

บทที่ 2

ทฤษฎี

2.1 วิทยาศาสตร์นาโนและนาโนเทคโนโลยี [13]

วิทยาศาสตร์นาโน (nanoscience) คือ วิทยาศาสตร์สาขาหนึ่งที่ศึกษาวัตถุที่มีขนาดเล็กมากในระดับนาโนเมตร ซึ่งโดยทั่วไปจะศึกษาในส่วนของกระบวนการสังเคราะห์ วิเคราะห์วัสดุที่มีขนาดเล็กมาก ซึ่งความก้าวหน้าทางด้านวิทยาศาสตร์นาโน ทำให้มีการสังเคราะห์โครงสร้างวัสดุที่มีคุณสมบัติพิเศษ และแตกต่างไปจากวัสดุชนิดเดียวกันที่มีขนาดใหญ่ ไม่ว่าจะเป็นสมบัติทางเคมี ฟิสิกส์ และชีวภาพ ทำให้เกิดงานวิจัยในระดับนาโนขึ้น และนักวิทยาศาสตร์สามารถสร้างสรรค์นวัตกรรมต่างๆ ขึ้นมากมายจนเกิดเป็น นาโนเทคโนโลยี (nanotechnology)

2.2 ลักษณะโครงสร้างทางกายภาพของวัสดุนาโน [14]

วัสดุนาโน (nanomaterials) เป็นวัสดุที่มีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร ในการจำแนกประเภทของวัสดุนาโน มีแนวคิดมาจากแบบจำลองอย่างง่ายของอนุภาคในกล่อง 1 มิติ สิ่งที่แตกต่างของโครงสร้าง 3 ชนิดนี้คือขนาดของโครงสร้างในแต่ละมิติ เมื่อเปรียบเทียบกับความยาวคลื่นของเดอ บรอยล์ (De Broglie wavelength) ของอนุภาค จากความสัมพันธ์ของพลังงานและเลขคลื่น ดังสมการ 2.1

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad (2.1)$$

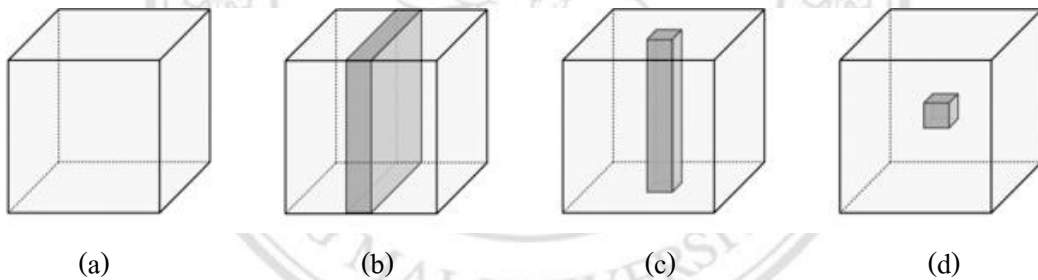
โดยที่	E	คือ	พลังงานของอิเล็กตรอนอิสระ
	k	คือ	เลขคลื่น (wave number)
	\hbar	คือ	ค่าคงที่ลดลงของพลังค์ (reduced Planck constant)
	m_e^*	คือ	มวลประสิทธิผลของอิเล็กตรอน (electron effective mass)

ถ้าอิเล็กตรอนอยู่ในวัสดุขนาดใหญ่ เมื่อเปรียบเทียบกับความยาวคลื่นของ เดอ บรอยล์ ดังสมการ 2.2

$$\lambda_F = \frac{h}{\sqrt{2m_e^* E_F}} \quad (2.2)$$

โดยที่ λ_F คือ ความยาวคลื่นของ เดอ บรอยล์ หรือ ความยาวคลื่นเฟอร์มี (Fermiwavelength)
 h คือ ค่าของที่ของพลังค์ (Planck constant)
 E_F คือ พลังงานเฟอร์มี
 m_e^* คือ มวลประสิทธิผลของอิเล็กตรอน (electron effective mass)

อิเล็กตรอนจะมีสมบัติคล้ายกับอิเล็กตรอนอิสระ แต่ถ้าความยาวคลื่นของอิเล็กตรอนมีค่าใกล้เคียงกับขนาดของวัสดุ จะทำให้เกิดปรากฏการณ์การกักกันทางควอนตัม (quantum confinement effect) ซึ่งเป็นแนวคิดเบื้องต้นในการแบ่งโครงสร้างวัสดุนาโนดังนี้



ภาพที่ 2.1 โครงสร้างของวัสดุจากแนวคิดปรากฏการณ์การกักกันทางควอนตัม (quantum confinement effect) (a) บัลค์ (b) ควอนตัมเวลล์ (c) ควอนตัมไวร์ (d) ควอนตัมดอท [15]

2.2.1 บัลค์ (Bulk) เป็นวัสดุที่มีขนาดใหญ่ เมื่อเปรียบเทียบกับความยาวคลื่น เดอ บรอยล์ ของอิเล็กตรอน ทำให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระในทุกทิศทาง ดังภาพที่ 2.1(a)

2.2.2 ควอนตัมเวลล์ (Quantum well) เป็นโครงสร้างที่เกิดจากการกักกันใน 1 มิติ ทำให้เกิดปรากฏการณ์การกักกันเชิงควอนตัมตามแนวแกน x ทำให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ได้ในแนวแกน y และ z ดังภาพที่ 2.1(b)

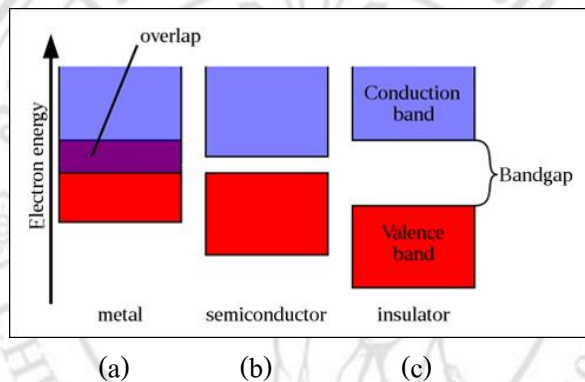
2.2.3 ควอนตัมไวร์ (Quantum wire) เป็นโครงสร้างที่เกิดจากการกักกันใน 2 มิติ ทำให้เกิดปรากฏการณ์การกักกันเชิงควอนตัมสองแนวแกน ทำให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ได้ในแนวแกนเดียว ดังภาพที่ 2.1(c)

2.2.4 ควอนตัมดอท (Quantum dot) เป็นโครงสร้างที่เกิดจากการกักกันใน 3 มิติ ทำให้เกิดปรากฏการณ์การกักกันเชิงควอนตัมทุกแนวแกน ดังภาพที่ 2.1(d)

2.3 สารกึ่งตัวนำ [16]

โดยทั่วไปมีการจำแนกประเภทวัสดุแบ่งตามความสามารถในการนำไฟฟ้าอยู่ 3 ประเภท คือ

1. โลหะ (Metal) เป็นวัสดุที่มีสมบัติในการนำไฟฟ้าได้ดี
2. ฉนวน (Insulator) เป็นวัสดุที่ไม่นำไฟฟ้า ซึ่งมีสภาพต้านทานไฟฟ้าสูง
3. สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) มีสภาพต้านทานไฟฟ้าน้อยกว่าฉนวน



ภาพที่ 2.2 ลักษณะของแถบช่องว่างพลังงานของวัสดุ (a) โลหะ (b) สารกึ่งโลหะ (c) ฉนวน [17]

จากภาพที่ 2.2 สมบัติการนำไฟฟ้าของวัสดุแต่ละประเภทจะขึ้นอยู่กับลักษณะของแถบพลังงาน โดยที่โลหะ (ภาพที่ 2.2 (a)) จะมีแถบช่องว่างพลังงาน (Energy gap) ที่แคบมาก หรือมีการซ้อนทับของแถบวาเลนซ์ (Valence band) และแถบการนำ (Conduction band) ทำให้เกิดอิเล็กตรอนอิสระจำนวนมาก ซึ่งเป็นเหตุผลที่ทำให้วัสดุจำพวกโลหะนำไฟฟ้าได้ดี ซึ่งในทางตรงกันข้าม ฉนวน (ภาพที่ 2.2 (c)) มีแถบช่องว่างพลังงานกว้าง อิเล็กตรอนที่แถบวาเลนซ์จึงถูกกระตุ้นไปยังแถบการนำได้ยาก จึงไม่มีอิเล็กตรอนอิสระทำให้การนำไฟฟ้าของวัสดุจำพวกฉนวนไม่นำไฟฟ้า สำหรับสารกึ่งตัวนำ (ภาพที่ 2.2 (b)) มีแถบช่องว่างพลังงานไม่กว้างมากนัก ทำให้อิเล็กตรอนที่แถบวาเลนซ์ถูกกระตุ้นขึ้นไปยังแถบการนำได้ง่าย ซึ่งพลังงานกระตุ้นนี้อาจจะมาจากพลังงานความร้อน พลังงานแสง เป็นต้น เมื่อถูกพลังงานภายนอกมากกระตุ้นอิเล็กตรอนอิสระที่อยู่บนแถบวาเลนซ์จะเคลื่อนที่ไปยังแถบการนำ ทำให้เกิดหลุมประจุบวก (Hole) ขึ้นที่แถบการนำ การเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบการนำอธิบายในรูปแบบของการทำลายพันธะโคเวเลนต์ นอกจากนี้สารกึ่งตัวนำยังสามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการนำไฟฟ้าได้ดีขึ้นจากการเจือสาร (Doping)

2.3.1 การเจือสาร

โดยทั่วไปสารกึ่งตัวนำที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นจะเป็นสารกึ่งตัวนำไม่บริสุทธิ์ (Extrinsic semiconductor) ในการเจือสารลงไปทำให้เกิดอิเล็กตรอนและหลุมประจุบวกมากขึ้น ยกตัวอย่างเช่น ซิลิกอน เป็นธาตุหมู่ 4 มีวาเลนซ์อิเล็กตรอน 4 ตัว แต่ละตัวสร้างพันธะโคเวเลนต์กับอิเล็กตรอนรอบข้าง ถ้ามีการเจือโดยธาตุหมู่ที่ 5 ซึ่งมีวาเลนซ์อิเล็กตรอน 5 ตัว จะเกิดการสร้างพันธะกับอะตอมรอบข้าง 4 ตัวเหลืออิเล็กตรอนอิสระ 1 ตัวที่ไม่ได้สร้างพันธะทำให้สามารถเคลื่อนที่ออกจากอะตอมของสารเจือกลายเป็นอิเล็กตรอนอิสระที่นำไฟฟ้าได้ เรียกสารกึ่งตัวนำชนิดนี้ว่า สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor) ในทางตรงกันข้าม ถ้าซิลิกอนถูกเจือด้วยธาตุหมู่ 3 ที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอน 3 ตัว สารเจือทำพันธะโคเวเลนต์รอบอะตอมไม่ครบทำให้เกิดช่องว่าง ซึ่งเรียกช่องว่างนี้ว่า หลุมประจุบวกเรียกสารกึ่งตัวนำชนิดนี้ว่า สารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type semiconductor)

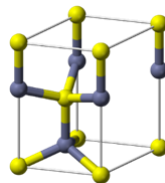
2.4 ข้อมูลเบื้องต้นของซิงก์ออกไซด์

ซิงก์ออกไซด์ (Zinc Oxide, ZnO) เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor) มีลักษณะทางกายภาพดังนี้ [18]

สูตรโมเลกุล	ZnO
ลักษณะของสี	ผงสีขาว หรือขาวเหลือง
มวลโมเลกุล	81.389
จุดเดือด	2248 องศาเซลเซียส
จุดหลอมเหลว	1800 องศาเซลเซียส
แถบช่องว่างพลังงาน	3.37 อิเล็กตรอน โวลต์

2.4.1 โครงสร้างผลึกของซิงก์ออกไซด์

โครงสร้างผลึกโดยทั่วไปของซิงก์ออกไซด์เป็นแบบเวอร์ตไซต์ (wurtzite) หรือแบบหกเหลี่ยม (hexagonal) โดยมี โครงสร้างผลึกดังภาพที่ 2.3



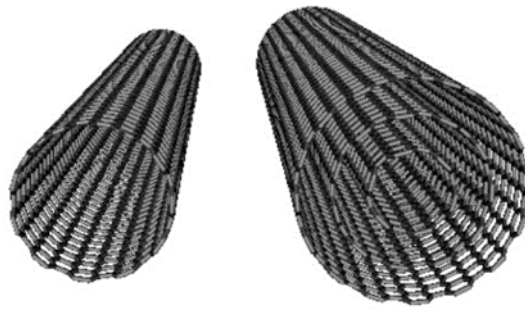
ภาพที่ 2.3 ลักษณะโครงสร้างของซิงก์ออกไซด์ [19]

ซึ่งลักษณะของโครงสร้างแบบเวอร์ตไซต์ คือ เป็นโครงสร้างสมมาตรที่ไม่มีอะตอมกลางและลักษณะผิวมีขั้ว โดยมีแลตทิซพารามิเตอร์ (lattice parameters) $a = 0.3296$ และ $c = 0.52065$ nm โครงสร้างของสารเกิดจากการยึดเกาะกันของอะตอมของสังกะสี (ประจุบวก) กับอะตอมออกซิเจน(ประจุลบ) ด้วยพันธะไอออนิก โดยอะตอมออกซิเจนมีการเรียงตัวยึดกันแน่นชิดมากที่สุดแบบหกเหลี่ยม (hexagonal close packing) เกิดช่องว่างเตตระฮีดรอล (tetrahedral hole) โดยมีอะตอมของโลหะแทรกอยู่ในช่องว่างเพียงครึ่งหนึ่งของจำนวนช่องที่มีอยู่ทั้งหมดหรือแบบหลุมเว้นหลุมซึ่งในโครงสร้างเวอร์ตไซต์ของซิงก์ออกไซด์ ประกอบไปด้วย ไอออนบวก (Zn^{2+}) จะเกิดการโคออร์ดิเนตกับไอออนลบ (O^{2-}) และไอออนชนิดหนึ่งจะถูกล้อมรอบด้วยไอออนตรงข้ามซึ่งมีภาพที่แบบเป็นแบบเตตระฮีดรอล

2.4.2 ข้อเปรียบเทียบระหว่างซิงก์ออกไซด์กับนาโนซิงก์ออกไซด์

ซิงก์ออกไซด์ เป็นสารที่ใช้ยับยั้งแบคทีเรีย (Antibacterial agent) ตามธรรมชาติและไม่มีความเป็นพิษ นอกจากฆ่าแบคทีเรียแล้วยังช่วยป้องกัน และยับยั้งแบคทีเรียในระยะเริ่มแรกลดโอกาสการเปลี่ยนแปลงของแบคทีเรีย เนื่องจากเหตุผลนี้ ซิงก์ออกไซด์จึงเป็นสารที่สำคัญสารหนึ่งในการเป็นยาต้านแบคทีเรีย ยิ่งไปกว่านั้นจากการศึกษาพบว่าเมื่อผ่านกระบวนการที่ทำให้ซิงก์ออกไซด์มีอนุภาคเล็กลงในระดับนาโนเมตร จะทำให้มีประสิทธิภาพในการต้านแบคทีเรียได้อย่างดีมากขึ้นโดยไม่ต้องใช้แสงอัลตราไวโอเล็ตในการเร่งปฏิกิริยา ในปัจจุบันซิงก์ออกไซด์เป็นสารที่มีความน่าสนใจอย่างมาก เนื่องจากเป็นสารที่ใช้อยู่ในชีวิตประจำวัน โดยที่ไม่มีอันตรายต่อร่างกายและสิ่งแวดล้อม เนื่องจากเป็นสารกึ่งตัวนำมีช่องว่างแถบพลังงานกว้างจึงมีสมบัติที่ใช้งานหลากหลาย อาทิเช่น การทำความสะอาดตัวเอง (self-cleaning), การทำให้ปราศจากเชื้อ (sterilization), การตรวจจับแก๊ส (gas sensing), การผลิตพลังงาน (energy production) และการบำบัดของเสียในสิ่งแวดล้อม (environmental purification) ซิงก์ออกไซด์มีประสิทธิภาพในการดูดซับรังสีอัลตราไวโอเล็ตและพื้นผิวมีคุณสมบัติทางไฟฟ้าที่ไวต่อสภาพแวดล้อมจึงถูกนำไปประยุกต์ใช้งานเป็นตัวตรวจจับแก๊ส, เซลล์แสงอาทิตย์, ไดโอดเปล่งแสงและตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง [20]

2.5 ข้อมูลเบื้องต้นของท่อนาโนคาร์บอน



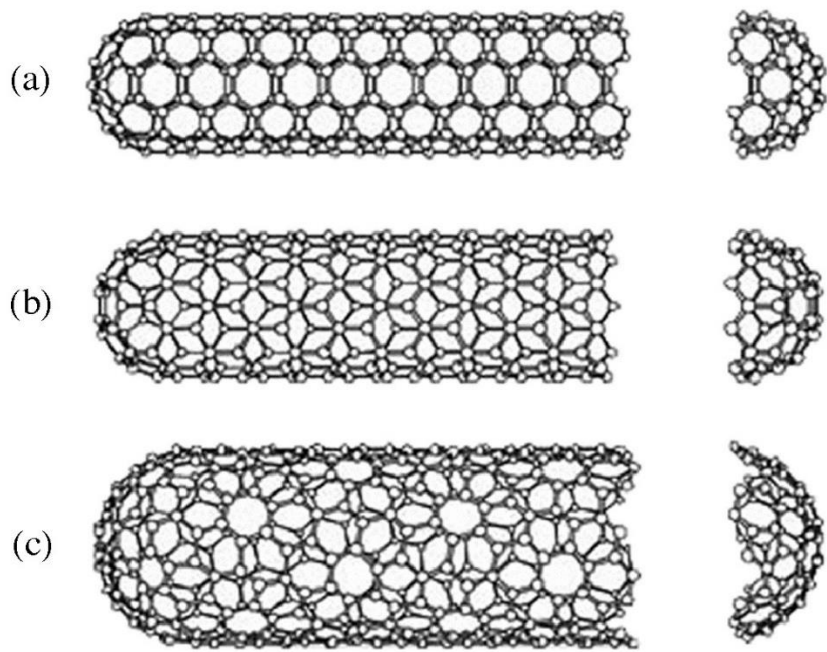
(a)

(b)

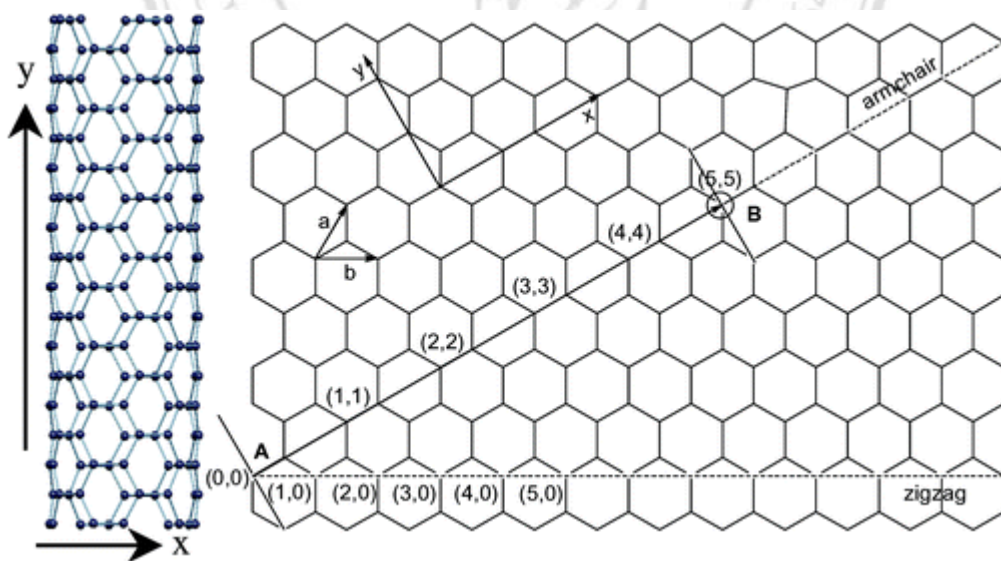
ภาพที่ 2.4 ลักษณะโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอน (a) ชนิดผนังชั้นเดียว (SWCNTs) และ (b) ผนังหลายชั้น (MWCNTs) [21]

2.5.1 โครงสร้างและสมบัติพื้นฐานของท่อนาโนคาร์บอน (Carbon nanotubes) [22,23]

ท่อนาโนคาร์บอน เป็นโครงสร้างนาโนที่เป็นวัสดุสังเคราะห์ที่ได้รับความสนใจอย่างมากจากนักวิทยาศาสตร์ในขณะนี้ ซึ่งมีการศึกษาวิจัยกันอย่างแพร่หลายมากขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากท่อนาโนคาร์บอนเป็นวัสดุสังเคราะห์ที่มีลักษณะโครงสร้างพิเศษที่แตกต่างไปจากอัญรูปทั้ง 3 แบบของธาตุคาร์บอน ก็คือเพชร แกรไฟต์ และฟูลเลอร์ริน โดยท่อนาโนคาร์บอนนี้เกิดขึ้นจากอะตอมคาร์บอนที่จัดเรียงตัวกันเป็นแผ่นซึ่งมีความถี่ไพลสูง เหมือนกับโครงสร้างของแกรไฟต์ อะตอมคาร์บอนเหล่านี้เชื่อมโยงกันเป็นตาข่ายที่มีรูรูปหกเหลี่ยม แต่มีลักษณะที่ม้วนตัวเข้าหากันเป็นท่อหรือเป็นหลอด จึงทำให้โครงสร้างนาโนนี้มีสมบัติที่พิเศษหลายประการ และโครงสร้างนาโนของท่อนาโนคาร์บอนนี้ถูกค้นพบในปี ค.ศ. 1991 โดยศาสตราจารย์ชาวญี่ปุ่นชื่อ ซุมิโอะ ลิจิมะ (Sumio Iijima) ท่อนาโนคาร์บอนเป็นท่อขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร และท่อนาโนคาร์บอนที่สามารถสังเคราะห์ได้โดยแบ่งออกเป็น 2 ลักษณะ ได้แก่ แบบมีผนังชั้นเดียวหรือผนังเดี่ยว (single wall carbon nanotube : SWCNTs) และแบบที่เป็นผนังหลายชั้น (multi-wall carbon nanotube : MWCNTs) ดังภาพที่ 2.4 ท่อนาโนคาร์บอนมีพื้นที่ผิวสูงมาก มีความแข็งแรงเชิงกลสูงมาก ความยืดหยุ่นสูง และสามารถโค้งงอได้ นำไฟฟ้าได้ดีมากในกรณีที่มีสมบัติเป็นโลหะ นำความร้อนได้ดีมาก และมีความเสถียรที่อุณหภูมิสูง สามารถบรรจุอะตอม หรือโมเลกุลชนิดอื่นไว้ภายในท่อได้ มีคุณสมบัติเป็นวัสดุปลดปล่อยแสง (field-emitter) โดยท่อนาโนคาร์บอนมีการจัดเรียงโครงสร้างของอะตอมคาร์บอนอยู่ 3 รูปแบบ ดังภาพที่ 2.5



ภาพที่ 2.5 ลักษณะการจัดเรียงตัวของอะตอมคาร์บอนบนท่อนาโนคาร์บอน (a) Armchair structure (b) Zig-zag structure (d) Chiral structure [24]



ภาพที่ 2.6 ภาพที่แบบการจัดเรียงตัวของอะตอมคาร์บอนบนท่อนาโนคาร์บอน [25]

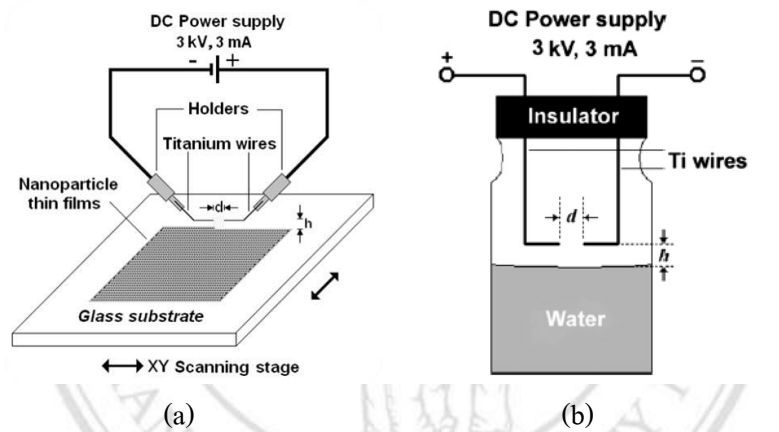
โดยจากภาพที่ 2.6 บ่งบอกถึงค่าดัชนี (n, m) ซึ่งเป็นภาพที่แบบของการจัดเรียงตัวของอะตอมคาร์บอนบนท่อนาโนคาร์บอน โดยผลของเวกเตอร์ลัพธ์ซึ่งเกิดจากการรวมเวกเตอร์ คือ เส้นรอบวงของท่อนาโนคาร์บอน

ถ้า $m = n$ จะได้ท่อนาโนคาร์บอนที่มีลักษณะของการม้วนให้ตำแหน่ง $(0, 0)$ ไปเจอกับตำแหน่ง (n, n) โดยที่ $n = m$ มีขนาดมุมมีค่าเท่ากับ 30 องศา การจัดเรียงอะตอมแบบนี้เรียกว่า Armchair

ถ้า $m = 0$ จะได้ท่อนาโนคาร์บอนที่มีลักษณะของการม้วนให้ตำแหน่ง $(0, 0)$ ไปเจอกับตำแหน่ง $(n, 0)$ มีขนาดมุมมีค่าเท่ากับ 0 องศา การจัดเรียงอะตอมแบบนี้เรียกว่า Zig-zag

ถ้า $m \neq n$ จะได้ท่อนาโนคาร์บอนที่มีลักษณะของการม้วนให้ตำแหน่ง $(0, 0)$ ไปเจอกับตำแหน่ง (n, m) มีขนาดมุมมีค่าเท่ากับ 0-30 องศา การจัดเรียงอะตอมแบบนี้เรียกว่า Chiral

2.6 การสังเคราะห์ท่อนาโนโดยวิธีการสปาร์ก [12,26]



ภาพที่ 2.7 แสดงหลักการทำงานของกระบวนการสปาร์ก เพื่อสังเคราะห์ท่อนาโน (a) การสังเคราะห์ท่อนาโนของโลหะออกไซด์เพื่อเตรียมเป็นฟิล์มบางขนาดนาโน [27] (b) สังเคราะห์ท่อนาโนลงในสารละลาย [12]

กระบวนการสปาร์ก เป็นการสังเคราะห์ท่อนาโนของโลหะออกไซด์เพื่อเตรียมเป็นฟิล์มบางขนาดนาโนและสังเคราะห์ท่อนาโนลงในสารละลาย กระบวนการสปาร์กเป็นวิธีที่ง่ายและมีประสิทธิภาพสูง โดยให้ความต่างศักย์ประมาณ 3 kV คร่อมระหว่างลวดโลหะสองด้านทำให้โมเลกุลของอากาศบริเวณปลายลวด แตกตัวเป็นไอออนและอิเล็กตรอน ซึ่งไอออนจะเคลื่อนที่ชนปลายลวดด้านลบ (cathode) และอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ชนปลายลวดด้านบวก (anode) ทำให้เกิดการสปาร์ก ซึ่งจะเกิดความร้อนและแรงดันสูงบริเวณปลายลวด ทำให้อุณหภูมิบริเวณปลายลวดหลุดออก ซึ่งเมื่อหลุดออกมาจะเกิดการออกซิไดซ์ในบรรยากาศปกติ อธิบายได้จากสมการ Young-Laplace คือ

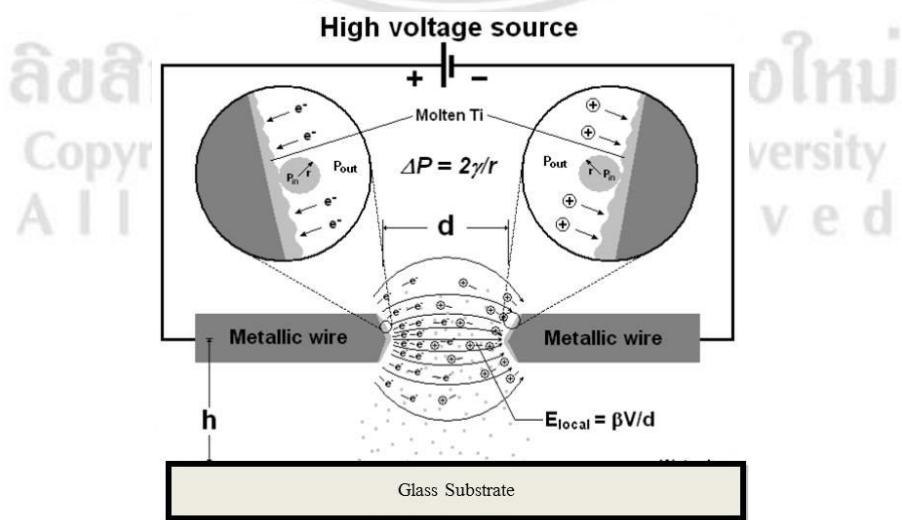
$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} \quad (2.3)$$

โดยที่ ΔP คือ ผลต่างของความดันระหว่างอนุภาคโลหะหลอมกับความดันบรรยากาศภายนอก
 γ คือ พลังงานอิสระที่พื้นผิวของโลหะหลอม
 R คือ รัศมีความโค้งของขนาดอนุภาค

โดยขนาดของอนุภาคเฉลี่ยจะขึ้นอยู่กับความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ให้เข้าไป เมื่อเพิ่มสนามไฟฟ้าจะทำให้ขนาดของอนุภาคเล็กลง และถ้าปลายของลวดมีลักษณะแหลมหรือรูปทรงกรวย ค่าสนามไฟฟ้าจะมีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งมากกว่าปลายลวดที่มีลักษณะทู่ ตามค่า the field enhancement factor ที่เพิ่มขึ้นดังสมการ 2.4 และภาพที่ 2.8

$$E_{local} = \frac{\beta V}{d} \quad \dots\dots\dots(2.4)$$

โดยที่ E_{local} คือ สนามไฟฟ้าที่ปลายเส้นลวด
 β คือ the field enhancement factor
 V คือ ความต่างศักย์
 d คือ ระยะห่างระหว่างปลายลวด



ภาพที่ 2.8 กลไกการหลุดของอนุภาคโลหะบริเวณปลายเส้นลวดของกระบวนการสปาร์ก [12]

จากนั้นตัดสะสมลงบนผิวของแผ่นรองรับ (substrate) หรือตกลงบนสารละลาย โดยจัดเส้น ลวดโลหะที่ต้องการสร้างฟิล์มบางหรือสังเคราะห์อนุภาคนาโน ให้เป็นแนวคู่ขนาน จัดลวดห่างกัน ประมาณ 2 มิลลิเมตร (โดยเรียกว่า หัวสปาร์ก) และวางแผ่นรองรับ (Substrate) จะเป็นกระจกสไลด์ แผ่นอะลูมินา หรือสารละลายไว้ด้านใต้ของหัวสปาร์ก โดยมีระยะห่างระหว่างหัว สปาร์ก และแผ่นรองรับประมาณ 1-2 มิลลิเมตร

2.7 สมบัติการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalytic property) [28-30]

2.7.1 หลักการของการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalytic process) เป็นการเร่งปฏิกิริยาโดยตัวเร่ง ปฏิกิริยาจะมีการกระตุ้นด้วยแสง ตัวเร่งปฏิกิริยานี้จะทำหน้าที่ลดพลังงานกระตุ้นของการเกิดปฏิกิริยา ทำให้มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้น การเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงต้องมียุทธปัจจัยประกอบ คือ

1. ตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor)
2. พลังงานแสง ซึ่งต้องมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยา
3. น้ำ
4. ออกซิเจน หรือ ตัวออกซิแดนท์ (Oxidants)

2.7.2 ชนิดของการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

การเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงสามารถแบ่งออกได้ 2 ประเภท พิจารณาจากสถานะของตัวเร่ง ปฏิกิริยาดังนี้

1. การเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงแบบสถานะเดียว (Homogeneous photocatalysis)

เป็นกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งมีสถานะเดียวกับสารอินทรีย์ที่ต้องการย่อย สลาย (โดยทั่วไปแล้วจะเป็นของเหลว) เช่น การย่อยสลาย 2,4 Dinitrofluorene โดยใช้ไฮโดรเจน เปอร็อกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น

2. การเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงแบบสถานะต่าง (Heterogeneous photocatalysis)

เป็นกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมีสถานะต่างกับสารอินทรีย์ที่ต้องการย่อย สลาย เช่น ย่อยสลาย 2-Chlorophenol โดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยที่สาร

กึ่งตัวนำมีหลากหลายชนิด หนึ่งในสารกึ่งตัวนำที่ได้รับความนิยมใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง คือ ซิงก์ออกไซด์ เนื่องจาก ซิงก์ออกไซด์ มีราคา ไม่แพง ไม่เป็นพิษ

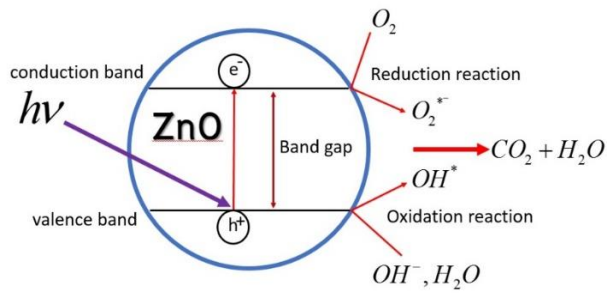
2.7.3 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

สารที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ได้แก่

1. โลหะตัวนำ (Transition metal) เช่น ทองแดง (Cu) โครเมียม (Cr) นิกเกิล (Ni) เป็นต้น
2. สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) เช่น ซิงก์ออกไซด์ (ZnO) ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) แคดเมียมซัลไฟด์ (CdS) แคดเมียมซีลีไนด์ (CdSe) เป็นต้น

2.7.4 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

องค์ประกอบของโลหะตัวนำและสารกึ่งตัวนำ ประกอบด้วยแถบวาเลนซ์ (Valence band) และแถบการนำไฟฟ้า (Conduction band) ในสารกึ่งตัวนำซึ่งสองแถบนี้จะไม่ติดกัน โดยเกิดเป็นช่องว่าง ซึ่งเรียกว่าแถบช่องว่างพลังงาน (Band gap) เมื่ออิเล็กตรอน (Electron, e^-) ที่อยู่ในแถบวาเลนซ์ได้รับการกระตุ้นจากพลังงานจากแสง อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ไปยังแถบการนำไฟฟ้า ทำให้ที่บริเวณแถบวาเลนซ์จะเกิดหลุมประจุบวก (Hole, h^+) ขึ้น ซึ่งเป็นประจุบวกสามารถเคลื่อนที่อย่างอิสระในแถบวาเลนซ์ ส่วนแถบการนำไฟฟ้าอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่มาจากแถบวาเลนซ์เคลื่อนที่อย่างอิสระทั่วแถบการนำไฟฟ้าเช่นกัน ปรากฏการณ์นี้ ทำให้เกิดคู่อิเล็กตรอน-โฮล (Electron – Hole Pairs, e^- / h^+) สามารถเคลื่อนที่ไปมาระหว่างแถบวาเลนซ์และแถบการนำไฟฟ้าได้ง่ายและรวดเร็ว แต่ในโลหะตัวนำจะมีแถบวาเลนซ์และแถบการนำไฟฟ้าติดกันเพราะว่าไม่มีแถบช่องว่างพลังงาน จึงเป็นสาเหตุทำให้อิเล็กตรอนและหลุมประจุบวกเกิดการรวมตัวกันใหม่ได้ง่าย ในทางตรงกันข้ามนั้นการรวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอนและหลุมประจุบวกในสารกึ่งตัวนำเกิดได้ยากกว่าเพราะว่ามีแถบช่องว่างพลังงานคั่นอยู่ ทำให้คู่อิเล็กตรอนและหลุมประจุบวกแยกจากกันได้นาน การเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในน้ำประกอบด้วยแสงที่ส่องผ่านน้ำไปยังตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งมีพลังงานแสงต้องมีค่าพลังงานสูงกว่าพลังงานของแถบช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยา จึงจะทำให้อิเล็กตรอนจะถูกกระตุ้นจากแถบวาเลนซ์ให้เคลื่อนที่ไปยังแถบการนำไฟฟ้า ผลคือ ทำให้เกิดอิเล็กตรอนและหลุมประจุบวก ซึ่งจะวิ่งกระจายอยู่ที่ผิวของสารกึ่งตัวนำ ดังภาพที่ 2.9



ภาพที่ 2.9 กลไกของการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของสารกึ่งตัวนำซิงก์ออกไซด์

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบริเวณผิวของแถบการนำไฟฟ้าและในสารละลายเกิดได้ดังนี้คือ อิเล็กตรอนจะเคลื่อนจากแถบการนำไฟฟ้าไปยังตัวรับอิเล็กตรอน (Electron acceptor) ในสารละลาย จะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction) ส่วนอีกด้านหนึ่ง ณ แถบวาเลนซ์ ซึ่งมีหลุมประจุบวกอยู่ จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) โดยมีสารละลายเป็นตัวให้อิเล็กตรอน (Electron donor) ในสภาวะปกติความสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุของอิเล็กตรอนที่แถบการนำไฟฟ้าไม่มีศักยภาพพอที่จะย่อยสลายสารอินทรีย์ได้ แต่เนื่องจากในสารละลายมีแก๊สออกซิเจน (O_2) ละลายน้ำอยู่ แก๊สออกซิเจนเหล่านี้จะทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอน เกิดปฏิกิริยารีดักชัน เกิดเป็นซูเปอร์เปอร์ออกไซด์เรดิคัล (Superoxide radical, $O_2^{\bullet-}$) ซึ่งเป็นตัวออกซิเดนต์ที่แรงมาก สามารถย่อยสลายสารอินทรีย์ต่างๆ ได้แต่ในทางตรงกันข้ามหลุมประจุบวกที่แถบวาเลนซ์จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยที่หลุมประจุบวกจะทำปฏิกิริยากับน้ำ (H_2O) และไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) เกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล (hydroxyl radical, OH^{\bullet}) ซึ่งเป็นตัวออกซิเดนต์ (oxident) ที่แรงจึงสามารถย่อยสลายสารอินทรีย์ชนิดต่างๆ ได้และเมื่อซูเปอร์เปอร์ออกไซด์เรดิคัลทำปฏิกิริยากับหลุมประจุบวกได้เป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล (OH^{\bullet}) ในน้ำ ถ้าไฮดรอกซิลเรดิคัลรวมกัน กลายเป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) และออกซิเจน ซึ่งไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ จะรับอิเล็กตรอนจากแถบการนำไฟฟ้าหรือจากซูเปอร์เปอร์ออกไซด์เรดิคัล และกลายเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัลได้ ดังนั้นไฮดรอกซิลเรดิคัลถูกสร้างขึ้นโดยปฏิกิริยารีดักชัน ซึ่งสามารถย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ในน้ำได้เช่นกันและผลิตภัณฑ์สุดท้ายจากการย่อยสลายสารอินทรีย์ในน้ำ คือ คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ

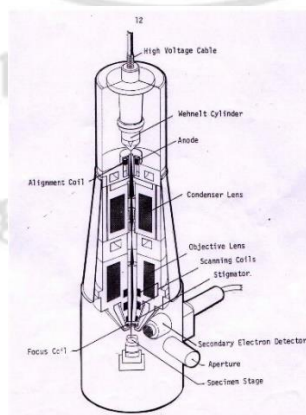
2.8 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) [31]



ภาพที่ 2.10 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) [32]

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยาย มีกำลังขยายสูงสุดประมาณ 10 นาโนเมตร การสร้างภาพทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่สะท้อนจากพื้นผิวหน้าของชิ้นงานที่ทำการวิเคราะห์ ซึ่งภาพที่ได้จากเครื่องนี้จะเป็นภาพลักษณะของ 3 มิติ ดังนั้นจึงได้นำมาใช้ในการศึกษาสถานวิทยาและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของชิ้นงาน เช่น ลักษณะพื้นผิวด้านนอกของเนื้อเยื่อและเซลล์ หน้าตัดของโลหะและวัสดุ ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบาง เป็นต้น

2.8.1 ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด



ภาพที่ 2.11 ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) [31]

ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ประกอบด้วย

1. แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun)

อยู่ด้านบนสุดของ Column ซึ่งเชื่อมอยู่กับสายไฟฟ้าแรงสูงซึ่งแปลงจาก 110 โวลต์ หรือ 220 โวลต์ เป็นไฟฟ้าที่มีความดันไฟฟ้าสูงคือระหว่าง 1-30 กิโลโวลต์ ซึ่งเหมาะสำหรับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด โดยที่แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนประกอบด้วยลวดโลหะทั้งสแตนที่บิดตัวเป็นรูปตัววี เรียกว่า filament และล้อมด้วยโลหะรูปกรวย (Wehnelt cylinder) มีรูอยู่ปลายของกรวย เมื่อได้รับกระแสไฟฟ้าตั้งแต่ 1000 โวลต์ เข้าสู่ filament ลวดตัววีเหล่านี้ ก็จะมีความร้อนสูงประจุอิเล็กตรอนก็จะกระจาย ออกมาในสภาวะสุญญากาศภายใน column ประจุอิเล็กตรอน ซึ่งเป็นประจุลบจะถูกดึงดูดไปยังแผ่นขั้วบวก (anode plate) ที่อยู่ด้านล่างของปืนอิเล็กตรอน ประจุอิเล็กตรอนจะถูกดึงผ่านรูของกรวยไปยังทิศทางที่กำหนดลงสู่สนามแม่เหล็กที่ทำหน้าที่รวบรวมประจุ ทำให้อิเล็กตรอนกลายเป็นลำแสงอิเล็กตรอนที่มีความหนาแน่นเพียงพอสำหรับฉายลงบนตัวอย่าง

2. เลนส์ควบคุมลำแสงอิเล็กตรอนและขดลวดสำหรับขับเคลื่อนลำแสงอิเล็กตรอน

ซึ่งทั้งสองอุปกรณ์นี้เป็นอุปกรณ์ที่มีหน้าที่ร่วมกัน โดยจะทำการรวมอิเล็กตรอนในชั้นปฐมภูมิให้กลายเป็นลำแสงที่มีลักษณะเป็นรูปกรวยที่เล็กที่สุดเท่าที่จะสามารถทำได้ลำแสงดังกล่าวจะเคลื่อนที่ไปตกกระทบบนผิวตัวอย่างและใช้สนามแม่เหล็กผลัดให้ลำแสงอิเล็กตรอนชั้นปฐมภูมิเคลื่อนที่ไปยังบนผิวตัวอย่างในแนวที่ต้องการ เลนส์แต่ละชุดมี aperture ซึ่งเป็นโลหะประเภททองขาว ทองเหลือง มีรูปและขนาดต่าง ๆ กัน และสามารถเปลี่ยนขนาดได้ตามที่ต้องการ aperture ดังกล่าวถูกจัดไว้ในเลนส์แต่ละชุดภายในบริเวณที่ไร้สนามแม่เหล็กของเลนส์ aperture เหล่านี้ทำหน้าที่กำหนดให้ลำแสงอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่ผ่านสนามแม่เหล็กของเลนส์แต่ละชุดให้มีลักษณะเป็นรูปกรวยที่สมมาตร aperture ของเลนส์ชุดสุดท้ายก่อนที่ลำแสงอิเล็กตรอนจะมาสัมผัสกับชิ้นงานตัวอย่างเป็น aperture พิเศษเรียกว่า objective aperture มีไว้เพื่อกรองลำแสงอิเล็กตรอนให้เป็นรูปกรวยขนาดเล็กที่มีความสมมาตรที่สุดและเป็นตัวกำหนดขนาดและปริมาณของอิเล็กตรอนเพื่อให้กระทบตรงจุดต่างๆบนผิวชิ้นงานตัวอย่างเพื่อให้ได้ภาพที่มีความลึกมากกว่าปกติขดลวดสนามแม่เหล็กไฟฟ้าที่ทำหน้าที่ขับเคลื่อนลำแสงอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้ส่องกราดไปบนผิวของตัวอย่างชิ้นส่วนหรืออุปกรณ์ นี้เรียกว่า scan coils ซึ่งถูกควบคุมโดยระบบไฟฟ้าและยังสามารถควบคุมการกราดของลำแสงดังกล่าวที่เป็นเส้นในจอร์รับภาพให้เคลื่อนที่ไปในทิศทาง และเวลาเดียวกันกับลำแสงอิเล็กตรอน

3. ช่องใส่ตัวอย่าง (specimen chamber)

ช่องใส่ตัวอย่าง ของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นช่องว่างที่อยู่บริเวณใต้เลนส์สุดท้ายเป็นส่วนที่สำคัญของช่องใส่ตัวอย่างคือฐานวางตัวอย่างและปุ่มควบคุม โดยมีเฟืองขนาดต่างๆ เพื่อสะดวกในการเลื่อนฐานให้เลื่อนไปมาภายในช่องตัวอย่างได้ 6 ทิศทางฐานวางตัวอย่างที่มีส่วนประกอบและคุณสมบัติเหล่านี้เรียกว่า goniometer stage

4. อุปกรณ์รวบรวมสัญญาณ (collector & scintillator)

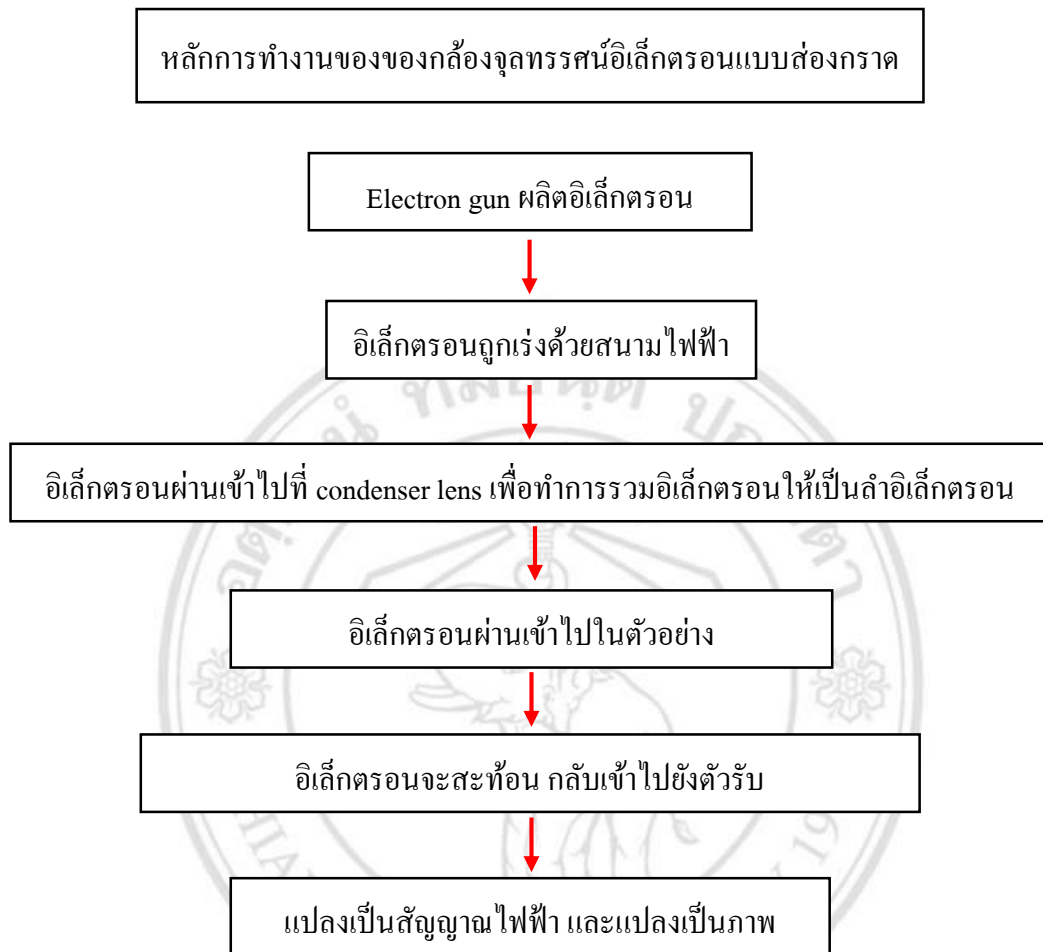
เป็นแท่งแก้วที่มีลักษณะใสและมีปลายมลทำจากพลาสติกแล้วฉาบผิวแก้วด้วยอลูมิเนียมและส่วนปลายของแท่งนั้นถูกล้อมด้วยตาข่ายที่ผลิตจากโลหะและต่อกับวงจรไฟฟ้าขนาด 30-250 โวลต์ เพื่อดึงคูประจุมิอิเล็กตรอนทุติยภูมิอันเกิดจากปฏิกิริยา ระหว่างประจุมิอิเล็กตรอนปฐมภูมิกระทบกับผิวของตัวอย่าง

5. อุปกรณ์สร้างภาพและถ่ายภาพ (imaging & photographic devices)

ทำหน้าที่เปลี่ยนแปลงสัญญาณที่ได้รับเป็นภาพและภาพที่ปรากฏบนจอก็พร้อมที่จะทำการบันทึกอุปกรณ์สร้างภาพประกอบด้วย ท่อนำแสงและเครื่องขยายและเปลี่ยนสัญญาณอิเล็กตรอน ให้เป็นแสงไฟฟ้าการสร้างภาพเริ่มจากประจุมิอิเล็กตรอนทุติยภูมิซึ่งประจุมิอิเล็กตรอนชุดนี้จะถูกจับและรวบรวมไว้แล้วนำสู่แท่งแก้วใสประเภท ท่อนำแสงในลักษณะของแสงแสงที่ผ่านท่อแท่งแก้วนี้จะเคลื่อนไปสู่เครื่องขยายแสง (photo multiplier) ซึ่งจะเปลี่ยนแสงโฟตอนไปเป็นอิเล็กตรอนอีกครั้งหนึ่งอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจะผ่านเครื่องมือที่ทำหน้าที่ในการขยายให้เป็นสัญญาณไฟฟ้า และจะปรากฏในจอภาพที่ติดตั้งไว้บน console unit

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved

2.8.2 หลักการทำงานของของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด



ภาพที่ 2.12 แผนผังหลักการทำงานของของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

2.9 เครื่องวิเคราะห์ผิววัสดุ (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) [33]



ภาพที่ 2.13 เครื่องวิเคราะห์ผิววัสดุ (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) [34]

X-ray Photoelectron (XPS) เป็นเทคนิคหนึ่งทาง Spectroscopy ที่ใช้ศึกษาองค์ประกอบ (Elemental composition) สถานะทางเคมี (Chemical state) และ Electronic state ของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในชิ้นงาน โดยวิเคราะห์จากค่า Binding energy ของโฟโตอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยออกจากอะตอม

2.9.1 หลักการของเครื่องวิเคราะห์ผิววัสดุ (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)

หลักการของเครื่องวิเคราะห์ผิววัสดุ (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) อาศัยหลักการพลังงานของโฟตอน ดังสมการ 2.5

$$E = hf \quad (2.5)$$

โดยที่ E คือ พลังงานของโฟตอน
h คือ ค่าของที่ของพลังค์ (Planck constant)
f คือ ความถี่ของโฟตอน

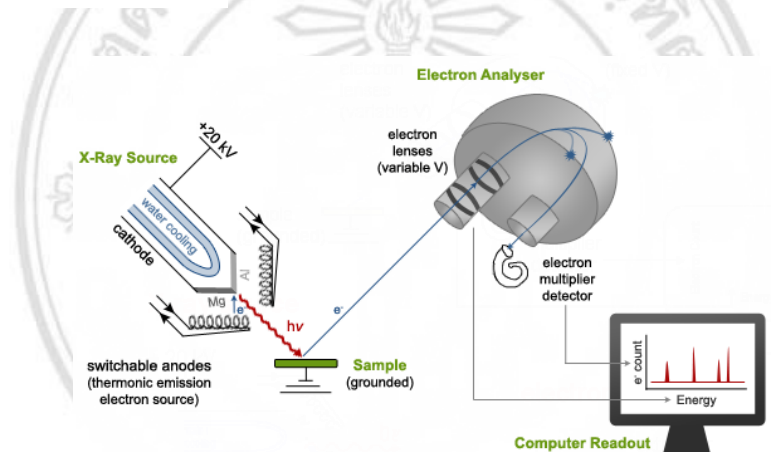
เมื่ออะตอมภายในโมเลกุลของสารมีการดูดกลืนพลังงานที่ถูกส่งผ่านในรูปของโฟตอน จะทำให้เกิดปรากฏการณ์ Photoelectric และอิเล็กตรอนในชิ้นงานจะหลุดออกมาจากอะตอมเป็นอิเล็กตรอนอิสระ เรียกว่า โฟโตอิเล็กตรอน (Photoelectron) และเนื่องจากพลังงานของโฟโต

อิเล็กตรอน คือพลังงานจลน์ (Kinetic energy, KE) จึงสามารถเขียนสมการ 2.6 ในรูปของพลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอน

$$KE = hf - BE \quad (2.6)$$

โดยที่ KE คือ พลังงานจลน์ของอิเล็กตรอน
 h คือ ค่าของที่ของพลังค์ (Planck constant)
 f คือ ความถี่ของโฟตอน
 BE คือ พลังงานยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลสาร

2.9.2 ส่วนประกอบหลักของเครื่องวิเคราะห์ผิววัสดุ (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)



ภาพที่ 2.14 ส่วนประกอบของเครื่องมือที่ใช้ในการศึกษาเทคนิค XPS [35]

จากภาพที่ 2.14 ส่วนประกอบของเครื่องมือที่ใช้ในการศึกษาเทคนิค XPS ซึ่งมีส่วนประกอบดังนี้

1. แหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์

ใช้รังสีเอ็กซ์ที่มีพลังงานเพียงค่าเดียว (Fixed-energy radiation) ซึ่งแหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์ที่นิยมใช้นั้นมีทั้งหมด 2 ชนิด คือ ด้านซ้ายแอโนด เป็นอะลูมิเนียม (Al) และแมกนีเซียม (Mg) ซึ่งจะให้รังสีเอ็กซ์ที่มีพลังงานโฟตอนประมาณ 1486.6 eV (Al K α) และ 1253.6 eV (Mg K α) ตามลำดับ

2. เครื่องมือวัดพลังงานของอิเล็กตรอน (Electron energy analyser)

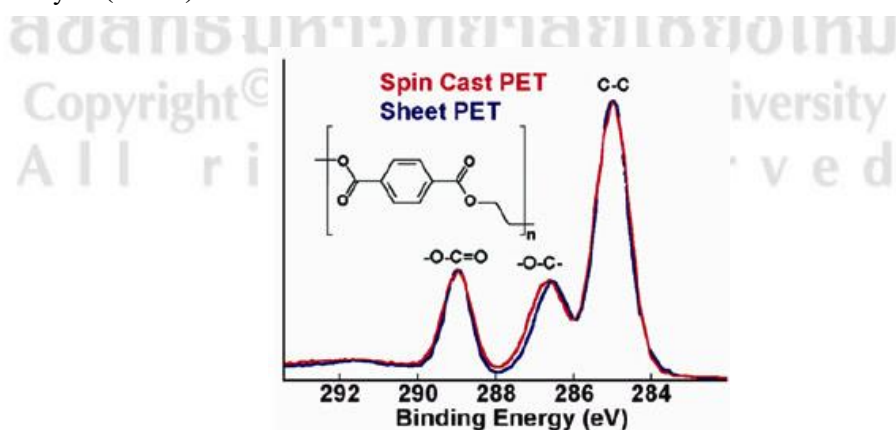
โฟโตอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจะถูกเหวี่ยงนำโดยเลนส์แม่เหล็ก (Magnetic lens) ก่อนที่จะถูกส่งผ่านเข้าไปยังเครื่องมือวัดระดับพลังงานที่เป็นชนิด Concentric Hemispherical Analyzer (CHA) หรือ Cylindrical Mirror Analyzer (CMA)

3. สภาวะสุญญากาศ (High vacuum environment)

สภาวะบรรยากาศภายในของเครื่องมือ XPS นั้นต้องเป็นสภาวะสุญญากาศ เพื่อที่จะป้องกันไม่ให้โฟโตอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยออกมานั้นถูกรบกวนจากการชนกับอะตอมหรือโมเลกุลของแก๊สที่อยู่ในบรรยากาศ

2.9.3 สเปกตรัมของ XPS และการวิเคราะห์ผล

เทคนิค XPS เป็นการศึกษารูปร่างของตัวอย่าง เนื่องจากอิเล็กตรอนที่มีความลึกจากพื้นผิวประมาณ 10 นาโนเมตรเท่านั้นที่สามารถถูกกระตุ้นด้วยพลังงานโฟตอนได้ การวัดพลังงานของโฟโตอิเล็กตรอนที่หลุดออกไป จะได้กราฟในรูปของสเปกตรัม ซึ่งมีลักษณะเฉพาะตัวของแต่ละธาตุ ทำให้สามารถที่จะบ่งบอกถึงชนิดของธาตุที่มีอยู่ในตัวอย่างได้ ซึ่งสภาวะทางเคมี (Chemical environment) และเลขออกซิเดชันที่ปลดปล่อยโฟโตอิเล็กตรอนออกมานั้นจะไปมีผลต่อ รูปร่างลักษณะของกราฟและค่าพลังงานยึดเหนี่ยว และความสูงของกราฟจะบ่งบอกถึงปริมาณของธาตุที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง ทำให้เทคนิค XPS สามารถศึกษาองค์ประกอบของธาตุที่พื้นผิวในรูปแบบการวิเคราะห์เชิงปริมาณ (Quantitative analysis) ซึ่งอาจเรียกในอีกชื่อหนึ่งว่า Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA) ตัวอย่างกราฟที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้แสดงดังภาพที่ 2.15



ภาพที่ 2.15 สเปกตรัม XPS ของคาร์บอน จาก spin-cast และ sheet polyethylene terephthalate (PET).[36]

สเปกตรัม XPS เป็นกราฟระหว่างจำนวนอิเล็กตรอนกับพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอน โดยสเปกตรัมประกอบด้วย

1. Photoelectron lines

เป็นกราฟหลักที่เด่นชัดมากที่สุด ซึ่งโดยทั่วไปจะเป็นยอดกราฟที่มีความสมมาตรและมีลักษณะแคบในสเปกตรัม XPS

2. Auger lines

เป็นกลุ่มของยอดกราฟที่มีรูปแบบเฉพาะ มี 4 แบบ คือ KLL, NOO, LMM, และ MNN ซึ่งเป็นสัญลักษณ์ที่บ่งบอกสถานะว่างเริ่มต้น (Initial vacancy) และสถานะว่างสุดท้าย (Final vacancy) ในการเกิด Auger process ซึ่ง Auger lines แบบที่เกิดในชั้นพลังงานระดับลึกที่มีสถานะสุดท้าย อยู่ต่ำกว่าชั้นวาเลนซ์ โดยปกติจะมีอย่างน้อยหนึ่งยอดกราฟที่มีความสูงและความกว้างใกล้เคียงกับ Photoelectron lines

3. X-ray Satellites

รังสีเอ็กซ์ถูกใช้เป็นพลังงานโฟตอนสำหรับการกระตุ้นอะตอมในตัวอย่างนั้น ไม่ได้เป็นรังสีเอ็กซ์ที่มีค่าพลังงานเพียงค่าเดียว รังสีเอ็กซ์บางส่วนมีพลังงานโฟตอนสูงกว่านั้น ทำให้ยอดกราฟของโฟโตอิเล็กตรอนที่เกิดจากการกระตุ้นด้วยพลังงานโฟตอนจากรังสีเอ็กซ์มีกลุ่มของยอดกราฟย่อยเกิดขึ้นในช่วงค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ำ ซึ่งความสูง และตำแหน่งของยอดกราฟอยู่กับตัวอย่างที่ใช้เป็นขั้วแอโนดในหลอดรังสีเอ็กซ์

4. X-ray Ghosts

ในบางครั้งรังสีเอ็กซ์ก็มีการเกิดจากราตุอื่นซึ่งไม่ใช่ธาตุที่ใช้เป็นขั้วแอโนด ซึ่งก็สามารถทำให้เกิดการกระตุ้นอะตอมในตัวอย่างได้ เป็นผลทำให้เกิดยอดกราฟขนาดเล็กขึ้นในการวิเคราะห์ผลสเปกตรัมได้ ซึ่งยอดกราฟเหล่านี้จะเกิดจากแมกนีเซียมมีสารปนเปื้อนในขั้วแอโนด อะลูมิเนียม หรือทองแดงที่เป็นฐานของขั้วแอโนด เป็นต้น

5. Shake-Up Lines

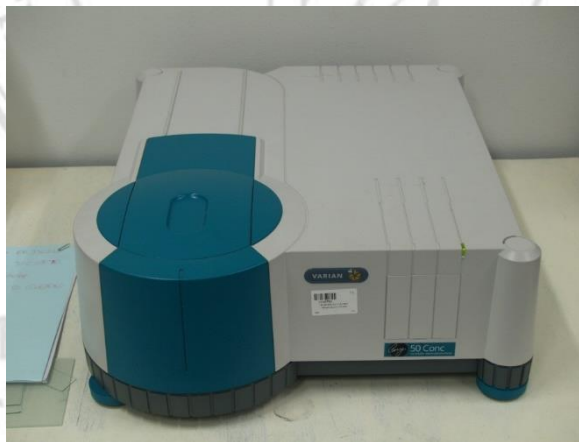
กระบวนการการเกิดโฟโตอิเล็กตรอนไม่ได้ทำให้เกิดไอออนขึ้นเฉพาะในสถานะพื้นเท่านั้น แต่ไอออนดังกล่าวอาจยังคงอยู่บนสถานะกระตุ้นซึ่งมีพลังงานสูงกว่าสถานะพื้น

เพียงเล็กน้อย ในกรณีนี้จะทำให้โฟโตอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นนั้นมีค่าของพลังงานจลน์ลดลง โดยพลังงานจลน์ที่ลดลงนี้ทำให้มีความสัมพันธ์กับความแตกต่างของพลังงานระหว่างสถานะพื้นและสถานะกระตุ้นและยังเป็นผลทำให้เกิด Satellite peak ที่พลังงานจลน์เล็กน้อยเมื่อเทียบกับยอดกราฟหลักที่เกิดขึ้น ในกรณีของสารประกอบของธาตุทรานซิชันและ โลหะหมู่ 2 ที่มีสมบัติเป็น Paramagnetic

6. Multiplet Splitting

ในกรณีที่อิเล็กตรอนเกิดการหลุดออกจากชั้นพลังงานระดับลึกของอะตอมที่มีสปินคือ มีอิเล็กตรอนเดี่ยว (Unpaired electron) อยู่บนแถบวาเลนซ์จะทำให้เกิด สถานะว่างขึ้น ซึ่งการเกิด Coupling ระหว่างอิเล็กตรอนเดี่ยวที่เกิดขึ้นใหม่หลังจากการเกิดปลดปล่อยอิเล็กตรอนเนื่องจากแสงในชั้น s กับอิเล็กตรอนเดี่ยวที่อยู่ในอะตอม จะทำให้เกิดไอออนที่มี Configuration 2 แบบ และมีพลังงานเป็น 2 ค่า จึงเป็นผลทำให้ Photoelectron line เกิดการแยก ออกเป็น 2 ยอดกราฟย่อย

2.10 เครื่อง UV-Visible Spectroscopy [37]

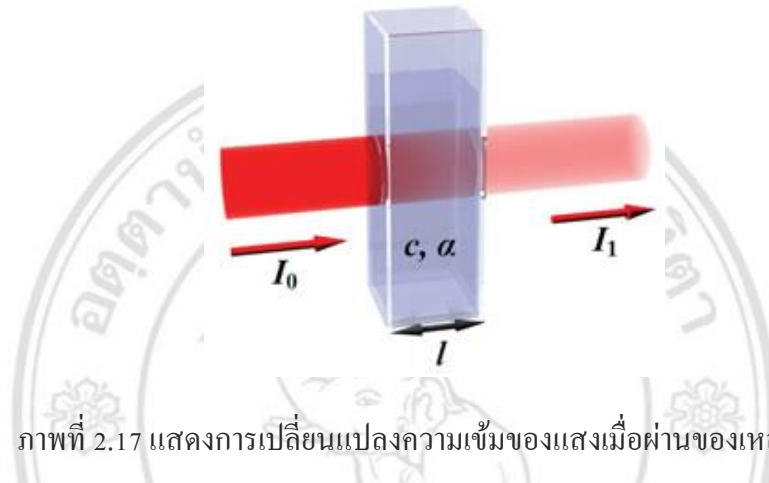


ภาพที่ 2.16 เครื่อง UV-Visible Spectroscopy [38]

2.10.1 หลักการของเครื่อง UV-VIS Spectrophotometer

UV-VIS Spectrophotometer เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจวัดปริมาณ สมบัติทางแสง และค่าความเข้มแสงในช่วงรังสีอุวิจนถึงช่วงแสงขาวที่มีการทะลุผ่านหรือถูกดูดกลืนในตัวอย่าง ซึ่งตัวอย่างของชิ้นงานอาจจะเป็ของแข็งหรืออยู่ในรูปของสารละลายก็ได้ โดยที่ความยาวคลื่นแสงที่ถูกส่งผ่านจะมีความสัมพันธ์กับปริมาณและชนิดของสารที่อยู่ในตัวอย่าง ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็น

สารประกอบที่มีสมบัติการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นเหล่านี้ได้ คุณสมบัติในการดูดกลืนแสงของสารเมื่อโมเลกุลของตัวอย่างถูกฉายด้วยแสงที่มีพลังงานเหมาะสมจะทำให้อิเล็กตรอนภายในอะตอมเกิดเปลี่ยนสถานะไปอยู่ในชั้นที่มีระดับพลังงานกระตุ้น และเมื่อทำการวัดปริมาณของแสงที่ผ่านหรือสะท้อนมาจากตัวอย่างเทียบกับแสงจากแหล่งกำเนิดที่มีความยาวคลื่นค่าต่างๆตามกฎของ Beer-Lambert ดังภาพที่ 2.17 และสมการ 2.7



ภาพที่ 2.17 แสดงการเปลี่ยนแปลงความเข้มของแสงเมื่อผ่านของเหลว [39]

$$A = \mathcal{E}lc = \log \frac{I_0}{I} \quad (2.7)$$

โดยที่	A	คือ	ค่าการดูดกลืนแสง
	\mathcal{E}	คือ	absorptivity
	l	คือ	ความกว้างของ cell
	c	คือ	ความเข้มข้นของสารละลาย
	I_0	คือ	ความเข้มแสงเริ่มต้น
	I	คือ	ความเข้มแสงหลังจากผ่านสารละลาย

ค่าการดูดกลืนแสง (absorbance) ของสารตัวอย่างจะแปรผันตรงกับจำนวนโมเลกุลที่มีการดูดกลืนแสง กล่าวคือถ้าเป็นสารละลายถ้ามีความเข้มข้นสูงจะมีการดูดกลืนแสงได้คตินั้นเอง ดังนั้นจึงสามารถใช้เทคนิคดังกล่าวในการระบุชนิดของสารและปริมาณของสารต่างๆที่มีอยู่ในตัวอย่างได้

2.10.2 ส่วนประกอบของเครื่อง UV-VIS Spectrophotometer

1. แหล่งกำเนิดแสง

แหล่งกำเนิดแสงในเครื่องสเปกโทรโฟโตมิเตอร์จะต้องให้คลื่นแสงในช่วงความยาวคลื่นที่ต้องการอย่างต่อเนื่องและคงที่สม่ำเสมอตลอดเวลา รวมทั้งมีความเข้มแสงที่มากพอ หลอดที่ใช้เป็นตัวกำเนิดแสงมีหลายชนิดตามความต้องการในการวิเคราะห์ผลว่าจะใช้ความยาวคลื่นแสงในช่วงไหน ซึ่งต้องเลือกใช้ให้ถูกต้องเหมาะสมกับตัวอย่างชิ้นงานที่นำมาวัดค่าดูดกลืนแสง ตัวอย่างแหล่งกำเนิดแสง ช่วง UV ใช้หลอด H₂ และ D₂ lamp ให้ความยาวคลื่นอยู่ในย่าน 160-380 nm ชนิดของสเปกโทรสโกปี UV molecular absorption และช่วง visible ใช้หลอด Tungsten/halogen ให้ความยาวคลื่นในช่วง 240-2,500 nm ชนิดของสเปกโทรสโกปีเป็นแบบ UV/visible/near-IR molecular absorption

2. Monochromator

ส่วนประกอบนี้เป็นส่วนที่ใช้ควบคุมแสง โดยแสงที่ออกมาจะเปลี่ยนแสงพอลิโครเมติกให้เป็นแสงโมโนโครเมติก ซึ่งมีความยาวคลื่นค่าเดียว ใช้ฟิลเตอร์(กระจกสี) ปริซึม (prism) หรือ เกรตติง (grating)

3. เซลล์ที่ใช้บรรจุตัวอย่างในกรณีตัวอย่างที่เป็นสารละลาย

เซลล์ที่ใช้บรรจุตัวอย่างในกรณีตัวอย่างที่เป็นสารละลายเรียกว่า คิวเวทท์ (cuvettes) รูปแบบที่ใช้กันทั่วไปทำจากแก้วธรรมดาจะใช้ได้เฉพาะช่วงแสงขาวเพราะว่าเนื้อแก้วธรรมดาจะถูกดูดกลืนแสงในช่วงแสงยูวีได้ และเซลล์ที่ทำด้วยควอตซ์ (quartz) ใช้ได้ทั้งช่วงยูวีและช่วงแสงขาว

4. เครื่องตรวจจับสัญญาณ

ทำหน้าที่เป็นตัววัดความเข้มของแสงที่ถูกดูดกลืน โดยจะมีการแปลงพลังงานคลื่นเป็นพลังงานไฟฟ้า เครื่องตรวจจับสัญญาณที่ดีต้องมีการตอบสนองไว คือแม้ปริมาณแสงจะมีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยก็ต้องสามารถตรวจจับสัญญาณที่มีความแตกต่างดังกล่าวได้ เครื่องวัดแสงที่นิยมใช้ในปัจจุบัน คือ หลอดโฟโตมัลติพลายเออร์ (photomultiplier tube, PMT) และเครื่องวัดแสงชนิดซิลิกอนไดโอด (silicon diode detector)