่ากับความแตกต่างของระดับพลังงานยึดเหนี่ยวเฉพาะชั้นโคจรของอิเล็กตรอนและเฉพาะของธาตุนั้นๆ

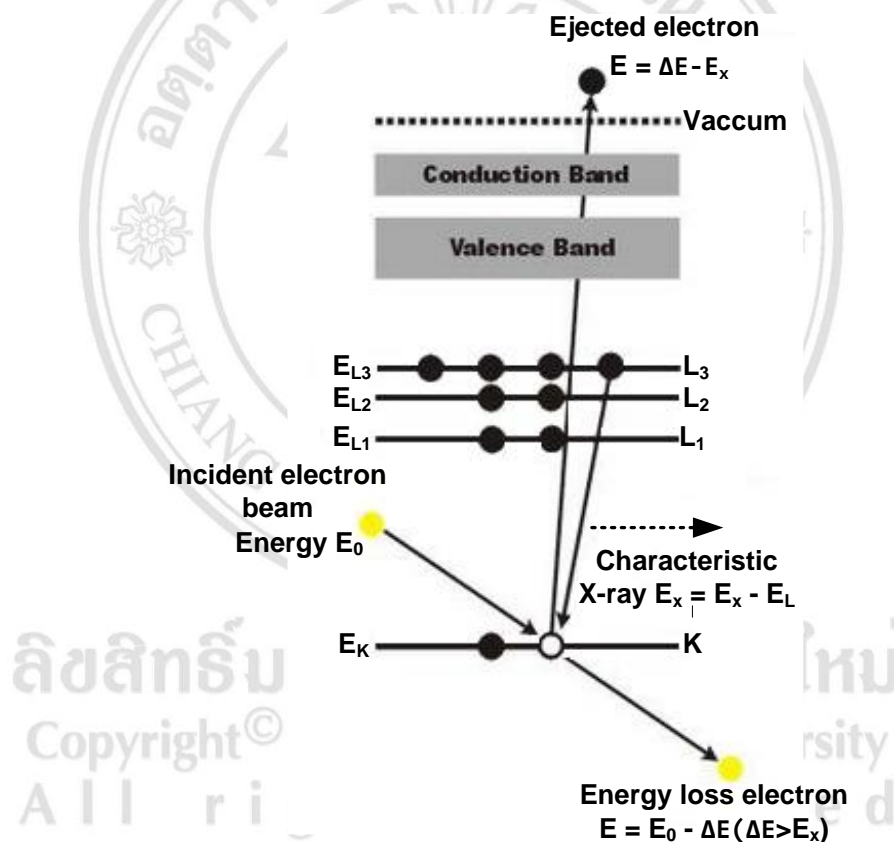
การวิเคราะห์ธาตุโดยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ สามารถกระทำได้ 3 วิธีคือ

1. การวิเคราะห์ส่องกราดเฉพาะพื้นที่ (area scan analysis) หรือเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า เอ็กซ์เรย์แมปปิง (X-ray mapping) ซึ่งจะเป็นการวิเคราะห์โดยใช้ลำอิเล็กตรอนส่องกราดบนพื้นผิวตัวอย่างเป็นพื้นที่เล็กๆ โดยความกว้างของพื้นที่ขึ้นกับกำลังขยายที่ใช้ ลักษณะการส่องกราดเป็นแนวจากซ้ายไปขวาและจากบนลงล่าง ภาพที่ได้จากการวิเคราะห์จะแสดงลักษณะการกระจายของธาตุนั้นๆ
2. การวิเคราะห์ส่องกราดตามแนวเส้น (line scan analysis) เป็นการวิเคราะห์โดยใช้การส่องกราดลำอิเล็กตรอนตามแนวนอนตัวอย่างตรงตำแหน่งที่สนใจ เพื่อวัดความเข้มของรังสีเอ็กซ์เฉพาะตัว นิยมใช้ในกรณีที่ต้องการจะหาขอบเขตของรอยต่อหรือเฟสของโครงสร้าง
3. การวิเคราะห์เฉพาะจุด (dot scan analysis) เป็นการวิเคราะห์ที่ให้ลำอิเล็กตรอนกระทบอยู่หนึ่งกับที่บนพื้นผิวตัวอย่าง ตรงจุดที่ต้องการวิเคราะห์เพื่อวัดค่าปริมาณรังสีเอ็กซ์เฉพาะตรงจุดที่ต้องการ

ชนิดของรังสีเอ็กซ์ [51]

รังสีเอ็กซ์ลักษณะเฉพาะ (Characteristic X-rays)

เมื่อโฟตอนอิเล็กตรอนหรือไอออนหนักที่เคลื่อนที่ด้วยความเร็วสูงตกกระทบโลหะทำให้เกิดรังสีเอ็กซ์ รังสีเอ็กซ์นั้นไม่ได้มีต้นกำเนิดจากนิวเคลียสของอะตอมแต่จะเกิดขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนถูกกระตุ้น การเกิดในลักษณะนี้มีชื่อเรียกว่ารังสีเอ็กซ์ลักษณะเฉพาะ (characteristic X-rays) ปรากฏการณ์นี้พบโดย Charles G. Barkla และ C.A. Sadler เมื่อปี ค.ศ. 1909 เกิดจากการทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกไป และอิเล็กตรอนจากชั้นนอกเข้ามาแทนที่ แล้วถ่ายเทพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปของรังสีเอ็กซ์ แสดงดังภาพที่ 2.18

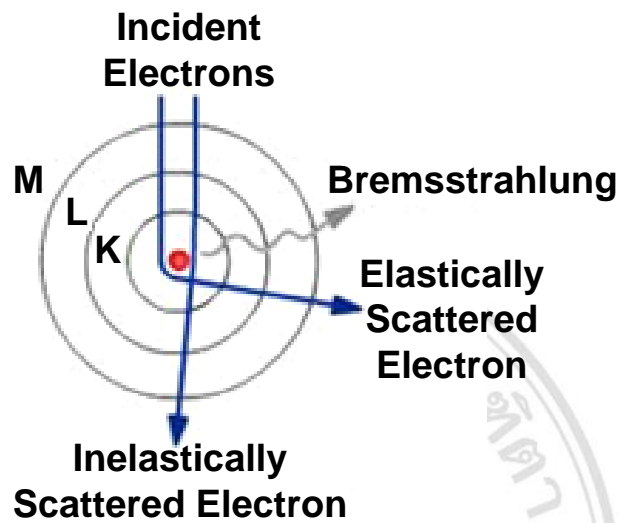


ภาพที่ 2.18 การเกิดรังสีเอ็กซ์ลักษณะเฉพาะของชั้นอิเล็กตรอน [51]

รังสีเอ็กซ์จากการถูกหน่วง (Bremsstrahlung)

รังสีเอ็กซ์ชนิดนี้เกิดขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนพลังงานสูง วิ่งด้วยความเร็วเข้าใกล้นิวเคลียสซึ่งมีประจุบวกทำให้อิเล็กตรอนเปลี่ยนทิศทาง หรือมีการเปลี่ยนแปลงความเร็วในลักษณะที่พลังงานจลน์

ของอิเล็กตรอนลดลง เป็นเหตุให้มีการแผ่พลังงานออกมาในรูปของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าหรือโฟตอนเป็นรังสีเอ็กซ์จากการถูกหน่วง (bremsstrahlung) แสดงดังภาพที่ 2.19



ภาพที่ 2.19 การเกิดรังสีเอ็กซ์จากการถูกหน่วง [51]

เนื่องจากจำนวนอิเล็กตรอนที่ชนเป้ามีมากมายและแต่ละตัวสูญเสียพลังงานค่าต่าง ๆ กัน ดังนั้นรังสีเอ็กซ์ที่แผ่ออกมาจะมีสเปกตรัมต่อเนื่อง ส่วนอะตอมของเป้าที่จะรับพลังงานบางส่วนเข้าไปทำให้เกิดการสั่นสะเทือน ผลก็คือโลหะที่เป็นเป้าร้อนขึ้น อิเล็กตรอนบางตัวอาจชนกับอะตอมของเป้าโดยตรงและหยุดลง ในกรณีนี้พลังงานจลน์ทั้งหมดของอิเล็กตรอนจะเปลี่ยนเป็นพลังงานคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า ซึ่งอยู่ในรูปของรังสีเอ็กซ์ที่มีความถี่ สูงสุด จากกฎการอนุรักษ์พลังงานจะเห็นว่า รังสีเอ็กซ์ที่มีความถี่สูงสุดจะมีพลังงานสูงสุดเท่ากับพลังงานจลน์สูงสุดของอิเล็กตรอน ซึ่งพลังงานจลน์สูงสุดของอิเล็กตรอนนั้นได้จากการเร่งด้วยความต่างศักย์

2.5.3 เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscopy, TEM) [52]

เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน เป็นเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของวัสดุโดยการใช้อิเล็กตรอนผ่านชิ้นงานที่มีความบางพอที่ให้อิเล็กตรอนที่มากระทบผ่านทะลุไปได้ร้อยละ 50-90 และศึกษาลำอิเล็กตรอนที่เกิดจากการเลี้ยวเบนจากระนาบต่างๆ ในชิ้นงาน

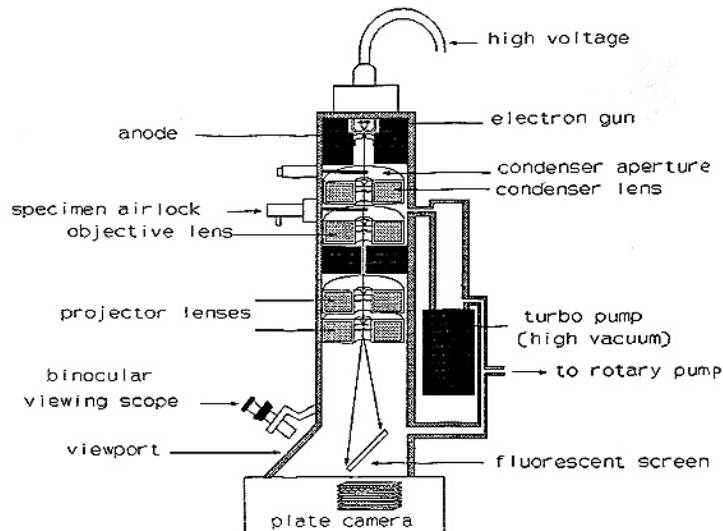
และผ่านออกมาทางด้านล่างของชิ้นงานลงไปเกิดภาพขยายใหญ่ขึ้นบนสกรีนฟลูออเรสเซนซ์ (fluorescence screen)

หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

ลักษณะการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน เหมือนกับกล้องจุลทรรศน์ธรรมดาเพียงแต่ใช้อิเล็กตรอนแทนแสงและเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic lenses) การทำงานของเครื่องมือ เริ่มจากลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิที่มีพลังงานและความเข้มสูงผ่านเลนส์รวมแสง กลายเป็นลำอิเล็กตรอนที่ขนานกัน เข้ากระทบกับตัวอย่าง การลดลงของความเข้มของแสงที่ผ่านออกมาขึ้นกับความเข้มของอิเล็กตรอนปฐมภูมิและความหนาของตัวอย่าง อิเล็กตรอนที่ผ่านออกมาจะทำให้เกิดภาพฉาย (projection) แบบสองมิติขึ้น ซึ่งถูกขยายต่อไปด้วยออปติกส์อิเล็กตรอน (electron optics) ทำให้เกิดภาพที่เรียกว่า ภาพสนามสว่าง (bright field image) ส่วนภาพสนามมืด (dark field image) นั้นเกิดจากอิเล็กตรอนปฐมภูมิที่เกิดการเลี้ยวเบน ซึ่งมีมุมต่างจากอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่าน

สภาวะการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านส่วนใหญ่ใช้ลำอิเล็กตรอนที่มีพลังงาน 100-200 กิโลอิเล็กตรอนโวลต์ ความเป็นสุญญากาศ 10^{-6} บาร์ และความละเอียด 0.5 นาโนเมตร โดยมีกำลังขยายประมาณ 3×10^5 ถึง 10^6 เท่า

ลักษณะความเปรียบต่าง (contrast) ของภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านเกิดจากความเข้มของอิเล็กตรอนที่ผ่านออกมา โดยมีผลมาจากความเข้มของอิเล็กตรอนปฐมภูมิ ความหนาของตัวอย่างรวมถึงการเลี้ยวเบนและการเกิดแทรกสอดด้วย ตัวอย่างเช่น อนุภาคในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านแสดงความเปรียบต่างที่น้อยกว่าอนุภาคที่เหมือนกันทุกประการถ้ามันอยู่ในทิศทางที่ทำให้เกิดการเลี้ยวเบน (bragg diffraction) ได้ดี เนื่องจากรังอิเล็กตรอนที่เลี้ยวเบนไม่เกี่ยวข้องกับการทำให้เกิดภาพ การเอียงเพื่อปรับมุมของตัวอย่างทำให้เกิดความเปรียบต่างมากขึ้น แผนภาพแสดงส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านที่อยู่ในท่อสุญญากาศ แสดงดังภาพที่ 2.20



ภาพที่ 2.20 แผนภาพของส่วนประกอบกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน [53]

2.5.4 เทคนิคการวัดค่าศักย์ซีตา (Zeta potential) [54]

ค่าศักย์ซีตา คือ ค่าความต่างศักย์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าบริเวณพื้นผิวอนุภาคกับศักย์ไฟฟ้าในชั้นสารละลาย ซึ่งค่าศักย์ซีตาที่สามารถทำนายค่าความคงตัวของการกระจายตัวของอนุภาคได้ อนุภาคที่มีค่าศักย์ซีตาเป็นบวกหรือเป็นลบมากจะเกิดการหักล้างต่อกันเกิดเสถียรภาพการกระจายตัว แต่ถ้าอนุภาคมีค่าศักย์ซีตาเป็นบวกหรือลบน้อย ทำให้ไม่มีแรงป้องกันอนุภาคอื่นที่เข้ามา ดังนั้นจึงไม่เกิดเสถียรภาพการกระจายตัวหรือเกิดการรวมกัน โดยหลักการทำงานของเครื่องวัดค่าศักย์ซีตา คือ การวัดอัตราเร็วในการเคลื่อนที่ของอนุภาคเมื่อทำให้อยู่ภายใต้สนามไฟฟ้า โดยใช้ laser doppler velocimetry (LDV) โดยเครื่องวัดค่าศักย์ซีตา แสดงดังภาพที่

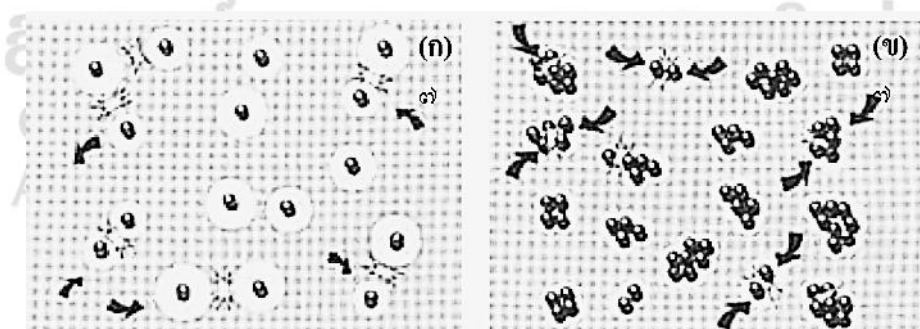
2.21

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved



ภาพที่ 2.21 เครื่องวัดค่าศักย์ซีตา [55]

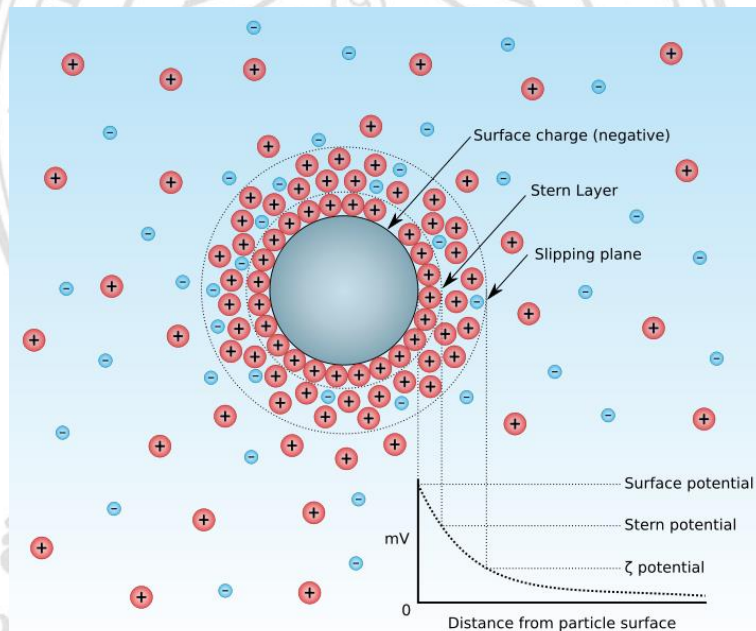
การปรับลักษณะของการแขวนลอยให้เหมาะสมต้องเข้าใจปฏิริยาระหว่างสารคอลลอยด์ ในกรณีที่ต้องการให้สารคอลลอยด์มีแรงผลักร เนื่องจากต้องการให้อนุภาคแยกออกจากกันและป้องกันการรวมตัวกันแล้วเกิดตกตะกอน แรงที่พื้นผิวที่สัมผัสระหว่างอนุภาคและของเหลว เป็นสิ่งที่สำคัญมาก ไฟฟ้าพลังงานจลน์ (electro kinetic energy) จะมีผลต่อพื้นผิวอนุภาคอย่างมาก ถ้าสารคอลลอยด์มีประจุเหมือนกันจะทำให้อนุภาคที่อยู่ใกล้เคียงกันผลักรกัน ถ้าสารคอลลอยด์มีประจุมาก จะทำให้สารแขวนลอยไม่รวมตัวกันกระจายตัว ผลของประจุตรงกันข้ามจะทำให้สารคอลลอยด์รวมตัวกันและตกตะกอน แสดงดังภาพที่ 2.22 การควบคุมประจุบนอนุภาคสามารถทำได้โดยการตัดแปลงของเหลวที่ใช้แขวนลอยพีเอช ของของเหลว ใช้สารลดแรงตึงผิวเข้าไปดูดซับบนพื้นผิวของสารคอลลอยด์ เป็นต้น



ภาพที่ 2.22 ผลของประจุของสารคอลลอยด์ที่มีต่อสภาวะของอนุภาค
 (ก) สารคอลลอยด์มีประจุมาก จึงทำให้สารคอลลอยด์ไม่รวมตัวกัน
 (ข) สารคอลลอยด์มีประจุน้อย จึงทำให้สารคอลลอยด์รวมตัวกัน [56]

สมดุลระหว่างแรงผลักและแรงดึงดูด

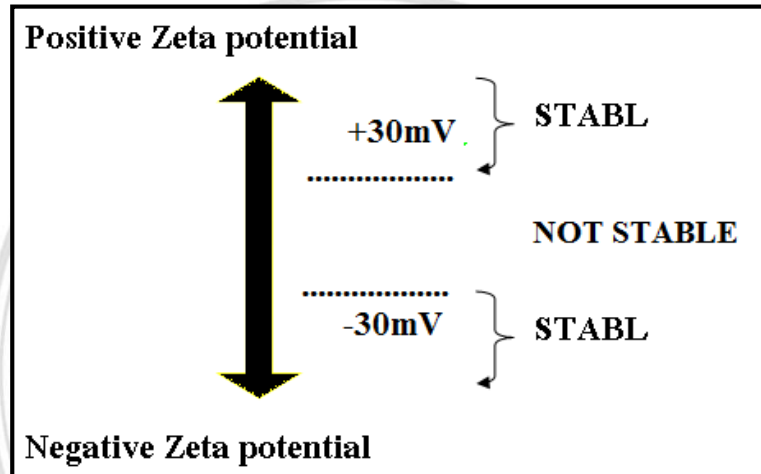
ประจุที่บริเวณพื้นที่ผิวอนุภาค จะมีผลกระทบต่อกระจายของไอออนในบริเวณระหว่างสิ่งแวดล้อม ผลที่ได้จะทำให้ความเข้มข้นของปริมาณไอออนเพิ่มขึ้น ดังนั้น electrical double layer จะอยู่รอบๆ อนุภาคต่างๆ ชั้นของเหลวที่ล้อมรอบอนุภาคจะมีอยู่ 2 ส่วน คือ บริเวณภายใน จะเรียกว่า ชั้น stern เมื่อไอออนมีการยึดกันอย่างแน่นๆ และบริเวณภายนอก จะกระจายไปบริเวณที่มีการยึดติดน้อยๆ ซึ่งภายในชั้นการกระจายตัวมีการคาดการณ์ว่าอาจมีขอบภายใน ซึ่งไอออนและอนุภาคจะมีภาพแบบที่เสถียร เมื่อเคลื่อนย้ายอนุภาคไอออนภายในเมื่อมีการเคลื่อนที่ของขอบของตัวเอง แต่ไอออนที่อยู่นอกเหนือขอบจะไม่มีการเคลื่อนย้ายไปกับอนุภาค ขอบนี้จะเรียกว่า พื้นผิวของ hydrodynamic shear หรือ slipping plane ศักยภาพ (potential) ที่มีอยู่บริเวณขอบจะเรียกว่า ค่าศักย์ซีตา แสดงดังภาพที่ 2.23



ภาพที่ 2.23 ความเข้มข้นของไอออนิกและความแตกต่างของศักยภาพ จะเป็นฟังก์ชันของระยะทางจากพื้นผิวประจุของอนุภาคแขวนลอยในจุดกึ่งกลางการกระจายตัว [57]

ศักย์ไฟฟ้าซีตา (ζ) คือการศึกษาจลศาสตร์ไฟฟ้าในอิเล็กโทรลิตคอลด์บัลเบิลเลเยอร์ที่ระนาบเลื่อน (shear plane) ของอนุภาค การวัดศักย์ไฟฟ้าซีตาจะอาศัยหลักการป้อนศักย์ไฟฟ้าให้กับอนุภาคที่แขวนลอยในน้ำ (electrophoresis) โดยในกรณีที่อนุภาคที่แขวนลอยอยู่ในน้ำมีประจุที่ผิวเป็นลบ เมื่อป้อนศักย์ไฟฟ้าเข้าไปจะทำให้ประจุในอิเล็กโทรลิตคอลด์บัลเบิลเลเยอร์เคลื่อนที่เข้าหาขั้วแคโทด (+) ส่วนแคเตอร์ไอออนจะเคลื่อนที่เข้าหาขั้วแอโนด (-)

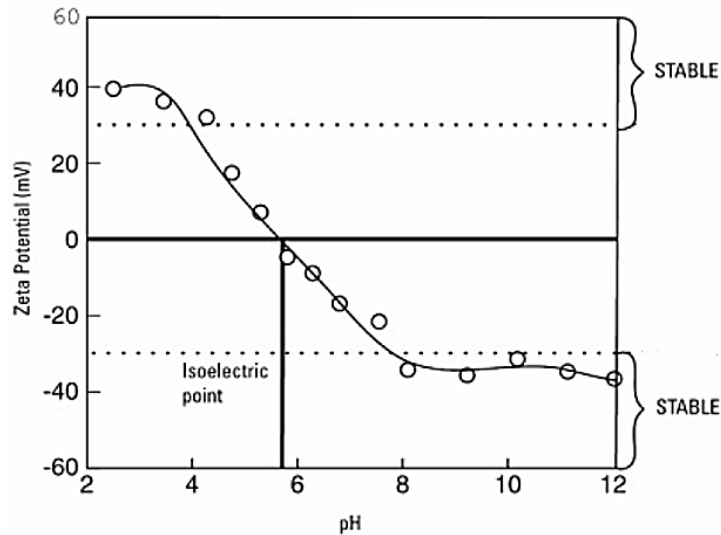
ค่าที่มากที่สุดของค่าศักย์ซีตา คือ สิ่งที่ยังบอกถึงความเสถียรของระบบคอลลอยด์ ในกรณีที่มีอนุภาคมีค่าศักย์ซีตา ที่เป็นบวกมากหรือลบมากๆ จะทำให้อนุภาคไม่รวมตัวกันและเสถียรในสารแขวนลอย ในทางตรงกันข้ามอนุภาคที่มีค่าศักย์ซีตา ที่ต่ำจะทำให้อนุภาคมารวมตัวกันและไม่เสถียรในการแขวนลอย อนุภาคจะมีความเสถียรในการแขวนลอยจะต้องมีค่าศักย์ซีตา น้อยกว่า -30 มิลลิโวลต์หรือมากกว่า +30 มิลลิโวลต์ แสดงดังภาพที่ 2.24 และปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อค่าศักย์ซีตา คือ ค่าพีเอช



ภาพที่ 2.24 ช่วงของค่าศักย์ซีตา ของอนุภาค [58]

ในกรณีที่เติมเบสเข้าไปในระบบแขวนลอยจะทำให้อนุภาคมีแนวโน้มที่จะมีประจุลบมากขึ้น ในทางตรงกันข้ามถ้าเติมกรดเข้าไปในระบบแขวนลอยจะทำให้อนุภาคมีแนวโน้มที่จะมีประจุบวกมากขึ้น แต่ถ้าค่าพีเอชสูง ค่าศักย์ซีตา จะมีค่าเป็นลบ ซึ่งทำให้เกิดกราฟผ่านจุดที่ค่าศักย์ซีตา เท่ากับศูนย์ ซึ่งจุดดังกล่าวเรียกว่า isoelectric point โดยปกติแล้วที่จุดที่ค่าศักย์ซีตาเท่ากับ ศูนย์ระบบคอลลอยด์จะมีความเสถียรน้อยที่สุด แสดงดังภาพที่ 2.25

จากตัวอย่างภาพที่ 2.25 จะเห็นได้ว่า ที่พีเอชต่ำกว่า 4 และสูงกว่า 8 ระบบจะมีความเสถียรในการแขวนลอย แต่ขณะที่พีเอช อยู่ระหว่าง 4-8 ระบบจะไม่มีเสถียรในการแขวนลอยและที่พีเอช ประมาณ 6 คือ จุดที่ค่าศักย์ซีตาเท่ากับศูนย์



ภาพที่ 2.25 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ซีตาและพีเอช [58]

2.5.5 เทคนิคพื้นที่ผิวจำเพาะ (Brunauer- Emmett-Teller, BET-specific surface area) [59]

พื้นที่ผิวของสารเป็นสมบัติทางกายภาพที่มีความสำคัญต่อการนำไปใช้ประกอบการพิจารณาเพื่อนำวัสดุไปใช้งาน โดยการวัดพื้นที่ผิวสามารถทำได้หลายวิธี แต่วิธีที่ใช้ในการดำเนินการวิจัยนี้จะอาศัยการวัดจากปริมาณของก๊าซไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนพื้นที่ผิวของสารแล้วมาคำนวณเป็นพื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area) ก๊าซไนโตรเจนบนผิวของวัสดุที่อยู่ในสถานะของแข็งที่มีลักษณะเป็น โมเลกุลหลายชั้น (multilayer) ภายใต้สภาวะอุณหภูมิและความดันมาตรฐาน พบว่าก๊าซไนโตรเจนที่ถูกดูดซับนั้นจะมี ส่วนหนึ่งที่เคลือบบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็น โมเลกุลชั้นเดียว ซึ่งจากผลการศึกษาสามารถเขียนเป็นสมการที่เรียกว่า “สมการของ BET”

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \left[\frac{C-1}{V_m C} \cdot \left(\frac{P}{P_0} \right) \right] \quad (2.13)$$

เมื่อ	P	คือ	ความดันของก๊าซที่เป็นตัวถูกดูดซับ
	P_0	คือ	ความดันอิ่มตัวของก๊าซที่เป็นตัวถูกดูดซับ
	V	คือ	ปริมาตรของก๊าซที่เป็นตัวถูกดูดซับทั้งหมดที่ความดัน P
	V_m	คือ	ปริมาตรของก๊าซไนโตรเจนที่ใช้ในการคลุมผิวของวัสดุด้วยความหนา 1 ชั้น โมเลกุลเต็มพอดี

C คือ ค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กับพลังงานในการดูดซับ

จากสมการของ BET สามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุได้ โดยการนำค่าปริมาตรของก๊าซไนโตรเจนที่ใช้ในการคลุมผิวของสาร (V_m) ไปคำนวณหาจำนวน โมเลกุลของก๊าซไนโตรเจนที่ถูกดูดซับในสภาพ 1 ชั้น โมเลกุลแล้วนำไปคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะโดยใช้ดังสมการ 2.14

$$S_{sp} = \frac{N_A \cdot a_{MAX} \cdot S_0}{W} \quad (2.14)$$

เมื่อ S_{sp} คือ พื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุ (ตารางเมตรต่อกรัม)

N_A คือ เลขอาโวกาโดร มีค่าเท่ากับ 6.02×10^{23} (กรัม)

a_{MAX} คือ จำนวน โมเลกุลของก๊าซที่ถูกดูดซับใน 1 ชั้น โมเลกุลหรือเท่ากับ $\frac{V_m}{22414}$

S_0 คือ พื้นที่หน้าตัดของโมเลกุลของก๊าซที่ถูกดูดซับ มีค่าเท่ากับ 16.2×10^{-20} (ตารางเมตร)

W คือ น้ำหนักของวัสดุหรือตัวดูดซับ (กรัม)

การคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะโดยใช้ทฤษฎีของ BET

ในการวัดพื้นที่ผิวจำเพาะของสารสามารถวัดได้โดยวิธีวัดจุดเดียว (single point method) หรือวิธีวัดหลายจุด (multipoint method) แต่โดยทั่วไปจะใช้วิธีวัดหลายจุดเพราะให้ผลที่ถูกต้องแม่นยำกว่าวิธีวัดจุดเดียว สำหรับวิธีวัดหลายจุดจะใช้ความเข้มข้นของก๊าซไนโตรเจนในอัตราส่วนตามต้องการ (ไม่เกินร้อยละ 30) ดังนั้นข้อมูลที่ได้จะเป็นปริมาตรของก๊าซไนโตรเจนที่ถูกดูดซับหรือคายออกจากผิวของสารที่ความเข้มข้นของก๊าซไนโตรเจนต่างๆกันหลังจากนั้นจึงนำข้อมูลที่ได้ในแต่ละจุดหรือความเข้มข้นของไนโตรเจนไปคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะ โดยใช้ทฤษฎีของ BET ซึ่งสามารถเขียนให้อยู่ในรูปของสมการเส้นตรงได้ดังนี้

$$Y = a + bX \quad (2.15)$$

เมื่อ Y คือ $P/V(P_0 - P)$

X คือ P/P_0

a คือ $1/(V_m C)$

b คือ $(C - 1)/(V_m C)$

ซึ่งมีส่วนตัดแกน Y เป็น $1/(V_m C)$ และความชัน เป็น $(C - 1)/(V_m C)$ และค่าความเข้มข้นของก๊าซในโตรเจนแต่ละค่าที่ใช้ในการวัดสามารถนำไปใช้คำนวณเป็นค่า P/P_0 ได้ ในขณะที่ค่า V เป็นค่าที่ได้จากเครื่อง ดังนั้นเมื่อนำข้อมูลไปเขียนกราฟระหว่าง P/P_0 กับ $P/V(P_0 - P)$ หรือ P/P_0 กับ $(P/P_0)/(V[1 - (P_0 - P)])$ จะได้กราฟเส้นตรงที่สามารถหาค่า V_m และค่า C ได้จากส่วนตัดแกน Y และความชัน แล้วจึงนำค่า V_m ที่ได้จากกราฟนี้ไปคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะของสาร

การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะของสารจะอาศัยหลักการวัดการเปลี่ยนแปลงปริมาตรของก๊าซในขณะที่ก๊าซมีการเคลื่อนที่ (dynamic analysis) โดยก๊าซที่เป็นตัวดูดซับ (ก๊าซในโตรเจน) จะถูกผสมกับก๊าซเฉื่อย ได้แก่ ก๊าซฮีเลียม ในอัตราส่วนที่เหมาะสม และในการวัดปริมาตรของก๊าซในโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของสารจะอาศัยความแตกต่างของสมบัติด้านการนำความร้อนของก๊าซแต่ละชนิด ทั้งนี้เพราะปริมาณการนำความร้อนของก๊าซแปรผันโดยตรงกับปริมาตรของก๊าซที่ไหลผ่านเซลล์นำความร้อน (thermal conductivity cell, TCD) ซึ่งสามารถตรวจวัดได้

2.5.6 เทคนิค อัลตราไวโอเลต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-vis spectroscopy) [60]

สเปกโทรสโกปี เป็นศาสตร์ที่ศึกษาเกี่ยวกับการวัดการดูดกลืน หรือการคาย รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าของสาร โดยเฉพาะสารส่วนใหญ่สามารถดูดกลืนคลื่นในช่วงอัลตราไวโอเลต และช่วงแสงที่มองเห็นได้ จากสมบัตินี้จึงนำมาใช้เป็นเทคนิควิเคราะห์ที่เรียกว่า ยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี การดูดกลืนแสงหรือรังสีที่อยู่ในช่วงอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลซึ่งอยู่ในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 190–800 นาโนเมตร ของสารเคมี สมบัตินี้ได้นำมาใช้เป็นวิธีวิเคราะห์ทั้งในเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณอย่างกว้างขวางเพราะวิธีนี้ให้ความถูกต้องแม่นยำและมีสภาพไวสูง โดยอาจทำการวิเคราะห์ที่อยู่ในรูปของธาตุหรือโมเลกุลก็ได้ แต่การที่จะพิสูจน์ว่าสารตัวอย่างเป็นสารอะไร มีโครงสร้างอย่างไร จำเป็นต้องใช้เทคนิคอื่นเข้าช่วยเพื่อให้เกิดความถูกต้องแม่นยำ เมื่อให้ลำแสงที่เคลื่อนที่อย่างต่อเนื่องกัน ผ่านเข้าไปในวัตถุใส จะพบว่าแสงบางส่วนถูกดูดกลืน บางส่วนเกิดการสะท้อนบางส่วนกระเจิงและบางส่วนทะลุออกไป

ถ้าให้ลำแสงที่ทะลุออกไปนั้นผ่านเข้าเครื่องกระจายแสง (เช่น ปริซึมหรือเกรตติง) จะเห็นว่าสเปกตรัมหายไปบางส่วน ส่วนที่หายไปจะเรียกว่าสเปกตรัมการดูดกลืนและพลังงานที่ถูกดูดกลืนไปนั้นจะทำให้โมเลกุลหรืออะตอมเปลี่ยนระดับของพลังงานจากสถานะพื้นไปยังสถานะกระตุ้น

จากทฤษฎีแถบพลังงานของของแข็ง การดูดกลืนแสงจะเกิดขึ้นได้เมื่อพลังงานของแสงเท่ากับผลต่างของระดับพลังงานพอดี ขอบการดูดกลืนพื้นฐาน (fundamental adsorption edge) นิยามโดยพลังงานที่น้อยที่สุดของแสงที่สามารถทำให้อิเล็กตรอนย้ายสถานะพลังงานจากจุดสูงสุดของแถบเวเลนซ์ไปยังจุดต่ำสุดของแถบคอนดักชัน การดูดกลืนนี้จะขึ้นกับโอกาสในการย้ายสถานะพลังงานของอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถแบ่งการย้ายสถานะของอิเล็กตรอนได้ 2 แบบ ดังนี้

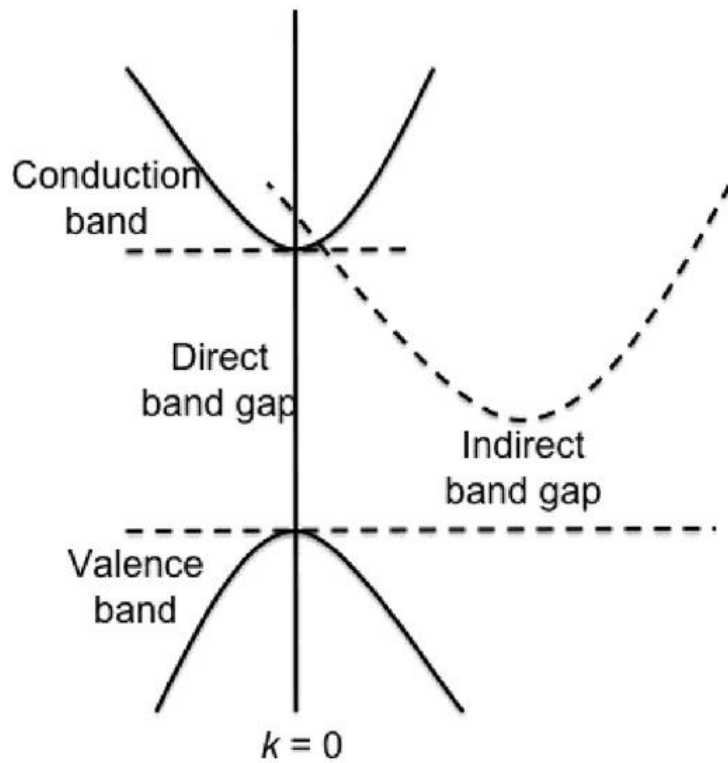
1. การดูดกลืนแสงเนื่องจากอิเล็กตรอนย้ายสถานะในแถบพลังงานเดียวกัน (intra-band transition)

ปกติในแถบพลังงานที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่เต็มแล้ว จะเกิดการย้ายสถานะของอิเล็กตรอนเพิ่มอีกไม่ได้ แต่สำหรับพลังงานที่ยังมีสถานะพลังงานที่ว่างอยู่ เช่น ในแถบคอนดักชันจะสามารถเกิดการย้ายสถานะได้ โดยอิเล็กตรอนจะดูดกลืนพลังงานแสงแล้วย้ายไปอยู่ที่ระดับสถานะพลังงานที่สูงขึ้น ซึ่งอาจเกิดได้หลายกรณี เช่น การดูดกลืนแสงของอิเล็กตรอนอิสระ (free-carrier absorption) เป็นต้น

2. การดูดกลืนแสงเนื่องจากอิเล็กตรอนย้ายสถานะไปยังแถบพลังงานอื่น (band-to-band transition)

การดูดกลืนแสงในกรณีนี้มีได้หลายลักษณะ ในที่นี้จะกล่าวถึงกรณีสำคัญและสามารถสังเกตได้เด่นชัด ได้แก่ การดูดกลืนแสงพื้นฐาน เมื่ออิเล็กตรอนย้ายสถานะพลังงานจากแถบเวเลนซ์ข้ามช่องว่างแถบพลังงานไปยังแถบคอนดักชัน เรียกว่า การดูดกลืนแสงหลัก พลังงานของโฟตอนที่ถูกดูดกลืน ในกรณีนี้จะเท่ากับค่าพลังงานแถบช่องว่างโดยประมาณ ซึ่งสามารถแบ่งการดูดกลืนนี้ออกเป็น 2 แบบ โดยขึ้นกับลักษณะของการย้ายสถานะ และโครงสร้างของแถบพลังงานของสาร ได้แก่ การย้ายสถานะแบบตรง (direct transition) และการย้ายสถานะแบบไม่ตรง (indirect transition) แสดงดังภาพที่

2.26



ภาพที่ 2.26 ลักษณะช่องว่างแถบพลังงานแบบตรง และช่องว่างแถบพลังงานแบบไม่ตรง [61]

การย้ายสถานะพลังงานแบบตรง เป็นการย้ายสถานะพลังงานจากแถบเวเลนซ์ไปยังแถบคอนดักชัน โดยมีค่า k (wave vector) เดียวกัน ปรากฏเด่นชัดในสารที่มีช่องว่างแถบพลังงานเป็นแบบตรง โดยการใช้แบบจำลองโครงสร้างแถบพลังงานที่เป็นแบบพาราโบลาอย่างง่าย (simple parabolic band) โดยสามารถหาความสัมพันธ์ของการดูดกลืนแสงในกรณีนี้ได้ ดังสมการ 2.16 และ 2.17

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2}, h\nu > E_g \quad (2.16)$$

$$\alpha h\nu = 0, h\nu < E_g \quad (2.17)$$

เมื่อ	h	คือ	ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's constant)
	ν	คือ	ความถี่ของแสง
	A	คือ	ค่าคงที่
	E_g	คือ	ค่าพลังงานแถบช่องว่าง
	α	คือ	สัมประสิทธิ์การดูดกลืนของแสง

การย้ายสถานะพลังงานแบบไม่ตรง เป็นการย้ายสถานะพลังงานจากแถบเวเลนซ์ไปยังแถบคอนดักชัน โดยมีค่า k เปลี่ยนไป ซึ่งการย้ายสถานะแบบนี้เกิดจากการช่วยเหลือของโฟนอน (phonon assisted) ซึ่งสามารถหาความสัมพันธ์ของค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงกับความถี่ของแสงในกรณีนี้ได้ ดังสมการ 2.18 และ 2.19

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^2, \quad h\nu > E_g \quad (2.18)$$

$$\alpha h\nu = 0, \quad h\nu < E_g \quad (2.19)$$

เมื่อ B คือ ค่าคงที่

ถ้าให้ความเข้มแสงตกกระทบเป็น I_0 ความเข้มของแสงที่สะท้อนออกมาเป็น I_r และความเข้มแสงที่ทะลุผ่านออกไปเป็น I_t จะได้ความสัมพันธ์ของความเข้มแสงดังกล่าว ในภาพของการสะท้อน (reflection; R) และการส่องผ่าน (transmission; T) ดังนี้ แสดงดังภาพที่ 2.27

$$R = I_r / I_0 = [(n-1)^2 + K^2] / [(n+1)^2 + K^2] \quad (2.20)$$

$$T = I_t / I_0 = [(1-R)^2 \cdot e^{-\alpha d}] / [1+R^2 \cdot e^{-2\alpha d}] \quad (2.21)$$

เมื่อ d คือ ความหนาของฟิล์มในกรณีที่ชั้นสารมีความหนาเหมาะสมที่ทำ

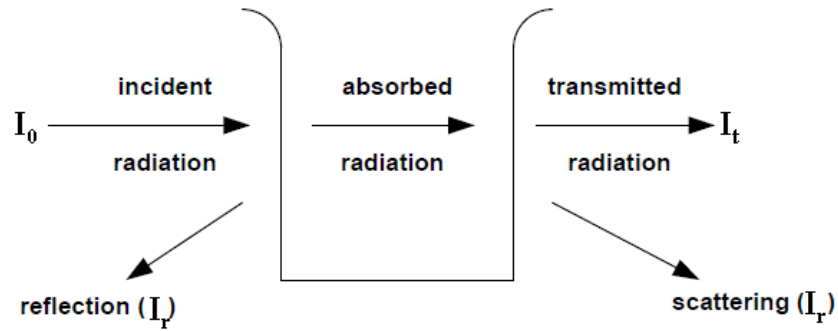
ให้ $R^2 \cdot e^{-2\alpha d} \ll 1$ สามารถเขียนสมการใหม่ได้เป็น

$$I_t / I_0 = (1-R)^2 \cdot e^{-\alpha d} \quad (2.22)$$

โดยทั่วไปค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนจะเปลี่ยนไปน้อยมากเมื่อเทียบกับพลังงานโฟตอนที่มาตกกระทบ ดังนั้นเทอม $(1-R)^2$ ประมาณว่าเป็นค่าคงที่ ดังนั้นสามารถคำนวณค่า α ได้ ดังสมการ 2.23

$$\alpha = (1/d) \cdot \ln(I_0 / I_t) + A \quad (2.23)$$

เมื่อ A คือ ค่าคงที่



ภาพที่ 2.27 การทดลองวัดสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง [62]

ถ้ากำหนดความเข้มเป็น I_0 เมื่อแสงผ่านสารตัวอย่าง กำหนดความเข้มแสงที่วัดได้เป็น

$$I_t = I_0 e^{-\alpha d} \quad (2.24)$$

ดังนั้นจะได้ค่าการส่องผ่านแสง (transmission: T) ดังสมการ 2.25

$$T = I_t / I_0 = e^{-\alpha d} \quad (2.25)$$

จะได้

$$\alpha = (-\ln T) / d \quad (2.26)$$

จากสเปกตรัมของการส่องผ่านแสงจึงสามารถหาค่าพลังงานแถบช่องว่าง ได้ สำหรับ interband transition ของสารกึ่งตัวนำที่มีช่องว่างแถบพลังงานแบบตรง

$$\alpha = [(h\nu - E_g)^{1/2}] / h\nu \quad (2.27)$$

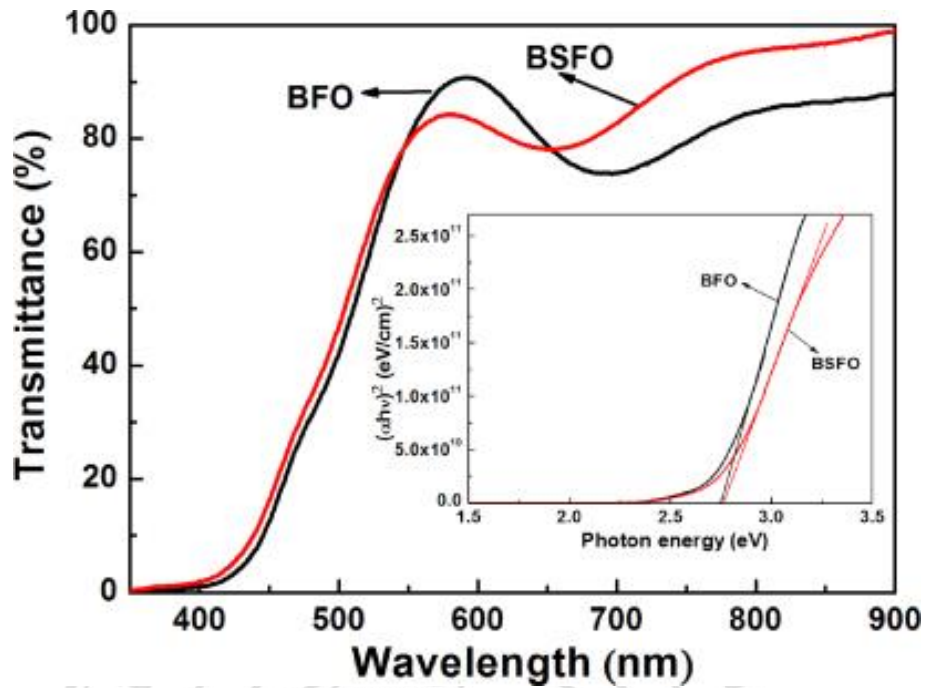
$$(\alpha h\nu)^2 = (h\nu - E_g) \quad (2.28)$$

และสารกึ่งตัวนำที่มีช่องว่างแถบพลังงานแบบไม่ตรง สามารถหาได้จาก

$$\alpha = [(h\nu - E_g)^2] / h\nu \quad (2.29)$$

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = (h\nu - E_g) \quad (2.30)$$

จะเห็นได้ว่า $(\alpha h\nu)^2$ และ $(\alpha h\nu)^{1/2}$ แปรผันตรงกับ $(h\nu - E_g)$ จึงสามารถหาค่าพลังงานแถบช่องว่างได้โดยการเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ และ $(\alpha h\nu)^{1/2}$ กับพลังงานโฟตอน ($h\nu$) และประมาณค่าพลังงานแถบช่องว่างโดยการลากเส้นตรงตัดพลังงานโฟตอน แสดงดังภาพที่ 2.28 จะทำให้ทราบค่าพลังงานแถบช่องว่าง



ภาพที่ 2.28 ตัวอย่างค่าพลังงานแถบช่องว่างของ BiFeO_3 (BFO) และ $\text{Bi}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ (BSFO) [63]

นอกจากนั้นโดยเทคนิคยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรสโกปี สามารถวัดค่าการสะท้อนแสงที่ความยาวคลื่นต่างๆ จากค่าการสะท้อนแสงสามารถเปลี่ยนเป็นค่าการดูดกลืนแสงได้โดยใช้ฟังก์ชันของ Kubelka-Munk (K-M) หรือ remission function, $F(R_\infty)$ ดังสมการ 2.31 [61]

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (2.31)$$

โดยที่ $R_\infty = \frac{I}{I_0}$ (2.32)

เมื่อ R_∞ คือ ค่าการสะท้อนแสงที่สัมพันธ์กับความหนาของตัวอย่าง ($\infty \rightarrow 1$ คือ เกิดการ สะท้อนแสงทั้งหมด, $\infty \rightarrow 0$ คือ เกิดการทะลุผ่านของแสงหรือการดูดกลืนแสง)

I คือ ความเข้มของแสงที่ตกกระทบ

I_0 คือ ความเข้มของแสงที่กระเจิง

แถบช่องว่างพลังงานสามารถหาได้จากการลากเส้นสัมผัสของสเปกตรัมจากการพลอตระหว่าง $1241/\lambda$ และ $[F(R_\infty)hv]^2$

เมื่อ	$F(R_\infty)$	คือ	ฟังก์ชันของ Kubelka-Munk
	$h\nu$	คือ	พลังงานโฟตอน (อิเล็กตรอนโวลต์)
	h	คือ	ค่าคงที่ของพลังค์มีค่าเท่ากับ 6.626×10^{-34} (จูลต่อวินาที)
	c	คือ	ความเร็วแสง มีค่าเท่ากับ 2.998×10^8 (เมตรต่อวินาที)
	λ	คือ	ความยาวคลื่น (นาโนเมตร)

2.5.7 เทคนิคโฟโตลูมิเนสเซนส์สเปกโทรสโกปี (Photoluminescence spectroscopy; PL) [64, 65]

เทคนิคโฟโตลูมิเนสเซนส์สเปกโทรสโกปี เป็นการปลดปล่อยแสง ที่เกิดจากอะตอมหรือโมเลกุลถูกกระตุ้น โดยการดูดกลืนรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าแล้วกลับสู่สถานะพื้น โดยปล่อยพลังงานส่วนเกินในรูปของโฟตอน ถ้าการปลดปล่อยแสงเกิดขึ้นเกือบทันทีที่เรียกว่า การวาวแสง หรือ ฟลูออเรสเซนซ์ และถ้าการปลดปล่อยแสงใช้เวลาในการเกิดมากเป็นนาฬิกาหรือชั่วโมง เรียกว่า การเรืองแสงหรือฟอสฟอเรสเซนซ์

หลักการของโฟโตลูมิเนสเซนซ์ (principles of photoluminescence)

โฟโตลูมิเนสเซนซ์เป็นกระบวนการ ไปสู่สถานะกระตุ้นและการกลับสู่สถานะพื้น โดยมีโฟตอนเข้ามาเกี่ยวข้อง คือ มีการดูดกลืนโฟตอนและให้ โฟตอนออกมา เนื่องจากกระบวนการที่เกิดขึ้นจะต้องแข่งขันกัน ดังนั้น อัตราการเกิดของกระบวนการเหล่านี้จึงมีความสำคัญ

กระบวนการกระตุ้น (excitation)

เมื่อ โมเลกุลดูดกลืนรังสีจากการแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าขึ้นไปอยู่ที่สถานะกระตุ้น (excitation state) และจะต้องมีกลไกที่จะลดพลังงานที่มากเกินไปลงมาสู่สถานะพื้น (deexcitation state)

ถ้าให้มัลติพลิตี (multiplicity) ของโมเลกุลเป็น M ซึ่งแสดงถึงโมเมนตัมเชิงมุม (orbital angular momentum) ของแต่ละสถานะและเกี่ยวข้องกับการสปิน แสดงดังสมการ 2.33

$$M = 2S + 1 \quad (2.33)$$

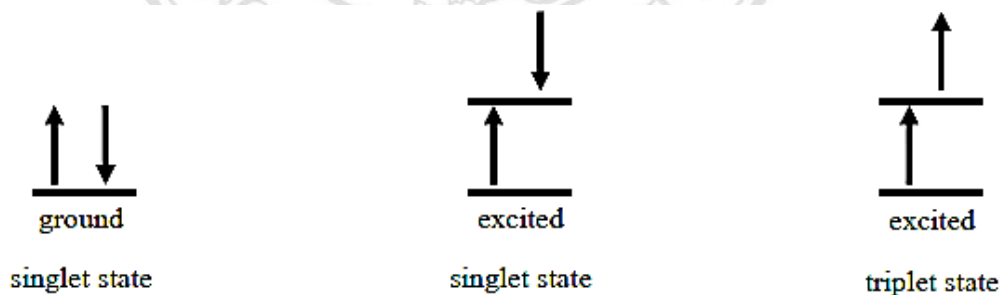
เมื่อ S คือ โมเมนตัมเชิงมุมสปินรวม

M คือ จำนวนพีคที่เกิดจาก spin-spin splitting

โมเมนตัมเชิงมุมสปินรวมของโมเลกุล และเป็นผลรวมของอิเล็กตรอนที่สปินในโมเลกุล สำหรับโมเลกุลของสารอินทรีย์ส่วนใหญ่โมเมนตัมเชิงมุมสปินรวมเท่ากับศูนย์ เพราะโมเลกุลมีจำนวนอิเล็กตรอนเป็นเลขคู่ ดังนั้นสถานะที่มีพลังงานต่ำสุด ซึ่งเรียกว่า สถานะพื้นอิเล็กตรอนจะต้องอยู่เป็นคู่

$$S = (+1/2 - 1/2) = 0 \quad (2.34)$$

$M = 2(0) + 1 = 1$ เรียกว่าสถานะกระตุ้นที่หนึ่ง (singlet electron state) และให้สถานะพื้น (ground singlet state) เป็น S_0 ถ้าเป็น S_1 และ S_2 จะหมายถึง สถานะกระตุ้นที่หนึ่งและที่สองตามลำดับ (first and second excited singlet state) แสดงดังภาพที่ 2.29



ภาพที่ 2.29 สถานะพื้น (ground singlet state) สถานะกระตุ้น (excited singlet state) และ สถานะกระตุ้นที่สาม (excited triplet state) [64]

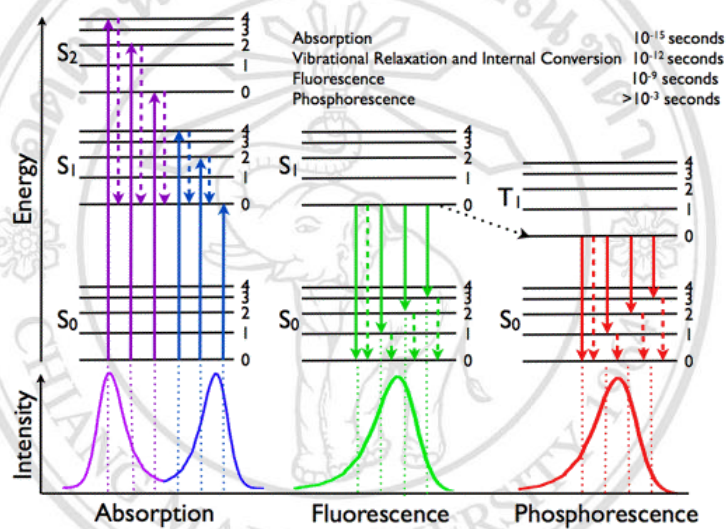
ขณะที่โมเลกุลอยู่ในสถานะกระตุ้น อิเล็กตรอนตัวหนึ่งมีโอกาสที่เปลี่ยนการสปินกลับทิศทาง ดังนั้น

$$S = +1/2 + 1/2 = 1 \quad (2.35)$$

$M = 2(1)+1 = 3$ เรียกว่า สถานะกระตุ้นที่สาม

และที่สถานะกระตุ้นที่สาม ที่มีพลังงานต่ำที่สุดให้เป็น T_1 ดังนั้น โมเลกุลใดที่มีจำนวนอิเล็กตรอนเป็นเลขคู่ จึงไม่สามารถมีสถานะพื้น (ground triplet state) เพราะอิเล็กตรอนมีพลังงานต่ำที่สุดมีการสปินเป็นคู่ ดังนั้น โมเลกุลที่มีหนึ่งอิเล็กตรอน (จำนวนอิเล็กตรอนเป็นเลขคี่) จึงมีสถานะเป็นการกระตุ้นแบบคู่ เช่น พวก free radicals เป็นต้น

กระบวนการเกิดการกระตุ้นเนื่องจากการดูดกลืนพลังงานและกระบวนการแผ่รังสีสามารถแสดงได้ง่าย โดยใช้แผนภาพแสดงระดับพลังงาน Jablonski แสดงดังภาพที่ 2.30



ภาพที่ 2.30 ระดับพลังงาน Jablonski เกี่ยวกับการดูดกลืนและการแผ่รังสี [66]

ในแผนภาพนี้แสดงระดับพลังงานให้เห็นเฉพาะ โครงสร้างอิเล็กตรอนิกส์ และระดับการสั่นพลังงานเท่านั้น แต่ระดับพลังงานในการหมุน จะไม่มี เพราะไม่สามารถวัดและแยกออกได้ด้วย เครื่องสเปกโทรมิเตอร์ธรรมดา ซึ่งระดับพลังงานความยาวคลื่นแสงที่ให้ออกมาก็แตกต่างกันอย่างมากและยังขึ้นอยู่กับชนิดของสารอินทรีย์ด้วย

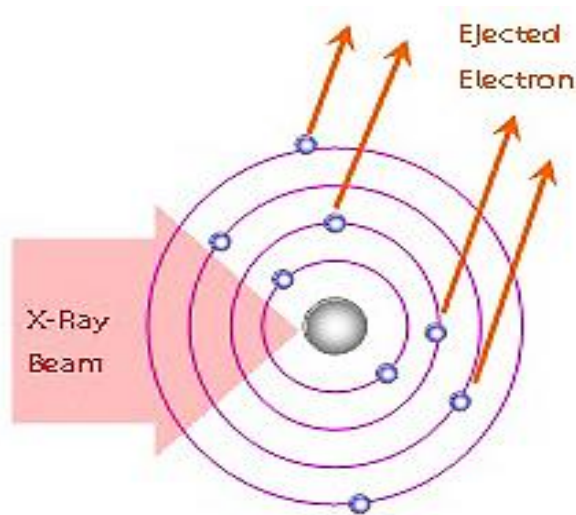
กระบวนการลดระดับพลังงาน (deexcitation หรือ deactivation process)

เมื่อโมเลกุลถูกกระตุ้นไปสถานะกระตุ้น S_2 การที่โมเลกุลจะกลับลงมาสู่สถานะพื้นนั้นจะมีกลไกต่างๆเกิดขึ้นหลายขั้นตอน ถ้าโมเลกุลนั้นอยู่ในสารละลายจะสามารถลดพลังงานการสั่นที่เกิดด้วยการชนกับโมเลกุลของตัวทำละลายกลายเป็นความร้อน โดยผ่านกระบวนการที่

เรียกว่า vibrational relaxation (VR) ในขณะเดียวกัน โมเลกุลที่อยู่ในชั้น S_2 จะมีระดับพลังงานของพลังงานการสั่น ลดต่ำลงมาอยู่ในระดับเดียวกันกับพลังงานการสั่นที่สูงของพลังงานกระตุ้นแรก นั่นคือ S_2 พลังงานต่ำกลายเป็น S_1 พลังงานสูง เรียกว่า เกิดกระบวนการ internal conversion (IC) กระบวนการลดพลังงานทั้ง VR และ IC เกิดขึ้นรวดเร็ว (ประมาณ 10^{-12} วินาที) จนโมเลกุลลงมาสู่สถานะ S_1 โดยไม่มีการแผ่รังสี ดังนั้นจะเห็นว่าการลดการกระตุ้นจากสถานะสูงกว่า S_1 มาสู่ระดับพลังงานกระตุ้นต่ำ ($v=0$) โดยการแผ่รังสีจะพบน้อย มีเพียงไม่กี่โมเลกุลที่เกิดเช่นนี้ เมื่อโมเลกุลลงมาสู่ระดับพลังงาน S_1 ที่มีพลังงานต่ำแล้วจะเกิดการกระตุ้นลดลงไปสู่ S_0 โดยมีการให้โฟตอน เรียกว่า ฟลูออเรสเซนซ์ ซึ่งเกิดเร็วมาก (ประมาณ 10^9-10^7) วินาที สำหรับในกรณีที่โมเลกุลกำลังอยู่ในสถานะกระตุ้น อิเล็กตรอนตัวหนึ่งอาจเกิดสปินกลับทาง (reverse spin) ทำให้ค่ามัลติพลิซิตี ถูกเปลี่ยนจากสถานะกระตุ้นแรกไปเป็นสถานะกระตุ้นที่สามโดยที่กระบวนการนี้ไม่มีการให้รังสีออกมา เรียกว่า intersystem crossing (ISC) โมเลกุลของสารอินทรีย์นั้นมีจำนวนอิเล็กตรอนเป็นเลขคู่ ทำให้โมเลกุลนั้นไม่มีสถานะพื้นกระตุ้นที่สาม เนื่องจากอิเล็กตรอนที่อยู่ในออร์บิทัลมีพลังงานต่ำสุด หลังจากเปลี่ยนไปเป็นสถานะกระตุ้นที่สาม ที่มีพลังงานสูงแล้วจะเกิดกระบวนการ VR เพื่อลดพลังงานให้เป็นสถานะกระตุ้นที่สาม (T_1) ที่มีพลังงานต่ำ แล้วเกิดกระบวนการลดระดับพลังงานจาก T_1 ไปยัง S_0 โดยมีการให้โปรตอน เรียกว่า ฟอสฟอเรสเซนซ์ การเกิดแทรนซิชันระหว่างสถานะที่มีมัลติพลิซิตีต่างกันจะเกิดไม่ได้ กระบวนการเกิดฟอสฟอเรสเซนซ์จะใช้เวลามากกว่าฟลูออเรสเซนซ์ (ประมาณ $10^3 - 10$ วินาที) ดังนั้นจึงทำให้สามารถเห็นการเรืองแสงของสารตัวอย่างได้หลังจากทำให้เกิดสถานะกระตุ้นแล้ว ทั้งนี้จะต้องอยู่ที่อุณหภูมิต่ำๆ เท่านั้น

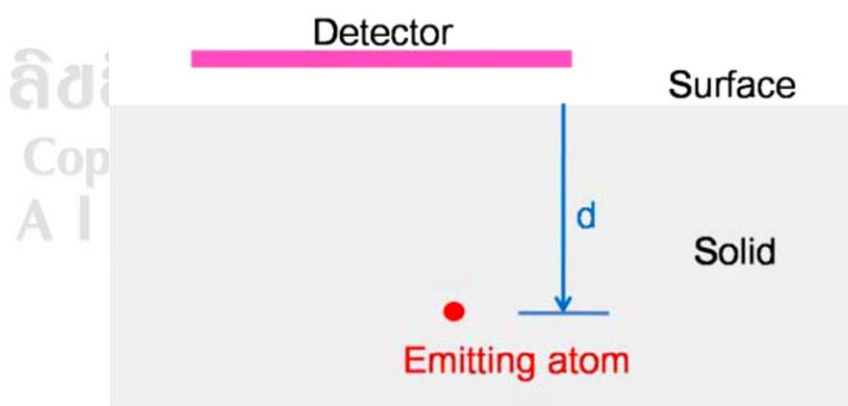
2.5.8 เทคนิคสเปกโทรสโกปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ (X-ray photoelectron spectroscopy; XPS) [67]

เทคนิคสเปกโทรสโกปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ ใช้ศึกษาองค์ประกอบ (elemental composition) สถานะทางเคมี (chemical state) และสถานะอิเล็กตรอนิกส์ (electronic state) ของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในสารตัวอย่าง โดยศึกษาจากค่าพลังงานยึดเหนี่ยว (binding energy) ของโฟโตอิเล็กตรอนที่ปลดปล่อยออกมาจากอะตอมในสารตัวอย่าง แสดงดังภาพที่ 2.31 และ 2.37



ภาพที่ 2.31 กลไกการปลดปล่อยอิเล็กตรอนที่ใช้ในการวิเคราะห์พื้นผิวจากรังสีเอ็กซ์ของเทคนิค สเปกโทรสโกปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ [67]

หลักการวิเคราะห์ของเทคนิคสเปกโทรสโกปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ คือ รังสีเอ็กซ์จะทะลุผ่านพื้นผิวของวัสดุตัวอย่างได้เพียงระดับไมครอนจากพื้นผิว ดังนั้นการใช้ สเปกโทรสโกปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ จึงให้ข้อมูลของพื้นผิวในระดับอะตอมอย่างที่ต้องการเทคนิคนี้เกี่ยวข้องกับการเปล่งแสงและการตรวจวัดโฟโตอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อย โฟโตอิเล็กตรอนซึ่งมีพลังงานเท่ากับ 0 (E_0) ที่ถูกปลดปล่อยจากอะตอมของแข็งในระดับความลึก d แสดงดังภาพที่ 2.32

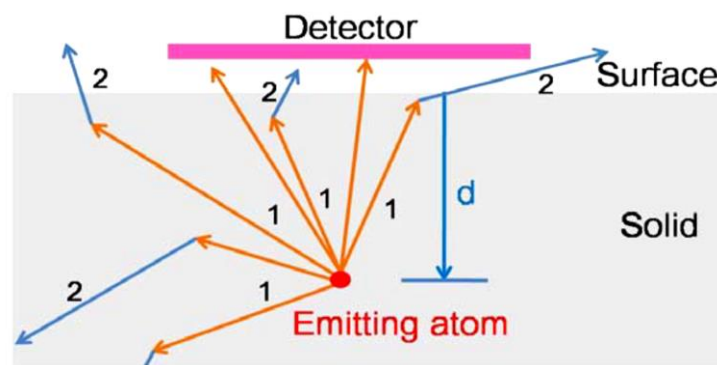


ภาพที่ 2.32 โฟโตอิเล็กตรอนพลังงาน ที่ถูกปลดปล่อยจากอะตอมในระดับความลึก d [67]

โฟโตอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยมีพลังงานแตกต่างกัน และมีผลต่อฟิสิกส์สัญญาณ ซึ่งจุดสูงสุดของฟิสิก แสดงถึงค่าพลังงานเฉพาะของโฟโตอิเล็กตรอนเหล่านั้น ส่วนการที่อิเล็กตรอนเดิน

ทางผ่านของแข็งแล้วมีการกระเจิงแบบไม่ยืดหยุ่น ทำให้อิเล็กตรอนเกิดการลดลงของพลังงาน และมีการเปลี่ยนแปลงทิศทางการเดินทางซึ่งผลที่ได้คือพื้นหลัง ของสเปกตรัม แสดงดังภาพ ที่ 2.33 ลูกศรแสดงให้เห็นถึงเส้นทางที่เป็นไปได้ของอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยจากอะตอม โดยลูกศรหมายเลข 1 แสดงถึงการเดินทางของอิเล็กตรอนที่มีพลังงาน ในขณะที่ลูกศร หมายเลข 2 แสดงถึงการเดินทางของอิเล็กตรอนที่มีการกระเจิงแบบไม่ยืดหยุ่น ดังนั้น อิเล็กตรอนตามลูกศรหมายเลขหนึ่งเท่านั้นที่ถูกตรวจวัดได้ อิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยบางส่วน ซึ่งไม่สามารถถูกตรวจวัดได้อาจเกิดได้จากสาเหตุ 2 ข้อดังนี้คือ

- 1) อิเล็กตรอนถูกจับก่อนที่จะถึงพื้นผิวหรือถูกปลดปล่อยในทิศทางที่ไม่ถูกทิศซึ่ง อิเล็กตรอนเหล่านี้จะไม่เดินทางขึ้นถึงพื้นผิว
- 2) การสูญเสียพลังงานของอิเล็กตรอนก่อนถึงพื้นผิว ทำให้อิเล็กตรอนเหล่านี้มี พลังงานน้อยกว่า E_0

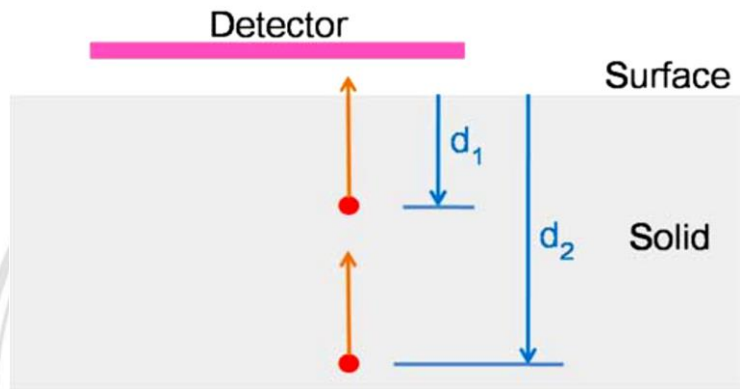


ภาพที่ 2.33 การปลดปล่อยอิเล็กตรอนของอะตอม [67]

อิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยมีเพียงบางส่วนเท่านั้นที่สามารถตรวจวัดได้ ดังนั้นถ้าอะตอมอยู่ใกล้ พื้นผิวมากขึ้นการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยก็มีมากขึ้น อิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อย ควรมีการตรวจวัดด้วยตัวตรวจวัดที่มีขนาดใหญ่เพื่อรองรับมุมของการปลดปล่อยได้กว้างขึ้น (แต่จากการทดลองในห้องปฏิบัติการจริงปัจจุบันนี้ถือว่ามีความสำคัญน้อย) และอิเล็กตรอนที่มีการกระเจิงแบบไม่ยืดหยุ่นมีโอกาสน้อยที่จะหนีออกจากพื้นผิวได้

ดังนั้นการตรวจวัดอิเล็กตรอนจึงขึ้นอยู่กับระยะทางของการปลดปล่อยอิเล็กตรอนที่ระดับความ ลึกต่างๆ เพื่อทดสอบสมมติฐานนี้อิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยมาจากอะตอมถูกตรวจวัดด้วย หัววัดที่มีขนาดเล็กที่วางอยู่เหนืออะตอมที่ถูกปลดปล่อย แสดงดังภาพที่ 2.34 ความเป็นไปได้

ของการหนีของอิเล็กตรอนออกจากพื้นผิวที่ความลึก d ($P(d)$) ถูกกำหนดโดยความเป็นไปได้ของการหนีของอิเล็กตรอนที่ไม่มีกระเจิงแบบไม่ยืดหยุ่นระหว่างการเดินทางไปสู่พื้นผิว อาจสรุปได้ว่า $P(d_2) < P(d_1)$ แต่การหาค่าความเป็นไปได้ของการหนีต้องเข้าใจเกี่ยวกับกระบวนการกระเจิงแบบไม่ยืดหยุ่นซึ่งขึ้นกับระยะทางอิสระเฉลี่ยแบบไม่ยืดหยุ่น (inelastic mean free path, IMFP) ของอิเล็กตรอน



ภาพที่ 2.34 ตำแหน่งของอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยที่ความลึกต่างกัน [67]

ระยะทางอิสระเฉลี่ยแบบไม่ยืดหยุ่น หมายถึง ระยะทางเฉลี่ยที่อิเล็กตรอนเดินทางผ่านของแข็งตลอดโดยที่ไม่มีกระเจิงแบบไม่ยืดหยุ่น ซึ่งระยะทางอิสระเฉลี่ยแบบไม่ยืดหยุ่นขึ้นอยู่กับพลังงานจลน์เริ่มต้น (E) ของอิเล็กตรอน และธรรมชาติของของแข็ง ดังสมการ 2.36 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเป็นไปได้ของการหนีออกจากพื้นผิวของอิเล็กตรอนที่ความลึก d แทนด้วย ($P(d)$) กับ ระยะทางอิสระเฉลี่ยแบบไม่ยืดหยุ่น (IMFP, λ)

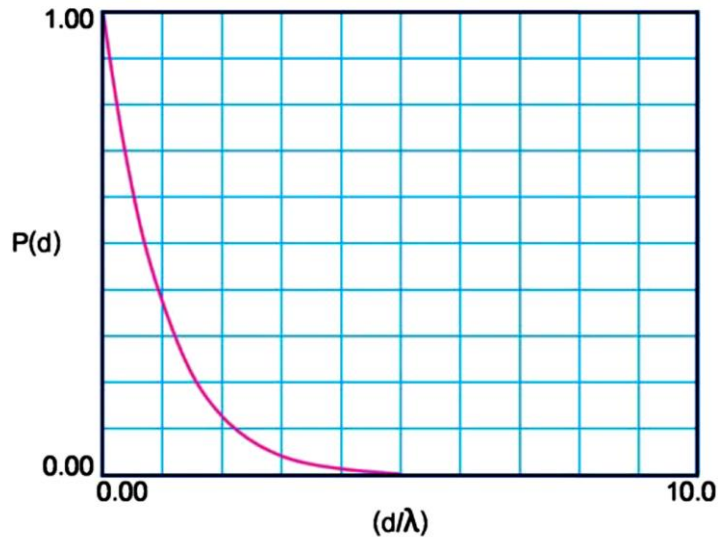
$$P(d) = \exp\left(\frac{-d}{\lambda}\right) \quad (2.36)$$

โดย λ คือ ระยะทางอิสระเฉลี่ยแบบไม่ยืดหยุ่น (IMFP) ของอิเล็กตรอนที่มีพลังงาน E

ตารางที่ 2.7 ความเป็นไปได้ของการหนีออกจากพื้นผิวของอิเล็กตรอนที่ความลึก d ($P(d)$)

d/λ	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$P(d)$	0.368	0.135	0.050	0.018	0.007	0.002	0.001	0.0003	0.0001	0.00005

ค่าลักษณะฟังก์ชันของ $P(d)$ มีค่าลดต่ำลงอย่างรวดเร็วและมีค่าเป็นศูนย์สำหรับระยะทางที่ $d > 5\lambda$ แสดงดังภาพที่ 2.35



ภาพที่ 2.35 รูปแบบฟังก์ชันของ $P(d)$ และ (d/λ) [67]

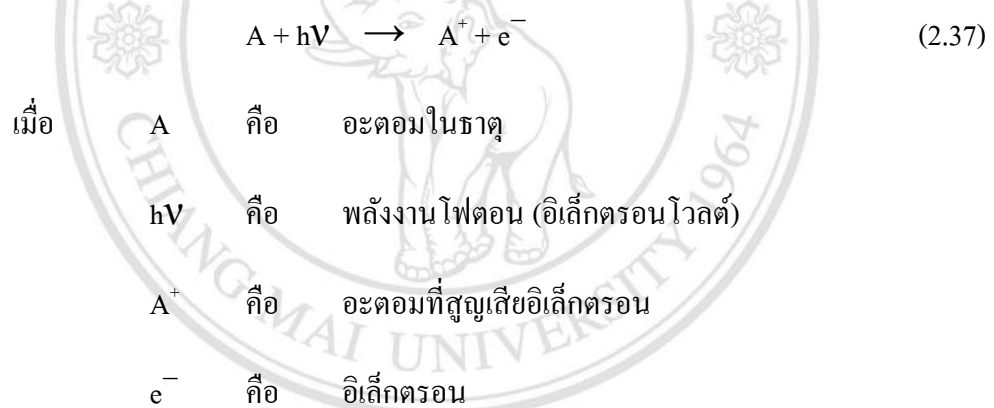
พบว่าอิเล็กตรอนส่วนใหญ่ที่ตรวจสอบได้มาจากของแข็งที่ระดับความลึก $0 < d/\lambda < 1$ ในอีกมุมมองหนึ่งคือสมมติว่ามีแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนหลายแหล่งที่มีการจัดเรียงตัวและมีการกระจายอย่างสม่ำเสมอตลอดระยะทางจากพื้นผิวของแข็ง แต่เพียงอิเล็กตรอนที่ไม่มีการกระเจิงซึ่งเคลื่อนสู่พื้นผิวในทิศตั้งฉากกับพื้นผิวที่จะถูกตรวจสอบได้ การกระจายของความลึกของแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนเขียนแสดงในรูปแบบฟังก์ชันที่เรียกว่า $P'(d)$ ซึ่งอยู่ในรูปแบบของเอ็กซ์โปเนนเชียล เช่นเดียวกับฟังก์ชัน $P(d)$ นั่นคือความถี่ของการตรวจวัดอิเล็กตรอนจากความลึกที่แตกต่างกันในของแข็งเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเป็นไปได้ของการหนีของอิเล็กตรอนจากแต่ละระดับความลึก

ระยะทางอิสระเฉลี่ยแบบไม่ยืดหยุ่นของโลหะโดยปกติจะน้อยกว่า 10 อังสตรอม หรือ 1 นาโนเมตร สำหรับอิเล็กตรอนที่มีพลังงานในช่วง $15 < E$ (หน่วย อิเล็กตรอนโวลต์) < 350 และ 20 อังสตรอม สำหรับอิเล็กตรอนที่มีพลังงานในช่วง $10 < E$ (หน่วย อิเล็กตรอนโวลต์) < 1400 หมายความว่าระยะทางอิสระเฉลี่ยแบบไม่ยืดหยุ่นของอิเล็กตรอนที่มีพลังงานต่ำสอดคล้องกับระดับความลึกเพียง 2-3 อะตอมจากพื้นผิว สิ่งเหล่านี้แสดงให้เห็นว่าเทคนิคเทคนิคสเปกโทรสโกปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ จะเกี่ยวข้องกับการเกิดของอิเล็กตรอนและการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่มีความไวต่อพลังงานที่ถูกกระตุ้นบริเวณพื้นผิวเท่านั้น

ดังนั้นเทคนิคเทคนิคสเปกโทรสโกปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ เป็นเทคนิคที่ใช้รังสีเอ็กซ์ที่มีพลังงานประมาณ 200–2000 อิเล็กตรอนโวลต์ ไปทำให้อิเล็กตรอนจากออร์บิทัลชั้นในหลุดออกมา

หลักการพื้นฐานของโฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี คือ กระบวนการที่โฟตอน 1 ตัว เข้าไปชนอะตอมและทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกจากอะตอม โดยพลังงานของโฟตอน 1 ตัว มีความสัมพันธ์ดังสมการ 2.1 ที่กล่าวมาแล้วในหัวข้อ 2.1

การกระจายพลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อย (กล่าวคือ จำนวนโฟโตอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยเป็นฟังก์ชันของพลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอน) สามารถถูกตรวจวัด โดยใช้การวิเคราะห์พลังงานที่เหมาะสมของอิเล็กตรอน และสเปกตรัมของโฟโตอิเล็กตรอนสามารถถูกบันทึกได้ กระบวนการไอออไนเซชันโดยใช้แสง สามารถพิจารณาได้หลายวิธีทางวิธีทางหนึ่ง คือ การพิจารณากระบวนการ ดังสมการ 2.37



จากกฎการอนุรักษ์พลังงาน ทำให้ได้ ดังสมการ 2.38

$$E(A) + h\nu = E(A^+) + E(e^-) \quad (2.38)$$

เมื่อ

$E(A)$	คือ	พลังงานของอะตอม
$E(A^+)$	คือ	พลังงานของอะตอมที่สูญเสียอิเล็กตรอน
$E(e^-)$	คือ	พลังงานของอิเล็กตรอน

โดยทั่วไป พลังงานของโฟโตอิเล็กตรอนคือพลังงานจลน์ (kinetic energy, KE) ของโฟโตอิเล็กตรอน ดังสมการ 2.39

$$KE = h\nu - (E(A^+) - E(A)) \quad (2.39)$$

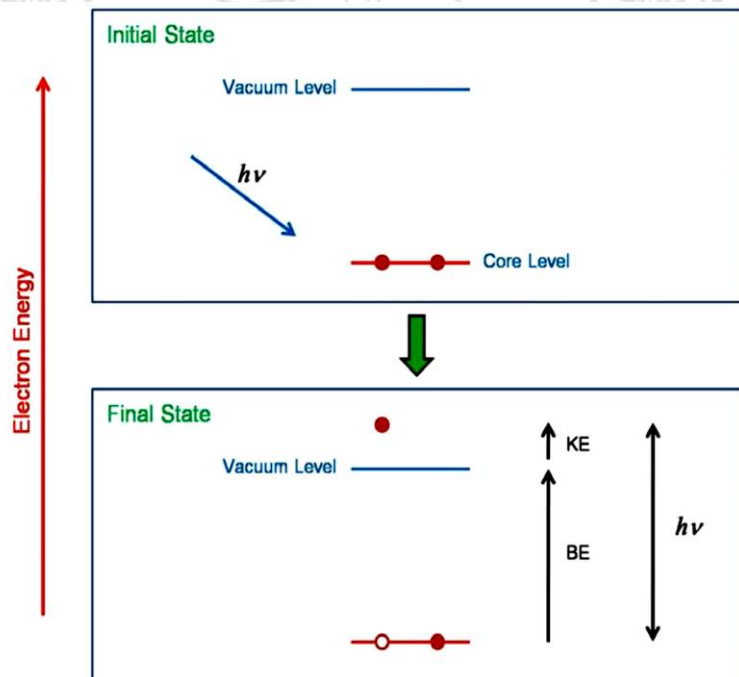
โดย KE คือ พลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอน

เทอม $(E(A^+) - E(A))$ ในสมการ 2.39 แสดงถึงความแตกต่างของพลังงานระหว่างอะตอมที่ถูกทำให้เป็นไอออนและอะตอมที่เป็นกลาง ซึ่งโดยทั่วไปจะถูกเรียกว่า พลังงานยึดเหนี่ยว (binding energy, BE) ของอิเล็กตรอน ดังนั้นสามารถเขียนเป็นสมการ 2.40 ดังนี้

$$KE = h\nu - BE \quad (2.40)$$

โดย BE คือ พลังงานยึดเหนี่ยว

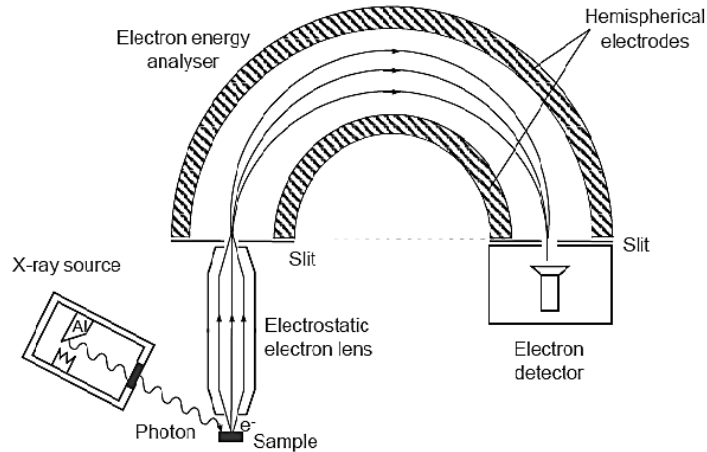
วิธีทางที่สอง คือ การพิจารณาแบบจำลองของโฟโตอิเล็กตรอน 1 อิเล็กตรอนตามเส้นทางของพลังงานของโฟโตอิเล็กตรอน แสดงดังภาพที่ 2.36 แบบจำลองนี้มีประโยชน์มากในการพิจารณาพลังงานของอิเล็กตรอนเดี่ยว



ภาพที่ 2.36 แบบจำลองในการพิจารณาพลังงานของโฟโตอิเล็กตรอน 1 อิเล็กตรอน [67]

พลังงานยึดเหนี่ยว เป็นพลังงานที่ใช้ในการดึงอิเล็กตรอนจากระดับเริ่มต้นจนถึงระดับสูญญากาศ และพลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอน แสดงดังสมการ 2.40 โดยปกติ พลังงานยึด

เหนือของระดับพลังงานในของแข็งอาจถูกตรวจวัดเทียบกับระดับเฟอร์มิ (fermi-level) ของของแข็งมากกว่าระดับสุญญากาศ



ภาพที่ 2.37 องค์ประกอบโดยทั่วไปของสเปกโทรสโกปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ [68]

ธาตุแต่ละธาตุมีลักษณะเฉพาะของพลังงานยึดเหนี่ยวที่เกี่ยวข้องกับแต่ละออร์บิทัลแกนของอะตอม กล่าวคือธาตุแต่ละธาตุจะแสดงลักษณะเป็นชุดของกลุ่มฟิคในสเปกตรัมของโฟโตอิเล็กตรอน ที่ค่าต่างๆของพลังงานจลน์ โดยฟิคแสดงพลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอน กำหนดโดยพลังงานโฟตอนและพลังงานยึดเหนี่ยว ดังสมการ 2.40

ฟิคที่พลังงานเฉพาะเหล่านี้จะบ่งบอกถึงชนิดของธาตุในตัวอย่างที่ศึกษา และความเข้มของฟิคสัมพันธ์กับปริมาณหรือความเข้มข้นของธาตุในตัวอย่างที่ศึกษา

2.5.9 การวิเคราะห์สมบัติอิทธิพลแม่เหล็กด้วยเครื่องวัดสมบัติแม่เหล็กแบบตัวอย่างสั่น (Vibrating sample magnetometer (VSM)) [69]

แมกนีโตมิเตอร์การสั่นสารตัวอย่าง (vibrating-sample magnetometer) หรือใช้สัญลักษณ์ย่อว่า VSM นั้นเป็นเครื่องมือวัดสมบัติแม่เหล็ก ซึ่งจะใช้ในการสร้างวง M-H อิทธิพลแม่เหล็ก โดยอาศัยหลักการของกฎของฟาราเดย์ ซึ่งกล่าวได้ว่าแรงเคลื่อนที่ไฟฟ้าเหนี่ยวนำ (\mathcal{E}_F) ที่เกิดขึ้นเป็นผลมาจากขดลวด เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงฟลักซ์ภายในขดลวดนี้ซึ่งได้ว่า

$$\mathcal{E}_F = -n_F A \frac{dB}{dt} \quad (2.41)$$

เมื่อนำตัวอย่างใส่ลงไป ในสนามแม่เหล็ก (magnetic field, H) มันจะถูกทำให้เป็นแม่เหล็กและเกิดสภาพความเป็นแม่เหล็ก (magnetization, M) ดังนั้น สนามแม่เหล็กจะถูกกำหนดโดยผลของ โมเมนต์แม่เหล็ก (magnetic moment, m) ต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร

$$M = \int \frac{dm}{dv} dV \quad (2.42)$$

ค่าความหนาแน่นฟลักซ์แม่เหล็ก (magnetic flux density, B) บริเวณตัวอย่างจะเท่ากับ

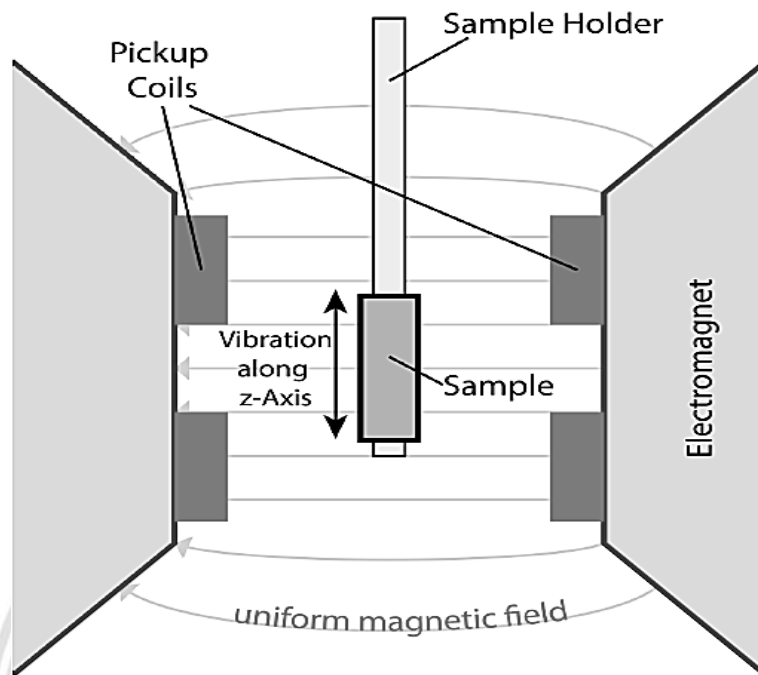
$$B = \mu_0(H + M) \quad (2.43)$$

ดังนั้น $\Delta B = \mu_0 M \quad (2.44)$

$$V dt = -n A \mu_0 M \quad (2.45)$$

เมื่อ	n_F	คือ	จำนวนรอบของขดลวดโซเลนอยด์
	A	คือ	พื้นที่ผิวหน้าขดลวด
	B	คือ	ความหนาแน่นฟลักซ์แม่เหล็ก (เวเบอร์ต่อตารางเมตรหรือเทสลา)
	μ_0	คือ	ค่าสภาพให้ซึมผ่านได้ของช่องว่างอิสระ มีค่าเท่ากับเท่ากับ $4\pi \times 10^{-7}$ (เทสลา. เมตรต่อแอมแปร์)
	H	คือ	ความเข้มสนามแม่เหล็ก (แอมแปร์ต่อตารางเมตร)
	M	คือ	สภาพความเป็นแม่เหล็ก (แอมแปร์ต่อตารางเมตร)

ซึ่งหมายความว่าแรงเคลื่อนไฟฟ้าที่ได้จากขดลวดจะแปรผันตรงตามค่าการทำให้เป็นแม่เหล็กในกรณีของเครื่องวัดสมบัติแม่เหล็กแบบตัวอย่างสั้นนั้น สารตัวอย่างจะถูกทำให้สั้นด้วยความถี่ค่าหนึ่ง และ กระแสที่ได้แปรผันกับค่าการทำให้เป็นแม่เหล็ก โดยจะ ได้จากขดลวดซึ่งวางอยู่ข้างๆ สารตัวอย่างที่กำลังสั้น แสดงดังภาพที่ 2.38



ภาพที่ 2.38 แสดงส่วนประกอบหลักของ VSM [70]

จากภาพที่ 2.38 พบว่าสารตัวอย่างจะอยู่ในแนวแกนของแม่เหล็กด้านล่าง ซึ่งจะให้ความแรงแม่เหล็ก H ออกมา โดยสารตัวอย่างจะติดกับแท่งจับสารตัวอย่างซึ่งไม่ใช่สารแม่เหล็ก และจะถูกทำให้สั่นโดยทรานส์ดิวเซอร์ ซึ่งการสั่นจะทำให้เกิดแรงเคลื่อนไฟฟ้า โดยขดลวดด้านล่างจะเป็นตัวให้สัญญาณออกมา ขนาดแรงเคลื่อนไฟฟ้าของมันจะแปรผันโดยตรงกับค่าการทำให้เป็นแม่เหล็ก หลังจากนั้นค่านี้จะถูกขยายโดยวงจรถ่าย โดยทั่วไปความถี่ที่ใช้คือ 40 เฮิร์ตซ์ หรือต่ำกว่า และขนาดการสั่น หรือ แอมพลิจูดการสั่นอยู่ในช่วงมิลลิเมตร ผลลัพธ์ที่ได้จะได้อกราฟระหว่างค่าการทำให้เป็นแม่เหล็กและสนามแม่เหล็ก ซึ่งเป็นกราฟที่สำคัญในการพิจารณาสมบัติทางแม่เหล็ก

2.6 สรุปสาระสำคัญของเอกสารที่เกี่ยวข้อง

ในปี ค.ศ. 2015 Reddy และคณะ [71] ได้ศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์ ที่เตรียมโดยปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอลในเอทีลิน ไกลคอล ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ผลิตภัณฑ์ที่ได้ มีลักษณะเป็นผงสีดำ และได้ศึกษาลักษณะเฉพาะ โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่าผลึกของโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์มีโครงสร้างแบบ คิวบิกสปิเนล ส่วนลักษณะพื้นฐานวิทยาของโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์ถูกศึกษาโดยเทคนิค กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่ามีรูปร่างทรงกลม และมีขนาดอนุภาคในช่วง 120-280 นาโนเมตร ส่วนการศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่ามีลักษณะรูปร่างทรงกลมอยู่ในช่วง 90-180 นาโนเมตร และ

การศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์ ด้วยเครื่องวิเคราะห์คุณสมบัติแม่เหล็กแบบสั่นตัวอย่าง พบว่ากราฟวงวนฮิสเทอรีซิสแม่เหล็ก มีค่าสภาพแม่เหล็กอิ่มตัวและมีค่าสภาพลบล้างทางแม่เหล็ก เท่ากับ 60.19 อีเล็กโตแมกเนติกต่อกรัม และ 136 เอสเตด ตามลำดับ จากการศึกษาด้วยเทคนิค บรูว์สแอมเมทและเทลเลอร์ พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของผลึก โคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์ มีค่า 85.4 ตารางเมตรต่อกรัม ส่วนการศึกษาองค์ประกอบของธาตุ โดยเทคนิคสเปกโทรสโกปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ พบว่าโคบอลต์ มีเลขออกซิเดชันเท่ากับ 2+ และเหล็ก มีเลขออกซิเดชันเท่ากับ 3+

ในปี ค.ศ. 2015 Georgiadou และคณะ [72] ได้ศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์ ที่เตรียมโดยปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ส่วนการศึกษาลักษณะเฉพาะโดยใช้เทคนิค การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่าผลึกของโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์มีโครงสร้างแบบ คิวบิกสปินเนล ส่วนการศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่าอนุภาคโคบอลต์เฟอร์ไรต์ มีลักษณะทรงกลม โดยมีขนาด 8.7-14 นาโนเมตร และการศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์ ด้วยเครื่องวิเคราะห์คุณสมบัติแม่เหล็กแบบสั่นตัวอย่าง พบว่ากราฟวงวนฮิสเทอรีซิสแม่เหล็ก มีค่าสภาพแม่เหล็กอิ่มตัวและมีค่าสภาพลบล้างทางแม่เหล็ก เท่ากับ 91 อีเล็กโตแมกเนติกต่อกรัม และ 1.48 เอสเตด ตามลำดับ และการศึกษาองค์ประกอบของธาตุ โดยเทคนิคสเปกโทรสโกปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ พบว่าโคบอลต์มีเลขออกซิเดชันเท่ากับ 2+ และเหล็ก มีเลขออกซิเดชันเท่ากับ 3+

ในปี ค.ศ. 2015 Ma และคณะ [73] ได้ศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคบิสมัธวานาเดต ที่เตรียมโดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลในกรดเอททิลีนไดเอมีนเตตราอะซีติก (EDTA) จำนวน 4.2 มิลลิโมล ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นได้ศึกษาลักษณะเฉพาะโดยใช้เทคนิค การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่าผลึกของบิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์ มีโครงสร้างแบบ โมโนคลินิก ส่วนลักษณะสัญญาณวิทยของ บิสมัธวานาเดต บริสุทธิ์ถูกศึกษาโดยเทคนิค กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่า ก่อนที่จะเติมกรดเอททิลีนไดเอมีนเตตราอะซีติกลงไปบิสมัธวานาเดตมีรูปร่างเป็นทรงกลมขนาดใหญ่และเมื่อทำการเติมกรดเอททิลีนไดเอมีนเตตราอะซีติก บิสมัธวานาเดตกลายเป็นรูปหลายเหลี่ยม การศึกษาด้วยเทคนิคยูวีวิสทิฟฟิวลิตี้เฟรคแทนสเปกโทรโฟโตเมทรี พบว่า บิสมัธวานาเดต จะมีการดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิล ที่ความยาวคลื่น 400-520 นาโนเมตร และการศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของบิสมัธวานาเดต ในการย่อยสลายเมทิลีนบลูภายใต้แสงวิสิเบิล ($\lambda > 420$ นาโนเมตร, 500 วัตต์) พบว่า บิสมัธวานาเดตที่เติมกรดเอททิลีนไดเอมีนเตตราอะซีติก จำนวน 4.2 มิลลิโมล ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสมี

ประสิทธิภาพในการย่อยสลายเมทิลีนบลูได้ร้อยละ 90.84 ซึ่งมากกว่าการสังเคราะห์ที่เติมกรดทาทาลีนไดเอมีนเตตราอะซีติก จำนวน 0, 1.8, 2.4, 3.0 และ 3.6 มิลลิโมล ที่อุณหภูมิ 140, 150, 160 และ 190 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

ในปี ค.ศ. 2015 Lei และคณะ [74] ได้ศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคบิสมัทวานาเดต ที่เตรียมโดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นได้ศึกษาลักษณะเฉพาะโดยใช้เทคนิค การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่าผลึกของบิสมัทวานาเดตบริสุทธิ์ มีโครงสร้างแบบโมนอกlinik และการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของบิสมัทวานาเดตบริสุทธิ์ถูกศึกษาโดยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าประกอบด้วยชั้นของแผ่นที่มีลักษณะเป็นแผ่นกลมซ้อนทับกัน มีความยาวประมาณ 4.5 ไมโครเมตรและหนาประมาณ 500 นาโนเมตร การศึกษาด้วยเทคนิคยูวีวิสทิฟฟิวสรีเฟรคแทนสเปกโทรโฟโตเมตรี พบว่าบิสมัทวานาเดต จะมีการดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิล ที่ความยาวคลื่น 510-800 นาโนเมตร ส่วนการศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงของบิสมัทวานาเดต ในการย่อยสลายโรดามีนบี ภายใต้แสงวิสิเบิล ($\lambda > 400$ นาโนเมตร, 500 วัตต์) พบว่าบิสมัทวานาเดตที่เตรียมสารละลายมีค่าพีเอชเท่ากับ 3 จะมีประสิทธิภาพในการย่อยสลายโรดามีนบีได้ร้อยละ 50.53 ซึ่งมากกว่าการเตรียมสารละลายที่ค่าพีเอชเท่ากับ 1.5, 4.5, 7 และ 8.5 ตามลำดับ

ในปี ค.ศ. 2015 Singh และคณะ [75] ได้ศึกษาการสังเคราะห์วัสดุผสมโคบอลต์เฟอร์ไรต์และแท่งนาโนแคดเมียมซัลไฟด์ ที่เตรียมโดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ส่วนการศึกษาลักษณะเฉพาะโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่าผลึกของโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์มีโครงสร้างแบบ คิวบิกสปิเนล และ แคดเมียมซัลไฟด์มีโครงสร้างแบบ เฮกซะโกนอล การศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่าแคดเมียมซัลไฟด์มีลักษณะเป็นท่อ โดยมีความยาวและเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 200 และ 25 นาโนเมตร ตามลำดับ โดยจะพบว่ามีโคบอลต์เฟอร์ไรต์เกาะอยู่บนแท่งนาโนแคดเมียมซัลไฟด์ และการศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของโคบอลต์เฟอร์ไรต์และวัสดุผสมโคบอลต์เฟอร์ไรต์และแท่งนาโนแคดเมียมซัลไฟด์ ด้วยเครื่องวิเคราะห์คุณสมบัติแม่เหล็กแบบสั่นตัวอย่าง พบว่ากราฟวงวนฮิสเตอร์ซิสแม่เหล็ก มีค่าสภาพแม่เหล็กอิ่มตัวและมีค่าสภาพลบล้างทางแม่เหล็ก เท่ากับ 58, 44 อีเล็กโตแมกเนติกต่อกรัม และ 570, 100 เอเอสเตด ตามลำดับ การศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงของวัสดุผสมโคบอลต์เฟอร์ไรต์และแท่งนาโนแคดเมียมซัลไฟด์ ในการย่อยสลายเมทิลีนบลู ภายใต้แสงวิสิเบิล พบว่าวัสดุผสมโคบอลต์เฟอร์ไรต์และแท่งนาโนแคดเมียมซัลไฟด์มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายเมทิลีนบลูได้มากกว่าโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์และแคดเมียมซัลไฟด์บริสุทธิ์

ในปี ค.ศ. 2015 Liu และคณะ [76] ได้ศึกษาการสังเคราะห์วัสดุผสมบิสมัทธวานาเดตและซีลีกา ที่เตรียมโดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมงและแคลไซน์ ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นได้ศึกษาลักษณะเฉพาะโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่าผลึกของบิสมัทธวานาเดต มีโครงสร้างแบบโมนอคลินิก และซีลีกา มีโครงสร้างที่ไม่เป็นผลึก ส่วนการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของวัสดุผสมบิสมัทธวานาเดตและซีลีกา ถูกศึกษาโดยเทคนิค กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าอนุภาคมีรูปร่างแบบ ทรงกลม โดยมีขนาดไม่เกิน 100 นาโนเมตร และการศึกษาองค์ประกอบของธาตุ โดยเทคนิคสเปกโทรสโกปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ พบว่า บิสมัทธ มีเลขออกซิเดชันเท่ากับ 4+ และวานาเดียม มีเลขออกซิเดชันเท่ากับ 5+ การศึกษาด้วยเทคนิคยูวีวิสิเบิลฟิวส์รีเฟรคแทนสเปกโทรโฟโตเมตรี พบว่าวัสดุผสมบิสมัทธวานาเดตและซีลีกา จะมีการดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลจากการศึกษาด้วยเทคนิค บรูนัวส์เอมเมทและเทลเลอร์ พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุผสมบิสมัทธวานาเดตและซีลีกา มีค่า 25.59 ตารางเมตรต่อกรัม และมีขนาดรูพรุนเฉลี่ยประมาณ 15.22 นาโนเมตร การศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงของวัสดุผสมบิสมัทธวานาเดตและซีลีกา ในการย่อยสลายโรตามีนบี-19 ภายใต้แสงวิสิเบิล ($\lambda > 420$ นาโนเมตร, 1000 วัตต์) พบว่าวัสดุผสมบิสมัทธวานาเดตและซีลีกา มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายโรตามีนบี-19 ได้ร้อยละ 99 ซึ่งมากกว่าบิสมัทธวานาเดตบริสุทธิ์

ในปี ค.ศ. 2011 Perez และคณะ [77] ได้ศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคบิสมัทธวานาเดต ที่เตรียมโดยกระบวนการเผาไหม้สารละลาย (solution combustion synthesis, SCS) ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และได้ศึกษาลักษณะเฉพาะโดยใช้เทคนิค การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่า บิสมัทธวานาเดตบริสุทธิ์ มีโครงสร้างแบบโมนอคลินิก และการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของบิสมัทธวานาเดตบริสุทธิ์ถูกศึกษาโดยเทคนิค กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่ามีลักษณะเป็นทรงกลม โดยมีขนาดประมาณ 50-200 นาโนเมตร ส่วนการศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงของ บิสมัทธวานาเดต ในการย่อยสลายโรตามีนบี ภายใต้แสงวิสิเบิล ($\lambda > 554$ นาโนเมตร, 500 วัตต์) พบว่า บิสมัทธวานาเดตมีประสิทธิภาพในการย่อยสลายโรตามีนบีได้ร้อยละ 100 ซึ่งมากกว่าเมื่อเทียบกับการอบที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสและการสังเคราะห์โดยกระบวนการตกตะกอนร่วม

ในปี ค.ศ. 2010 Zhang และคณะ [78] ได้ศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคบิสมัทธวานาเดต ที่เตรียมโดยกระบวนการเผาไหม้สารละลาย ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำไปอบชุบที่อุณหภูมิ 500 เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยได้ศึกษาลักษณะเฉพาะโดยใช้เทคนิค การเลี้ยวเบนของรังสี

เอ็กซ์ พบว่าผลึกของบิสมัทวานาเดตบริสุทธิ์ มีโครงสร้างแบบโมนอกลิติก ส่วนการศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่ามีลักษณะการเกาะกลุ่มกันของอนุภาค โดยมีขนาดอยู่ในช่วง 200-500 นาโนเมตร จากการศึกษาด้วยเทคนิค บรูนั้วส์เอมเมทและเทลเลอร์ พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของบิสมัทวานาเดตมีค่า 1.60 ตารางเมตรต่อกรัม และศึกษาด้วยเทคนิคยูวีวิสดีฟฟิวส์รีเฟรคแทนสเปกโทรโฟโตเมตรี พบว่าบิสมัทวานาเดต จะมีการดูดกลืนแสงในช่วงยูวีไปจนถึงช่วงวิสิเบิล ความยาวคลื่น 550 นาโนเมตร ส่วนการศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาคด้วยแสงของบิสมัทวานาเดต ในการย่อยสลายโรดามีนบีและฟีนอล ภายใต้แสงวิสิเบิล ($\lambda > 420$ นาโนเมตร, 500 วัตต์) พบว่าบิสมัทวานาเดตมีประสิทธิภาพในการย่อยสลายโรดามีนบีและฟีนอลที่เติมได้ร้อยละ 92.0 และ 92.4 ตามลำดับ โดยมากกว่าเมื่อเทียบกับบิสมัทวานาเดตบริสุทธิ์

ในปี ค.ศ. 2015 Sattar และคณะ [79] ได้ศึกษาการสังเคราะห์วัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และนิกเกิลเฟอร์ไรต์ ในรูปแกนกลางและเปลือกหุ้ม โดยให้นิกเกิลเฟอร์ไรต์เป็นเปลือก ที่เตรียมโดยใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชัน ที่อุณหภูมิ 380 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที และได้ศึกษาลักษณะเฉพาะโดยใช้เทคนิค การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่าผลึกของโคบอลต์เฟอร์ไรต์และนิกเกิลเฟอร์ไรต์มีโครงสร้างแบบ คิวบิกสปิเนล ส่วนการศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่าอนุภาคโคบอลต์เฟอร์ไรต์ มีขนาดประมาณ 17 นาโนเมตร โดยมีเปลือกหุ้มรอบๆแกนกลางที่มีความหนาประมาณ 3 นาโนเมตร และการศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และนิกเกิลเฟอร์ไรต์ ด้วยเครื่องวิเคราะห์คุณสมบัติแม่เหล็กแบบสั่นตัวอย่าง พบว่ากราฟวงวนฮิสเตอร์ิซิสแม่เหล็ก มีค่าสภาพแม่เหล็กอิ่มตัวของ โคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์ นิกเกิลเฟอร์ไรต์บริสุทธิ์และวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และนิกเกิลเฟอร์ไรต์ เท่ากับ 36.78, 24.91 และ 28.31 อีเล็กโตแมกเนติกต่อกรัม ตามลำดับ และมีค่าสภาพลบล้างทางแม่เหล็ก 921.8, 52.44 และ 867.9 เอสเตดตามลำดับ

ในปี ค.ศ. 2015 Zhang และคณะ [80] ได้ศึกษาการสังเคราะห์วัสดุผสมนาโน $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ในรูปแกนกลางและเปลือกหุ้ม โดยให้ CoFe_2 เป็นเปลือก ที่เตรียมโดยกระบวนการแคลไซน์ และได้ศึกษาลักษณะเฉพาะโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่าผลึกของ $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ มีโครงสร้างแบบ คิวบิกสปิเนล จากนั้นศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่า CoFe_2 และ CoFe_2O_4 มีขนาดประมาณ 62.8 และ 13.6 นาโนเมตร ตามลำดับ การศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของ $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ด้วยเครื่องวิเคราะห์คุณสมบัติแม่เหล็กแบบสั่นตัวอย่าง พบว่ากราฟวงวนฮิสเตอร์ิซิสแม่เหล็ก มีค่าสภาพแม่เหล็กอิ่มตัวและมีค่าสภาพลบล้างทางแม่เหล็ก เท่ากับ 87.12 อีเล็กโตแมกเนติกต่อกรัม และ 1180.53 เอสเตด ตามลำดับ

ในปี ค.ศ. 2013 Zhang และคณะ [81] ได้ศึกษาการสังเคราะห์ได้ศึกษาการสังเคราะห์วัสดุผสมบิสมีธวานาเดตและถั่วลอช ในรูปแบบแกนกลางและเปลือกหุ้ม โดยให้บิสมีธวานาเดตเป็นเปลือก ที่เตรียมโดยกระบวนการ modified metalorganic decomposition (MOD) การศึกษาลักษณะเฉพาะโดยใช้เทคนิค การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่าบิสมีธวานาเดต มีโครงสร้างแบบ โมโนคลินิก ส่วนการศึกษาลักษณะพื้นฐานวิทยาของวัสดุผสมบิสมีธวานาเดตและถั่วลอช โดยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่ามีรูปทรงกลม โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 120 ไมโครเมตร ส่วนศึกษาด้วยเทคนิคบรูว์สเตอร์และเทลเลอร์ พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของบิสมีธวานาเดตจากเดิมมีค่า 1.60 ตารางเมตรต่อกรัม กลายเป็น 6.7 ตารางเมตรต่อกรัม เมื่อมีการเติมถั่วลอชในกระบวนการเตรียมวัสดุผสม และการศึกษาองค์ประกอบของธาตุ โดยเทคนิคสเปกโทรสโกปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ พบว่า บิสมีธมีเลขออกซิเดชันเท่ากับ 3+ และวานาเดียม มีเลขออกซิเดชันเท่ากับ 5+ การศึกษาด้วยเทคนิคยูวีวิสคิฟิวส์รีเฟรคแทนสเปกโทรโฟโตเมตริ พบว่าวัสดุผสมบิสมีธวานาเดตและถั่วลอช จะมีการดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลที่ความยาวคลื่น 520-800 นาโนเมตร และการศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของวัสดุผสมบิสมีธวานาเดตและถั่วลอช ในการย่อยสลายเมทิลีนบลูภายใต้แสงวิสิเบิล ($\lambda > 420$ นาโนเมตร, 500 วัตต์) พบว่าวัสดุผสมบิสมีธวานาเดตและถั่วลอช มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายเมทิลีนบลูได้ร้อยละ 90 ซึ่งมากกว่าบิสมีธวานาเดตบริสุทธิ์

ในปี ค.ศ. 2011 Guan และคณะ [82] ได้ศึกษาการสังเคราะห์ได้ศึกษาการสังเคราะห์วัสดุผสมบิสมีธวานาเดตและบิสมีธออกไซด์ ในรูปแบบแกนกลางและเปลือกหุ้ม โดยให้บิสมีธออกไซด์เป็นเปลือกเปลือก ที่เตรียมโดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ส่วนการศึกษาลักษณะเฉพาะ โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่าบิสมีธวานาเดต มีโครงสร้างแบบ โมโนคลินิก และบิสมีธออกไซด์ มีโครงสร้างแบบ คิวบิก ส่วนการศึกษาลักษณะพื้นฐานวิทยาของวัสดุผสมบิสมีธวานาเดตและบิสมีธออกไซด์จะถูกศึกษาโดยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่ามีรูปร่างแบบผลมะกอก โดยมีความยาวและกว้างประมาณ 1-1.5 และ 0.6-0.9 ไมโครเมตร ตามลำดับ ส่วนการศึกษาดูด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน จะพบถึงความแตกต่างของความเข้มระหว่างแกนกลางและเปลือกหุ้ม โดยมีขนาดประมาณ 1-1.5 ไมโครเมตร การศึกษาด้วยเทคนิคยูวีวิสคิฟิวส์รีเฟรคแทนสเปกโทรโฟโตเมตริ พบว่าวัสดุผสมบิสมีธวานาเดตและบิสมีธออกไซด์ จะมีการดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลที่ความยาวคลื่น 450-800 นาโนเมตร การศึกษาด้วยเทคนิคบรูว์สเตอร์และเทลเลอร์ พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุผสมบิสมีธวานาเดตและบิสมีธออกไซด์ มีค่า 33.1 ตารางเมตรต่อกรัม และการศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของวัสดุผสมวัสดุผสมบิสมีธวานาเดตและบิสมีธออกไซด์ ในการย่อยสลายโรดามีน บี ภายใต้แสงวิสิเบิล

($\lambda > 400$ นาโนเมตร, 500 วัตต์) พบว่าวัสดุผสมบิสมัทนาเคตและถั่วลอ่ย มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายเมทิลีนบลูได้มากกว่าบิสมัทนาเคตบริสุทธิ์



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved