

บทที่ 2

วรรณกรรมปริทัศน์

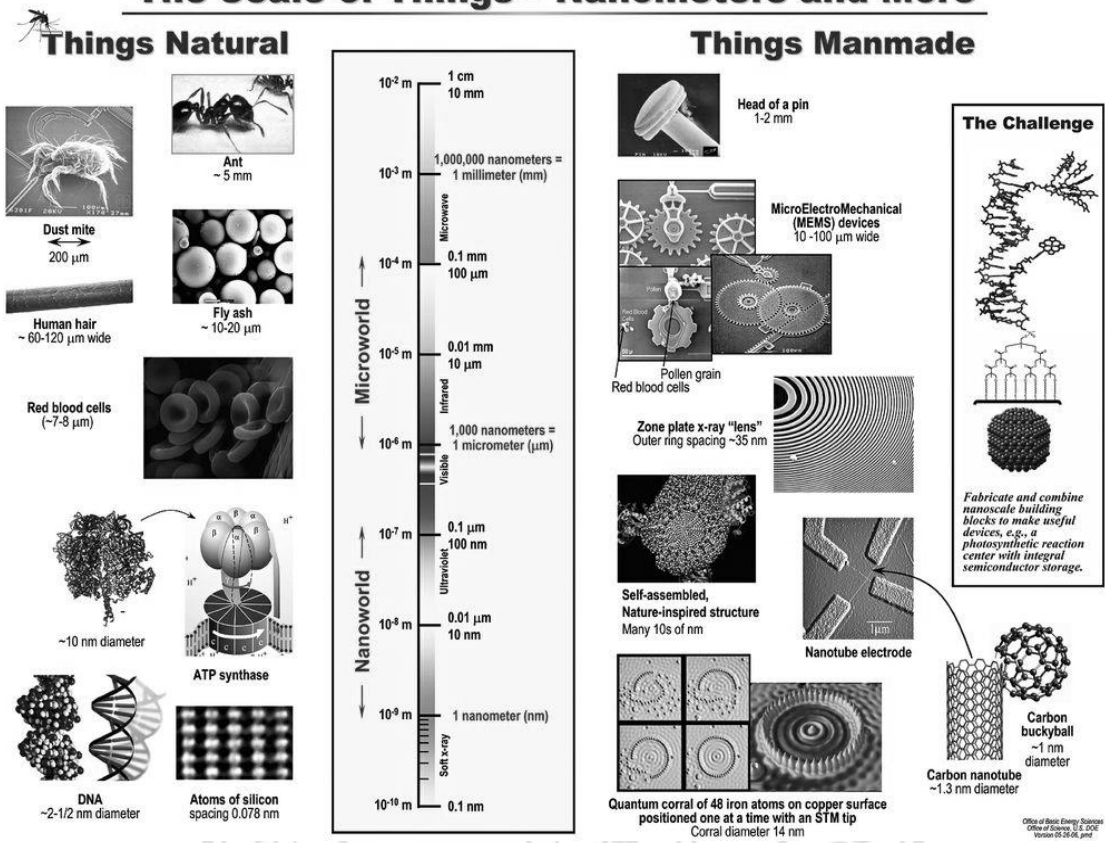
2.1 นาโนเทคโนโลยี [11]

นาโน (Nano) เป็นภาษากรีกโบราณแปลว่า คนแคระ ปัจจุบันใช้เป็นคำอุปสรรคประกอบหน่วยวัด หมายความว่า เศษหนึ่งส่วนพันล้าน ดังนั้นขนาด หนึ่งนาโนเมตร จึงหมายถึงขนาดหนึ่งส่วนพันล้านเมตร ซึ่งขนาดระดับนาโนเมตรนี้เป็นขนาดของโมเลกุล อาจกล่าวได้ว่า นาโนเทคโนโลยีประกอบด้วยส่วนสำคัญ 3 อย่างคือ (1) เป็นสิ่งที่สามารถมองเห็น เช่น ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (2) สามารถสังเคราะห์หรือควบคุมให้มีโครงสร้างระดับ 1 ถึง 100 นาโนเมตร และ (3) สามารถนำไปประยุกต์ใช้ประโยชน์ได้

นาโนเทคโนโลยีเป็นเทคโนโลยีที่สามารถจัดเรียงอะตอมหรือโมเลกุลให้ได้ตามตำแหน่งที่ต้องการได้อย่างแม่นยำ ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ที่จะสร้างสิ่งแปลกใหม่ เช่น วัสดุที่สามารถซ่อมแซมตัวเองได้เมื่อได้รับความเสียหาย การใช้หุ่นยนต์ขนาดจิ๋วปกป้องร่างกายจากเชื้อโรค หรือแม้กระทั่งการสร้างอวัยวะขึ้นมาใหม่เพื่อทดแทนอวัยวะเดิม เป็นต้น

นาโนเทคโนโลยี เป็นนวัตกรรมใหม่ ที่จะปฏิวัติอุตสาหกรรมครั้งสำคัญของโลก เป็นวิทยาศาสตร์พื้นฐานที่มีอิทธิพลและจะเป็นเทคโนโลยีหลักที่ขาดไม่ได้ในศตวรรษที่ 21 จึงได้มีการวิจัยที่แทรกอยู่ในศาสตร์ สาขาต่างๆ อย่างกว้างขวาง ไม่ว่าจะเป็นสาขาฟิสิกส์ เคมีชีววิทยา วิศวกรรมคอมพิวเตอร์ เป็นต้น นอกจากนี้ นาโนเทคโนโลยี ยังมีความจำเป็นต่อการแข่งขันในตลาดโลก ทั้งด้านเทคโนโลยีสารสนเทศ เทคโนโลยีชีวภาพ สิ่งแวดล้อมและพลังงาน เนื่องจากนาโนเทคโนโลยีจะช่วยเพิ่มมูลค่าให้กับอุตสาหกรรมในปัจจุบัน รวมถึงการสร้างผลิตภัณฑ์ใหม่ รัฐบาลของหลายประเทศ หุ้มเทงบประมาณปีละมหาศาล

The Scale of Things – Nanometers and More



รูปที่ 2.1 เปรียบเทียบลักษณะขนาดระดับนาโนเมตรนี้เป็นขนาดของโมเลกุลเป็นสิ่งที่สามารถมองเห็น [12]

2.1.1 นาโนฟิสิกส์ [1]

เมื่อวัสดุมีขนาดเล็กลงจนกระทั่งถึงระดับนาโน มีปรากฏการณ์หลายอย่างที่เกิดขึ้นและไม่สามารถอธิบายได้ด้วยหลักการทฤษฎีฟิสิกส์แบบดั้งเดิม ตัวอย่างเช่น ปรากฏการณ์การทันเนลลิงของอิเล็กตรอน หรือการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงแสงกับขนาดของอนุภาคนาโน เป็นต้น จากทฤษฎีกลศาสตร์ควอนตัม อิเล็กตรอนสามารถแสดงพฤติกรรมเป็นได้ทั้งคลื่นและอนุภาค การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในวัสดุที่มีโครงสร้างระดับนาโนจะถูกจำกัดเมื่ออิเล็กตรอนถูกกักอยู่ในวัสดุที่มีขนาดใกล้เคียงกับความยาวคลื่น เดอ บรอยล์ (wave – particle duality) การเคลื่อนที่ของคลื่นอิเล็กตรอนในวัสดุที่มีโครงสร้างระดับนาโนจะถูกจำกัดเมื่ออิเล็กตรอนถูกกักอยู่ในวัสดุที่มีขนาดใกล้เคียงกับความยาวคลื่น เดอ บรอยล์ ของอิเล็กตรอน และส่งผลให้เกิดการกักกันเชิงควอนตัม

(quantum confinement) ทำให้อิเล็กตรอนถูกจำกัดการเคลื่อนที่ กล่าวคือ ไม่สามารถเคลื่อนที่ได้อิสระ ในทิศทางที่มีขนาดเล็กกว่า ความยาวคลื่น เดอ บรอยล์ จึงเกิดคลื่นนิ่งของอิเล็กตรอนในทิศทางดังกล่าว นอกจากนี้ยังส่งผลให้พลังงานของอิเล็กตรอนมีค่าไม่ต่อเนื่อง (quantized energy) ปรากฏการณ์ต่างๆ ที่เกิดขึ้นในวัสดุนาโนที่อธิบายมาข้างต้นสามารถอธิบายได้ด้วย หลักการทางกลศาสตร์ควอนตัม ฟิสิกส์เชิงสถิติ ฟิสิกส์สถานะของแข็ง และฟิสิกส์ของสารกึ่งตัวนำ

2.1.2 สมบัติเฉพาะของวัสดุนาโน[1]

เมื่อวัสดุมีขนาดเล็กลง นอกจากส่งผลต่อพื้นที่ผิวของวัสดุแล้ว ยังส่งผลให้วัสดุนาโนมีสมบัติแตกต่างจากวัสดุขนาดใหญ่ (bulk) และสามารถนำสมบัติเฉพาะเหล่านี้ไปประยุกต์ในสิ่งประดิษฐ์ต่างๆ

1. สำหรับวัสดุที่มีขนาดอยู่ในระดับนาโน ขนาดของวัสดุมีผลโดยตรงต่อโครงสร้างของแถบพลังงาน และเกิดการเปลี่ยนแปลงการกักกันทางควอนตัม (quantum confinement) ซึ่งส่งผลต่อโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์และพลังงานรวมของระบบ

2. การลดขนาดวัสดุทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงการเกิดปฏิกิริยาเคมีของระบบ เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอนที่อยู่ชั้นนอกสุดซึ่งเกี่ยวข้องกับการเกิดปฏิกิริยาเคมี นอกจากนี้แล้วสมบัติทางกายภาพ ตัวอย่าง เช่น สมบัติทางไฟฟ้า สมบัติเชิงความร้อน สมบัติเชิงแสง และสมบัติทางแม่เหล็กมักเกี่ยวข้องกับการจัดเรียงตัวของโครงสร้างระดับพลังงานของอิเล็กตรอนชั้นนอกสุด ตัวอย่างเช่น กลุ่มโลหะบางชนิดสามารถแสดงสมบัติเป็นฉนวนได้เมื่อขนาดของวัสดุเล็กลง เนื่องจากแถบพลังงานต้องห้าม (forbidden band gap) กว้างขึ้นเมื่อวัสดุมีขนาดเล็กลง

3. ความแข็งแรงเชิงกล (mechanical strength) เป็นสมบัติของวัสดุที่ขึ้นกับโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ เมื่อขนาดของวัสดุเล็กลงย่อมทำให้ความแข็งแรงเชิงกลเกิดการเปลี่ยนแปลงเช่นกัน นอกจากนี้ การเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอนทำให้การขนส่งอิเล็กตรอนในวัสดุเปลี่ยนแปลงไป เนื่องจากวัสดุที่มีขนาดเล็กลงจะมีระดับพลังงานที่ไม่ต่อเนื่อง (quantized energy levels)

การเปลี่ยนแปลงสมบัติของวัสดุที่เกิดจากผลของการเปลี่ยนแปลงขนาดสามารถอธิบายได้จากสัดส่วนของอะตอมที่สัมผัสกับผิวอิสระ หรือสัดส่วนของอะตอมที่อยู่ระหว่างขอบเกรน (grain boundary) โดยพบว่าจำนวนอะตอมที่สร้างพันธะกับอะตอมที่บริเวณผิว (nearest – neighbor - atoms) จะมีจำนวนลดลง ส่งผลให้โครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์เปลี่ยนแปลงไป ในกรณีของอนุภาคนาโน มีสัดส่วนของพื้นที่ผิวต่อปริมาตร (S/V) มาก ดังนั้นจึงมีอะตอมที่บริเวณผิวสัมผัสแปรผันตามค่าสัดส่วนดังกล่าว ตัวอย่างเช่น อนุภาคนาโนขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 5 นาโนเมตร พบว่ามีอะตอมประมาณ 30 – 50% ของอะตอมทั้งหมดอยู่ที่บริเวณผิว ซึ่งต่างจากอนุภาคขนาด 100 นาโนเมตร ซึ่งมีจำนวนอะตอมที่พื้นผิวเพียงไม่กี่เปอร์เซ็นต์เมื่อเปรียบเทียบกับจำนวนอะตอมทั้งหมด สัดส่วนของอะตอมที่บริเวณพื้นผิวที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้วัสดุนาโนเกิดสมบัติหลายอย่างที่แตกต่างจากสมบัติของบัลค์

โดยทั่วไปแล้ว วัสดุที่มีขนาดอยู่ในระดับไมโคร (microscale) จะแสดงสมบัติคล้ายคลึงกับบัลค์ แต่เมื่อถูกลดขนาดลงจนกระทั่งถึงระดับนาโน วัสดุเหล่านี้จะแสดงสมบัติที่แตกต่างไปจากบัลค์ เนื่องจากผลของการกักกันของขนาด (size confinement) ปรากฏการณ์ทางควอนตัม (quantum phenomena) รวมถึงผลจากแรงคูลอมบ์ (Coulomb blockage) ตัวอย่าง เช่น ผลึกนาโน (nanocrystal) มักมีจุดหลอมเหลวและค่าคงที่ของผลึกลดลง ปรากฏการณ์เหล่านี้เกิดขึ้นเนื่องจากมีอะตอม หรือไอออนที่อยู่บริเวณผิวจำนวนมาก และพลังงานพื้นผิวมีบทบาทสำคัญต่อสมดุลทางความร้อน ส่วนสารแม่เหล็กกลุ่มเฟอร์โร มักจะสูญเสียสภาพความเป็นแม่เหล็กแบบเฟอร์โร เมื่อวัสดุแม่เหล็กมีขนาดลดลงถึงระดับนาโน นอกจากนี้ตัวอย่างที่กล่าวมาข้างต้น ยังมีสมบัติอีกหลายอย่างที่เกิดขึ้นในวัสดุนาโนและสามารถประยุกต์ใช้ในสิ่งประดิษฐ์ต่างๆ

2.2 ไทเทเนียมไดออกไซด์ (titanium dioxide, TiO_2) [13]

ในช่วงศตวรรษที่ 20 ไทเทเนียมไดออกไซด์ (titanium dioxide, TiO_2) ได้มีบทบาทมากขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ในเชิงพาณิชย์ เนื่องด้วยสมบัติที่น่าสนใจของ ไทเทเนียมไดออกไซด์จนถึงได้มีการตีความความสำคัญต่อชีวิตประจำวันของผู้คนไปโดยมิรู้ตัว อีกทั้งนานาประการที่นำมาใช้เป็นองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ต่างๆที่มีความเกี่ยวข้องกับมนุษย์ เช่น เป็นส่วนประกอบจำพวกเครื่องเวชภัณฑ์สำอาง ครีมกันแดด ยาสีฟัน หรือจนกระทั่งเป็นส่วนประกอบในสีทาบ้านอีกด้วย ด้วยเหตุนี้เองจึงทำให้นักวิจัยต่างๆ ได้สังเกตเห็นคุณสมบัติของไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่จะนำไปประยุกต์ใช้ให้เกิดคุณค่าและตอบสนองต่อความต้องการของผู้คน ในปี 1972 Fujishima และ Honda ได้ค้นพบปรากฏการณ์ โฟโตคาตาไลติกของ TiO_2 ที่เกิดการแยกตัวออกจากร้ำภายใต้แสง UV ตั้งแต่นั้นเป็นต้นมาจึงเป็นเป็นแรง

กระตุ้นให้นักวิจัยเกิดความสนใจที่จะศึกษาหลักขณะเฉพาะและสมบัติต่างๆของ TiO_2 เพื่อจะนำไปประยุกต์ใช้ อย่างเช่น photovoltaics, photocatalysis และ sensors เป็นต้น แต่โดยการประยุกต์ใช้งานของ TiO_2 คร่าวๆ แล้วอาจแบ่งออกได้ 2 ลักษณะ คือ การประยุกต์ใช้งานด้านอุปกรณ์ที่เกี่ยวข้องกับพลังงาน และ อีกประการ คือ การประยุกต์ใช้งานที่ศึกษาอันตรกิริยาระหว่าง TiO_2 กับสารประเภทอินทรีย์ หรือ อนินทรีย์ เป็นตัวแปรที่สำคัญเกิดขึ้นในสภาพแวดล้อมๆที่ต้องการจะแก้ไขปัญหาที่มีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม นั้นๆ จนกระทั่งเห็น ได้อย่างชัดเจนมากขึ้นในช่วงเวลาที่ผ่านมานี้ใน TiO_2 หลายทศวรรษ มีความก้าวหน้าและพัฒนาอยู่เสมอของเหล่านักวิจัยที่ต่างมุ่งเน้นหาแนวทางที่จะประยุกต์ใช้ TiO_2 ให้กว้างขวางมากขึ้นที่ปรากฏเห็นได้ใน 2 กลุ่ม คือ nanoscience และ nanotechnology แล้วด้านความพิเศษของ TiO_2 ทั้งสมบัติทางเคมีและสมบัติทางกายภาพพร้อมทั้งยังสามารถทำการศึกษาในระดับของขนาดที่เล็กและเล็กลงไปอีกยังได้ TiO_2 แล้วไม่ส่งผลกระทบต่อระบบนิเวศหรือสิ่งแวดล้อม เนื่องด้วย TiO_2 ไม่มีความเป็นพิษ และ ก่อให้เกิดปัญหาด้านมลพิษอีกด้วย ปัจจุบันนี้ TiO_2 มีความน่าสนใจเป็นอย่างยิ่งในเหล่าบรรดานักวิจัยที่หาสมบัติ เนื่องจากความสำคัญและปัญหาในปัจจุบันนี้คือ ต้องการที่จะหาวัสดุอื่นเป็นอุปกรณ์ที่สามารถจะช่วยบรรเทาวิกฤติพลังงานของโลกที่กำลังจะเกิดขึ้นในอนาคตอันใกล้นี้ เพราะฉะนั้น TiO_2 จึงเป็นอีกหนึ่งความหวังเพื่อที่จะมาประยุกต์ใช้กับพลังงานจากแสงอาทิตย์ แล้วในขณะนี้ก็มีนวัตกรรมใหม่ที่เกิดขึ้นเป็นอย่างมากที่จะปรับเปลี่ยนประยุกต์ใช้งานให้มีความเหมาะสมมากขึ้นของ TiO_2 โดยเฉพาะอย่างยิ่งหลังปี 1990 มีแนวความคิดที่ใหม่ๆเกิดขึ้นอย่างมากมายในเรื่องที่จะช่วยบรรเทาวิกฤติพลังงาน จึงเกิดความมั่นใจเป็นอย่างมากเชื่อว่าการศึกษาและการทดสอบด้วยนวัตกรรมใหม่ๆ ที่ครอบคลุมถึงเอกลักษณ์หรือสมบัติต่างๆที่มีใน TiO_2 จะส่งเสริมการวิจัยและพัฒนาที่จะหาแนวทางแก้ไขปัญหานั้นๆ จึงมุ่งเน้นที่จะให้มีความคืบหน้าใหม่ๆที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์คุณสมบัติที่เหมาะสมกับการปรับเปลี่ยนและการประยุกต์ใช้วัสดุนาโน TiO_2 ที่เป็นโจทย์สำคัญเพื่อให้สอดคล้องและไม่ก่อให้เกิดปัญหาต่อสิ่งแวดล้อมและหาแนวทางแก้ไขที่จะบรรเทาเกี่ยวกับปัญหาด้านพลังงานที่กำลังจะเผชิญหน้าในไม่ช้าจึงเป็นอีกหนึ่งของความท้าทายของเหล่านักวิจัยใหม่ๆที่กำลังมุ่งหน้าหาทางตอบโจทย์

ไทเทเนียมไดออกไซด์ [14] (titanium dioxide, TiO_2) เป็นสารประกอบประเภท อนินทรีย์ ที่มีความเสถียรภาพ ที่ไม่เป็นพิษต่อระบบชีวภาพ แล้วในปัจจุบันนี้ได้มีกลุ่มนักวิจัยได้พยายามศึกษา ในสมบัติของไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่เป็นวัสดุนาโน โลหะออกไซด์ชนิดหนึ่ง ที่ได้รับความนิยมในการนำมาใช้งานเพื่อเพิ่มสมบัติพิเศษให้กับผลิตภัณฑ์ที่หลากหลายชนิด

ไทเทเนียมไดออกไซด์โดยทั่วไปแล้วมีขนาดผลึก (crystal size) อยู่ในระดับนาโนเมตร โดยผลึกเหล่านี้สามารถรวมตัวกัน (aggregate) ให้มีขนาดใหญ่ขึ้นเป็นอนุภาคนาโนซึ่งมีขนาดในระดับหลายร้อยนาโนเมตร ไปจนถึงขนาดหลายไมครอนได้ ขนาดผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์มักขึ้นอยู่กับ

กับโครงสร้างผลึกเป็นหลัก ซึ่งเกิดจากการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีต่างๆ วิธีการที่นิยมในการสังเคราะห์กันมากคือซอลเจล (sol-gel method) ซึ่งเป็นการใช้สารตั้งต้นในรูปของสารละลายของไทเทเนียมไดออกไซด์ เช่น titanium tetraisopropoxide (TTIP), titanium tetrachloride (TiCl_4), titanium tert-butoxide (TiBu) ทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ และสารเคมีอื่นๆ ให้อยู่ในรูปของเจล (gel) แล้วจึงนำมาเผา (calcination) ที่อุณหภูมิต่างๆ กัน ซึ่งจะทำให้ได้ผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีลักษณะแตกต่างกันทั้งอยู่ในรูปอสัณฐาน (amorphous) การขึ้นรูปได้สามารถทำได้หลายรูปแบบ เช่น ผงนาโน ฟิล์มบาง เส้นใย จากนั้นจึงนำไปใช้งานได้ตามความเหมาะสม ตัวอย่างวิธีการในการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีโซลเจล[14]

2.2.1 สมบัติของไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2)

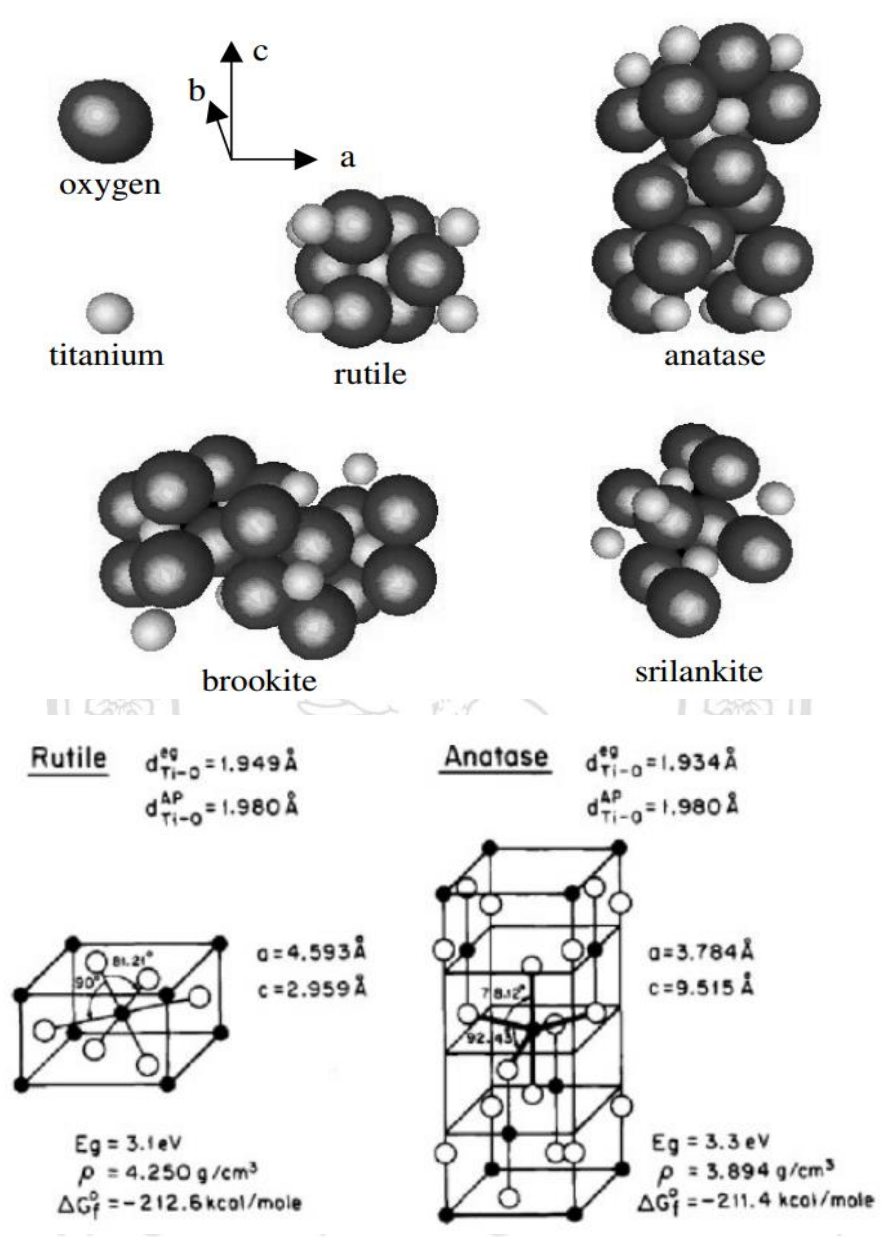
ไทเทเนียมออกไซด์[15]มีโครงสร้างอยู่ 4 รูปแบบที่สำคัญ คือ รูไทล์ (rutile), อนาเทส (anatase), บรูคไคท์ (brookite) และซีเลนไคท์ (srilankite) เป็นต้น โดยไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบอนาเทส จะมีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกได้ดีกว่าโครงสร้างแบบรูไทล์ สาเหตุเนื่องมาจากการกลับมารวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอนกับโฮล เกิดได้ยากกว่าโครงสร้างแบบรูไทล์

2.2.2 ชนิดไทเทเนียมไดออกไซด์ แบ่งตามโครงสร้างของผลึก[16]

1) รูไทล์ (rutile) มีโครงสร้างผลึกแบบทรงแทงโกนัล (tetragonal) เป็นชนิดที่พบมากที่สุด ในธรรมชาติ มีความคงทน และเสถียรต่อการเปลี่ยนแปลงต่ออุณหภูมิที่สูง

2) อนาเทส (anatase) มีโครงสร้างผลึกแบบทรงแทงโกนัล (tetragonal) เป็นชนิดที่พบในธรรมชาติปานกลาง หากให้ความร้อนสูงกว่า 915 องศาเซลเซียส จะเปลี่ยนโครงสร้างผลึกเป็นแบบรูไทล์

3) บรูคไคท์ (brookite) มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก (orthorhombic) เป็นชนิดที่พบได้น้อยในธรรมชาติ มีความเสถียรต่ออุณหภูมิต่ำ หากได้รับความร้อนมากกว่า 750 °C จะเปลี่ยนโครงสร้างผลึกเป็นแบบรูไทล์



รูปที่ 2.2 โครงสร้างผลึกและโครงสร้างแลตทิซเฟสอานาทส กับเฟสรูไทล์ ของไทเทเนียมไดออกไซด์

[15], [13]

จาก รูปที่ 2.2 แสดงให้ทราบถึงลักษณะโครงสร้างยูนิเซลล์ของเฟสรูไทล์กับเฟสอานาทสของไทเทเนียมไดออกไซด์ จากโครงสร้างของเฟสทั้ง 2 นั้น สามารถอธิบายได้ตามลักษณะของโครงสร้างในเทอมของสายโซ่ (chains) ที่เป็นรูปแบบ TiO_6 octahedra แล้ว Ti^{4+} ไอออน ถูกครอบล้อมด้วย O^{2-} ไอออน 6 อะตอม ในโครงสร้างของผลึกทั้งสองนั้น มีความแตกต่างกันตรงจุดลักษณะการบิดตัวของ

การจับกลุ่มรวมตัวเป็นสายโซ่กันรูปแบบ octahedral สำหรับ โครงสร้างของเฟสรูไทล์จะมีการบิดตัวที่ ค่อยข้างออกไปมากจะเป็นรูปแบบที่คล้ายกับ orthorhombic ส่วน โครงสร้างของเฟสอนาเทสจะค่อย ข้างที่บิดน้อยจึงมีความเป็น orthorhombic ส่วนระยะความยาวของอะตอม Ti-Ti ในเฟสอนาเทสจะมี ขนาดใหญ่แต่ระยะความยาวอะตอมของ Ti-O จะสั้นกว่าเฟสรูไทล์ เหล่านี้จากความแตกต่างใน โครงสร้างแลตทิซจึงเป็นผลต่อการเกิดความหนาแน่นของมวลและ โครงสร้างวงทางอิเล็กทรอนิกส์ ของเฟสทั้งสองของ TiO_2 ในลำดับต่อมา Swamy และคณะ ได้ทำการค้นพบว่า สำหรับการเตรียม เฟสอนาเทสของ TiO_2 มีฟังก์ชันที่ส่งผลต่อขนาดของอนุภาคให้มีขนาดเล็กได้นั้นด้วยการควบคุม ระบบความดันที่ปล่อยเข้าไปสามารถทำให้ โครงสร้างผลึกนั้นเปลี่ยนไปได้จากที่ควบคุมความดัน Barnard และ คณะ ได้ทำการศึกษาความเสถียรของอนุภาคนาโน TiO_2 ในสภาพแวดล้อมที่แตกต่างกัน ด้วยการอาศัยทฤษฎีอุณหพลศาสตร์ (thermodynamic) พบพื้นผิวนั้นมีความสำคัญเป็นอย่างมากต่อ ความเสถียร [13]

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพบางประการของ TiO_2 [15]

สูตร โครงสร้าง	TiO_2
ลักษณะ	ของแข็ง สีขาว
น้ำหนักโมเลกุล	79.87 g mol^{-1}
ความหนาแน่น	4.23 cm^{-3}
จุดหลอมเหลว	1870°C
จุดเดือด	2972°C
การละลาย	ไม่ละลายน้ำ
ความเป็นพิษ	ไม่เป็นพิษ

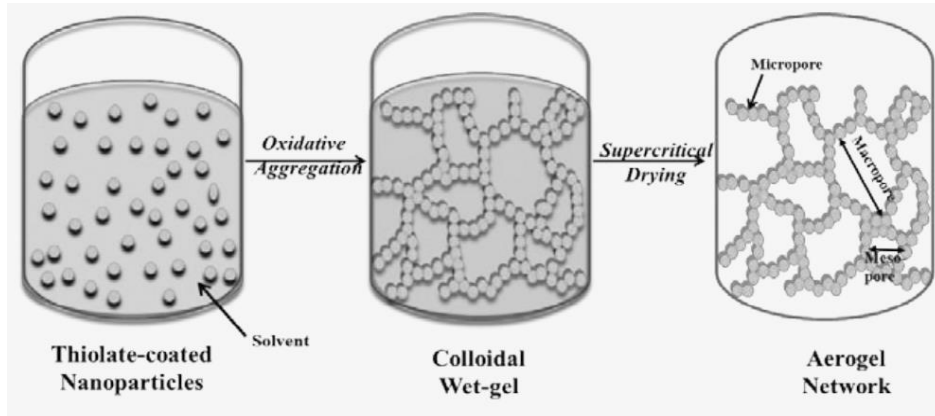
ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ถูกนำมาใช้งานจะเลือกเพียงไม่กี่เฟส โดยรวมกันลักษณะพื้นฐานวิทยาเป็น อีกปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อความเสถียร (stability) ของ พื้นผิว (surface) ของผลึกนาโนไทเทเนียมได ออกไซด์ เช่น ขนาด รูปร่าง โครงสร้างของผลึก เป็นต้นที่สามารถบงบอกถึงรายละเอียดเฟสของ ไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่มีผลต่อสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ (electronic) และ สมบัติทางแสง (optical properties) สมบัติเหล่านี้ล้วนมีอิทธิพลอย่างเห็นได้ชัดๆ ในที่นี้จะเน้นการใช้งานด้านการเปลี่ยนจาก พลังงานจากแสงเปลี่ยนเป็นพลังงานไฟฟ้า ซึ่งจากข้างต้นที่อธิบายถึงรายละเอียดของเฟสไทเทเนียม ไดออกไซด์ โดยหลักๆแล้ว จะเลือกใช้ เฟสอนาเทส (anatase) เนื่องจากมีค่าระหว่างระดับพลังงานที่ สูงกว่า เฟสรูไทล์ (rutile) ซึ่งมีประสิทธิภาพที่สูงกว่า เพราะว่า เฟสอนาเทสยังสามารถแปลงเปลี่ยนไป

เป็นเฟส รูไทล์ บรูคไคท์ (brookite) เมื่อได้รับความร้อน ดังนั้น จึงสามารถกล่าวได้ว่า อนาคต ยังเป็นที่ยังไม่เสถียร ค่าระดับระหว่างแถบพลังงานของเฟส อนาคต 3.2 อิเล็กตรอน โวลต์ และ เฟส รูไทล์ 3.0 อิเล็กตรอน โวลต์ และมีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิด n-type [13]

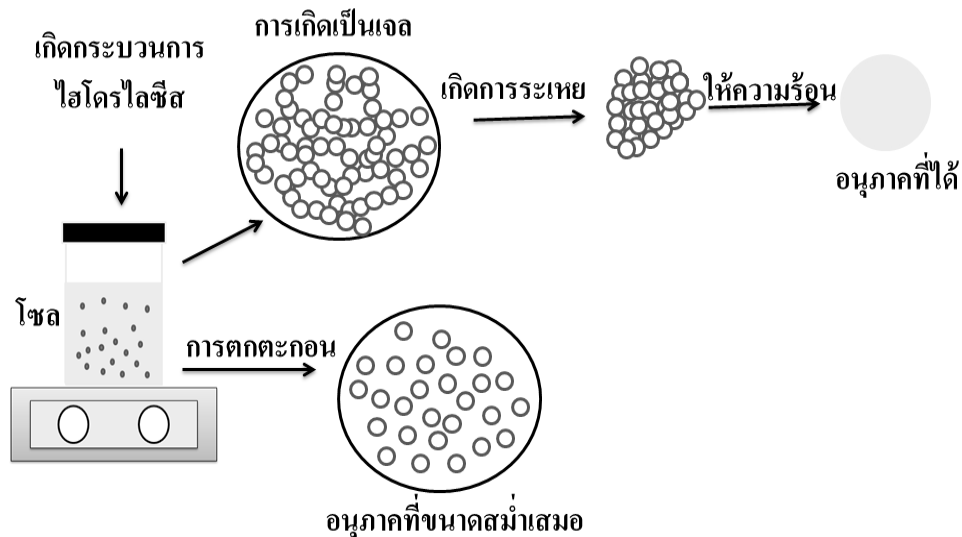
2.3 กระบวนการซอลเจล (sol-gel process)[17]

การเตรียมสารด้วยเทคนิค ซอลเจล ถือเป็นอีกวิธีหนึ่งที่ใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโน (nanoparticles) สำหรับสารประเภท สารกึ่งตัวนำ โลหะ ออกไซด์ ที่สามารถได้ผลิตภัณฑ์ที่บริสุทธิ์ และสามารถควบคุมขนาดให้ได้ในระดับขนาดนาโน หรือ ตามที่ต้องการโดยขึ้นอยู่กับเทคนิคและขั้นตอนการควบคุมของตัวแปร

กระบวนการซอลเจล คือ กระบวนการรวมตัวของโมเลกุลของสารประเภทออกไซด์ตาข่าย (oxide network) ที่อาศัยการเกิดปฏิกิริยา ของกระบวนการ พอลิคอนเดนเซชัน (polycondensation) ซึ่งเป็นกระบวนการนำโมเลกุลเดี่ยว หรือ ต่างชนิดกันมาทำปฏิกิริยาทางเคมีเข้าด้วยกัน แล้วส่งผลให้เกิดการแยกตัวของน้ำกับสารตั้งต้นตัวนั้น หรือ ยังสามารถแยกตัวกับวัสดุตัวอื่นที่ไม่ใช่น้ำ ที่ควบคุมภายใต้ความดันและอุณหภูมิจนกระทั่งส่งผลให้โมเลกุลเป็นโครงสร้างเป็น โมเลกุลรูปตาข่าย อาจจะ ทำให้ได้ลักษณะของอนุภาคที่แตกต่างกันไป เช่นมีลักษณะพื้นฐานที่เป็นผลึกเดี่ยวหรือ อสังฐานจากการกล่าวมาเบื้องต้นของกระบวนการซอลเจล เจล นั้นซึ่งเกิดจาก 2 ขั้นตอน ที่นำมารวมกัน ดังนี้ ขั้นตอน ซอล (sol) คือ อนุภาคจะอยู่ในสถานะในของเหลวและ ส่วนขั้นตอน เจล (gel) คือ ลักษณะของอนุภาคจะประกอบกันเป็น โครงสร้าง 3 มิติ เชื่อมต่อกันเป็นร่างตาข่ายห่อหุ้มล้อมในสถานะเฟสของเหลว (liquid phase) สำหรับการสังเคราะห์สารจำพวก โลหะ ออกไซด์ (metal oxides) โดยทั่วไป จะใช้การเตรียมที่ อาศัยการเกิด ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) เพื่อแยกสารตั้งต้นพวกโลหะ หรือ สลายพันธะให้ความร้อนเข้าไปให้อนุภาคที่ได้จากการสลายแล้วเกิดการรวมกลุ่มกันจับกันแน่นจนได้ขนาดและรูปร่างที่เป็นทรงกลมมีขนาดอยู่ในช่วงระดับนาโนเมตร



รูปที่ 2.3 แสดงกระบวนการเกิดปฏิกิริยา การสลายพันธะด้วยวิธีซอลเจล [17]

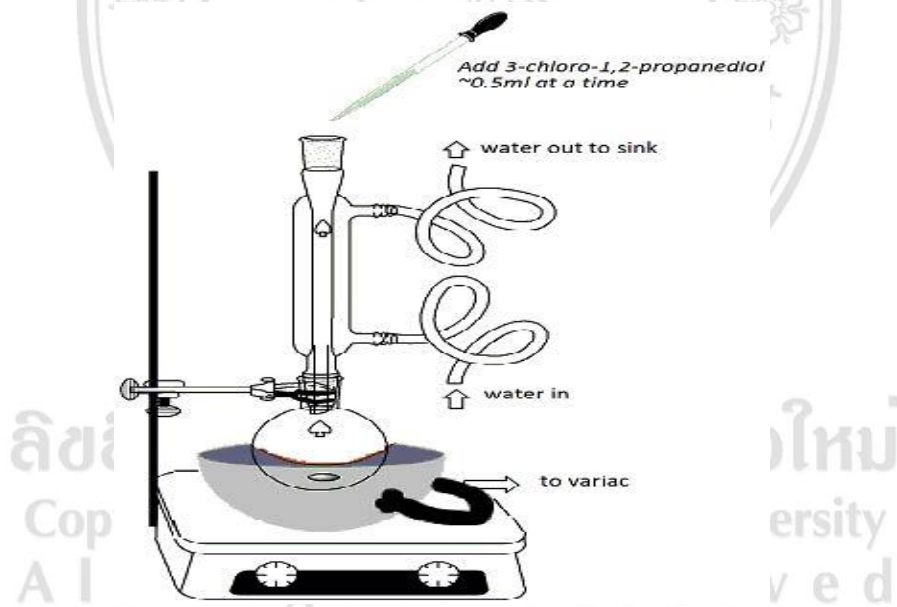


รูปที่ 2.4 แสดงกระบวนการซอลเจลจากการสังเคราะห์ไทเทเนียม ไดออกไซด์

2.4 กระบวนการกลั่นไหลกลับ (reflux process) [18]

การเกิดปฏิกิริยาของสารประเภทอินทรีย์นั้น จะเกิดขึ้นเร็วหรือช้าล้วนมีสาเหตุมาจากการกระตุ้นปฏิกิริยาเคมีในกระบวนการของสารเหล่านั้น แต่อย่างไรก็ตามส่วนสำคัญที่มีผลมากคือ อุณหภูมิจะดำเนินตามระบบที่เกิดขึ้นในช่วงนั้นๆ ของสารอินทรีย์ที่มีสมบัติแตกต่างกันออกไป บางตัวอาจจะเกิดขึ้นในอุณหภูมิที่สูง หรือ บางตัวอาจจะเกิดในอุณหภูมิต่ำ แต่ถ้าพูดถึงการเตรียมสารในห้องทดลองโดยทั่วไป ส่วนมากจะให้ความร้อนเข้าไปเพื่อเร่งการเกิดปฏิกิริยาเคมี และอัตราของสารที่

เตรียมอยู่ในสภาวะที่เหมาะสมซึ่งมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมีอีกด้วย แล้วจุดเดือด (boiling point) ที่เกิดขึ้นถือได้ว่าเป็นจุดสังเกตที่ง่ายที่สุด เพื่อที่จะได้ควบคุมอุณหภูมิของตัวทำละลาย (solvent) ที่เกิดขึ้นเพื่อป้องกันไม่ให้จุดเดือดของสารละลายนั้นเกิดขึ้นจนไม่สามารถควบคุมในระบบได้ จะส่งผลให้สารละลายนั้นเกิดการไหลย้อนกลับเข้ามาในระบบที่ควบคุมไว้ กระบวนการกลั่นไหลกลับ (reflux process) เป็นอีกหนึ่งวิธีที่ใช้เตรียมสารหรือสังเคราะห์สารในระดับ อนุภาคนาโน ที่อาศัยความร้อนเข้าช่วยเพื่อเร่งการเกิดปฏิกิริยาเคมีอย่างต่อเนื่องของสารตั้งต้นนอกจากนั้นยังมีการระบายความร้อนอย่างต่อเนื่องด้วยการปล่อยน้ำเข้าไปหล่อเย็นเพื่อควบคุมปริมาตรให้คงที่ตลอดเวลา ด้วยการควบคุมเพื่อให้ได้อุณหภูมิ ความดันมีความคงที่ ในระหว่างปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องจึงส่งผลต่อการฟอร์มตัวของอนุภาคเพื่อให้ได้ขนาดตามที่ต้องการ ด้วยการควบคุมค่า pH จะกล่าวอีกได้ว่า ภายในระบบที่เกิดจะพยายามรักษาสภาวะความสมดุลของการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นเพื่อป้องกันไม่ให้สภาวะแวดล้อมข้างนอกเข้ามาเกี่ยวข้องในการดำเนินการเกิดปฏิกิริยาเคมีให้ได้ตัวผลิตภัณฑ์ตามที่ต้องการตามความเหมาะสมของอัตราส่วนของสารที่เตรียมไว้

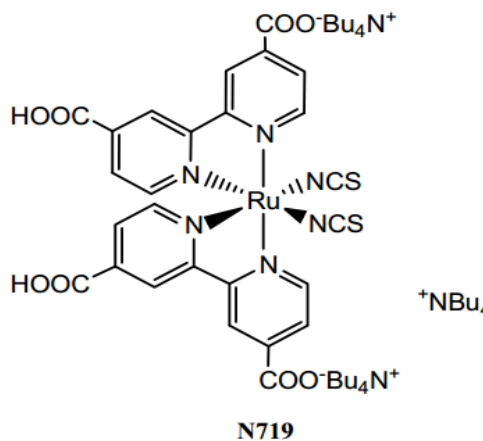


รูปที่ 2.5 กระบวนการเตรียมสารด้วยเทคนิคการกลั่นไหลกลับ (reflux) [19]

2.5 Dye (N719) [20]

ปัจจุบันนี้มีเหล่านักวิจัยได้พยายามที่จะพัฒนาให้เซลล์แสงอาทิตย์ให้มีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้นในปี ค.ศ. 1991 คณะนักวิจัยโดย ไมเคิล เกรสเซลและไบรอัน โอเรแกน (Michael Grätzel and Brian O'Regan) ได้คิดค้นเซลล์แสงอาทิตย์แบบใหม่ขึ้น เรียกว่า เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงแล้วมีอีกปัจจัยหนึ่งก็คือว่า เป็นส่วนสำคัญอย่างมากที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพ คือ สีย้อมไวแสง ณ ปัจจุบันนี้ Dye N719 ถือว่าเป็นสีย้อมไวแสงที่สามารถเพิ่มประสิทธิภาพได้มาก จึงทำให้เหล่านักวิจัยหาทางที่จะพัฒนา นวัตกรรมที่จะมีค่าเพิ่มขึ้นไปอีก

Dye (N719) เป็นสีย้อมที่ไวต่อแสงมีการปรับประยุกต์ใช้งานทางด้านการเปลี่ยนจากพลังงานแสงอาทิตย์ให้เป็นพลังงานไฟฟ้าที่มีประสิทธิภาพที่ดีขึ้นเป็นอย่างมากถ้าเปรียบเทียบกับสีย้อมชนิดอื่น Dye (N719) เป็นสารอินทรีย์ที่ได้จากการพัฒนาจาก N3 โดยพันธะของ tetrabutylammonium ทั้ง 2 จะเชื่อมต่อกันกับหมู่ฟังก์ชัน carboxyl ของสีย้อมไวแสงชนิด N3 ตามที่แสดงในรูปที่ 2.6 ในระหว่างสารประกอบเชิงซ้อน ของรูทีเนียม ไพโรลิดีน (ruthenium(II) polypyridyl complexes) จะมีสารประกอบล้อมรอบด้วยหมู่ฟังก์ชันอัลคิลอะนิลีน (alkyl aniline) ซึ่งจะมีลักษณะเป็นการรวมตัวกันอยู่บน วงแหวนฟีนิล (phenyl) เป็นตัวหนึ่งที่เป็นองค์ประกอบของกลุ่มอิเล็กตรอน (e-donating group) ที่รวมตัวอยู่กับหมู่ที่ทำหน้าที่รับอิเล็กตรอนในไฮบริดเดียวกันนั้น เพื่อที่จะทำหน้าที่ให้มีโอกาสเพิ่มความสามารถต่อการดูดกลืนแสงของความยาวคลื่นในช่วงวิสิเบิล ถึง ช่วงอินฟราเรด [21]

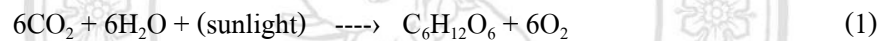


รูปที่ 2.6 โครงสร้างสีย้อมไวแสง N719 [20]

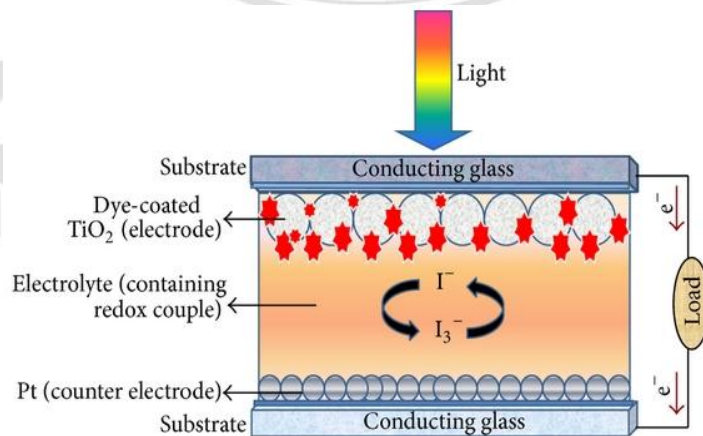
2.6 องค์ประกอบของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง [22]

ในปี ค.ศ. 1991 คณะนักวิจัยโดย ไมเคิล เกรสเซลและไบรอัน โอเรแกน (Michael Grätzel and Brian O'Regan) ได้คิดค้นเซลล์แสงอาทิตย์แบบใหม่ขึ้น เรียกว่า เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง (Dye-sensitized solar cells)[6] ดังรูปที่ 2.7 โดยอาศัยแนวคิดนี้เกิดจากการเลียนแบบการสังเคราะห์ด้วยแสง[7] (photosynthesis) ของพืช เป็นกระบวนการที่รงควัตถุของพืชพวกคลอโรฟิลล์เป็นตัวรับพลังงานแสง

เปลี่ยนเป็นพลังงานเคมี (chemical power) มาใช้ให้เกิดประโยชน์ในการสร้างอาหารจากโมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และน้ำ (H_2O) ไปเป็นคาร์โบไฮเดรต (carbohydrates) คือเป็นน้ำตาล ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) หรือแปรรวมทั้งการปลดปล่อยออกซิเจน (O_2) ออกมาโดยกระบวนการสังเคราะห์แสงของพืชสามารถเขียนออกมาเป็นสมการเคมี [3] ได้ดังนี้



เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง มีองค์ประกอบที่สำคัญ คือ สีย้อมไวแสง อนุภาคโลหะออกไซด์ สารอิเล็กโทรไลต์ หรือ ตัวส่งผ่านประจุ และขั้วไฟฟ้าโปร่งแสงตามรูปที่ 2.7 โดยแต่ละส่วนมีหน้าที่และสมบัติที่สำคัญดังนี้



รูปที่ 2.7 โครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง [23]

2.6.1 สีย้อมไวแสง (Dye sensitizer) [22]

เป็นสารที่ยึดเกาะอยู่กับอนุภาคนาโนของสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ด้วยพันธะ $-OH$ หรือ $=O$ (พันธะเดี่ยว หรือ พันธะคู่) ทำหน้าที่ในการดูดกลืนแสงอาทิตย์โดยเฉพาะช่วงที่ตาเรามองเห็น โดยที่เม็ดสีย้อมจะต้องมีคุณสมบัติ คือ มีความเสถียรภาพเมื่ออยู่ในสภาวะที่ถูกออกซิไดซ์ สภาวะพื้นและสภาวะถูกกระตุ้น มีค่าการดูดกลืนแสงที่สูง มีราคาถูกและไม่เป็นพิษกับสิ่งแวดล้อม ซึ่งปกติแล้วมักใช้โมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะรูเทเนียม (Ru) กับลิแกนด์ในกลุ่มของ โพลีไพริดีน (polypyridine) เนื่องจากว่าสารดังกล่าวมีราคาแพงอันเนื่องมาจากการมีอยู่อย่างน้อยของโลหะ Ru ดังนั้นการเลือกใช้สีย้อมที่สกัดได้จากพืช เช่น สารคลอโรฟิลล์ (Chlorophyll) แอนโทไซยานิน (Anthocyanin) แครอทีนอยด์ (Carotenoid) เพื่อประยุกต์ใช้แทนจากสีย้อมไวแสงที่ได้จากสารที่มีราคาแพง

2.6.2 สารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ (Metal Oxide Semiconductor) [22]

สารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์มักเป็นกลุ่มสารกึ่งตัวนำที่มีแถบพลังงานกว้าง (wide band gap semiconductor) และมักถูกเตรียมให้อยู่ในรูปของฟิล์มบางที่มีลักษณะเป็นรูพรุนสูง (high porous) และเมื่อถูกเคลือบด้วยโมเลกุลของเม็ดสีย้อมทำให้สามารถดูดกลืนแสงอาทิตย์ในช่วงที่ตาเรามองเห็นได้เป็นอย่างดี เนื่องจากต้องการให้โมเลกุลของสีย้อมมีการดูดกลืนแสงให้ได้มากที่สุด สารกึ่งตัวนำที่ใช้ควรจะไม่ดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็น ทำให้ต้องเลือกใช้สารกึ่งตัวนำที่มีช่องว่างแถบพลังงานกว้างมากกว่า 3 eV และระดับพลังงานของขอบล่างของแถบการนำ (conduction band edge) ควรจะมีค่าน้อยกว่าค่าระดับพลังงานที่สถานะถูกกระตุ้นของโมเลกุลของสีย้อม เพื่อทำให้เกิดการส่งผ่านอิเล็กตรอนจากโมเลกุลของเม็ดสีย้อมยังสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ได้ นอกจากนี้สารกึ่งตัวนำยังต้องมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูง (dielectric constant) มีความเสถียร ราคาถูกและไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม สารกึ่งตัวนำในกลุ่มโลหะออกไซด์ที่นิยมใช้กันมากที่สุดคือ ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ในรูปของโครงสร้างผลึกแบบอนาเทส (Anatase, $E_g = 3.2\text{ eV}$) ซึ่งผลึกแบบอนาเทสมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูง ($\epsilon = 80$) และมีค่าดัชนีหักเหของแสงสูง ($n = 2.5$) ทำให้มีการสะท้อนของแสงกลับไปกลับมาได้ดี เป็นการเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดกลืนแสงของโมเลกุลของเม็ดสีย้อม

2.6.3 สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte solution) [22]

สารละลายอิเล็กโทรไลต์ ทำหน้าที่ในการส่งผ่านอิเล็กตรอน (electron transfer) จากขั้วไฟฟ้าแคโทดหรือแอโนดในฝั่งที่เป็นฟิล์มบางของโลหะแพลทินัม ไปยัง โมเลกุลของเม็ดสีที่เสียอิเล็กตรอนไปในตอนแรกจากการถูกกระตุ้นด้วยแสง ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะอาศัยกระบวนการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction) และปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) หรือที่เรียกว่าปฏิกิริยา รีดอกซ์ (Redox reaction) ซึ่งคุณสมบัติของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ดีจะต้องไม่มีการดูดกลืนแสงอาทิตย์ในช่วงที่ตามองเห็น มีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน-ออกซิเดชันได้ง่ายเพื่อชดเชยอิเล็กตรอนให้แก่เม็ดสีย้อมที่อยู่ในรูปตัวออกซิไดซ์ได้อย่างรวดเร็ว และจะต้องมีความคงตัวสูง ไม่ก่อให้เกิดสารประกอบตัวใหม่ที่ไม่ต้องการขึ้นภายในเซลล์ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่นิยมใช้ในการประดิษฐ์เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้คือ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ในระบบ ที่ได้จากการแตกตัวของสารไอโอดีน (I_2) โดย จะมีประสิทธิภาพในการให้อิเล็กตรอนกับเม็ดสีย้อมที่อยู่ในรูปของตัวออกซิไดซ์ที่สถานะพื้นได้เป็นอย่างดีสามารถแสดงปฏิกิริยาอิเล็กตรอนในแต่ละกระบวนการได้ดังนี้



2.6.4 แคโทดหรือแอโนด (Counter-electrode) [22]

แคโทดหรือแอโนดทำหน้าที่ถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่มาจากภายนอกให้กลับเข้าสู่สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte solution) โดยที่แคโทดหรือแอโนดต้องมีสมบัติดังนี้คือ มีค่าการนำไฟฟ้าที่ดี มีความเป็นรูพรุนสูงเพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา และจะต้องเป็นตัวเร่ง

ปฏิกิริยาที่ดีด้วย วัสดุที่นิยมใช้ทำเป็นแคโทดหรือแอโนดคือ โลหะแพลทินัม (Pt) แต่เนื่องจากโลหะแพลทินัมมีราคาแพงอาจใช้วัสดุอื่นแทนได้เช่น ผงคาร์บอน ท่อคาร์บอนนาโน หรือโพลิเมอร์นำไฟฟ้า (Conducting polymer) เช่น PEDOT หรือ Polypyrrole เป็นต้น

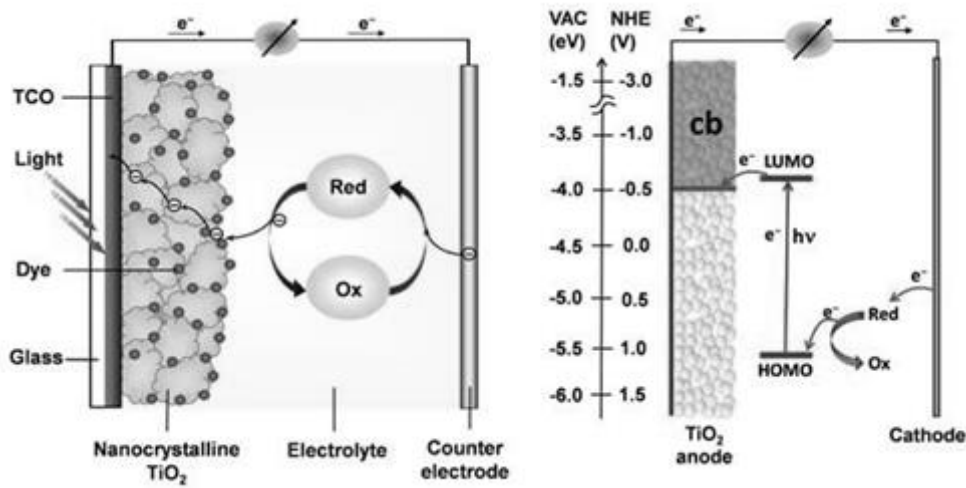
2.6.5 ตัวนำไฟฟ้าโปร่งแสง (Transparent Conducting Oxide glass) [22]

สารนำไฟฟ้าโปร่งแสงมีคุณสมบัติสามารถนำไฟฟ้าได้ดี แต่ในขณะเดียวกันก็ยอมให้แสงในช่วงที่ตามองเห็นผ่านได้ ซึ่งในอุตสาหกรรมการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์มักใช้สารอินเดียมทินออกไซด์ (ITO) ซึ่งมีค่าการนำไฟฟ้าค่อนข้างสูง แต่เนื่องจากในกระบวนการประดิษฐ์เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดผลึกนาโนเมคัสจะต้องมีการให้ความร้อนประมาณ 450 °C ในการเตรียมชั้นฟิล์มของสารกึ่งตัวนำแบบแถบพลังงานกว้าง ซึ่งพบว่าการใช้ ITO นั้นจะไม่มีประสิทธิภาพ เมื่อผ่านอุณหภูมิสูงทำให้ความต้านทานเพิ่มขึ้นอย่างมากเมื่อเทียบกับค่าความต้านทานเริ่มต้น อันจะส่งผลให้ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ลดลง ดังนั้นจึงมีการใช้สารทินออกไซด์ที่เจือด้วยสารฟลูออรีน (SnO₂ : F) ซึ่งมีความเสถียรมากกว่าเมื่อผ่านการเผาที่อุณหภูมิสูง เป็นชั้นฟิล์มนำไฟฟ้าโปร่งแสง

2.7 หลักการแปลงพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้า[24]

เมื่อแสงอาทิตย์หรือพลังงานโฟตอนทะลุผ่านกระจกนำไฟฟ้ามากระทบกับโมเลกุลของสีย้อมที่ยึดเกาะที่ผิวและแทรกตัวอยู่บริเวณที่มีรูพรุนของสารไททาเนียมไดออกไซด์ โฟตอนที่มีความยาวพอจะทำให้เกิดการกระตุ้นในโมเลกุลสีย้อมอยู่ในสภาวะถูกกระตุ้น (Excited state) โดยเปลี่ยนระดับพลังงานจากสถานะพื้น หรือระดับโฮโม (highest occupied molecular orbital, HOMO) ไปยังระดับพลังงานถูกกระตุ้น หรือระดับลูโม (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) โมเลกุลของสีย้อมจะปลดปล่อยอิเล็กตรอนเข้าไปในชั้นไททาเนียมไดออกไซด์และเคลื่อนที่ไปสู่ชั้นนำไฟฟ้าโปร่งแสง (Transparent conductive oxide layer) ของสารไททาเนียมไดออกไซด์แล้วเคลื่อนที่ต่อไปผ่านไปยังกระจกนำไฟฟ้าออกไปวงจรภายนอกแล้วเคลื่อนที่ไปยังอีกขั้วหนึ่งของเซลล์ ในขณะที่สีย้อมสูญเสียอิเล็กตรอนไปนั้นจะดึงอิเล็กตรอนจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte solution) โดยปฏิกิริยานี้จะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อเทียบกับการฉีดอิเล็กตรอน (electron injection) จากสีย้อมไปยังแถบนำของสารไททาเนียมไดออกไซด์เพื่อป้องกันการไหลกลับของอิเล็กตรอนหลังจากนั้นอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) ที่สูญเสียอิเล็กตรอนจะแพร่ผ่านมายังขั้วแคโทดหรือแอโนด (counter electrode) เพื่อรับอิเล็กตรอนแล้วกลับมาอยู่ในสถานะผู้ให้อิเล็กตรอนต่อไป แล้วจะเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์บริเวณ

สารละลายอิเล็กโทรไลต์และอิเล็กตรอนจะวนกลับมายังระดับพลังงานพลังงาน โฮโม (highest occupied molecular orbital , HOMO) ตามรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 แสดงหลักการการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์แบบสีย้อมไวแสง [25]

2.8 การวัดประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ [11]

เมื่ออิเล็กตรอนจากวงโคจรภายนอกจะเคลื่อนที่ไปยัง counter-electrode ซึ่งถูกเชื่อมต่อในเซลล์แสงอาทิตย์ จะมีค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (J) ในสมการ (7) ที่เป็นไปตามผลลัพธ์ของข้อไฟฟ้าได้ ดังนี้

$$J_{sc} = J_p + J_D \quad (7)$$

เมื่อ J_p คือ photo generated current density

J_D คือ dark current density

J_{sc} คือ short circuit current density

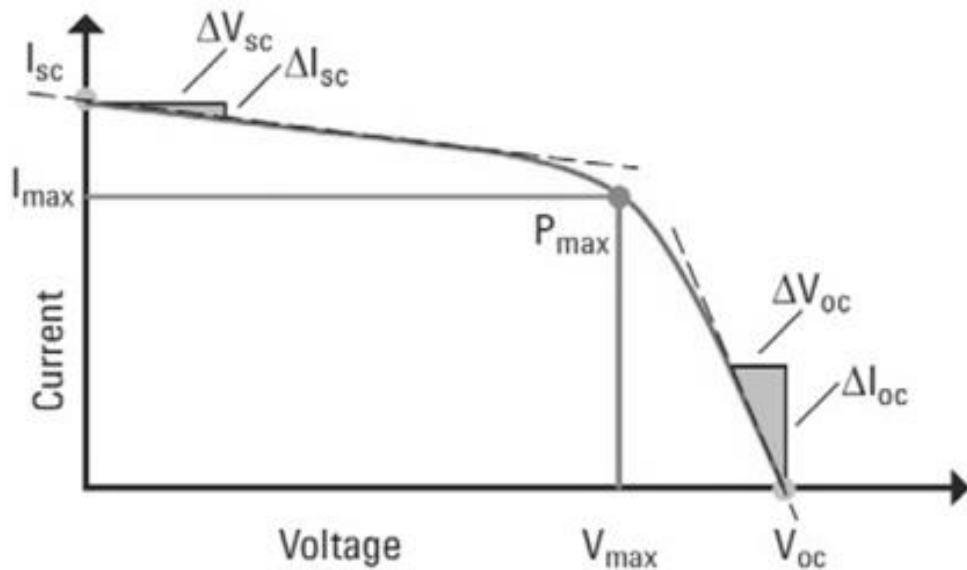
โดยค่า J_{sc} เป็นค่าที่ได้จากเงื่อนไขของ short circuit ซึ่งเห็นได้จากกราฟ J-V (current – voltage curve) ภายใต้งานเมื่อ $V=0$

ค่า V_{oc} จะแปรผันกับค่าพลังงานที่แตกต่างระหว่างระดับพลังงาน Fermi energy ของสารกึ่งตัวนำและระดับพลังงานของ electrolyte redox couple

ค่ากำลังสูงสุดที่สามารถคำนวณได้คือ $P_{\max} = J_{\max} \times V_{\max}$ ซึ่งเป็นพื้นที่สี่เหลี่ยมที่ได้แสดงในรูปที่ 4 จากจุดสูงสุด

ค่า Fill Factor (FF) สามารถคำนวณได้จากสมการ (8) ซึ่งเป็นข้อมูลจากการวัดคุณภาพของอุปกรณ์ที่ใช้โดยพื้นที่สี่เหลี่ยมจัตุรัสของ กราฟ J-V (current – voltage curve)

$$FF = \frac{J_{\max} \times V_{\max}}{J_{sc} \times V_{oc}} \quad (8)$$



รูปที่ 2.9 กราฟ I-V (current – voltage curve) ของเซลล์แสงอาทิตย์ [26]

ประสิทธิภาพของการแปรผันพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์ (η) สามารถคำนวณได้จากสมการ (9) ดังนี้

$$\eta = \frac{J_{\max} \times V_{\max}}{P_{in}} = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}} \quad (9)$$

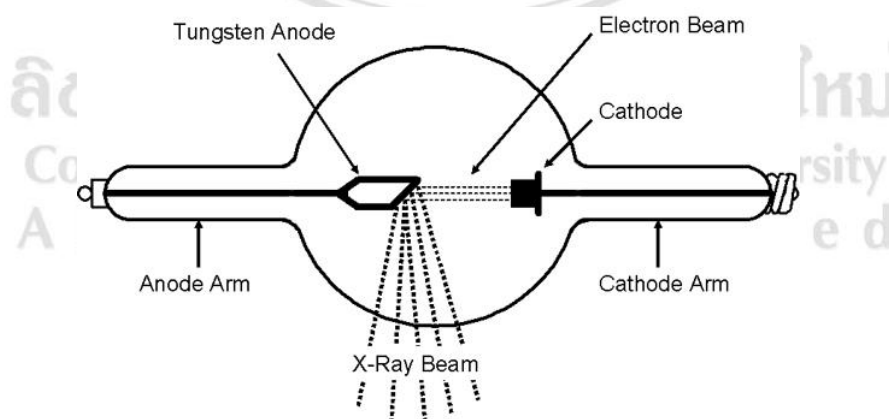
- โดย P_{in} คือ ผลรวมของกำลังของแสงที่ตกกระทบบนเซลล์แสงอาทิตย์
- J_{sc} คือ ความหนาแน่นกระแสลัดวงจร
- V_{oc} คือ ความต่างศักย์วงจรเปิด

J_{max} คือ ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าที่ทำให้มีกำลังสูงสุด
 V_{max} คือ ศักย์ไฟฟ้าที่ทำให้มีกำลังไฟฟ้าสูงสุด

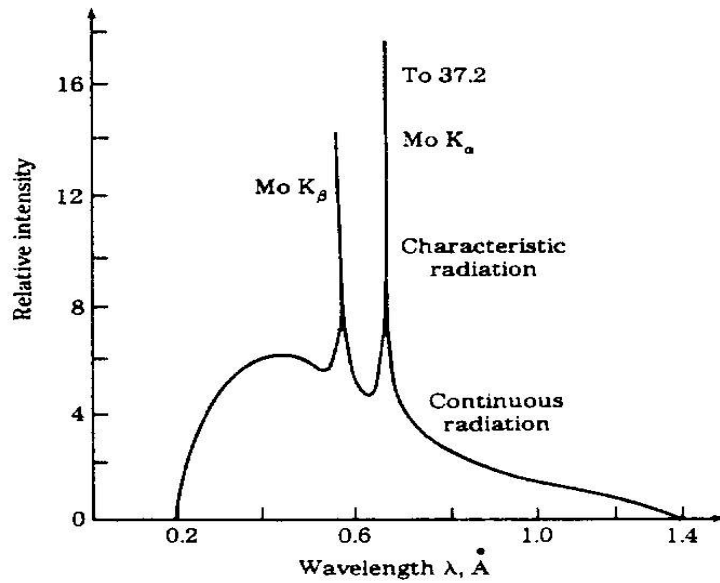
2.9 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction) [27]

รังสีเอกซ์ถูกค้นพบในปี 1895 โดยนักฟิสิกส์ชาวเยอรมัน ชื่อ Roentgen และถูกตั้งชื่อเพราะธรรมชาติตามลักษณะในช่วงเวลานั้น และไม่มีลักษณะคล้ายกับแสงไฟธรรมดา แล้วรังสีนี้ไม่สามารถมองเห็นด้วยตาเปล่า แต่มีความสามารถทะลุทะลวงได้อย่างมากและลำแสงนั้นสามารถผ่านทะลุร่างกายของมนุษย์ และ วัตถุที่หนาทึบ รังสีเอกซ์ คือ รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าคล้ายกับแสงไฟแต่มีความยาวคลื่นสั้นมากๆ 0.5-2.5 Å (10^{-8} cm) ขนาดความยาวคลื่นแสงที่มองเห็นอยู่ในอันดับของ 6000 Å

รังสีเอกซ์เกิดขึ้นเมื่ออนุภาคใดๆที่ถูกขารัดและมีพลังงานเพียงพอ ถูกทำให้ลดความเร็วอย่างรวดเร็ว อนุภาคในที่นี้คือ รังสีเอกซ์ถูกสร้างขึ้นที่หลอดรังสีเอกซ์เป็นแหล่งที่มีอิเล็กตรอนและขั้วโลหะสองชนิดต่อกับแหล่งจ่ายพลังงานความต่างศักย์สูงประมาณ 10 kV จะส่งอิเล็กตรอนไปที่เป้าแอโนดอย่างรวดเร็ว จนทำให้ชนเป้าด้วยความเร็วสูง รังสีเอกซ์ถูกสร้างขึ้นตรงจุดที่เกิดการชนและแผ่กระจายออกไปทุกทิศทุกทาง พลังงานศักย์ส่วนใหญ่ของอิเล็กตรอนที่ชนเป้าถูกแปลงไปเป็นความร้อน ต่ำกว่า 1 % เท่านั้นที่ถูกเปลี่ยนไปเป็นรังสีเอกซ์



รูปที่ 2.10 แหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์จากหลอดรังสีเอกซ์ [28]



รูปที่ 2.11 แสดงภาพวาดสเปกตรัมรังสีเอกซ์จากอะตอมมอลิบดีนัมที่พลังงานอิเล็กตรอนกระตุ้น 35 kV

[29]

เมื่อรังสีที่มาจากเป้าประกอบไปด้วยรังสีที่มีหลายความยาวคลื่นและความเข้มแสง (intensity) เปลี่ยนไปตามความยาวคลื่นขึ้นอยู่กับค่าความต่างศักย์ของหลอดรังสีเอกซ์ เมื่อความต่างศักย์ของหลอดรังสีเอกซ์ถูกเพิ่มขึ้นสูงกว่าค่าเฉพาะของโลหะที่เป้า ซึ่งสังเกตจะเห็นจุดสูงสุดของความเข้มแสงที่ความยาวคลื่นเฉพาะบน Continuous spectrum ซึ่งคือ Characteristic lines K, L, M ซึ่งเป็นผลมาจากอะตอมของวัสดุที่เป็นเป้า ซึ่งเป็นลักษณะของโลหะแต่ละชนิด เกิดจากการลดความเร็วของอิเล็กตรอนที่เป้า และ K lines (K_{α}) เท่านั้นที่มีประโยชน์ใน X-ray Diffraction เนื่องจาก L และ M line มีความยาวคลื่นสูงซึ่งง่ายต่อการดูดกลืน (absorbed) รังสีที่ออกมาจากเป้าประกอบไปด้วยรังสีหลายความยาวคลื่นและด้วยความเข้มแสงที่แตกต่างกับความต่างศักย์ของหลอดรังสี ที่ความเข้มมีค่าตั้งแต่ศูนย์จนถึงความยาวคลื่นที่เรียกว่า Short-wavelength limit (λ_{SWL}) ความเข้มจะเพิ่มความสูงขึ้นอย่างรวดเร็วถึงค่าสูงสุดและลดลงโดยไม่มีจุดสิ้นสุดในตรงฝั่งความยาวคลื่น เมื่อความต่างศักย์ของหลอดรังสีเพิ่มขึ้น ความเข้มของทุกความยาวคลื่นเพิ่มขึ้นและทั้ง Short-wavelength limit (λ_{SWL}) ก็กับตำแหน่งของจุดสูงสุดขยับไปทางความยาวคลื่นสั้น เส้นที่เรียบที่สอดคล้องกับความต่างศักย์ที่ให้ตั้งแต่ 20 kV ลงมารังสีที่เกิดขึ้นเหล่านี้ถูกเรียกว่า Heterochromatic, continuous หรือ White radiation เนื่องจากประกอบไปด้วยหลายความยาวคลื่นคล้ายแสงสีขาว หรือบางทีเรียกว่า Bremsstrahlung

ภาษาเยอรมัน แปลว่า Braking radiation เนื่องจากการเกิดการลดความเร็วของอิเล็กตรอน แต่ละอิเล็กตรอนเมื่อชนกับเป้าแล้วจึงทำให้ความเร็วลดลงที่มีความแตกต่างกัน บางทีอิเล็กตรอนชนแล้วหยุดทันทีที่จะเป็นการชนครั้งแรกก็ตาม ส่งผลให้ได้พลังงานมีค่าสูงสุดสอดคล้องกับค่า λ_{SWL} ซึ่งมีค่าแปรผกผันกับค่าความต่างศักย์ที่ให้แก่หลอดรังสี เมื่อความต่างศักย์ของหลอดรังสีเพิ่มขึ้นเหนือค่าในอีกค่าหนึ่งที่เป็นค่าเฉพาะของธาตุเป้า ความเข้มสูงสุดเป็นพิคแหลมซ้อนบน Continuous spectrum ปรางูที่ความยาวคลื่นเฉพาะของธาตุเป้า เนื่องจากเป็นลักษณะเฉพาะของธาตุเป้าจึงถูกเรียกว่า Characteristic lines

เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบวัตถุ บางส่วนถูกส่งทะลุวัตถุอีกบางส่วนถูกดูดกลืน การดูดกลืนรังสีจะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับค่าความยาวคลื่นของรังสีกับค่า Mass absorption coefficient (μ/ρ) เมื่อค่า μ คือ linear absorption coefficient และ ρ คือ ความหนาแน่นของวัตถุ การดูดกลืนรังสีเมื่อความยาวคลื่นเปลี่ยน การแปรผันของค่า μ/ρ กับความยาวคลื่นสามารถชี้แนะการเกิดอันตรกิริยาระหว่างรังสีเอกซ์กับอะตอม

X-ray Diffractometer ส่วนใหญ่ต้องการรังสีที่ใกล้เคียงกับ Monochromatic มากที่สุดอย่างไรก็ตามตามรังสีเอกซ์จากหลอดรังสีประกอบด้วยหลายความยาวคลื่นที่มี $K\alpha$ ที่เข้ม เพื่อให้ได้ Monochromatic ของ $K\alpha$ จะต้องใช้ตัวกรองที่มี K absorption edge อยู่ระหว่างความยาวคลื่นของ $K\alpha$ กับ $K\beta$ ของธาตุเป้า โดยวัสดุที่ใช้โดยทั่วไปจะต้องมีเลขอะตอมที่น้อยกว่าธาตุเป้าอยู่ 1 สำหรับโลหะที่มีเลขอะตอมใกล้ 30 ดังนั้นตัวกรองจะดูดกลืน $K\alpha$ มากกว่า $K\beta$

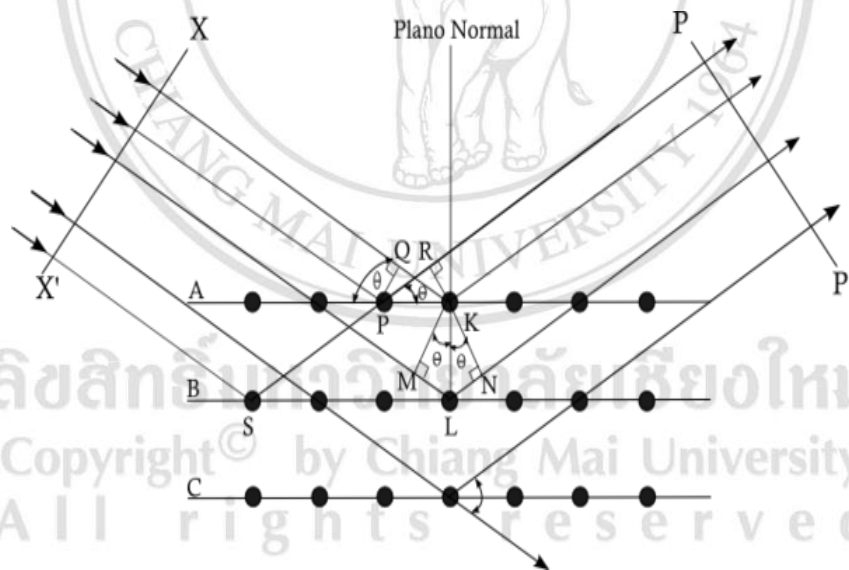
2.9.1 กฎของแบร็ก (Bragg's law) [30]

W.L. Bragg ได้วิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในเชิงเรขาคณิต และสามารถวิเคราะห์เงื่อนไขสำคัญของกระบวนการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จากผลึกได้ เรียกว่า กฎของแบร็ก และได้ศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเครื่อง X-ray diffractometer สามารถวิเคราะห์ผลึก NaCl, KCl, KBr, และ KI พบว่า ทั้งหมดมีโครงสร้างผลึกแบบ fcc ในการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ แบร็กก็พิจารณาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากระนาบของอะตอมที่ขนานกัน เหมือนกับการสะท้อนแสง ดังนี้

- ✓ ลำรังสีตกกระทบ ลำรังสีเลี้ยวเบน (สะท้อน) และเส้นปกติอยู่บนระนาบเดียวกัน
- ✓ มุมที่ลำรังสีเลี้ยวเบน (สะท้อน) ทำกับระนาบของอะตอม จะเท่ากับมุมที่ลำรังสีตกกระทบทำกับระนาบของอะตอม

นั่นคือ ภายใต้งเงื่อนไขเฉพาะบางอย่าง จะมีรังสีเอกซ์เดี่ยวเบนในทิศทางที่ทำมุมกับระนาบเท่ากับมุมตกกระทบ พิจารณาภาพภาคตัดขวางของผลึกขยายให้เห็นการเรียงกันของอะตอมบนชุดระนาบ (hkl) ซึ่งมีระยะระหว่างระนาบเป็น d_{hkl} ดังรูปที่... ชุดระนาบ (hkl) ประกอบด้วยระนาบจำนวนมาก (สำหรับผลึกที่มีขนาดใหญ่กว่า $1 \mu m$) แทนด้วย A,B,C, ... ซึ่งขนานกันและห่างกันเป็นระยะ d_{hkl} เท่ากัน สมมุติรังสีเอกซ์ขนานมีความยาวคลื่น λ ตกกระทบทำมุม θ กับชุดระนาบ (hkl) นี้ โดยธรรมชาติรังสีเอกซ์จะด้วยสามารถทะลุทะลวงไปถึงอะตอมบนระนาบที่ลึกลงไปเป็นหลายร้อยชั้นจากผิวหน้าของผลึก อะตอมเหล่านี้จะทำหน้าที่เป็นศูนย์กลางกระเจิงรังสีเอกซ์ออกไปในทุกทิศทาง

ในที่นี้เราต้องการทราบว่ารังสีเอกซ์ตกกระทบจะถูกเดี่ยวเบนโดยผลึกหรือไม่ และถ้าเกิด จะเกิดภายใต้งเงื่อนไขใด สำหรับการเกิดการเดี่ยวเบนนั้น หมายความว่า เราจะพบรังสีเอกซ์ซึ่งเดี่ยวเบนจากแนวรังสีตกกระทบ (โดยการตรวจวัดด้วยอุปกรณ์วัดรังสีเอกซ์ เป็นต้น) ซึ่งลำรังสีเอกซ์เดี่ยวเบนนี้จะเป็นลำรังสีเอกซ์ที่กระเจิงจากอะตอมจำนวนมากแล้วมารวมกันแบบเสริม



รูปที่ 2.12 การเดี่ยวเบนรังสีเอกซ์โดยผลึก เมื่อมุมตกกระทบของรังสีเอกซ์เท่ากับ θ [31]

จากรูปที่ 2.12 สามารถวิเคราะห์ได้ว่า Path difference ของรังสีเอกซ์ที่กระเจิงจากอะตอมบนระนาบเดียวกันจะเท่ากับ 0 รังสีเอกซ์ที่กระเจิงจากอะตอมบนระนาบเดียวจะมีเฟสตรงกันและสามารถรวมกันแบบเสริม กลายเป็นส่วนหนึ่งของลำรังสีเอกซ์เดี่ยวเบน Path difference ของรังสีเอกซ์ที่กระเจิงจากอะตอมบนระนาบที่อยู่ติดกัน จะมีขนาดเท่ากับ

$$\text{Path_difference} = 2d_{hkl} \sin \theta$$

ซึ่งรังสีกระเจิงจากทั้งสองระนาบนี้จะมีเฟสตรงกัน จนเกิดการรวมกันแบบเสริม ก็ต่อเมื่อ Path difference มีขนาดเป็นจำนวนเต็มเท่าของความยาวคลื่น λ นั่นคือ จะเห็นได้ว่า

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

เมื่อ $n = 1, 2, 3, \dots$

จากสมการ คือ กฎของแบรกก์ ซึ่งแปลความหมายได้ว่า การเลี้ยวเบนจะเกิดขึ้นก็ต่อเมื่อ d_{hkl} , θ , และ λ ทำให้สมการนี้เป็นจริง สำหรับ $n = 1, 2, 3, \dots$ มุม θ ที่เข้าเงื่อนไขการเลี้ยวเบน เรียกว่า มุมแบรกก์ (Bragg angle) ค่า n เป็นลำดับการเลี้ยวเบน มุมแบรกก์ที่เล็กที่สุดสำหรับ d_{hkl} และ λ ที่กำหนดให้ จะเป็นมุมที่ทำให้การเลี้ยวเบนลำดับที่ 1 ($n = 1$)

สรุปปรากฏการณ์เลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของแบรกก์ได้ว่า เมื่อรังสีเอกซ์ขนาน ความยาวคลื่น λ ตกกระทบระนาบ (hkl) ด้วยมุมตกกระทบ θ เราจะพบรังสีเอกซ์เลี้ยวเบนที่มุม 2θ (วัดความเข้มรังสีเอกซ์ในทิศทางนี้ได้สูงมากเมื่อเทียบกับทิศทางอื่น) ก็ต่อเมื่อมุมตกกระทบ θ ความยาวคลื่น λ และ ระยะห่างระหว่างระนาบ d_{hkl} เป็นไปตามเงื่อนไขในสมการของแบรกก์ โดย $n = 1, 2, 3, \dots$ เป็นลำดับที่ของการเลี้ยวเบน ถ้า d_{hkl} และ λ มีค่าคงที่แล้ว การเลี้ยวเบนจะเกิดขึ้นเมื่อมุมตกกระทบเท่ากับ $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \dots$ ซึ่งสอดคล้องกับ $n = 1, 2, 3, \dots$ ตามลำดับ กล่าวได้ว่า ถ้ากำหนดให้ d_{hkl} และ λ คงที่แล้ว การเลี้ยวเบนจะเกิดขึ้นได้ที่มุมตกกระทบค่าเฉพาะเพียงบางค่าเท่านั้น

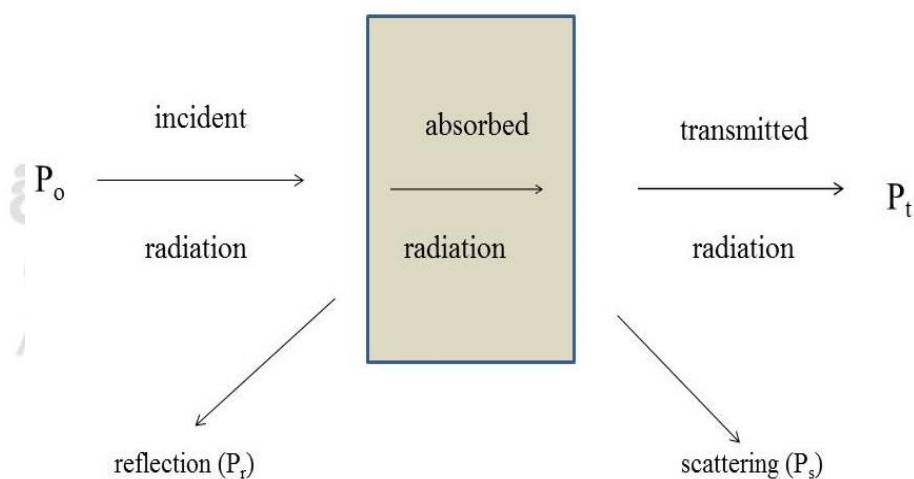
จากสมการแบรกก์แทนค่า $\sin \theta = 1$ จะได้ว่า ความยาวคลื่นรังสีเอกซ์ยาวที่สุดที่ยังคงเกิดการเลี้ยวเบนได้ เป็นไปตามเงื่อนไข $n\lambda$ หรือ

ดังนั้นแล้ว แบรกก์พิจารณารังสีเอกซ์ที่กระเจิงออกในทุกทิศทางที่ทำมุมกับระนาบการกระเจิงเท่ากับมุมตกกระทบเท่านั้น ซึ่งโดยธรรมชาติแล้วรังสีเอกซ์ที่กระเจิงโดยอะตอมแต่ละอะตอมในผลึกจะกระเจิงในทุกทิศทาง แต่เนื่องจากความเป็นระเบียบของผลึกทำให้มีเฉพาะบางทิศทางเท่านั้นที่จะพบการเลี้ยวเบน ซึ่งก็คือทิศทางที่เสนอโดยแบรกก์นั่นเอง

2.10 อัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (Ultraviolet and Visible Spectroscopy) [32]

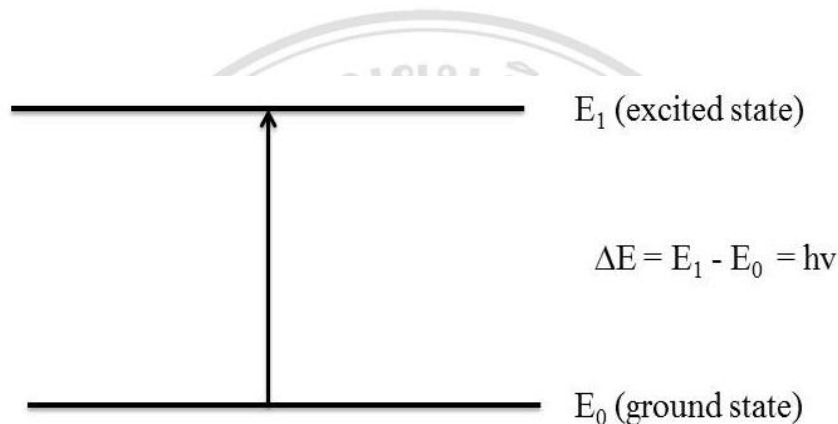
การดูดกลืนแสงหรือรังสีอยู่ในช่วงอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิล ซึ่งอยู่ในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 190-800 นาโนเมตร (nm) ของสารเคมีนั้น ส่วนใหญ่ได้แก่พวกสารอินทรีย์ (organic compound) หรือสารประกอบเชิงซ้อน (complex compound) หรือสารอนินทรีย์ (inorganic compound) ทั้งที่มีสีและไม่มีสี สมบัติของสารดังกล่าวนี้ได้นำมาใช้เป็นการวิเคราะห์ทั้งในเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณอย่างกว้างขวาง เพราะวิธีนี้ให้ความเที่ยงและแม่นยำ และมีสภาพไว (sensitivity) สูง โดยอาจทำการวิเคราะห์อยู่ในรูปของธาตุหรือโมเลกุลก็ได้ แต่ในกรณีที่จะนำไปใช้พิสูจน์ว่าสารตัวอย่างนั้นเป็นสารอะไรมีโครงสร้างอย่างไร อาจจะต้องใช้เทคนิคอย่างอื่นเข้ามาช่วย เพื่อให้เกิดความแน่ใจ เช่นใช้เทคนิคทาง IR หรือ NMR spectroscopy เป็นต้น

โดยทั่วไป เทคนิคการวิเคราะห์นี้บางครั้งนิยมเรียกว่า ยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตเมตรี แต่ถ้าสารที่ทำกรวิเคราะห์มีสีหรือทำให้เกิดสีขึ้น สารที่มีสีนั้นจะดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลอาจเรียกว่า คัลเลอร์ิเมตรี (colorimetry)



รูปที่ 2.13 แสดงการเกิดอันตรกิริยาของสารเคมีกับการแผ่รังสีหรือแสง [32]

เมื่อให้ลำแสงที่เคลื่อนที่อย่างต่อเนื่องกัน (continuous beam of radiation) ผ่านเข้าไปในวัตถุใส จะพบว่าแสงบางส่วนถูกดูดกลืน บางส่วนเกิดการสะท้อน บางส่วนเกิดการกระเจิง และบางส่วนทะลุ ออกไปดังแสดงใน รูปที่ 2.13 ถ้าให้แสงที่ทะลุออกไปนั้นผ่านเข้าเครื่องกระจายแสง (เช่น ปริซึม หรือ เกรตติง) จะเห็นว่าสเปกตรัมหายไปส่วนหนึ่ง ส่วนที่หายไปเรียกว่า absorption spectrum พลังงานที่ ดูดกลืนไปนั้นจะทำให้โมเลกุลหรืออะตอมเปลี่ยนระดับของพลังงานจากสถานะพื้น (ground state) ไปยังสถานะกระตุ้น (excited state) ดังแสดงใน รูปที่ 2.13

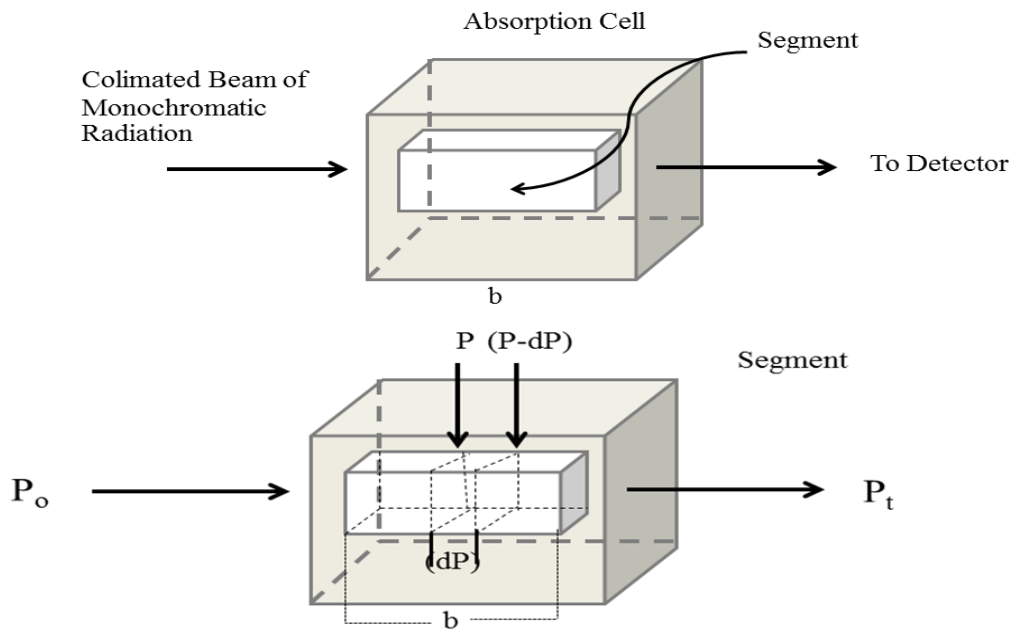


รูปที่ 2.14 แสดงกระบวนการเกิดการกระตุ้น [32]

2.10.1 หลักในการหาปริมาณของสารกับการวัดปริมาณของแสงที่ถูกดูดกลืน

การวัดปริมาณของแสงหรือ radiation ที่ถูกดูดกลืนด้วยสารตัวอย่างนั้น เราสามารถทำได้ โดยให้ลำแสงผ่านเข้าไปในสารตัวอย่าง แล้ววัดปริมาณของแสงที่ทะลุออกมาโดยเปรียบเทียบกับแสง ที่ทะลุออกมาเมื่อไม่มีสารตัวอย่าง ดัง รูปที่ 2.14

Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved



รูปที่ 2.15 แสดงกระบวนการวัดการดูดกลืนแสง [32]

เมื่อพิจารณาถึงการเปลี่ยนแปลงของ radiant power ที่เกิดขึ้นจากการผ่าน monochromatic radiation เข้าไปยังเซลล์ ซึ่งใส่แต่ตัวทำละลายกับสารอื่นๆ ซึ่งไม่มีสารที่จะดูดกลืนแสง เรียกว่า “blank” solution ดังนั้น radiant power ที่ผ่านทะลุออกมาให้เป็น P_0

พิจารณาจากรูป Segment A

P_0 = corrected incident radiant energy

dP = radiant power ที่ลดลงเพียงเล็กน้อย เมื่อผ่านชั้นบางๆ หรือเป็น radiant power ที่ถูกดูดกลืนโดยชั้นบางๆ dP

ถ้าเราคิดว่า พลังงานที่ถูกดูดกลืนไปเนื่องจากการเกิดอันตรกิริยาระหว่างโฟตอนกับจำนวนอนุภาคของสาร ดังนั้น จำนวนการชนกันที่เกิดในชั้นบางๆ จึงเป็นปฏิภาคกับจำนวนโฟตอนที่ผ่านเข้าไปและจำนวนอนุภาคของสารนั้นคือ

$$-dP \propto nP$$

n = จำนวนอนุภาค หรือ absorbing species ในปริมาตรเล็กๆ

P = radiant power = จำนวน photon ต่อพื้นที่หน้าตัดต่อวินาที

หาก radiant power ที่ลดลงเป็นปฏิภาคโดยตรงกับจำนวนครั้งที่เกิดการชน อาศัยสมการดังนี้

$$A = \epsilon bc = \log \frac{P_o}{P}$$

$$-\log T = \epsilon bc$$

A = แอปซอร์เบแนนซ์ (absorbance)

ϵ = โมลาร์แอปซอร์ปติวิตี (molar absorptivity)

b = ความกว้างของเซลล์ เป็น ซม.

c = ความเข้มข้นเป็น โมล/ลิตร

ถ้าความเข้มข้นเป็น กรัม/ลิตร หรือหน่วยอื่นให้เขียนเป็น $A = abc$

a = แอปซอร์ปติวิตี (absorptivity)

ทั้ง ϵ และ a เป็นค่าคงที่ ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของสารและความยาวคลื่น หากอาศัยกฎของเบียร์ (Beer's law) หรือกฎของเบียร์และแลมเบิร์ต (Beer and Lambert's law) ซึ่งกล่าวสั้นๆ ได้ว่า “ค่าแอปซอร์เบแนนซ์ของสารละลายจะเป็นปฏิภาคโดยตรงกับความเข้มข้น

ความสัมพัทธ์ของ A และเปอร์เซ็นต์ทรานสมิตแทนซ์

$$\frac{P_o}{P} = T$$

$$100 \frac{P_o}{P} = \%T$$

$$\log 100 \frac{P_o}{P} = \log \%T$$

$$2 + \log 100 \frac{P_o}{P} = \log \%T$$

$$2 - A = \log \%T$$

$$A = 2 - \log \%T$$

การที่เราได้กฎของเบียร์เป็น $A = \epsilon bc$ นี้เราได้สมมติว่า

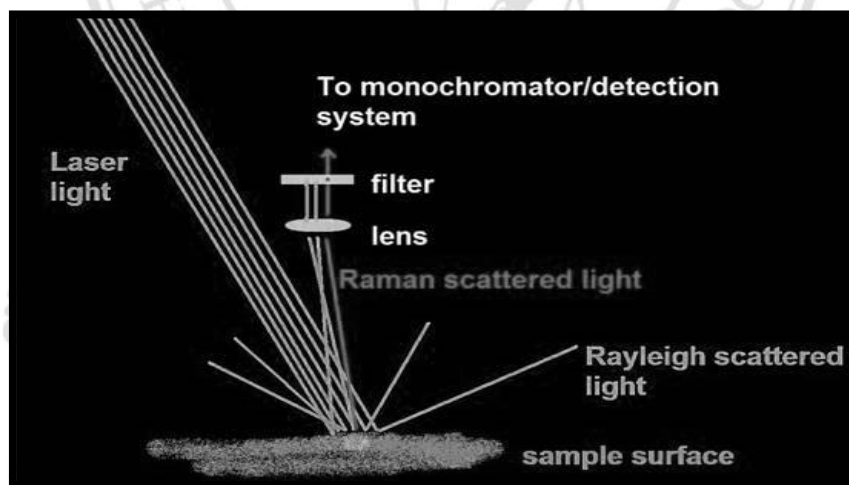
1. แสงหรือ radiant power ที่ใช้ผ่านสารละลายหรือวัตถุนั้นต้องเป็น monochromatic radiation
2. กระบวนการดูดกลืนแสงของแต่ละอนุภาคนั้นจะต้องไม่ขึ้นแก่กัน นั่นคือสารละลายจะต้องเจือจาง

3. สารละลายที่นำไปวัดต้องเป็นสารละลายเนื้อเดียวกัน

ถ้าเขียนกราฟระหว่างค่า A กับความเข้มข้น จะได้กราฟเป็นเส้นตรง แต่ถ้าเขียนกราฟระหว่างเปอร์เซ็นต์ทรานสมิตแทนซ์กับความเข้มข้นจะได้กราฟเป็นเส้นโค้ง กฎของเบียร์สามารถนำมาใช้ในการวิเคราะห์สารหลายชนิดผสมกัน โดยที่แต่ละชนิดมีสมบัติไม่ขึ้นแก่กันและกัน ค่าแอบซอร์เบ้นซ์ที่วัดได้จะเป็นผลรวมของแอบซอร์เบ้นซ์ของสารแต่ละชนิด

2.11 รามาน สเปกโทรสโกปี (Raman Spectroscopy) [11]

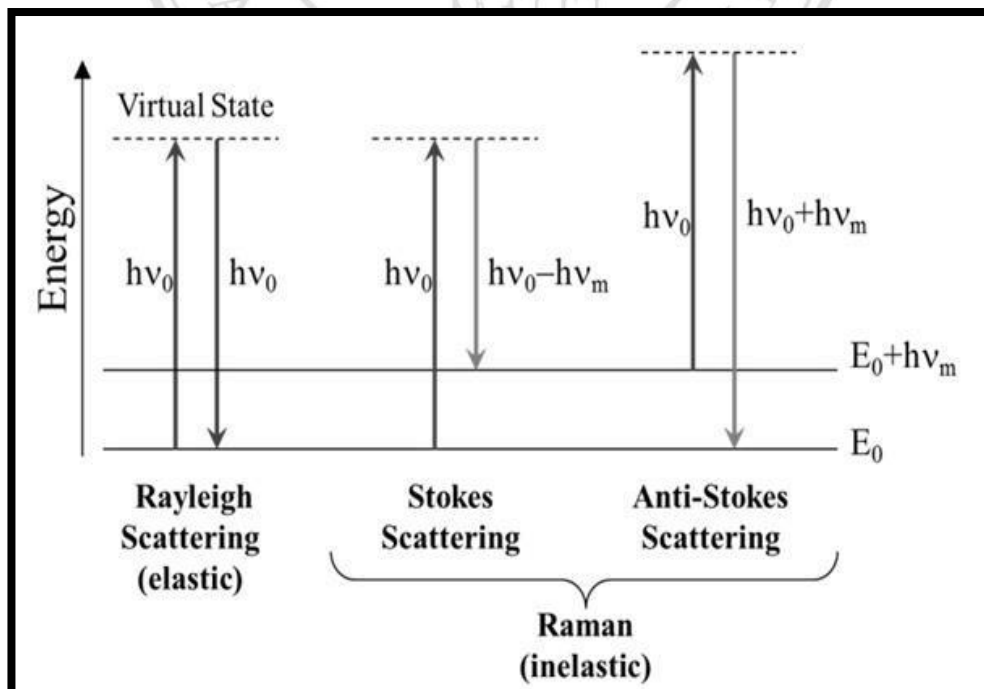
รามานสเปกโทรสโกปี (Raman Spectroscopy) เป็นรูปแบบหนึ่งของสเปกโทรสโกปีแบบสั่น (vibration spectroscopy) เช่นเดียวกับสเปกโทรสโกปีได้แดง (infrared spectroscopy) ซึ่งแถบได้แดงเกิดขึ้นเนื่องจากการเปลี่ยนโมเมนต์ขั้วคู่ (dipole moment) ส่วนแถบรามานเกิดขึ้นเนื่องจากการเปลี่ยนความเป็นขั้วได้ (polarizability) มีหลายกรณีที่การทรานซิชันเกิดขึ้นได้ในกรณีของรามาน แต่ไม่สามารถเกิดขึ้นได้ในกรณีของอินฟราเรด



รูปที่ 2.16 แสดงการกระเจิงแสงที่ตกกระทบวัตถุ [33]

2.11.1 ปราภฏการณัรามาณ [11]

ปราภฏการณัรามาณ (raman effect) เมื่อลำแสงกระทบสารตัวอย่าง โฟตอนจะถูกดูดกลืนและกระเจิงออกมา ส่วนใหญ่โฟตอนที่กระเจิงออกมาจะมีความยาวคลื่นเดียวกันกับความยาวคลื่นที่ตกกระทบ เรียกว่าการกระเจิงแบบเรย์ลี (rayleigh scatter) ซึ่งอิเล็กตรอนจะกลับสู่ระดับพลังงานเดิมก่อนที่จะได้รับการกระตุ้นจากโฟตอน แต่มีโฟตอนบางส่วน (ประมาณ 1 ใน 10^7) ที่กระเจิงออกมามีความยาวคลื่นเปลี่ยนไป โฟตอนที่มีความยาวคลื่นเปลี่ยนไปนี้ เรียกว่า การกระเจิงแบบรามาน โฟตอนที่กระเจิงแบบรามานนี้ส่วนใหญ่จะมีความยาวคลื่นมากกว่า ความยาวคลื่นโฟตอนที่ตกกระทบซึ่งเรียกว่า การเลื่อนแบบสโตก (Stoke shift) แต่ก็มีส่วนน้อยที่ความยาวคลื่นของโฟตอนที่ตกกระทบการเลื่อนแบบ แอนติสโตก (anti-Stokes shift) การกระเจิงรามานทั้งสองแบบอิเล็กตรอนจะไม่ได้กลับมาสู่ระดับพลังงานเดิม กล่าวคือกรณีของสโตก ระดับพลังงานสุดท้ายของอิเล็กตรอนจะสูงกว่าระดับพลังงานเริ่มต้น ส่วนของแอนติสโตก ระดับพลังงานสุดท้ายของอิเล็กตรอนมีพลังงานต่ำกว่าเริ่มต้น นอกจากนี้การกระเจิงแบบสโตกจะมีปริมาณมากกว่าการกระเจิงแบบแอนติสโตก ดังแสดงในรูปที่ 2.17



รูปที่ 2.17 แสดงระดับพลังงานของการกระเจิงแบบเรย์ลี สโตกรามาณ และแอนติสโตกรามาณ [34]

จะเห็นว่าระดับพลังงานของการกระเจิงแบบเรย์ลี สโตคราแมน และแอนติสโตคราแมน ซึ่งในแต่ละกรณี โฟตอนที่ตกกระทบจะกระตุ้นให้อิเล็กตรอนขึ้นไปอยู่ในระดับพลังงานที่สูงกว่า เรียกว่าสถานะเสมือน (virtul state) เมื่ออิเล็กตรอนกลับสู่ระดับพลังงานที่ต่ำกว่า ก็จะปล่อยโฟตอนออกมา

2.11.2 สเปกตรัมรามาน [11]

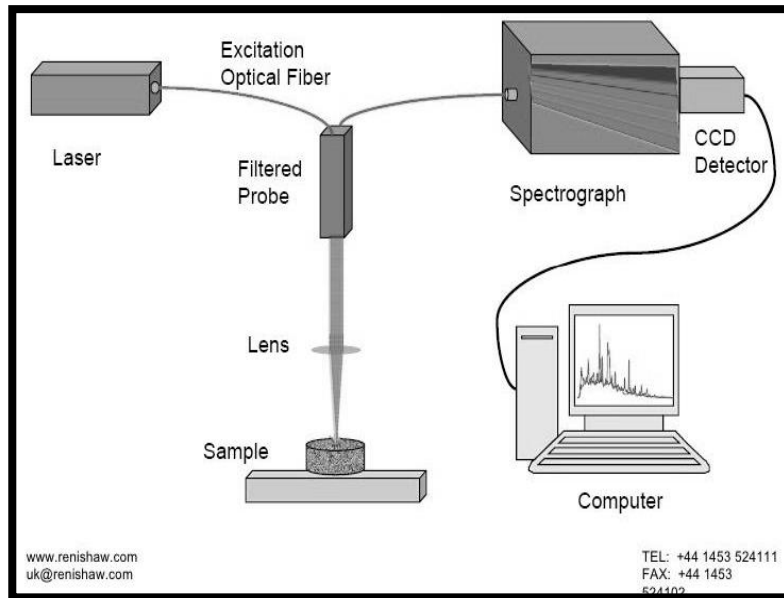
สเปกตรัมรามาน (Raman Spectrum) จะเป็นกราฟที่มีความสัมพันธ์ระหว่าง ความเข้มของรังสีรามานที่กระเจิงออกมา เทียบกับความถี่ที่แตกต่างกันออกไปจากความถี่ของแสงตกกระทบ (นิยมใช้หน่วยของเลขคลื่นเป็น cm^{-1}) ซึ่งความแตกต่างของความถี่นี้จะเรียกว่าการเลื่อนรามาน (Raman Shift) ค่าที่ใช้ในการสร้างกราฟนิยมใช้ความถี่ในย่านของสโตค

2.11.3 ข้อได้เปรียบของรามานสเปกโทรสโคปี

รามานสเปกโทรสโคปีถูกใช้วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี เนื่องจากเหตุผลหลายประการ กล่าวคือ สามารถใช้ได้กับระบบที่มีน้ำเนื่องจากรามานสเปกตรัมของน้ำมีค่าต่ำ การเตรียมสารตัวอย่างไม่ยุ่งยากเมื่อเทียบกับการตรวจสอบองค์ประกอบเคมีด้วยวิธีอื่นๆ เนื่องจากการทดลองไม่ต้องสัมผัสกับชิ้นงานเป็นเพียงการยิงเลเซอร์เข้ากระทบชิ้นงานและวัดโฟตอนที่กระเจิงออกมา รวมทั้งระยะเวลาในการวิเคราะห์รวดเร็ว สามารถแสดงผลทางจอภาพได้ในขณะที่ดำเนินการทดลอง

2.11.4 ส่วนประกอบของรามานสเปกโทรมิเตอร์

เครื่องรามานสเปกโทรมิเตอร์มีส่วนประกอบพื้นฐาน สามส่วน คือ (1) เลเซอร์ (2) โพรบ (3) สเปกโทรกราฟ เลเซอร์จะถูกใช้วัดในการวัด เนื่องจากเป็นแสงที่มีความยาวคลื่นค่าเดียว ซึ่งทำหน้าที่วัดปริมาณของโฟตอนที่กระเจิงออกมา โดยกรองการกระเจิงเรย์ลีและสัญญาณอื่นๆ ออกไป แล้วส่งผ่านการกระเจิงรามานไปยังสเปกโทรกราฟ โดยมีโพรบบางชนิดทำหน้าที่โฟกัสลำแสงเลเซอร์ให้ตกกระทบชิ้นงานดังรูปที่ 2.18



รูปที่ 2.18 แผนภาพแสดงองค์ประกอบพื้นฐานของเครื่องรามานสเปกโทรมิเตอร์ [35]

เมื่อสเปกโทรกราฟได้รับสัญญาณการกระเจิงรามาน ก็จะส่งผลต่อเกรตติงเพื่อแยกตามความถี่ แล้วส่งไปยังเครื่องตรวจหา (detector) ซึ่งทำหน้าที่สำหรับการบันทึกความเข้มของการกระเจิงรามาน ในแต่ละค่าความยาวคลื่น ซึ่งข้อมูลที่ได้รับจะถูกเขียนออกมาเป็นลักษณะของรามานสเปกตรัม

2.11.5 สเปกโทรมิเตอร์การกระจายพลังงาน [11]

สเปกโทรมิเตอร์การกระจายพลังงาน (energy dispersive spectrometer, EDS) หรือ อีดีเอส เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุ ในของแข็งและของเหลวโดยการฉายด้วยลำอิเล็กตรอนลงบนชิ้นตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ จะทำให้มีการปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมา โดยมีพลังงานเป็นค่าเฉพาะตัวของแต่ละธาตุจากนั้นเครื่องตรวจหาพลังงานการกระจาย (energy-dispersive detector) จะตรวจสเปกตรัมของรังสีเอกซ์ที่เปล่งออกมา

ปฏิกิริยากับชิ้นตัวอย่าง หลังจากทีลำอิเล็กตรอน กระแทบชิ้นงานจะมีอันตรกิริยากับอิเล็กตรอนชั้นในเนื่องจากรังสีเอกซ์มีพลังงานมากกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอน อิเล็กตรอนจะดูดกลืนพลังงานจนฉับ และหลุดออกไปจากอะตอม ทำให้เกิดที่ว่างในวงโคจร หลังจากนั้นอิเล็กตรอนตัวอื่นที่อยู่ในระดับพลังงานที่สูงกว่าจะเข้ามาแทนที่ การตกเข้ามาแทนที่ของอิเล็กตรอนวง

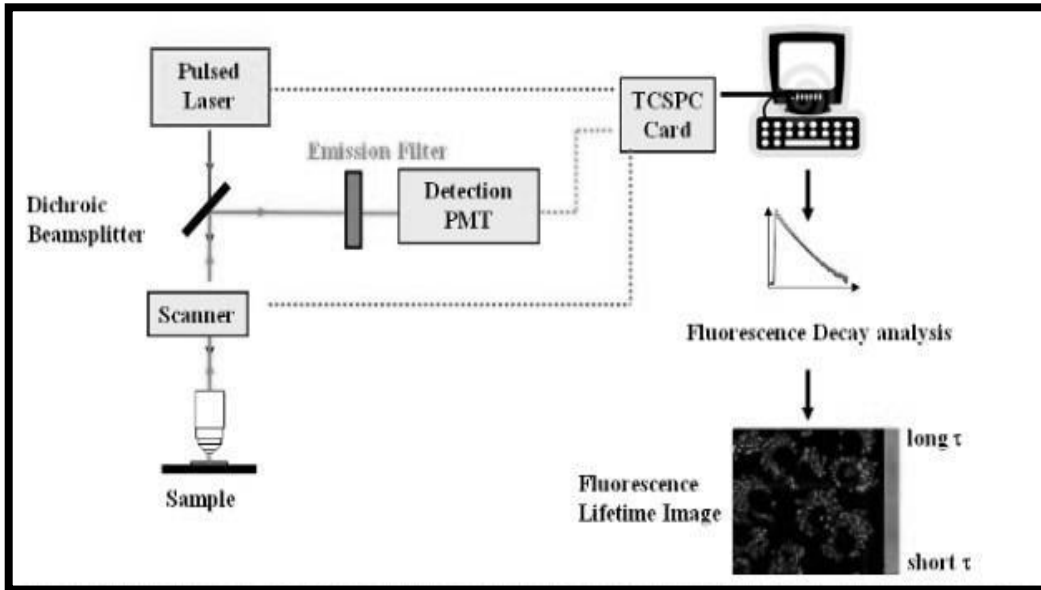
นอกนี้ เรียกว่าการผ่อนคลาย (relaxation) และอะตอมจะปล่อยรังสีเอกซ์ที่มีลักษณะเฉพาะของแต่ละอะตอมออกมา

2.12 การเปล่งแสงด้วยแสง (Photoluminescence; PL) [11]

การเปล่งแสงด้วยแสง คือ การส่องแสงของวัตถุเนื่องจากถูกกระตุ้นด้วยแสง PL จะใช้ศึกษา ลักษณะเฉพาะที่หลากหลายของวัสดุ เช่น แถบช่องว่างพลังงาน ความบริสุทธิ์ และความสมบูรณ์ของ โครงสร้างผลึก การทดสอบวัสดุด้วย PL เป็นการทดสอบที่ไม่ทำให้เกิดความเสียหายกับสารตัวอย่าง นอกจากนี้เวลาในการทำการทดสอบด้วยวิธีนี้ค่อนข้างน้อยจึงสามารถใช้ทดสอบกระบวนการที่เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วในวัสดุได้ การสั้นของความเข้มของสัญญาณ PL จะเกิดขึ้นได้หากให้สนามไฟฟ้า ให้ที่ผิวของชิ้นงาน นอกจากนี้ยังพบว่าความร้อนมีผลต่อความเข้มของสัญญาณ PL ด้วย ข้อดีของการทดสอบวัสดุด้วย PL จะเกิดขึ้นเนื่องจากจะศึกษาวัสดุที่ถูกละลายของวัสดุ ดังนั้นหากใช้ทดสอบ วัสดุที่มีค่าประสิทธิภาพในการเปล่งรังสีต่ำจะเป็นการยากที่จะศึกษาด้วยเทคนิค PL และการทดลอง ต้องจัดด้วยมือหรือต้องควบคุมสภาพแวดล้อมเป็นอย่างดี เนื่องจากชิ้นงานจะต้องถูกกระตุ้นด้วยแสง ซึ่งจะเกิดอย่างรวดเร็ว

2.12.1 หลักการทำงานของ Photoluminescence; PL

เมื่อแสงที่มีพลังงานเพียงพอตกกระทบวัสดุ โฟตอนจะถูกดูดกลืนและอิเล็กตรอนจะ กระโดดไปในสถานะกระตุ้น ในที่สุดการกระตุ้นเหล่านี้จะหยุดลงและอิเล็กตรอนจะกลับสู่สถานะ พื้น และจะปลดปล่อยพลังงานออกมาในรูปของแสง เรียกว่า PL เนื่องจากสเปกตรัมของ PL นี้จะ ขึ้นอยู่กับพลังงานของการทรานซิชัน ดังนั้นเราจึงสามารถคำนวณหาระดับพลังงานได้จากสเปกตรัม ของ PL นอกจากนี้ความแตกต่างของความเข้มของ PL ซึ่งเกิดจากปัจจัยภายนอกที่สามารถควบคุมได้ เช่น อุณหภูมิ และความต่างศักย์ที่ใช้กระตุ้น จะถูกใช้เพื่อศึกษาลักษณะของแถบพลังงาน สัญญาณ PL มักจะขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้น ซึ่งสามารถควบคุมได้โดยการควบคุม ความเข้มของแสงที่ใช้ยิงเข้าสู่ชิ้นงาน หากชนิดหรือคุณภาพของวัสดุที่ต้องการศึกษาเปลี่ยนไปจะทำให้ สัญญาณของ PL เปลี่ยนตำแหน่งไปด้วย เนื่องจาก PL มักจะเกิดบริเวณใกล้พื้นผิวของวัสดุ ดังนั้น การวิเคราะห์ด้วย PL จึงเป็นเครื่องมือที่สำคัญที่ใช้ในการศึกษาพื้นผิวอุปกรณ์พื้นฐานในการทดสอบ วัสดุ โดยใช้หลักการของ PL ประกอบด้วย แหล่งกำเนิดแสง และสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (spectrophotometer) รูปที่ 2.19 แสดงการจัดชุดการวัด PL



รูปที่ 2.19 แสดงการจัดชุดการทดลองสำหรับการวัด PL [36]

การวัดความเข้มของคลื่นต่อเนื่องของ PL จะวัดคลื่นที่ออกมาในแนวตรงอย่างรวดเร็ว การวัด PL จะเกิดขึ้นในเวลาสั้นๆ เนื่องจากกระบวนการปลดปล่อย จะเกิดอย่างรวดเร็ว เครื่องมือที่ใช้จึงต้องมีความไวสูง เช่น ตัววัดที่สามารถนับโฟตอนได้ทีละตัว ซึ่งซับซ้อนและมีราคาสูง

PL สามารถใช้ศึกษาลักษณะพื้นผิวได้ในสภาพแวดล้อมหลากหลายแบบ เนื่องจากโดยทั่วไป PL จะไม่ได้รับผลกระทบจากความดันภายในช่องสำหรับใส่ชิ้นงาน ดังนั้น มันจึงสามารถใช้ศึกษาลักษณะของพื้นผิวของสารกึ่งตัวนำขณะสังเคราะห์ภายใต้ความดันสูงๆ และเนื่องจากอุณหภูมิจะมีผลต่อสเปกตรัมของ PL หากหล่อเย็นระบบด้วยฮีเลียมเหลวจะทำให้ได้ PL ที่มีการกระจายของสเปกตรัมที่ดี นอกจากนี้ยังสามารถใช้จอแสดงภาพพื้นผิวจริงได้ในขณะดำเนินการทดลอง PL สามารถเปลี่ยนคุณสมบัติของพื้นผิวของสารได้เล็กน้อย เช่น เพิ่ม อุณหภูมิของสารแต่หากลดการกระตุ้นก็จะสามารถลดการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นได้

2.13 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope : TEM)

เทคนิคจุลทรรศน์ศาสตร์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน [25] เป็นเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาโครงสร้างจุลภาคและโครงสร้างผลึกของวัสดุ โดยการยิงลำอิเล็กตรอนผ่านชิ้นงานซึ่งได้รับการเตรียมมีลักษณะบาง แล้วศึกษาอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านชิ้นงานหรือเลี้ยวเบนจากระนาบต่างๆ ในชิ้นงาน



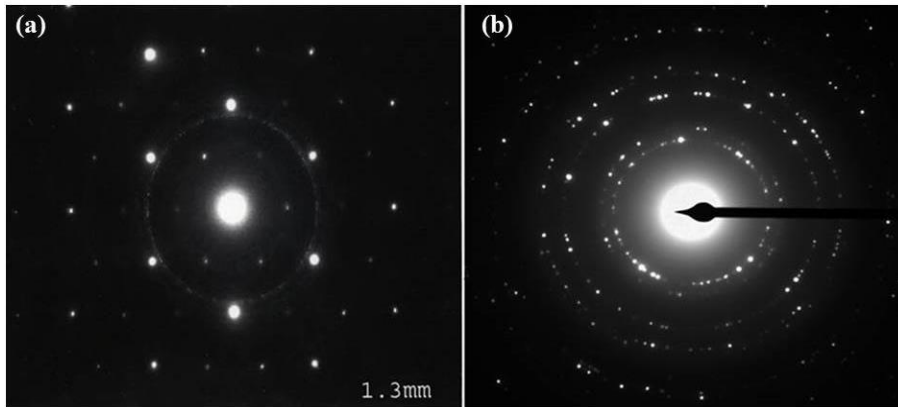
รูปที่ 2.20 แสดงลักษณะอุปกรณ์ภายนอกของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

(Transmission electron microscope : TEM) [37]

2.13.1 หลักการพื้นฐานการใช้งาน TEM [25]

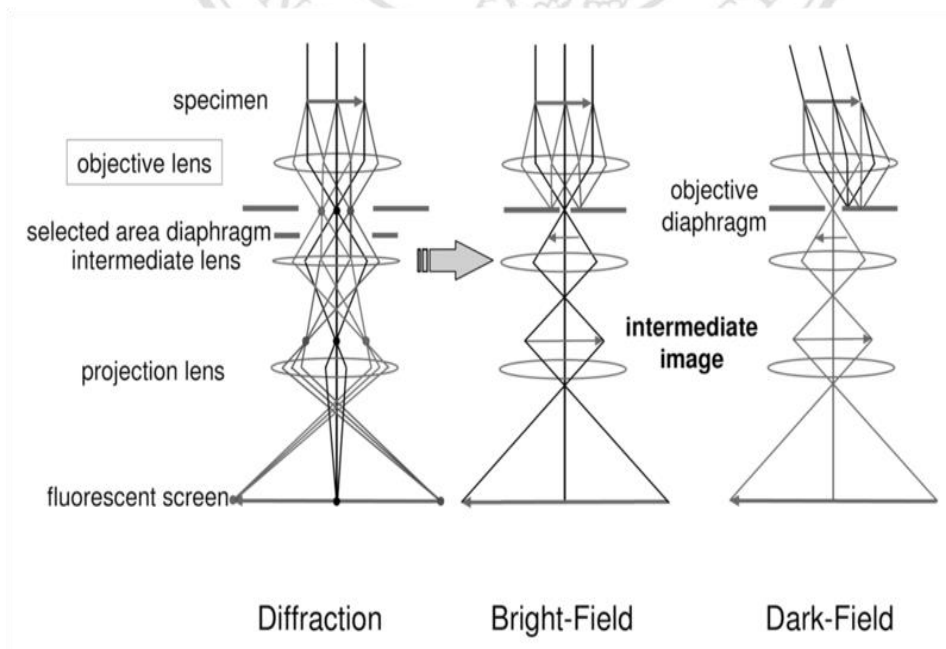
กล้อง TEM ประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน หรือปืนอิเล็กตรอน ซึ่งนำมาจากทังสเตน (W) แลนทานัมเฮกซะโบไรด์ (LaB_6) หรือ ทังสเตนเคลือบเซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2) ในลักษณะเดียวกับกล้อง SEM แต่ความต่างศักย์ที่ใช้เร่งอิเล็กตรอนในกล้อง TEM สูงถึง 100-400 กิโลโวลต์ (kv) ข้อมูลที่ได้จากเทคนิค TEM จะให้ข้อมูลใน 2 ลักษณะ คือ ขยายภาพ (image) จะให้รายละเอียดของโครงสร้างจุลภาคในช่วงกำลังขยายตั้งแต่ 10,000 ถึง 1,000,000 เท่า และรูปแบบการเลี้ยวเบน (diffraction pattern) ซึ่งจะให้รายละเอียดของโครงสร้างการจัดเรียงตัวของอะตอมในวัสดุ

สำหรับวัสดุที่มีโครงสร้างแบบผลึกจะเกิดรูปแบบการเลี้ยวเบน 2 ชนิด ตามลักษณะของโครงสร้างผลึก คือ วัสดุแบบผลึกเดี่ยว (single crystalline) และวัสดุแบบพหุผลึก (polycrystalline) ดังรูปที่ 2.21



รูปที่ 2.21 รูปแบบการเลี้ยวเบนของวัสดุแบบผลึกเดี่ยว (a) และ วัสดุแบบพหุผลึก (b) [38]

ลักษณะการเกิดรูปแบบการเลี้ยวเบน และ การเกิดภาพขยายแสดงได้ดังรูปที่ 2.22 นอกจากนี้ กล้อง TEM สามารถใช้ร่วมกับเทคนิคสเปกโทรสโคปีอื่นๆ เช่น energy dispersive spectrometry (EDS) หรือ electron energy loss spectrometry (EELS) เป็นต้น



รูปที่ 2.22 แผนภาพแสดงลักษณะการเกิดรูปแบบการเลี้ยวเบน [39]

การเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนใน TEM เกิดจากการที่อิเล็กตรอนตกกระทบระนาบหนึ่งในแผ่นชิ้นงานและเกิดการเลี้ยวเบนเป็นมุมเท่าๆกัน เป็นไปตามสมการของแบรกก์ (Bragg's equation) ดังนี้

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

โดยที่ d_{hkl} คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ (hkl)
 θ คือ มุมตกกระทบ
 λ คือ ความยาวคลื่น
 สำหรับภาพการเลี้ยวเบนที่ศึกษากันโดยทั่วไปในกล้อง TEM จะใช้ค่า $n = 1$

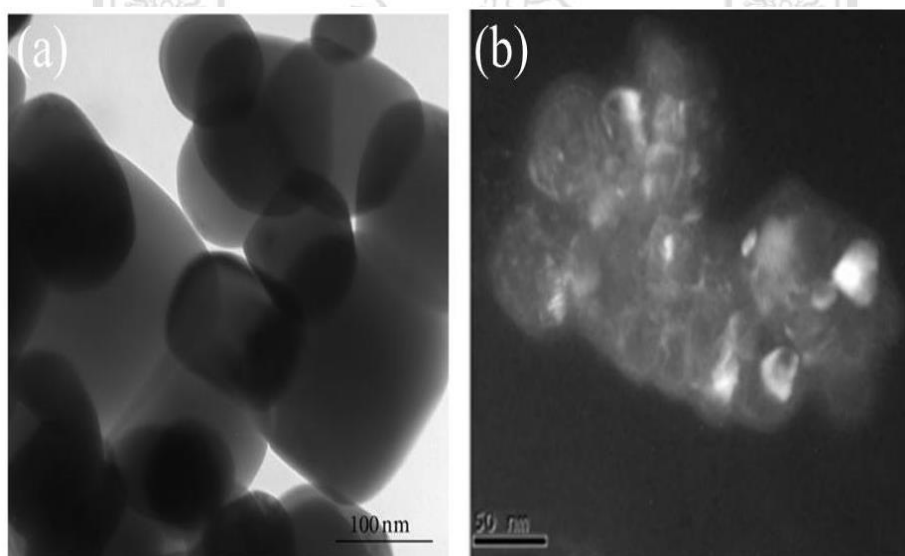
การเลือกชนิดของภาพขยายสามารถทำได้โดยการใส่แอฟเพอร์เจอร์วัตถุ (objective aperture) รอบจุดเลี้ยวเบน ซึ่งจะได้ภาพ 2 ชนิด คือ หากเลือกจุดสว่างที่สุดตรงกลาง หรือจุด 000 (transmitted spot) จะได้ภาพไบรต์ (bright field image) สำหรับการศึกษาค้นคว้าจุดเลี้ยวเบน hkl ที่ไม่ได้อยู่ในแกนออปติก (optic axis) จะทำให้ภาพดาร์กฟิลด์ (dark field image)

ส่วนการเกิดภาพ TEM นั้น การทำงานของระบบเลนส์โดยเริ่มจากการใส่ช่องรับแสงของเลนส์วัตถุ (objective lens) ตรงบริเวณ back focal plane เพื่อทำหน้าที่กรอกอิเล็กตรอนที่มุมกว้างออกไป อิเล็กตรอนมุมกว้างเป็นอิเล็กตรอนที่ทำให้ภาพที่เกิดขึ้นไม่คมชัดเนื่องจากมีความยาวคลื่นที่แตกต่างจากอิเล็กตรอนมุมแคบ ภาพที่ปรากฏเมื่อกำจัดอิเล็กตรอนมุมกว้างออกไปแล้ว เป็นภาพที่มีความเป็นสามมิติมากขึ้นเนื่องจากแสงที่เข้ามาน้อยลง และเห็นรายละเอียดของภาพมากขึ้นเนื่องจากเป็นภาพที่คมชัด การทำงานของระบบเลนส์ในการเกิดภาพนี้จะปรับเลนส์ intermediate ให้ strong เพื่อให้แสงตัดกันและเกิดภาพ โดยภาพที่เกิดขึ้นจะทำหน้าที่เป็นวัตถุสำหรับ projector lens ต่อไป ภาพที่ปรากฏบนฉากจึงเป็นภาพจริง[27]

2.13.2 Bright-Field and Dark-Field images

ภาพแบบสว่าง (bright-field) เป็นภาพการส่องทะลุชิ้นงานที่บางโดยสีที่ปรากฏ สอดคล้องกับความหนาของชิ้นงาน ถ้าชิ้นงานหนา สีที่ปรากฏจะเป็นสีดำเข้ม และความหนาบางของ ชิ้นงานแสดง โดยการแปรผันของสีเข้มมาก แสดงว่าหนามาก ถ้าเข้มน้อยแสดงว่าหนาน้อย ถ้าสว่าง แสดงว่าอิเล็กตรอนส่องทะลุไปที่ฉากได้มาก แสดงว่าชิ้นงานบริเวณนั้นบางมาก

ภาพแบบมืด (dark-field) เป็นภาพที่เกิดจากการเลือกใช้จุดบนแบบการเลี้ยวเบนที่ทราบ ระนาบมาเป็นลำแสงเพื่อสร้างภาพ โดยการเลื่อนจุดที่เราสนใจนั้นให้มาอยู่ตรงกึ่งกลางหรือตรงแกน และใช้ช่องรับแสงขนาดเล็กที่สุดของเลนส์วัตถุรอบจุดนั้น หลังจากนั้นก็กดปุ่มภาพ จะได้ภาพที่ ปรากฏเป็นบริเวณสว่างที่สอดคล้องกับบริเวณของชิ้นงานที่มีการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนในระนาบ ที่ตรงกับจุดในแบบการเลี้ยวเบนที่ถูกเลือกให้เป็นลำแสง บริเวณอื่นไม่สอดคล้องระนาบที่เลือก ปรากฏเป็นบริเวณมืด



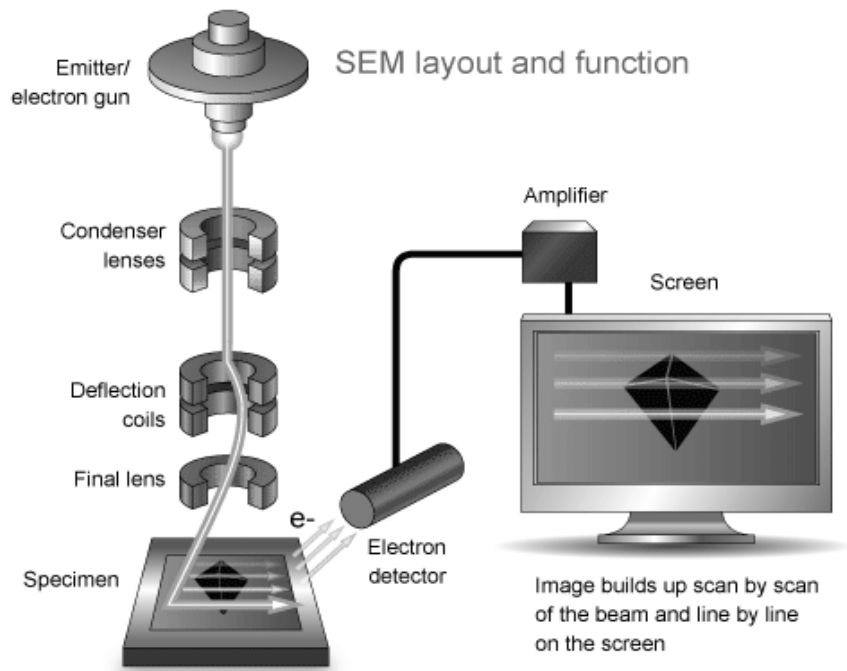
รูปที่ 2.23 แสดงภาพแบบสว่าง bright-field (a) และ ภาพแบบมืด dark-field (b) [40]

2.14 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron microscope: SEM) [41]

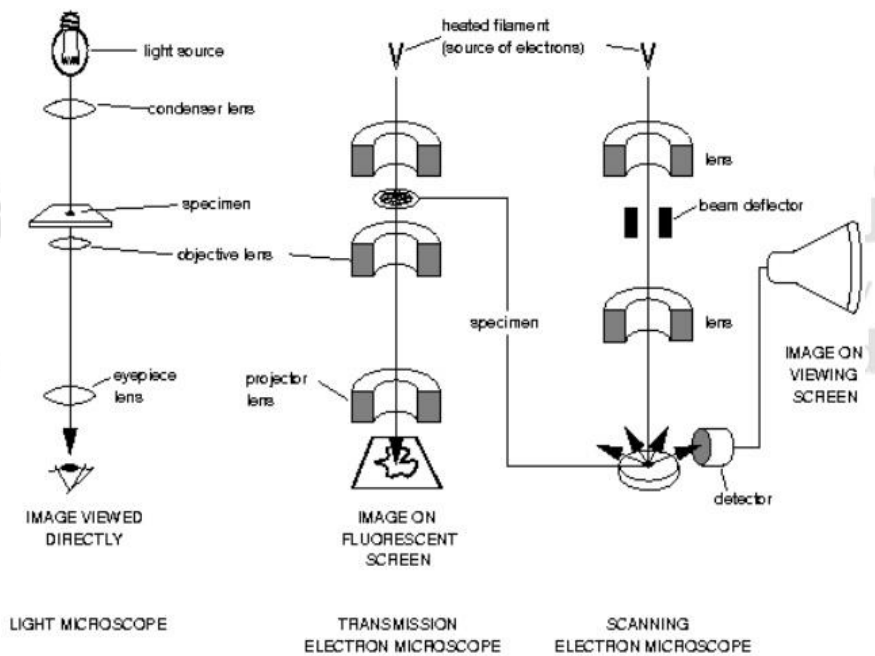


รูปที่ 2.24 แสดงลักษณะอุปกรณ์ภายนอกของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron microscope: SEM) [42]

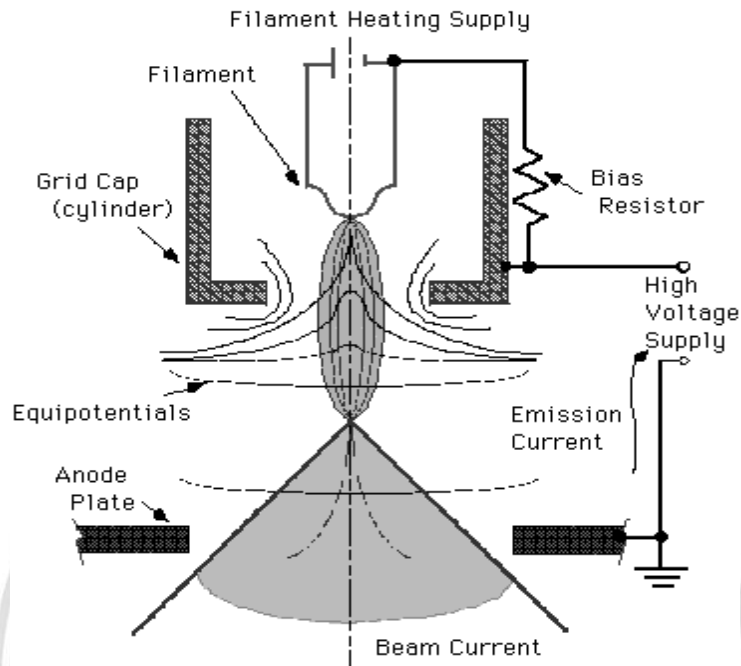
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนส่องกราด ประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบดังแสดงในรูปที่ และ รูปที่ กลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่าน condenser lens เพื่อทำกลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอนซึ่งสามารถปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกโฟกัสโดย objective lens ลงไปบนผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษาและกราดในระนาบ xy หลักจากลำอิเล็กตรอนถูกกราดลงบนชิ้นงานจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) ขึ้น ซึ่งสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึก และแปลงเป็นสัญญาณทางอิเล็กทรอนิกส์ ถูกนำไปสร้างภาพเป็นต่อไป หลักการทำงานของ LM TEM และ SEM มีความแตกต่างกัน



รูปที่ 2.25 การทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron microscope: SEM) [43]



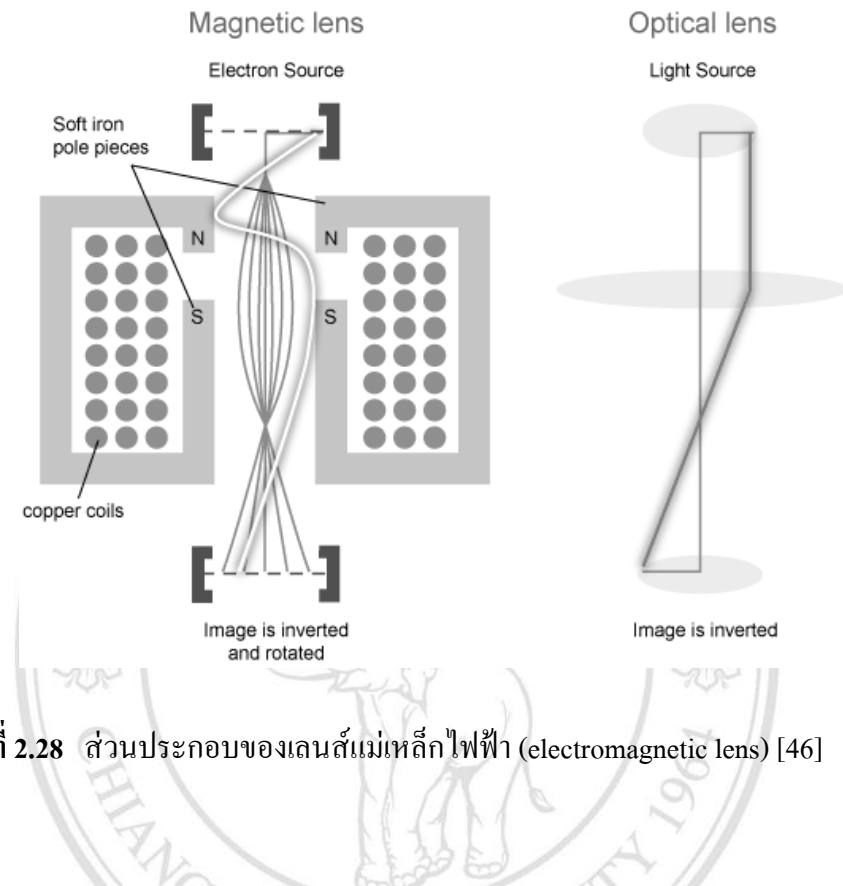
รูปที่ 2.26 การเปรียบเทียบหลักการทำงานของ LM TEM และ SEM [44]



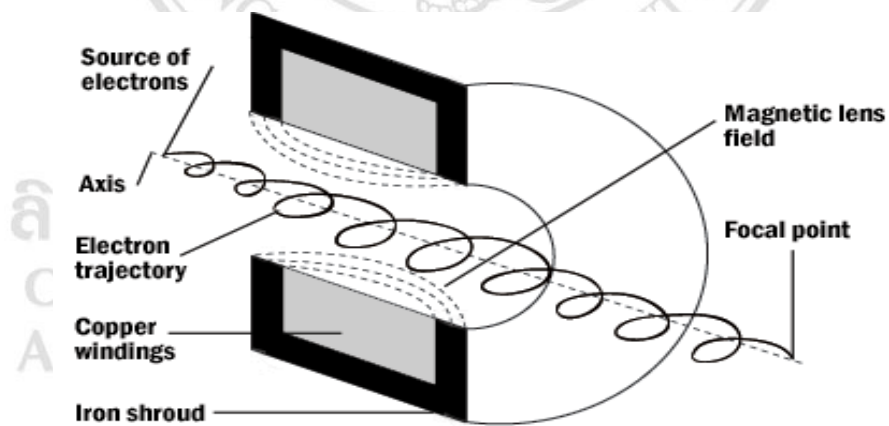
รูปที่ 2.27 ส่วนประกอบของปืนอิเล็กตรอน [45]

อิเล็กตรอนที่ถูกผลิตขึ้นมาจากปืนอิเล็กตรอนดังแสดงตามรูปที่ จะถูกเร่งให้มีความเร็วสูงโดยใช้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่มีค่าสูง (high voltage) ทำให้อิเล็กตรอนมีพลังงานสูงขึ้น และสามารถปรับขนาดของลำอิเล็กตรอน (electron beam) และความยาวโฟกัส (focus length) ด้วย condenser lens ซึ่งมีขนาดจำนวน 2 – 3 ตัว โดยที่ condenser lens จะเป็นส่วนที่ผลิตสนามแม่เหล็กความเข้มสูงโดยอาศัยหลักการทางด้านแม่เหล็กไฟฟ้า และเรียกว่า เลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic lens) ทำหน้าที่คล้ายเลนส์รวมแสง ดังรูปที่ 2.25

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved



รูปที่ 2.28 ส่วนประกอบของเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic lens) [46]



รูปที่ 2.29 การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนผ่านเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic lens) [47]

ลำอิเล็กตรอนจะถูกโฟกัสลงบนสารตัวอย่างด้วยเลนส์วัตถุ (objective lens) ที่เป็นเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้าเช่นเดียวกับเลนส์คอนเดนเซอร์ โดยมี scanning coil หรือ deflection coil เป็นส่วนปรับตำแหน่งของลำอิเล็กตรอนที่ตกกระทบบนสารตัวอย่าง โดยลำอิเล็กตรอนพลังงานสูงที่ตก

กระทบลงบนสารตัวอย่างนั้น จะเกิดอันตรกิริยากับอะตอมหรืออิเล็กตรอนที่อยู่บริเวณผิวของสารตัวอย่าง ทำให้เกิดผลหลายชนิดขึ้นอยู่กับพลังงานของลำอิเล็กตรอน และลักษณะของการทำอันตรกิริยาของลำอิเล็กตรอนกับสารตัวอย่าง

2.14.1 อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron)

เมื่อลำอิเล็กตรอนพุ่งเข้าชนชิ้นงานจะถ่ายเทพลังงานให้อะตอมในสารตัวอย่างซึ่งหากพลังงานที่อิเล็กตรอนได้รับสูงกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอะตอม อิเล็กตรอนก็จะหลุดออกจากอะตอมกลายเป็นอิเล็กตรอนทุติยภูมิ ซึ่งสัญญาณชนิดนี้มีความสำคัญมากในการศึกษาลักษณะพื้นผิวของชิ้นงาน เนื่องจากโอกาสเกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิจะขึ้นอยู่กับความลึกที่อิเล็กตรอนปฐมภูมิที่พุ่งชนที่ผ่านชิ้นงาน หากอิเล็กตรอนปฐมภูมิสามารถแทรกผ่านชิ้นงานได้ลึก โอกาสเกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิก็จะน้อยลง ดังนั้นอิเล็กตรอนทุติยภูมิส่วนใหญ่จะเกิดจากบริเวณพื้นผิวของชิ้นงาน เนื่องจากโอกาสการเกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิจะขึ้นอยู่กับความลึกที่อิเล็กตรอนปฐมภูมิที่พุ่งชนสามารถเคลื่อนที่ผ่านชิ้นงาน หากอิเล็กตรอนปฐมภูมิสามารถแทรกผ่านชิ้นงานได้ลึก โอกาสเกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิก็จะน้อยลง ดังนั้นอิเล็กตรอนทุติยภูมิส่วนใหญ่จะเกิดจากบริเวณพื้นผิวของชิ้นงาน

2.14.2 หัววัดสัญญาณอิเล็กตรอน (Electron Detector)

หัววัดสัญญาณอิเล็กตรอนจะเลือกเฉพาะสัญญาณที่ต้องการ เนื่องจากบริเวณผิวจะมีสัญญาณที่เกิดขึ้นจากอันตรกิริยาระหว่างอะตอมของชิ้นงานและอิเล็กตรอนที่พุ่งเข้าชนหลายชนิด หากสัญญาณที่ต้องการนำไปสร้างภาพคือ อิเล็กตรอนทุติยภูมิ อิเล็กตรอนทุติยภูมิ จะถูกดึงด้วยสนามไฟฟ้าจากหัววัดสัญญาณ ซึ่งอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้ จะมีพลังงานต่ำจึงเคลื่อนที่อยู่บริเวณผิวของชิ้นงาน เมื่ออิเล็กตรอนเคลื่อนเข้าสู่หัววัดสัญญาณจะถูกเร่งให้เคลื่อนที่เข้าชน scintillator (ทำมาจาก CaF_2) ทำให้เกิดโฟตอน ซึ่งจะถูกส่งไปตาม light guide เพื่อเปลี่ยนสัญญาณแสงเป็นสัญญาณไฟฟ้าและนำไปขยายสัญญาณต่อไป

2.14.3 การเกิดภาพของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

เมื่อลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิกระทบผิวชิ้นงานจะทำให้เกิดผลจากอันตรกิริยาต่างๆ ดังกล่าวมาแล้ว หัววัดสัญญาณจะตรวจวัดสัญญาณต่างๆที่เกิดขึ้น เช่น อิเล็กตรอนทุติยภูมิหรือ

backscatter electron และนำสัญญาณไปแสดงบนจอ cathode ray tube (CRT) จะมีระบบชุด scanning coil ซึ่งเป็นขดลวดที่ใช้สร้างสนามแม่เหล็กสำหรับควบคุมการกราดของลำอิเล็กตรอน ไปบนผิวของชิ้นงาน ซึ่งสัญญาณที่ควบคุมการกราดของลำอิเล็กตรอนนี้จะทำงานเข้าจังหวะกับชุดควบคุมการแสดงผลตำแหน่งบนจอภาพ แบบจุดต่อจุด ปริมาณของสัญญาณอิเล็กตรอนจะถูกนำไปควบคุมความมืด ความสว่างบนจอ

เนื่องจากพื้นที่ในการกราดลำอิเล็กตรอนบนชิ้นงานมีขนาดเล็กกว่าพื้นที่แสดงผลบนจอภาพ ดังนั้นเราจะได้กำลังขยายกล้อง SEM คือ

กำลังขยาย = พื้นที่แสดงผลบน CRT/ พื้นที่กราดลำอิเล็กตรอนบนชิ้นงาน

สำหรับความละเอียดของภาพจะขึ้นกับความเร็วของการกราดลำอิเล็กตรอน ถ้าใช้ความเร็วในการกราดมีค่าสูงก็จะทำให้ภาพมีความละเอียดต่ำ และหากใช้ความเร็วในการกราดลำอิเล็กตรอนต่ำก็จะทำให้ภาพมีความละเอียดสูง ซึ่งเราสามารถควบคุมความเร็วของการกราดลำอิเล็กตรอนด้วย scanning coil

2.14.4 อันตรกิริยา และ ผลผลิต

จากกล่าวมาแล้วว่าเมื่อลำอิเล็กตรอน ที่เรียกว่า อิเล็กตรอนตกกระทบ (incident electrons) หรือ อิเล็กตรอนลำดับที่หนึ่ง (primary electrons) จากปืนอิเล็กตรอนที่ถูกเร่งให้มีพลังงานสูง และถูกปรับขนาดโดยคอนเดนเซอร์เลนส์ โฟกัสลงบนสารตัวอย่างจะเกิดอันตรกิริยาระหว่างอะตอมที่ผิวของสารตัวอย่างกับลำอิเล็กตรอน ซึ่งจะเกิดเหตุการณ์ขึ้นได้ 3 กรณี คือ

กรณีที่ 1 elastic scattering เกิดจากอิเล็กตรอนลำดับที่หนึ่งทำอันตรกิริยากับสารตัวอย่าง โดยไม่มีการสูญเสียพลังงาน หรือพลังงานที่สูญเสียไปมีค่าน้อยมาก และผลผลิตที่เกิดขึ้นคือ อิเล็กตรอนสะท้อนกลับ (backscattered electrons)

กรณีที่ 2 inelastic scattering เกิดจากการที่อิเล็กตรอนลำดับที่หนึ่งทำอันตรกิริยากับอิเล็กตรอนในอะตอม โดยที่อิเล็กตรอนลำดับที่หนึ่งจะสูญเสียพลังงานไปบางส่วนหรือทั้งหมดในระหว่างที่ทำอันตรกิริยาและผลผลิตที่ได้มีดังนี้

- อิเล็กตรอนลำดับที่สอง (secondary electrons)
- รังสีเอกซ์แบบต่อเนื่อง (continuum or bremsstrahlung X-ray)
- Cathodoluminescence (visible light)

- โอเจอิเล็กตรอน (Auger electrons)
- โฟนอน (phonons)

กรณีที่ 3 unscattering electron นั้นคืออิเล็กตรอนลำดับที่หนึ่งไม่เกิดอันตรกิริยากับอะตอมหรืออนุภาคใดๆ ผลผลิตที่ได้คือ อิเล็กตรอนแบบทะลุผ่าน

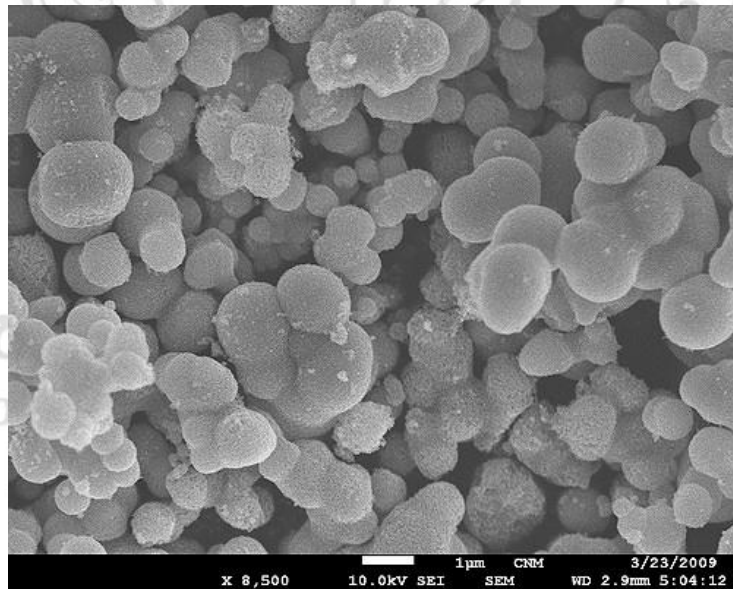
ข้อมูลที่ได้จากเทคนิค SEM มีดังต่อไปนี้[25]

Topography ข้อมูลลักษณะภูมิประเทศ หน้าตาของชิ้นงาน ความหยาบ ความละเอียดของพื้นผิว สามารถแสดงได้ถึงระดับนาโนเมตร

Morphology เป็นการแสดงข้อมูลรูปร่างลักษณะของชิ้นงาน ขนาด การจัดเรียงตัวของพื้นผิวของตัวอย่าง

Composition แสดงข้อมูลองค์ประกอบทางเคมี ธาตุ และปริมาณเชิงเปรียบเทียบ จากเทคนิค EDS

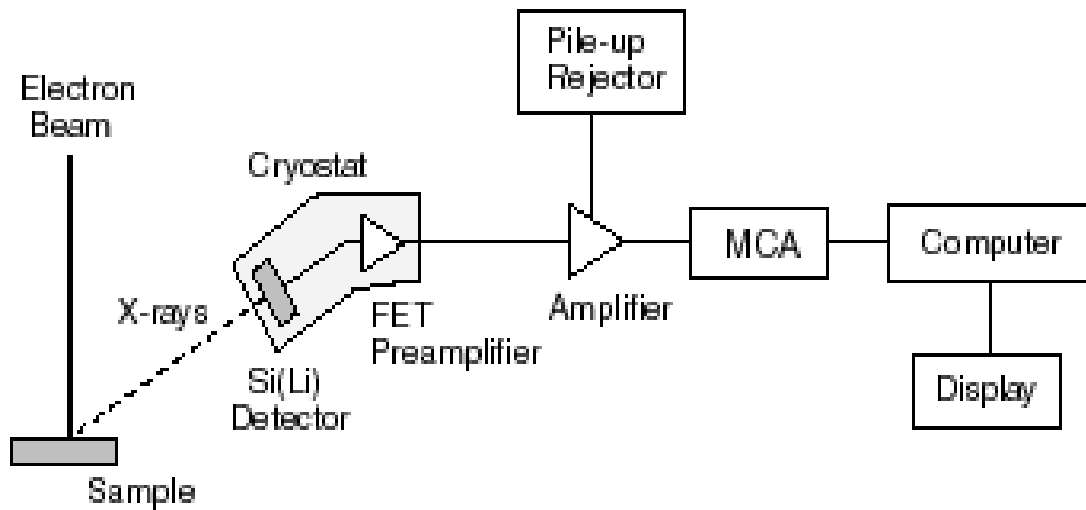
Crystallographic information แสดงข้อมูลการจัดเรียงตัวของอะตอมในตัวอย่าง ระดับความเป็นระเบียบ



รูปที่ 2.30 แสดงภาพถ่าย SEM ของ TiO_2 จากสัญญาณ secondary electrons [48]

2.14 Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) [25]

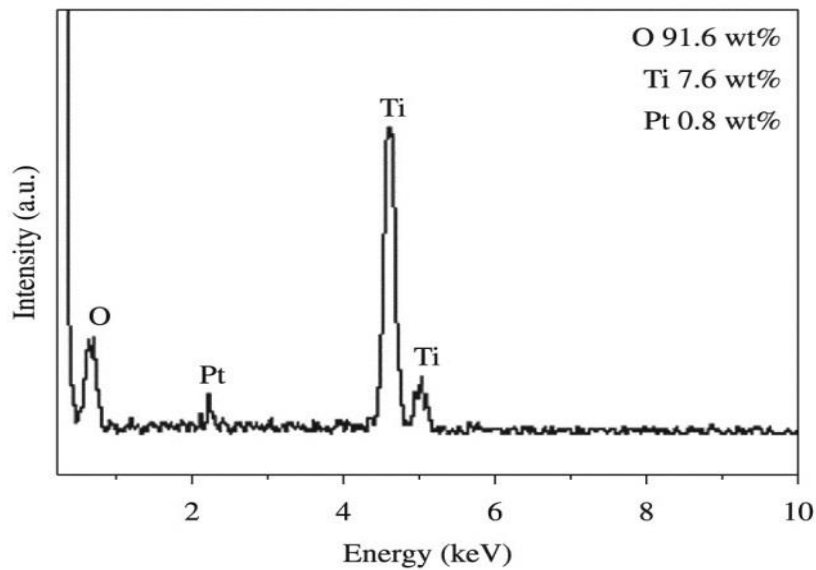
EDS เป็นการวัดวัดความเข้มข้นของรังสีเอกซ์เทียบกับพลังงานที่ใช้ในการเกิด รังสีเอกซ์ เทคนิคนี้ไม่เกี่ยวกับการเลี้ยวเบนรังสี



รูปที่ 2.31 แสดงไดอะแกรมของเครื่อง Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) [49]

การทำงานของเครื่อง Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) นี้เริ่มจากรังสีเอกซ์ที่ออกจากชิ้นงานถูกตรวจจับโดย Si(Li) detector แล้วส่งไปขยายสัญญาณและแสดงออกมาทางจอคอมพิวเตอร์ สเปกตรัมที่เกิดขึ้นแสดงดังรูปที่ 2.32

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved



รูปที่ 2.32 แสดงสเปกตรัมที่ได้จากเครื่อง Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) [50]

โดยสเปกตรัมที่ได้แสดงเป็นความเข้มของรังสีเอกซ์กับพลังงาน เมื่อต้องการวิเคราะห์ว่าสัญญาณที่สอดคล้องกับธาตุใด ทำได้โดยเทียบค่าพลังงานที่ตำแหน่งของพีคเทียบกับค่ามาตรฐาน เครื่องมือชิ้นนี้เหมาะกับการวิเคราะห์เชิงคุณภาพ ไม่เหมาะกับการวิเคราะห์เชิงปริมาณ เนื่องจากมี resolution ต่ำเพราะทั้ง 100% ของรังสีถูกตรวจจับซึ่งรวมถึงสัญญาณอื่นๆ ที่ไม่ต้องการและทำให้เกิดการบิดเบี้ยว การขยายกว้างของพีค อีกทั้งมีสัญญาณของธาตุที่เป็น Si detector รวมเข้ามาด้วย แต่ข้อดีของเครื่องมือชิ้นนี้คือ ขนาดเล็ก ราคาถูก สามารถใช้ร่วมกับเครื่องอื่นๆ ได้เช่น SEM กับ TEM และต้องการปริมาณตัวอย่างในการวิเคราะห์น้อย

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved