

บทที่ 4

วิธีการวิจัย

ในบทนี้กล่าวถึงวิธีการวิจัย ซึ่งประกอบด้วย รายละเอียดของสารเคมีที่ใช้ ขั้นตอนการสังเคราะห์ การแคลไซน์ ซึ่งขั้นตอนการสังเคราะห์นั้นแบ่งออกเป็นสองส่วนในส่วนแรกแบ่งวิธีการสังเคราะห์ออกเป็น 3 วิธี ได้แก่ 1) วิธีโซล-เจล แบ่งเป็น 3 ชุดคือชุดที่ใช้สารละลายไขขาว ชุดที่ใช้ว่านหางจะเข้ และชุดที่ใช้ใบตะไคร้สกัดเป็นตัวทำละลาย โดยสารตัวอย่างในแต่ละชุดถูกแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400-600 °C ในอากาศ 2) วิธีการทำปฏิกิริยาทางเคมีด้วยคลื่นอัลตราโซนิก โดยใช้สารตั้งต้นเป็นเกลือโลหะของ ซิงค์ไนเตรด ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), ซิงค์คลอไรด์ (ZnCl_2), ซิงค์ซัลเฟต ($\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) และซิงค์อะซิเทรต ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) ส่วนตัวทำปฏิกิริยาการตกตะกอนใช้ โซเดียมคลอไรด์ (NaCl) และ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เจือปนในการสั่นด้วยคลื่นอัลตราโซนิกใช้เวลา 1 ชั่วโมง และ 3) วิธีการสลายตัวทางความร้อนโดยตรง โดยใช้ซิงค์อะซิเทรตเป็นสารตั้งต้นทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400-700 °C ในอากาศ ส่วนที่สองเป็นการเจือสารมลทิน (impurity) 3 ชนิดเข้าไปในโครงสร้างของ ZnO คือ $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ใช้เจือปนในการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C ในอากาศ ส่วน $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ และ $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ ใช้เจือปนในการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 °C ในอากาศโดยเลือกวิธีการสลายตัวทางความร้อนโดยตรง สุดท้ายเป็นการอธิบายหลักการของเทคนิคต่างๆ ที่นำมาใช้มาศึกษาสมบัติพื้นฐานทางกายภาพของตัวอย่างได้แก่ TG-DTA, XRD, FT-IR, Raman, SEM, TEM, UV-Vis, PL และ VSM

4.1 สารเคมีที่ใช้

สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัยนี้ได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.1 ซึ่งบอกถึงน้ำหนักโมเลกุล เปอร์เซ็นต์ ความบริสุทธิ์และบริษัทผู้ผลิตสารเคมีแต่ละชนิด

ตารางที่ 4.1 สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ ZnO และ $Zn_{1-x}A_xO$ เมื่อ A คือ Mg, Co และ Mn

สารเคมี	น้ำหนักโมเลกุล (M_w)	ความบริสุทธิ์ (%)	บริษัท ผู้ผลิต
1. ซิงค์ไนเตรด ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)	297.48	$\geq 99.0 \%$	Fluka
2. ซิงค์คลอไรด์ ($ZnCl_2$)	136.29	$\geq 98.0 \%$	Fluka
3. ซิงค์ซัลเฟต ($ZnSO_4 \cdot 6H_2O$)	179.45	$\geq 99.0 \%$	Fluka
4. ซิงค์อะซิเทรต ($Zn(CH_3COO)_2$)	183.46	99.99 %	Aldrich
5. แมกนีเซียมอะซิเทรต ($C_4H_6MgO_4 \cdot 4H_2O$)	214.40	$\geq 99.0 \%$	Fluka
6. โคบอลต์อะซิเทรต ($C_4H_6CoO_4 \cdot 4H_2O$)	249.09	$\geq 99.0 \%$	Fluka
7. แมงกานีสอะซิเทรต ($C_4H_6MnO_4 \cdot 4H_2O$)	214.40	$\geq 99.0 \%$	Fluka
8. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH)	40.00	$\geq 99.0 \%$	MERCK
9. โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH)	56.11	$\geq 85.0 \%$	Analar

4.2 การสังเคราะห์วัสดุนาโน ZnO วิธีโซล-เจล โดยใช้สารละลายโซขาวเป็นตัวทำละลาย

4.2.1 การเตรียมสารละลายโซขาว

การเตรียมสารละลายโซขาว เริ่มจากการเตรียมโซขาวละลายในน้ำ DI ในอัตราส่วนโซขาว : น้ำ DI เป็น 40 มิลลิลิตร : 60 มิลลิลิตร จากนั้นคนให้เข้ากันที่อุณหภูมิห้องจนสารละลายเป็นเนื้อเดียวกันโดยใช้เวลาประมาณ 10 ชั่วโมง

4.2.2 การสังเคราะห์วัสดุนาโน ZnO

การสังเคราะห์วัสดุนาโน ZnO ด้วยวิธีโซล-เจล เตรียมโดยใช้สารละลายโซขาวเป็นตัวทำละลาย เตรียมโดยใช้ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ($\geq 99.0 \%$, Fluka) ปริมาณ 0.03 โมล ค่อย ๆ เติมลงในสารละลายโซขาวที่เตรียมไว้ จากนั้นทำการคนอย่างต่อเนื่องพร้อมเพิ่มอุณหภูมิไปด้วย ในระหว่างนี้จะใช้อุณหภูมิ 40 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ในขั้นตอนนี้สารละลายโซขาวทำหน้าที่เปรียบเสมือนพอลิเมอร์ คอยจับกับไอออนของซิงค์ โดยจะเกิดการสร้างตัวเป็นเจลของสารตั้งต้นเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว หลังจากนั้นก็นำเจลที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง เมื่อผ่านขั้นตอนดังกล่าวจึงนำสารตั้งต้นที่ได้มาบดด้วยโกร่งบดสารจนมีความละเอียดเป็นเนื้อเดียวกัน หลังจากนั้นนำสารตั้งต้นที่เตรียมได้ไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 °C เป็นเวลา 2



ชั่วโมง ในอากาศ ได้ตัวอย่างเป็นผงสีขาว จากนั้นจึงนำไปศึกษาสมบัติต่าง ๆ โดยขั้นตอนการสังเคราะห์แสดงในภาพที่ 4.1

4.3 การสังเคราะห์วัสดุนาโน ZnO วิธีโซล-เจล โดยใช้สารละลายวานหางจะเซ้เป็นตัวทำละลาย

4.3.1 การเตรียมสารละลายวานหางจะเซ้

การเตรียมสารละลายวานหางจะเซ้เริ่มจากการนำวานหางจะเซ้มาหั่นเป็นชิ้นยาวประมาณ 3 เซนติเมตรโดยปอกเปลือกออกให้หมดเหลือแต่ส่วนที่เป็นวุ้น จากนั้นนำไปต้มกับน้ำ DI เป็นเวลา 30 นาที ในอัตราส่วน วานหางจะเซ้ : น้ำ DI เป็น 35 กรัม : 100 มิลลิลิตร จากนั้นทิ้งไว้ให้เย็นแล้วนำเข้าเครื่องปั่นอีกครั้งเพื่อให้ตัววุ้นของวานหางจะเซ้ละลายเป็นเนื้อเดียวกันกับน้ำ DI

4.3.2 การสังเคราะห์วัสดุนาโน ZnO

การสังเคราะห์วัสดุนาโน ZnO ด้วยวิธีโซล-เจล เตรียมโดยใช้สารละลายวานหางจะเซ้เป็นตัวทำละลาย เตรียมโดยใช้ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99.0\%$, Fluka) ปริมาณ 0.007 โมล ค่อยๆเติมลงในสารละลายวานหางจะเซ้ที่เตรียมไว้ปริมาณ 20 มิลลิลิตร จากนั้นทำการคนอย่างต่อเนื่องพร้อมเพิ่มอุณหภูมิไปด้วยในระหว่างนี้จะใช้อุณหภูมิ 40°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ซึ่งในขั้นตอนนี้สารละลายวานหางจะเซ้จะมีลักษณะเหมือนพอลิเมอร์คอยจับกับไอออนของซิงค์โดยจะเกิดการสร้างตัวเป็นเจลของสารตั้งต้นเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว จากนั้นนำเจลที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง จนแห้งแล้วนำไปบดด้วยโกรงจนเป็นเนื้อเดียวกัน จึงนำผงที่ได้ไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในอากาศ ได้วัสดุนาโนเป็นผงสีขาว จากนั้นนำตัวอย่างไปศึกษาสมบัติต่าง ๆ โดยขั้นตอนการสังเคราะห์แสดงในภาพที่ 4.2

4.4 การสังเคราะห์วัสดุนาโน ZnO วิธีโซล-เจล โดยใช้สารละลายไบตะไคร้สกัด

4.4.1 การเตรียมสารละลายไบตะไคร้สกัด

การเตรียมสารละลายไบตะไคร้สกัดเริ่มจากการนำตะไคร้มาตัดเอาเฉพาะส่วนที่เป็นใบออกมาชิ้นละประมาณ 3 เซนติเมตร จากนั้นนำมาล้างทำความสะอาดแล้วพักไว้ให้แห้ง ขั้นตอนต่อไปนำไบตะไคร้ที่เตรียมไว้ไปต้มกับน้ำ DI ในอัตราส่วน ไบตะไคร้ : น้ำ DI เป็น 100 กรัม : 100 มิลลิลิตร โดยใช้อุณหภูมิในการต้มที่ 85°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง แล้วจึงกรองแยกไบตะไคร้ออกจากสารละลาย

4.4.2 การสังเคราะห์อนุภาคนาโน ZnO

ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโน ZnO เตรียมด้วยวิธีโซล-เจล โดยใช้สารละลายไบตะไคร้สกัดเป็นตัวทำละลาย เตรียมโดยใช้ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99.0\%$, Fluka) ปริมาณ 0.02 โมล ค่อยๆเติมลงในสารละลายไบตะไคร้สกัดที่เตรียมไว้ปริมาณ 50 มิลลิลิตร แล้วคนอย่างต่อเนื่องพร้อมเพิ่มอุณหภูมิไปด้วยในระหว่างนี้จะใช้อุณหภูมิ 40°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ซึ่ง

ในขั้นตอนนี้สารละลายไบตะไคร้สกัดทำหน้าที่เปรียบเสมือนเป็นพอลิเมอร์คอยจับกับไอออนของซิงค์ โดยเกิดการสร้างตัวเป็นเจลของสารตั้งต้นอย่างรวดเร็ว จากนั้นนำเจลที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง จนแห้งจึงนำไปบดด้วยโม่จนละเอียดเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นนำสารตั้งต้นที่เตรียมได้ไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในอากาศ จนได้วัสดุนาโนเป็นผงสีขาว จากนั้นนำตัวอย่างไปศึกษาสมบัติต่างๆ โดยขั้นตอนการสังเคราะห์แสดงดังภาพที่ 4.3

4.5 การสังเคราะห์วัสดุนาโน ZnO โดยวิธีการทำปฏิกิริยาทางเคมีด้วยคลื่นอัลตราโซนิก

การสังเคราะห์วัสดุนาโน ZnO โดยวิธีการทำปฏิกิริยาทางเคมีด้วยคลื่นอัลตราโซนิกแบ่งออกเป็น 2 เงื่อนไข ซึ่งเงื่อนไขแรกใช้สารตั้งต้นโซเดียมคลอไรด์ และเงื่อนไขที่สองใช้สารตั้งต้นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ สารตั้งต้นที่เป็นเบสทั้งสองชนิดนี้ช่วยในการทำปฏิกิริยาการตกตะกอนในการเตรียมให้น้ำสารตั้งต้นที่กล่าวข้างต้นละลายในน้ำ DI ในอัตราส่วนสารตั้งต้นเบส : น้ำ DI เป็น 0.05 โมล : 100 มิลลิลิตร พร้อมทั้งคนให้เข้ากันเป็นเวลา 3 ชั่วโมง ขั้นตอนต่อไปนำสารตั้งต้นของซิงค์ในรูปของ ซิงค์ไนเตรต ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), ซิงค์คลอไรด์ (ZnCl_2), ซิงค์ซัลเฟต ($\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) และซิงค์อะซิเทรต ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) ในปริมาณ 0.005 โมล มาละลายในสารละลายที่เตรียมไว้ พร้อมทั้งคนต่อเนื่องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำสารละลายที่ได้ไปผ่านกระบวนการเขย่าด้วยคลื่นอัลตราโซนิกเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ในขั้นตอนนี้จะเกิดปฏิกิริยาการตกตะกอนอย่างรวดเร็วซึ่งในทุกเงื่อนไขที่ทำการทดลองพบว่าตะกอนที่ปรากฏเป็นสีขาว แยกตะกอนออกจากสารละลาย ล้างด้วยเอทานอล และน้ำ DI จากนั้นจึงนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง ขั้นตอนการสังเคราะห์แสดงดังภาพที่ 4.4

4.6 การสังเคราะห์วัสดุนาโน ZnO ด้วยวิธีการสลายตัวทางความร้อนโดยตรง

4.6.1 การสังเคราะห์วัสดุนาโน ZnO

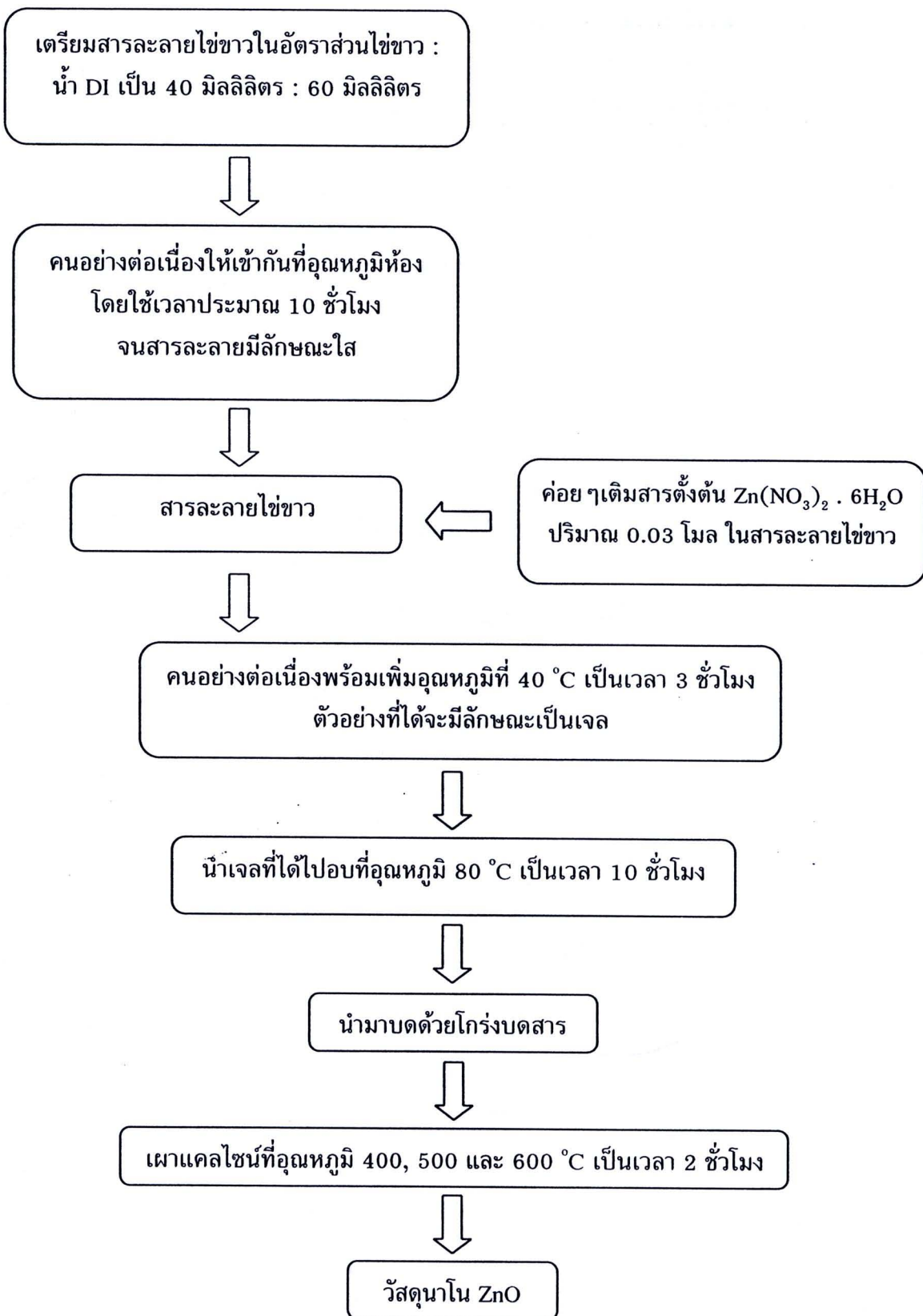
การสังเคราะห์วัสดุนาโน ZnO เริ่มต้นด้วยการนำ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (99.99 %, Aldrich) ไปตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเครื่อง Thermogravimetric-Differential thermal analysis (TG-DTA) ยี่ห้อ Pyris Dimond (Perkin Elmer Instrument, USA) โดยเพิ่มอุณหภูมิของระบบด้วยอัตรา $5^{\circ}\text{C}/\text{นาที}$ ในอากาศที่ช่วงอุณหภูมิ 100–1000 $^{\circ}\text{C}$ เพื่อเลือกอุณหภูมิสำหรับแคลไซน์ซึ่งรายละเอียดแสดงดังหัวข้อ 5.1.3.2 จากนั้นนำ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ปริมาณ 1.0 กรัม ไปแคลไซน์ที่ อุณหภูมิ 400–600 $^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ซึ่งในขั้นตอนนี้ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ จะทำปฏิกิริยากับอากาศในระหว่างการแคลไซน์ทำให้เกิดการสลายตัวของวัสดุสารต่างๆที่ไม่ต้องการออกมารวมกับอากาศในขณะแคลไซน์วัสดุได้ผงสีขาวของ ZnO จากนั้นนำผงตัวอย่างไปศึกษาสมบัติต่างๆ โดยขั้นตอนการสังเคราะห์แสดงดังภาพที่ 4.5

4.6.2 การสังเคราะห์อนุภาคนาโน $Zn_{1-x}Mg_xO$

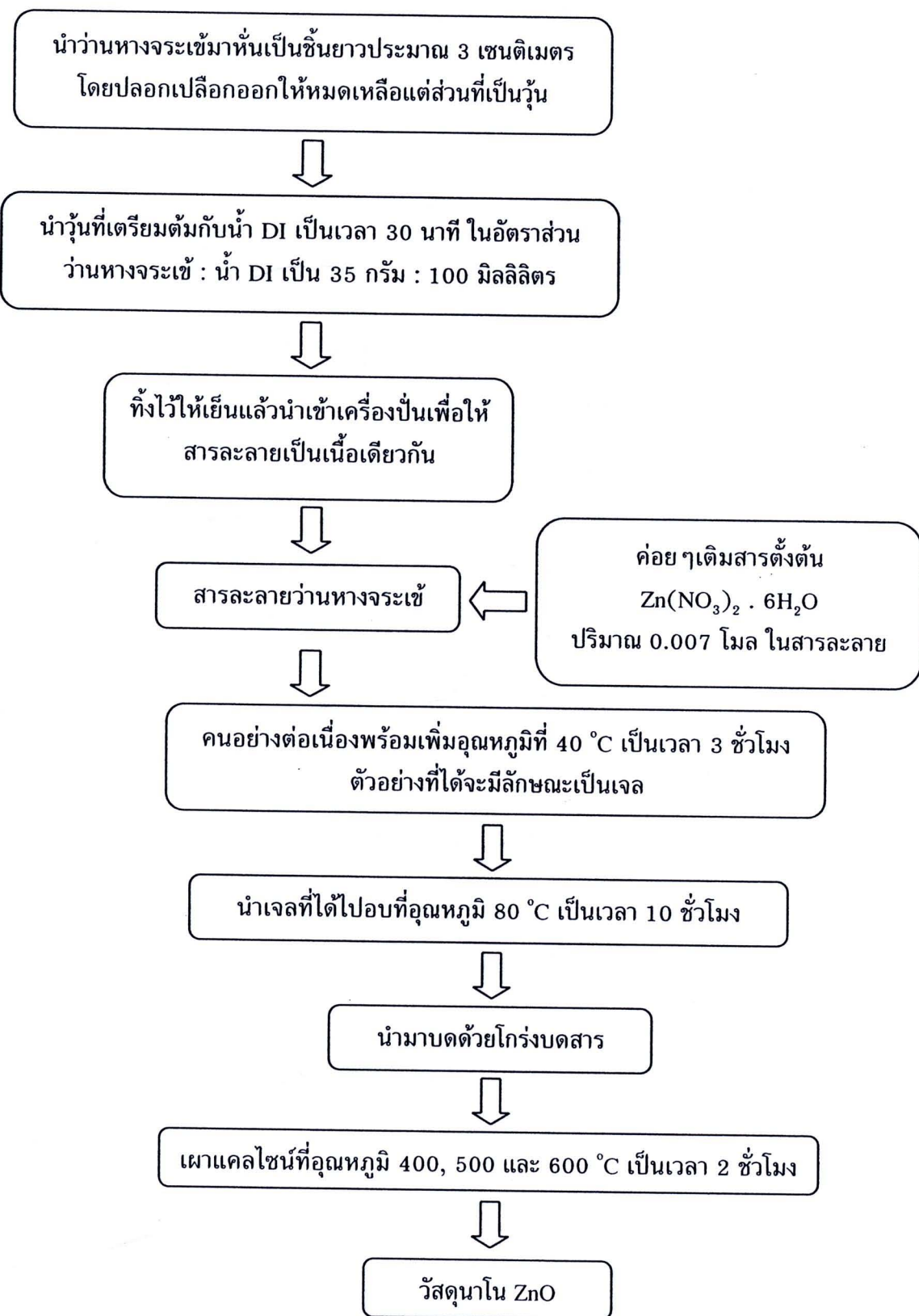
วัสดุนาโน ZnO ที่เจือด้วย Mg ($Zn_{1-x}Mg_xO$) เตรียมได้โดยนำ $Zn(CH_3COO)_2$ (99.99 %, Aldrich) และ $C_4H_6MgO_4 \cdot 4H_2O$ (≥ 99.0 %, Fluka) มาผสมกันแล้วบดในโถรงบดสารด้วยอัตราส่วนโดยโมลคือ $x = 0.1, 0.2, 0.3$ และ 0.4 จากนั้นนำสารตัวอย่างไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงในอากาศ ในขั้นตอนนี้ซึ่งอะซิเทรต และแมงกานีสอะซิเทรตจะทำปฏิกิริยากับอากาศเกิดการสลายตัวของวัสดุต่างๆ ที่ไม่ต้องการออกมาจนได้ผงสีเทาของ $Zn_{1-x}Mg_xO$ สุดท้ายนำวัสดุตัวอย่างไปศึกษาสมบัติต่างๆ โดยขั้นตอนการสังเคราะห์แสดงในภาพที่ 4.6

4.6.3 การสังเคราะห์วัสดุนาโน $Zn_{1-x}Co_xO$ และ $Zn_{1-x}Mn_xO$

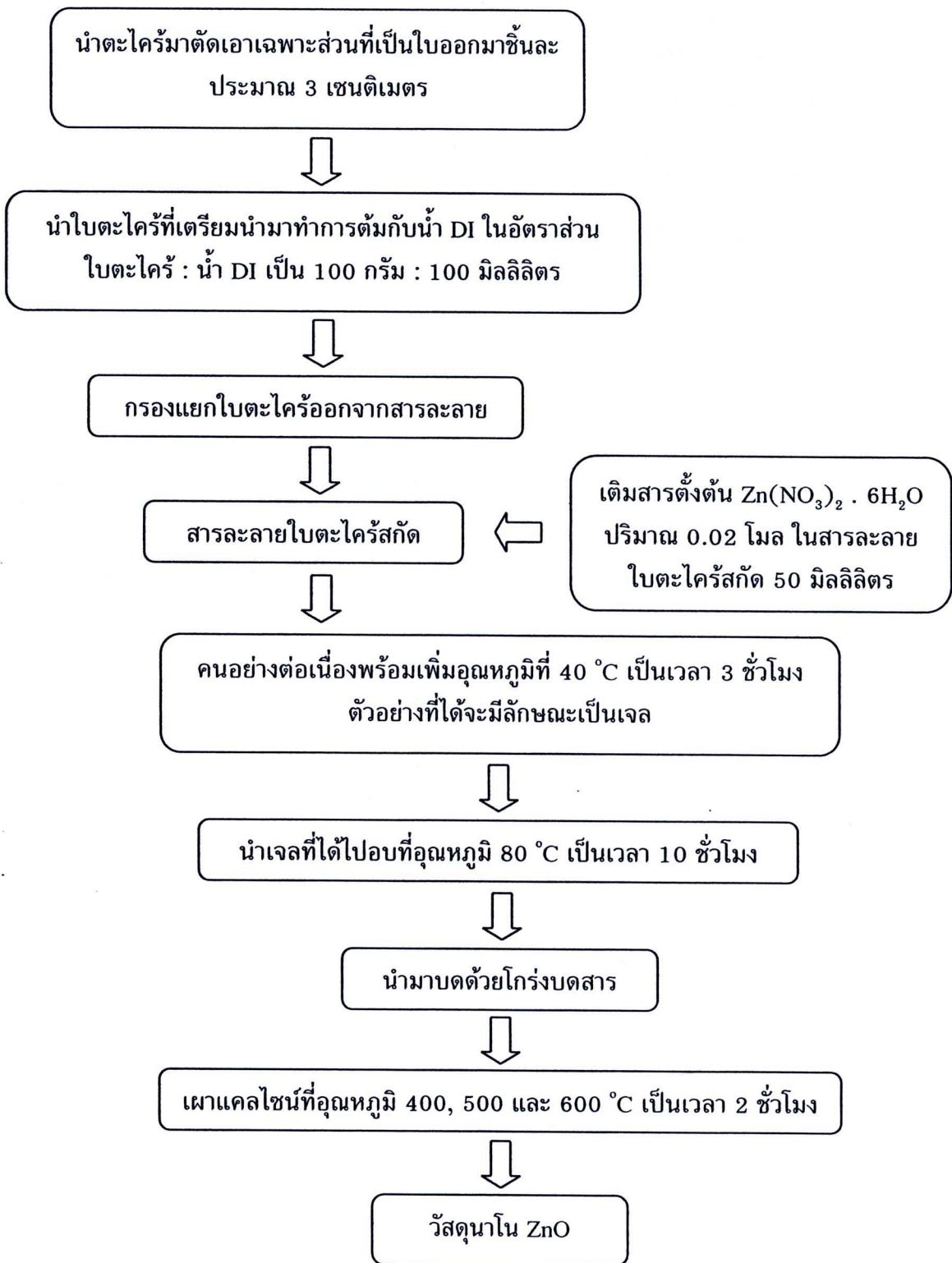
การสังเคราะห์วัสดุนาโน ZnO ที่เจือด้วย Co ($Zn_{1-x}Co_xO$) เตรียมได้โดยใช้ $Zn(CH_3COO)_2$ (99.99 %, Aldrich) และ $C_4H_6CoO_4 \cdot 4H_2O$ (≥ 99.0 %, Fluka) ผสมกันโดยบดในโถรงบดสารด้วยอัตราส่วนโดยโมล คือ $x = 0.025, 0.050$ และ 0.075 ส่วนในการสังเคราะห์อนุภาคนาโน $Zn_{1-x}Mn_xO$ เตรียมได้โดยนำ $C_4H_6MnO_4 \cdot 4H_2O$ (99.99 %, Aldrich) และแมงกานีสอะซิเทรต (99.0 %, Fluka) มาผสมกันโดยบดในโถรงบดสารด้วยอัตราส่วนโดยโมลคือ $x = 0.075$ จากนั้นนำสารตัวอย่างไปแคลไซน์ที่ อุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ในอากาศ ในขั้นตอนนี้ซึ่งอะซิเทรตและสารตั้งต้นอะซิเทรตของโคบอลต์ในกรณี $Zn_{1-x}Co_xO$ กับแมงกานีสในกรณี $Zn_{1-x}Mn_xO$ จะทำปฏิกิริยากับอากาศในระหว่างการแคลไซน์ทำให้เกิดการสลายตัวของวัสดุต่างๆที่ไม่ต้องการออกมาทำให้ได้ $Zn_{1-x}Co_xO$ และ $Zn_{1-x}Mn_xO$ เป็นผงสีเขียวและสีดำตามลำดับ สุดท้ายนำวัสดุตัวอย่างไปศึกษาสมบัติต่างๆ ขั้นตอนการสังเคราะห์แสดงในภาพที่ 4.7



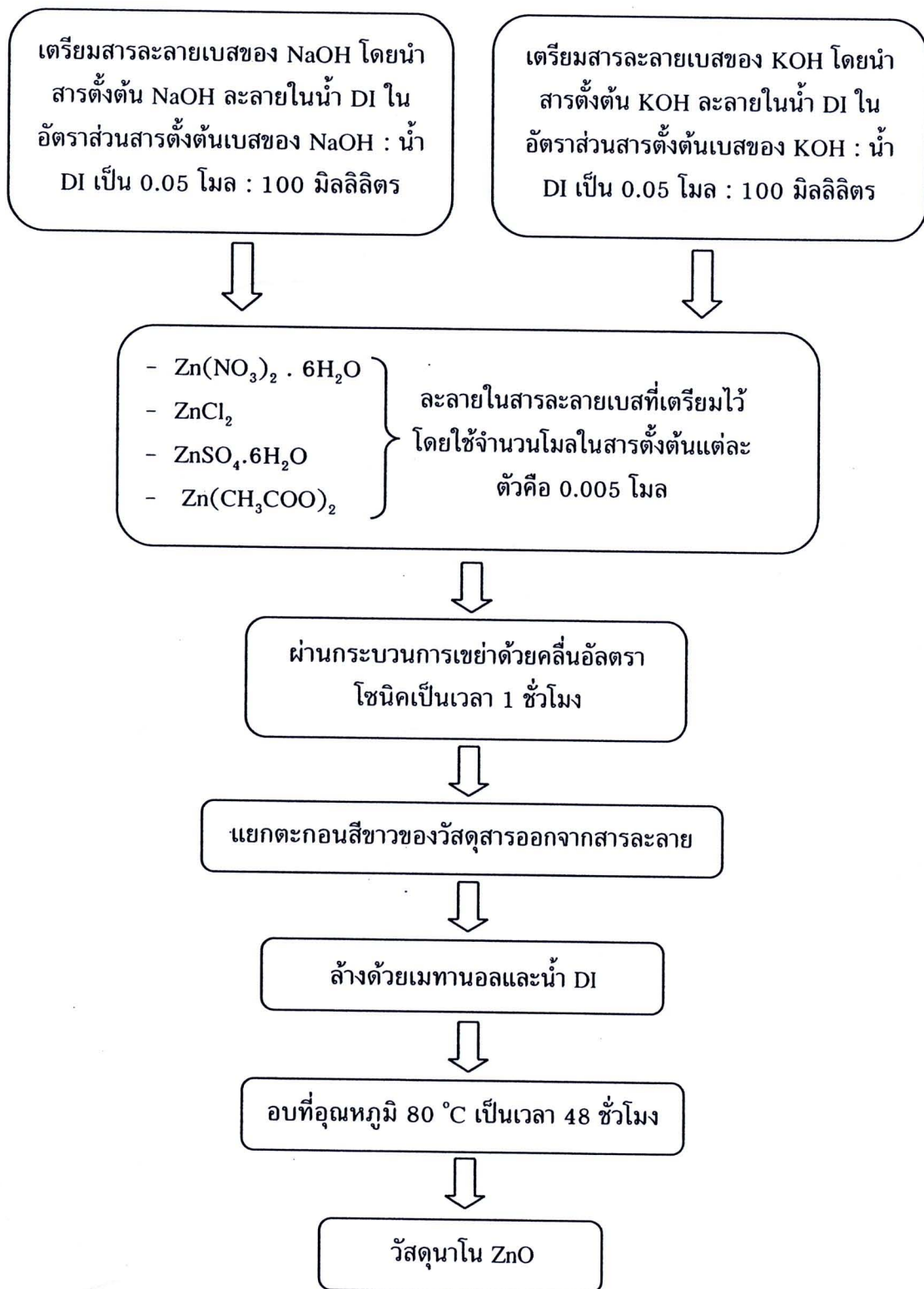
ภาพที่ 4.1 แผนภาพแสดงขั้นตอนการสังเคราะห์วัสดุนาโน ZnO โดยใช้สารละลายไซขาว



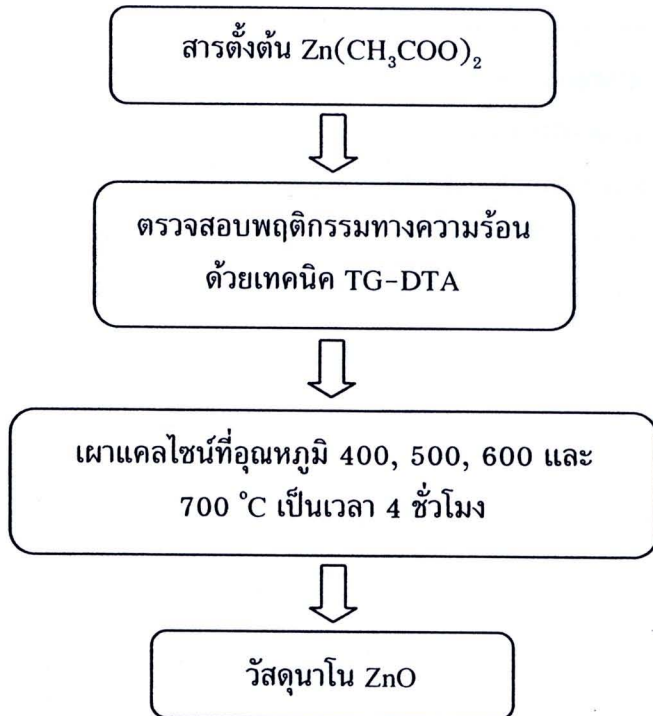
ภาพที่ 4.2 แผนภาพขั้นตอนการสังเคราะห์วัสดุนาโน ZnO โดยใช้สารละลายวุ้นทางจระเข้



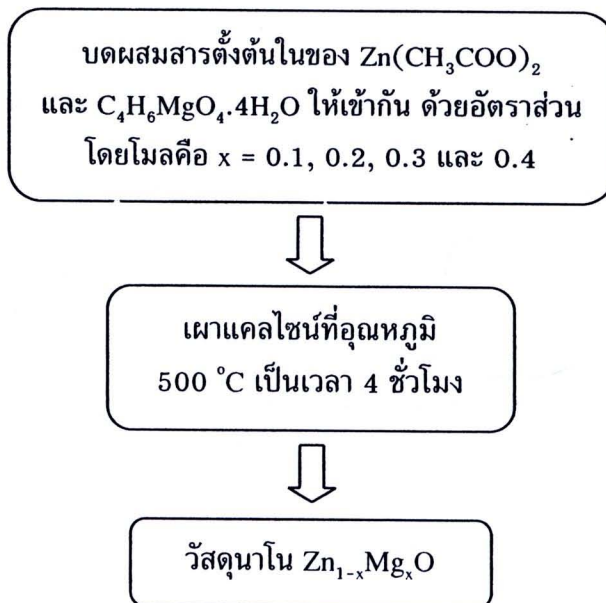
ภาพที่ 4.3 แผนภาพขั้นตอนการสังเคราะห์วัสดุนาโน ZnO โดยใช้สารละลายใบตะไคร้



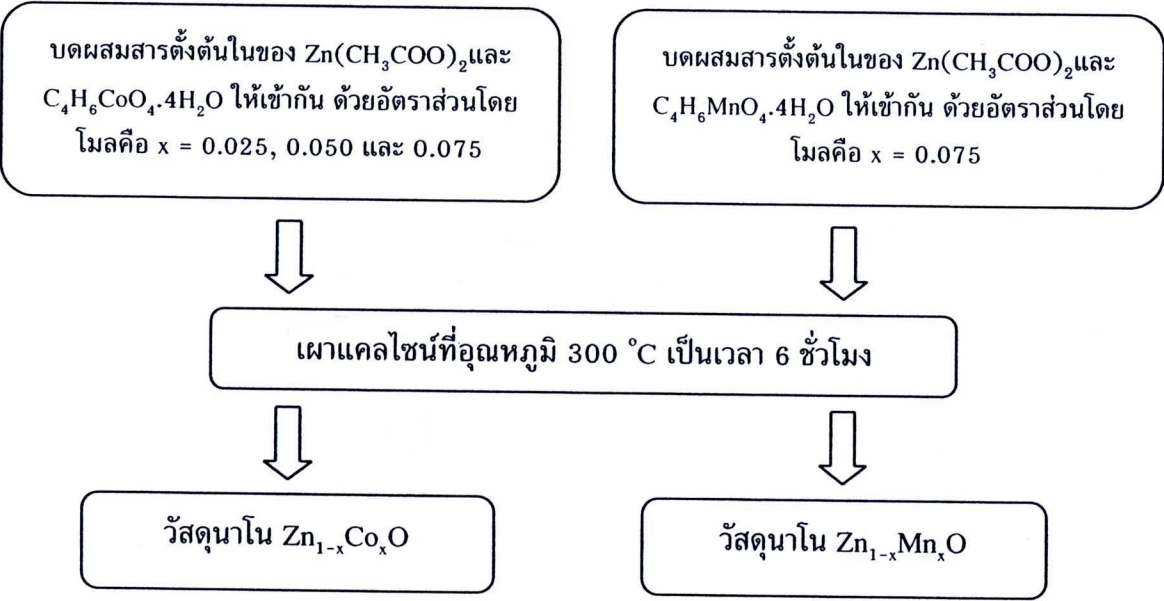
ภาพที่ 4.4 แผนภาพขั้นตอนการสังเคราะห์วัสดุนาโน ZnO โดยวิธีการทำปฏิกิริยาทางเคมีด้วย
คลื่นอัลตราโซนิก



ภาพที่ 4.5 แผนภาพขั้นตอนการสังเคราะห์วัสดุสาร ZnO โดยวิธีการสลายตัวทางความร้อนโดยตรง



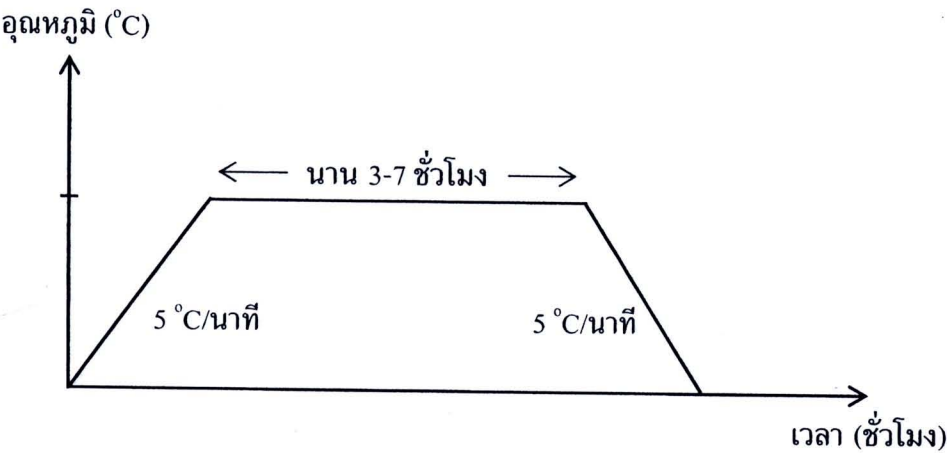
ภาพที่ 4.6 แผนภาพแสดงขั้นตอนการสังเคราะห์วัสดุนาโน $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ โดยวิธีการสลายตัวทางความร้อนโดยตรง



ภาพที่ 4.7 แผนภาพแสดงขั้นตอนการสังเคราะห์วัสดุนาโน $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ และ $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ วิธีการสลายตัวทางความร้อนโดยตรง

4.7 การเผาแคลไซน์ (calcination)

การเผาแคลไซน์เป็นวิธีการให้ความร้อนแก่สารตั้งต้น โดยส่วนมากมีลักษณะเป็นของแข็ง (solid) ขั้นตอนนี้ทำให้สารตัวอย่างเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนพร้อมทั้งเกิดการทำปฏิกิริยาทางเคมีทำให้สุดท้ายได้โครงสร้างหลักของวัสดุที่ต้องการ ในการทดลองครั้งนี้ใช้อุณหภูมิแคลไซน์ในช่วง $300\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$ ในอากาศ โดยใช้อัตราการเพิ่มขึ้น และลดลงของอุณหภูมิรวมทั้งเวลาของการแคลไซน์แสดงดังภาพที่ 4.8



ภาพที่ 4.8 อัตราการเพิ่มขึ้นและลดลงของอุณหภูมิแคลไซน์

4.8 เทคนิคและหลักการของเครื่องมือที่ใช้ในการศึกษาโครงสร้างและลักษณะทางกายภาพของ ZnO

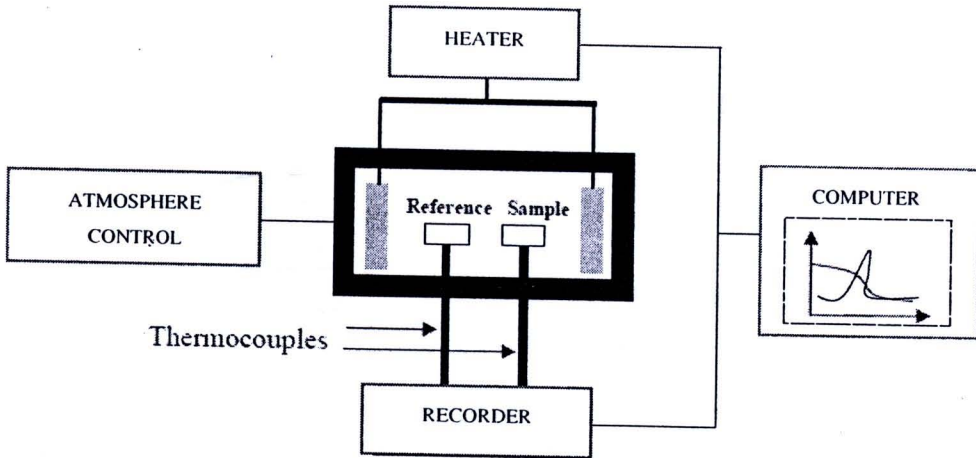
ในหัวข้อนี้เป็นการอธิบายเทคนิค และหลักการของเครื่องมือ ชนิดต่าง ๆ กันได้แก่ การศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างเมื่อได้รับพลังงานความร้อนโดยเทคนิค TG/DTA ศึกษาโครงสร้างของผลึก และการหาขนาดของอนุภาคของวัสดุผงนาโนจากเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) ศึกษาหมู่ฟังก์ชันของโมเลกุลที่เป็นองค์ประกอบของสารโดยเทคนิค FT-IR ศึกษาโครงสร้างและองค์ประกอบของสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ของสารโดยเทคนิค Raman ศึกษาการดูดกลืน (absorption) แสงของวัสดุโดยเทคนิค UV-Vis ศึกษาการเปล่งแสงของวัสดุเมื่อมีการดูดซับพลังงานโดยเทคนิค PL ศึกษาสัณฐานวิทยาหรือพื้นผิว และโครงสร้างวัสดุโดยเทคนิคการถ่ายภาพแบบ SEM และ TEM สุดท้ายศึกษาพฤติกรรมความเป็นแม่เหล็กของวัสดุสารเมื่อทำการเจือสารไม่บริสุทธิ์เข้าไปในโครงสร้างหลักวัสดุโดยเทคนิค VSM มีรายละเอียดดังนี้

4.8.1 เทคนิค thermogravimetric/ differential thermal analysis (TG/DTA)

TG/DTA เป็นเทคนิคหนึ่งในการวิเคราะห์เชิงความร้อน (thermal analysis) ที่ใช้ในการศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง และเฟสของวัสดุเมื่อได้รับความร้อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ เพื่อที่จะประมาณอุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์ การวิเคราะห์โดยเทคนิคนี้ ประกอบด้วยสองระบบ คือ TGA (Thermogravimetric Analysis) เป็นเทคนิคการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพกล่าวคือเป็นส่วนที่ใช้ศึกษาและตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงมวลของวัสดุที่เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ และสามารถหาอุณหภูมิที่มีการเปลี่ยนแปลงของมวลมากที่สุดโดยดูจากความสัมพันธ์ของกราฟข้อมูล DTA ระบบสอง คือ DTA (Differential Thermal Analysis) เป็นเทคนิคที่ใช้วัดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของสารซึ่งอยู่ในรูปของการดูดความร้อน (endothermic) หรือ คายความร้อน (exothermic) ของวัสดุ กล่าวคือเมื่อมีการสลายพันธะหรือการสร้างพันธะ ยกตัวอย่างเช่น การสลายพันธะของ คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ที่เป็นองค์ประกอบในวัสดุ แสดงผลในรูปของการดูดพลังงานความร้อน หรือ ในขณะที่เกิดการเผาไหม้ของวัสดุ เกิดการก่อตัวเป็นผลึกโครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ขึ้นมาแสดงผลในรูปของการคายพลังงานความร้อน ซึ่งข้อมูลเหล่านี้ได้จากการเปรียบเทียบกับสารตัวอย่างอ้างอิง ที่มีการเปลี่ยนแปลงรูปและไม่มีการดูดหรือคายความร้อนในช่วงอุณหภูมิที่ทำการวัดผล ในการทดลองนี้จะใช้ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ เป็นตัวอ้างอิงโดยจะให้ความร้อนไปพร้อม ๆ วัสดุสารตัวอย่าง

ในงานวิจัยนี้ใช้เทคนิค TG/DTA ศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างเมื่อได้รับพลังงานความร้อนของนาโน ZnO โดยวิธีการสลายตัวทางความร้อน เพื่อประมาณอุณหภูมิสำหรับใช้ในการแคลไซน์สารตั้งต้น ในการทดลองจะทำการวัดข้อมูล TG และ DTA ไปพร้อม ๆ กัน ในช่วงอุณหภูมิ 30–1000 °C ในอากาศ โดยเพิ่มอุณหภูมิในอัตรา 10 °C/นาที ซึ่งส่วนประกอบ

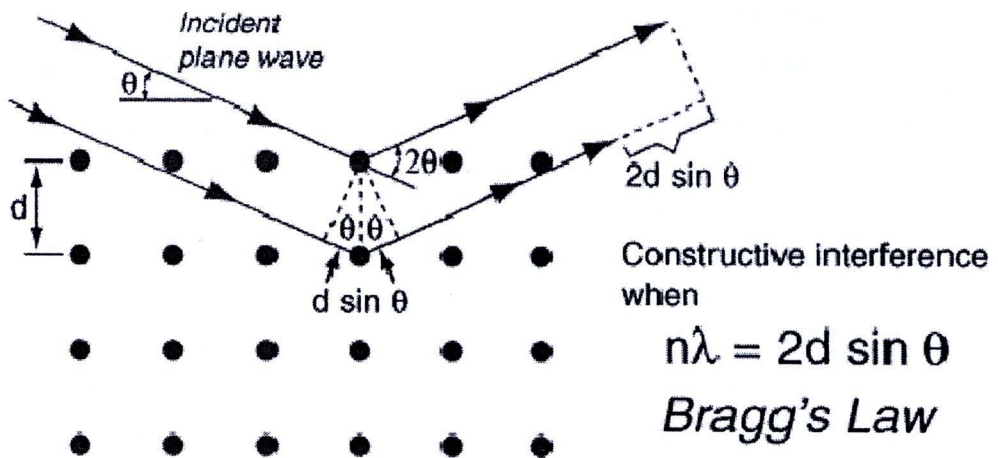
ของเครื่อง TG-DTA แสดงดังภาพที่ 4.9 ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง Pyris Diamond TG/DTA (Perkin Elmer Instrument, USA) ตั้งอยู่ที่ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น



ภาพที่ 4.9 ส่วนประกอบของเครื่อง TG-DTA

4.8.2 เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

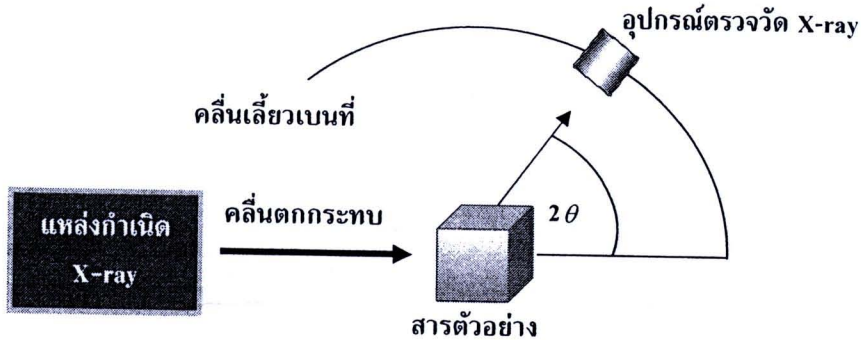
การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) เป็นเทคนิคที่ใช้เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึก เพื่อดูการจัดเรียงของอะตอมของสารประกอบต่างๆ และสามารถวิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุได้เชิงปริมาณและเชิงคุณภาพ โดยอาศัยหลักการที่สำคัญของการเลี้ยวเบนและการแทรกสอดของรังสีเอกซ์เนื่องจากการจัดเรียงตัวของอะตอมในโครงสร้างของผลึกเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ อีกทั้งยังมีชุดของระนาบเฉพาะที่เหมือนกัน และมีหลายชุดระนาบต่างๆกันในผลึก โดยชุดระนาบจะมีความแตกต่างกันออกไปขึ้นอยู่กับโครงสร้างที่ต่างกันของวัสดุ ในการศึกษาโดยเทคนิค XRD นี้ได้ใช้กฎของแบรกก์ซึ่งกล่าวว่า “รังสีเอกซ์ที่สะท้อนออกจากระนาบชุดหนึ่งๆ จะแทรกสอดแบบเสริมสร้างกัน เมื่อระยะทางที่แต่ละลำรังสีที่ตกกระทบบนต่างระนาบกันนั้นมีความแตกต่างกันเป็นจำนวนเต็มเท่าของความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ ตามความสัมพันธ์ $n\lambda = 2d \sin \theta$ เมื่อ d คือระยะห่างระหว่างระนาบ θ คือมุมสะท้อนจากระนาบของอะตอมซึ่งเท่ากับมุมตกกระทบบนและ λ คือความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่ใช้” ความสัมพันธ์ตามกฎของแบรกก์สามารถแสดงดังภาพที่ 4.10



ภาพที่ 4.10 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จากความสัมพันธ์ตามกฎของแบรกก์

(<http://xray0.princeton.edu/~phil/Facility/Guides/XrayDataCollection.html>, 8 พ.ค. 2553)

หลักการของการเกิดรังสีเอกซ์ ภายในเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ รังสีเอกซ์จะถูกสร้างขึ้น ภายในหลอดปิดซึ่งอยู่ภายใต้สภาวะสุญญากาศ โดยให้กระแสไฟฟ้าแก่เส้นลวดฟิลาเมนต์ (Filament) ที่อยู่ภายในหลอดกำเนิดรังสีเอกซ์ ซึ่งจะทำให้เส้นลวดร้อน และเกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนออกจากเส้นลวด อิเล็กตรอนเหล่านี้จะถูกเร่งด้วยความต่างศักย์สูง ทำให้เคลื่อนที่จากเส้นลวดฟิลาเมนต์ที่เป็นขั้วแคโทดด้วยความเร็วสูงเข้าชนขั้วแอโนด โดยทั่วไปทำจากโลหะทองแดง อิเล็กตรอนที่พุ่งเข้าชนจะทำให้อิเล็กตรอนวงในสุด (K-shell) ของอะตอมทองแดงหลุดออกไปจึงเกิดเป็นช่องว่างขึ้น เป็นผลให้อิเล็กตรอนวงนอกที่อยู่ถัดมา (L- และ M-shell) เกิดการเปลี่ยนระดับ พลังงานลงมาแทนที่ช่องว่างนั้น โดยการคายรังสีเอกซ์ออกมา รังสีเอกซ์ที่คายออกมาจะผ่านออกจากหลอดกำเนิดรังสีเอกซ์ไปยังสารตัวอย่าง และรังสีเอกซ์ที่เลี้ยวเบนออกจากสารตัวอย่างจะถูกตรวจจับด้วย อุปกรณ์ตรวจจับรังสีเอกซ์ (detector) โดยมุมของรังสีเอกซ์ที่สะท้อนออกมาจะให้ข้อมูลเกี่ยวกับขนาด รูปร่าง และสมมาตรของหน่วยเซลล์ และเมื่อผลึกถูกหมุนรูปแบบการเลี้ยวเบนที่มุมต่างๆที่ได้ก็จะเปลี่ยนไปด้วย ดังนั้นข้อมูลที่ได้จึงบ่งบอกชนิดของอะตอมที่ประกอบอยู่ในสารนั้นๆได้ อีกทั้งสามารถนำมาใช้ในการศึกษารายละเอียดของวัสดุ โดยการหมุนเปลี่ยนการตกกระทบสารตัวอย่างไปเป็นมุม θ ในขณะที่อุปกรณ์ในการตรวจวัดสัญญาณรังสีเอกซ์ (x-ray detector) จะเลื่อนไปเป็นมุม 2θ เพื่อให้การเลี้ยวเบนสอดคล้องกับกฎของแบรกก์ดังแสดงในภาพที่ 4.11



ภาพที่ 4.11 แผนภาพแสดงการตรวจสอบสารตัวอย่างโดยเทคนิค XRD

โดยในงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง XRD ที่ตั้งอยู่ที่ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานีเป็นผลิตภัณฑ์ของ Philips Expert รุ่น PW 3740 และใช้เป้าทองแดง (Cu, K_{α}) เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ ที่มีความยาวคลื่นเท่ากับ 0.15406 nm โดยทำการวัดมุมในช่วง 2θ ตั้งแต่ 20–80 องศา นอกจากนี้เทคนิค XRD ยังสามารถใช้คำนวณหาขนาดผลึก (crystallite size) โดยใช้สมการเชอร์เรอร์ (Scherer equation) ด้วยวิธี X-ray line broadening ซึ่งอาศัยข้อมูลที่ได้จากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ดังสมการที่ 4.1 (Cullity & Stock, 2001)

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.1)$$

เมื่อ D คือ ขนาดของผลึก

θ คือ มุมเลี้ยวเบน

λ คือ ความยาวคลื่นของ X-ray (ในกรณีของ CuK_{α} $\lambda = 0.15406$ nm)

β คือ full width at half maximum (FWHM)

k คือ ค่าคงที่ซึ่งขึ้นกับขนาดและรูปร่างของผลึก ในทางทฤษฎีอาจพิสูจน์ได้ว่า

$0.89 \leq k \leq 0.94$ ในการวิเคราะห์ครั้งนี้เลือกใช้ $k = 0.94$

ระยะห่างระหว่างระนาบในผลึกหรือค่า d_{hkl} สามารถหาได้จากสมการของแบรกก์คือ

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (4.2)$$

ทำให้สามารถคำนวณหาค่าแลตทิซ (lattice parameter) ได้ โดยในวัสดุนาโน ZnO ที่เตรียมได้มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล (hexagonal) จึงใช้สมการในระบบเฮกซะโกนอล ดังนี้

$$\left(\frac{1}{d_{hkl}} \right)^2 = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.3)$$

เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ

a และ c คือ ค่าคงที่แลตทิซ (lattice parameter)

hkl คือ ชุดระนาบที่จัดเรียงในทิศทางที่ต่างกัน

4.8.3 เทคนิค Fourier transform infrared Spectroscopy (FT-IR)

Fourier Transform Infrared Spectroscopy เป็นเทคนิคอย่างหนึ่งที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์ ตรวจสอบ และศึกษาเกี่ยวกับโมเลกุลของสาร ซึ่งอาจอยู่ในสถานะของแข็ง ของเหลว และก๊าซ ซึ่งข้อมูลที่ได้จากวิธีนี้เป็นข้อมูลที่ได้จากการสั่น (vibration) โมเลกุล ซึ่งเกิดขึ้นเมื่อโมเลกุลดูดกลืนรังสีอินฟราเรดเฉพาะที่ความถี่เดียวกันกับความถี่ในการสั่นของโมเลกุลเท่านั้น โดยรังสีอินฟราเรดที่ใช้ในการวิเคราะห์จะแบ่งเป็น 3 ช่วง ได้แก่ Near Infrared (12800–4000 cm^{-1}), Middle Infrared (4000–200 cm^{-1}) และ Far Infrared (200–100 cm^{-1}) เมื่อ $\text{wavenumber (cm}^{-1}) = 1/\text{wavelength (cm)}$ ช่วงของอินฟราเรดที่มีประโยชน์ในการวิเคราะห์ทางเคมีได้แก่ ช่วง Middle Infrared (4000–200 cm^{-1}) ซึ่งมีประโยชน์ในการให้ข้อมูลด้านโครงสร้างโมเลกุลที่ทำการศึกษาเท่านั้น ดังนั้นสารอินทรีย์ และสารอนินทรีย์แต่ละชนิดจะมีค่าความถี่ในการสั่นจำเพาะที่แตกต่างกันไปทำให้สามารถนำเทคนิคนี้มาใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างและชนิดของสารอินทรีย์แต่ละชนิดได้คุณสมบัตินี้เรียกว่า finger print และนอกจากนำมาใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์ด้านคุณภาพ เช่นการวิเคราะห์ชนิดของ functional group แล้วยังสามารถนำมาใช้ในการวิเคราะห์เชิงปริมาณได้อีกด้วยโดยอาศัยหลักการวิเคราะห์ตามกฎของ Beer-Lambert's Law ที่แสดงความสัมพันธ์ของการดูดกลืนรังสี (absorption) ตามที่แสดงในสมการที่ 4.4

$$A = -\ln \left[\frac{I}{I_0} \right] = \epsilon Cl \quad (4.4)$$

เมื่อ A คือ การดูดกลืนรังสี

I คือ ความเข้มของรังสี

I_0 คือ ความเข้มของรังสีตกกระทบ

C คือ ความเข้มของสารตัวอย่าง

I คือ ความหนา ความกว้างของเซลล์ หรือระยะทางที่แสงส่องผ่านตัวอย่าง

ϵ คือ ค่าคงที่ที่เรียกว่า molar absorption coefficient โดยค่านี้เป็นสมบัติเฉพาะของสาร

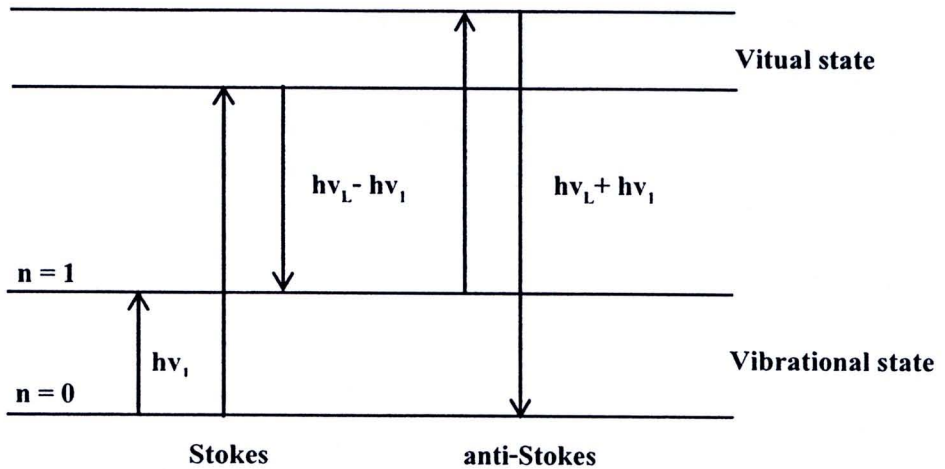
ดังนั้นเทคนิคนี้จึงเป็นที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์อย่างแพร่หลายในปัจจุบัน เช่น การวิเคราะห์ด้านพอลิเมอร์ ปีโตรเคมี นอกจากการวิเคราะห์สารตัวอย่างต่าง ๆ โดยใช้ช่วงของ Middle Infrared ในการหาข้อมูลทางโครงสร้างของสารแล้ว แสงช่วง Near Infrared ก็สามารถนำมาใช้ในการวิเคราะห์ได้เช่นกันโดยเฉพาะสารอินทรีย์ที่มีโครงสร้างซึ่งประกอบด้วยพันธะ O-H, N-H และ C=O ซึ่ง Near Infrared จะมีประโยชน์มากในการวิเคราะห์และการวิจัยทางยาทางการแพทย์ และทางด้านอาหาร

สำหรับงานวิจัยนี้ในการเตรียมสารตัวอย่างเพื่อทำการวัด FT-IR นี้เตรียมโดยใช้ KBr ที่อุณหภูมิความชื้นที่อุณหภูมิ 90 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง มาบดผสมกับผงนาโน ZnO ที่เตรียมได้ด้วยอัตราส่วนประมาณ 10 : 1 นำไปอัดเม็ดจนกระทั่งเป็นฟิล์มใส และไม่แตกร้าว จากนั้นจึงนำมาวิเคราะห์ในช่วงเลขคลื่น 4000-400 cm^{-1} สำหรับเครื่อง FT-IR ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ตั้งอยู่ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ชื่อรุ่น Spectrum one FT-IR ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer Instrument, USA

4.8.4 เทคนิคการกระเจิงรามาน (แมน อมรสิทธิ์ และ อมร เพรชสม, 2535)

เทคนิคการกระเจิงแบบรามาน (Raman scattering) ใช้เพื่อศึกษาโครงสร้างโมเลกุลและองค์ประกอบของสารอินทรีย์ และสารอนินทรีย์ โดยอาศัยแสงความถี่เดียวตกกระทบกับผิววัตถุ แล้วเกิดการกระเจิงไปทุกทิศทางด้วยการชนแบบไม่ยืดหยุ่นกับโมเลกุลของสาร การกระเจิงดังกล่าวจะมีความถี่ที่เปลี่ยนไปเมื่อเทียบความถี่แสงเริ่มต้น ดังนั้นการกระเจิงแบบรามานจึงบอกคุณลักษณะความถี่ของกลุ่มฟังก์ชัน (function group) ที่เปลี่ยนไป ซึ่งการกระเจิงนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของสาร จึงได้นำประโยชน์ดังกล่าวมาหาสูตรโครงสร้างทางเคมีของสารอินทรีย์ สารอนินทรีย์ และชีวภาพ (biological substances) เทคนิครามานมีส่วนสำคัญในงานวิจัยด้านคุณภาพ (Qualitative Analysis) และด้านปริมาณ (Quantitative Analysis) โดยเมื่อโฟตอน (จากแสงเลเซอร์) มีพลังงาน $h\nu_i$ นี้จะทำให้ vibrational หรือ rotational state เปลี่ยนระดับพลังงานซึ่งอยู่ในย่านของอินฟราเรด ดังนั้นพลังงานที่เหลือ $h\nu_L - h\nu_i$ จึงเป็นพลังงานของโฟตอนที่กระเจิงโดยให้สเปกตรัมออกมาเป็น Stokes line บางครั้งโฟตอนอาจได้รับพลังงานจากโมเลกุล ทำให้โฟตอนมีพลังงานที่สูงขึ้น นั่นคือเมื่อชนกับโมเลกุลทำให้โมเลกุลสู่สถานะเสมือนสูงขึ้น และเมื่อเกิดการกระเจิงจึงให้พลังงานเป็น $h\nu_L + h\nu_i$ เรียกว่า anti-stokes line แสดงดังภาพที่ 4.12 จากนั้นจะได้สเปกตรัม ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของพีค (a.u.) และตำแหน่งของเลขคลื่น (cm^{-1}) ซึ่งหน่วยที่ใช้ระบุความถี่ของการสั่นคือ (wavenumber: ν , cm^{-1})

ซึ่งเปลี่ยนแปลงกับความยาวคลื่น (λ , nm) คือ $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1/\lambda$ (nm) โดยในงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง Raman ตั้งอยู่ที่ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ยี่ห้อ Yobin Yvon รุ่น Atago-Bussan T-6400



ภาพที่ 4.12 แผนภาพแสดงระดับพลังงานของกระบวนการเกิด Raman scattering (แมน อมรสิทธิ์ และ อมร เพรชสม, 2535)

4.8.5 เทคนิค UV-Visible spectroscopy (แมน อมรสิทธิ์ และ อมร เพรชสม, 2535)

เทคนิค UV - Vis เป็นเทคนิคใช้เพื่อศึกษาการดูดกลืนแสงของอนุภาค ในช่วงเหนือม่วง และย่านที่ตามองเห็น (ความยาวคลื่น 200-800 nm) เมื่อแสงหรือรังสีที่อยู่ในช่วงอัลตราไวโอเล็ตและย่านที่ตามองเห็น ผ่านเข้าไปในวัตถุ บางส่วนเกิดการสะท้อน บางส่วนกระเจิง บางส่วนถูกดูดกลืน บางส่วนผ่านทะลุออกไป ถ้าให้แสงที่ทะลุออกป็นั้นผ่านเครื่องกระจายแสง เช่น ปริซึม พบว่าสเปกตรัมบางส่วนหายไป สเปกตรัมที่ได้นี้จึงเป็น สเปกตรัมการดูดกลืน (absorption spectrum) พลังงานที่ถูกดูดกลืนทำให้โมเลกุลหรืออะตอมเปลี่ยนระดับจากสถานะพื้น (ground state) ไปยังสถานะกระตุ้น (excited state) จากนั้นจะทำการประมวลผลเป็นค่าพลังงานสเปกตรัมต่างๆ ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสง (absorbance) และค่าความยาวคลื่น (wavelength) และสามารถหาค่าช่องว่างแถบพลังงานเป็นแบบตรง (direct band gap: E_g) โดยใช้สมการ indirect transition (Ziegler et al., 1981) ดังสมการที่ 4.5

$$\alpha h\nu = E_D (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (4.5)$$

เมื่อ α คือ สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง
 $h\nu$ คือ พลังงานโฟตอน



E_g คือ ช่องว่างแถบพลังงาน

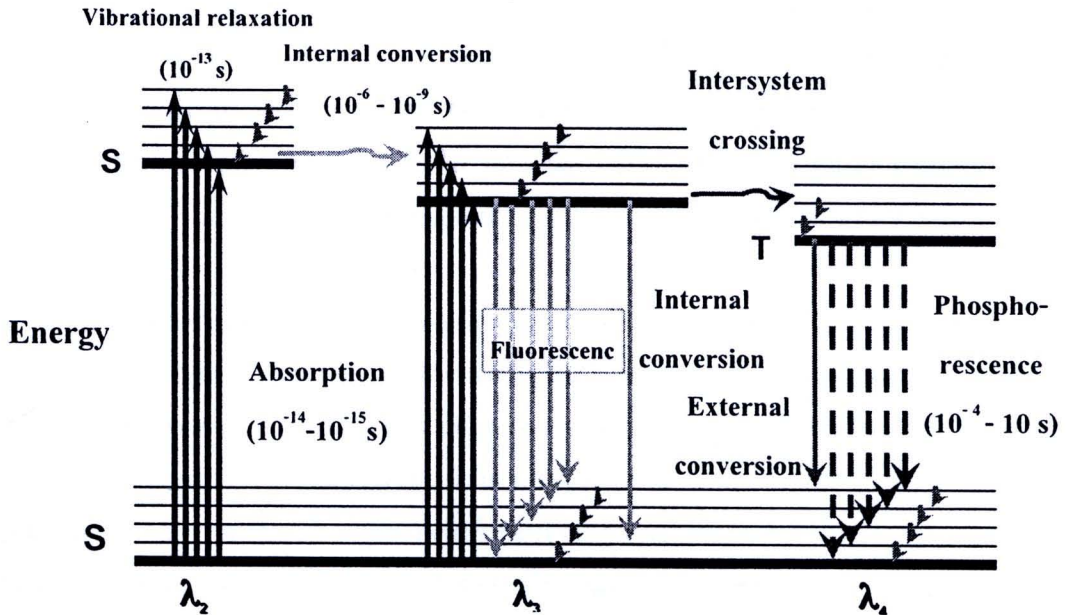
E_D คือ ค่าคงที่ซึ่งให้เท่ากับ 1

โดยการเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^{1/2}$ กับ $h\nu$ แล้วลากส่วนของเส้นตรงให้แนบกับส่วนที่มีความต่อเนื่องกันมากที่สุด โดยให้ $(\alpha h\nu)^{1/2}$ (แกน y) เป็นศูนย์ ทำให้ได้จุดตัดบนแกน x มีค่าเป็น E_g ซึ่งก็คือค่าช่องว่างแถบพลังงาน ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง UV-Vis spectrometer ที่ตั้งอยู่ที่ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น UV-160A ทำการวิเคราะห์ในช่วงความยาวคลื่น 200–800 nm

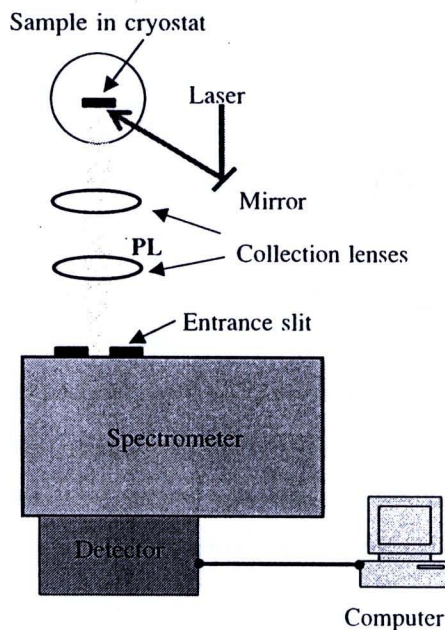
4.8.6 เทคนิค Photoluminescence spectroscopy (PL) (สุชาติ จูนวนวัฒน์กุล, ม.ป.ป.)

เทคนิค PL เป็นเทคนิคที่ใช้เพื่อศึกษาการเปล่งแสงของวัสดุบางชนิดที่สามารถดูดซับพลังงานและคายพลังงานนั้นกลับคืนในรูปของแสง กล่าวคือเป็นกระบวนการเปลี่ยนแปลงจากสถานะพื้นไปสู่สถานะกระตุ้นและการกลับสู่สถานะพื้น (excitation-deexcitation process) ทำโดยการกระตุ้นสารตัวอย่างด้วยรังสีที่มีความยาวคลื่นที่เกิดการดูดกลืน เรียกว่า absorption หรือ excitation wavelength และวัดรังสีที่เปล่งออกมาที่มีความยาวคลื่นซึ่งเรียกว่า emission wavelength กระบวนการดังกล่าว สามารถแสดงได้ง่าย ๆ โดยใช้แผนภาพแสดงระดับพลังงาน Jablonski ในภาพที่ 4.13 เมื่ออิเล็กตรอนได้รับพลังงาน จะกระโดดจากสถานะพื้น S_0 ไปสู่ระดับพลังงานที่สูงขึ้นที่เป็น S_2 การที่โมเลกุลหรืออิเล็กตรอนจะกลับสู่สถานะพื้นนั้นจะมีกลไกต่าง ๆ เกิดขึ้นหลายขั้นตอน คือโมเลกุลจะลด vibration energy ที่เกิน ด้วยการชนกับโมเลกุลของตัวทำละลาย (ถ้าอยู่ในสารละลาย) กลายเป็นความร้อนโดยผ่านกระบวนการที่เรียกว่า Vibration Relaxation (VR) ในขณะเดียวกันโมเลกุลที่อยู่ใน S_2 จะลดระดับพลังงานมาอยู่ในระดับเดียวกันกับระดับพลังงานที่สูงกว่าของ excited singlet แรกของ S_1 เรียกว่าเกิดกระบวนการ Internal Conversion (IC) ทั้งกระบวนการลดพลังงาน VR และ IC เกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว (ประมาณ 10^{-12} วินาที) โดยไม่มีการแผ่รังสี และจะกลับสู่สถานะพื้น S_0 โดยมีการให้โฟตอนเรียกว่า เกิดฟลูออเรสเซนซ์ (fluorescence) ซึ่งเกิดรวดเร็วมาก (ประมาณ 10^{-9} – 10^{-7} วินาที) สำหรับกรณีโมเลกุลกำลังอยู่ในสถานะกระตุ้น อิเล็กตรอนตัวหนึ่งอาจเกิด spin กลับทาง ทำให้ค่า multiplicity เป็น 3 โมเลกุลนั้นจะถูกเปลี่ยนจาก singlet state ไปเป็น triplet state ไปสู่ระดับพลังงานที่ต่ำกว่า (T_1) โดยที่กระบวนการนี้ไม่มีการให้รังสีออกมา เรียกว่า Intersystem crossing (ISC) แล้วจะเกิดกระบวนการลดระดับพลังงานจาก T_1 ไปยัง S_0 โดยมีการให้โฟตอนเรียกว่า ฟอสฟอเรสเซนซ์ (Phosphorescence) ทั้งนี้การกลับสู่สถานะพื้นในตอนนี้ต้องใช้เวลาเพิ่มขึ้น (ประมาณ 10^{-4} – 10 วินาที) จึงเป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์ทางเคมีอย่างกว้างขวางซึ่งมีข้อได้เปรียบกว่าวิธีอื่น ๆ ที่สภาพไว หรือเซนซิวิตี มีลักษณะเฉพาะ และวิเคราะห์ได้ในช่วงความเข้มที่กว้าง ซึ่งส่วนประกอบของเครื่อง PL แสดงดังภาพที่ 4.14 ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องที่ตั้งอยู่ที่ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี โดยใช้ dichloromethane เป็นตัวทำละลายสารตัวอย่างในการวัด และใช้ความยาวคลื่นที่ 325 nm สำหรับกระตุ้นสารตัวอย่าง



ภาพที่ 4.13 แผนภาพแสดงระดับพลังงานของการเกิด PL (สุชาติ จอห์นวัฒนกุล, ม.ป.ป.)



ภาพที่ 4.14 ส่วนประกอบของเครื่อง PL

4.8.7 เทคนิคการถ่ายภาพ Scanning Electron Microscope (SEM)

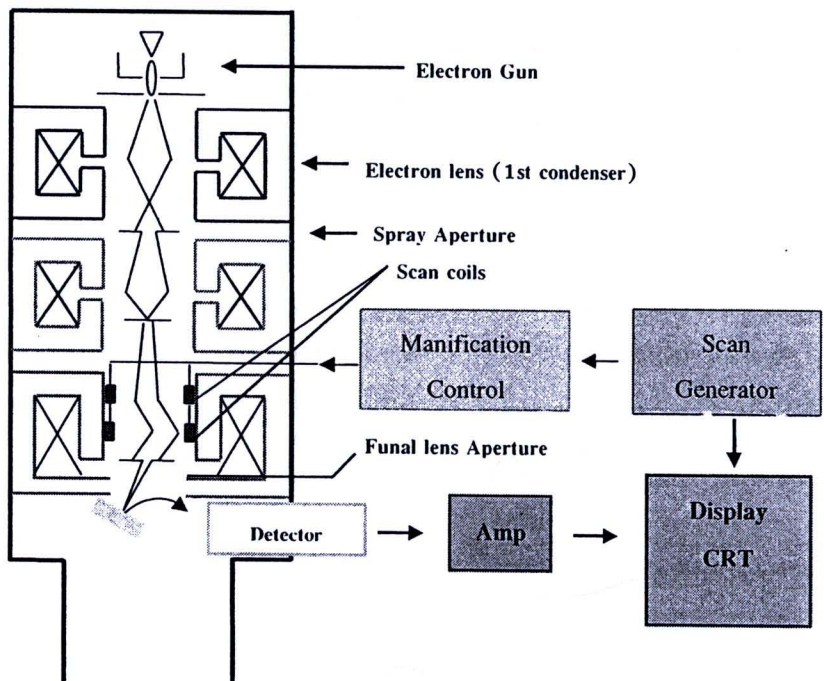
(บัญชา ธนบุญสมบัติ, 2540)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนใช้ในการศึกษาลักษณะสัณฐานของสารตัวอย่าง เช่น ผิวหน้า (Surface morphology) และวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบของตัวอย่าง ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ ด้วยวิธี Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS) ซึ่งจะทำให้ทราบสัดส่วนอะตอมของธาตุต่างๆในสารตัวอย่างที่เตรียมได้ โดยใช้แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (Electron gun) ซึ่งเป็นขั้วแคโทดโดยทั่วไปมีอยู่ 3 ชนิด คือ ทังสเตน, Lanthanum Hexaboride (LaB6), และ Field emission ทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนจาก Filament และถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้าในช่วง 1-40 kV กลุ่มอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจะถูกบีบให้เป็นลำโดย Condenser lens และปรับโฟกัสโดย Objective lens และถ้าต้องการให้ลำอิเล็กตรอนกวาดไปทั่วผิวของตัวอย่างก็สามารถควบคุมได้โดยใช้ Scanning coils ซึ่งจะกวาดบนระนาบ x-y หลังจากลำอิเล็กตรอนถูกกวาดลงบนผิวตัวอย่างจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิขึ้น (Secondary electron) ซึ่งเกิดจากอิเล็กตรอนปฐมภูมิถ่ายเทพลังงานให้กับอิเล็กตรอนที่อยู่ในชั้นโคจร (Shell) ต่างๆของอะตอมตัวอย่าง ถ้าพลังงานที่ให้มากกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในชั้นโคจรกับนิวเคลียสของอะตอมตัวอย่างจะทำให้อิเล็กตรอนในชั้นโคจรหลุดออกมา เรียกอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาว่า อิเล็กตรอนทุติยภูมิ หัววัด (Detector) จะวัดสัญญาณที่เกิดขึ้นจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิและถูกแปลงเป็นข้อมูลที่ต้องการโดยชุดระบบทางอิเล็กทรอนิกส์และนำสัญญาณดังกล่าวมาสร้างเป็นสัญญาณภาพบนจอ CRT ดังภาพที่ 4.15 รังสีเอกซ์ ที่เกิดขึ้นสามารถแบ่งตามลักษณะการเกิดได้เป็น 2 แบบ คือรังสีเอกซ์ต่อเนื่อง (Continuous X-Ray) เกิดจากอิเล็กตรอนปฐมภูมิเกิดอันตรกิริยากับอะตอมของตัวอย่างที่บริเวณสนามคูลอมป์ใกล้กับนิวเคลียส ทำให้อิเล็กตรอนปฐมภูมิเปลี่ยนทิศทางและเกิดการคายพลังงานออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า ซึ่งก็คือรังสีเอกซ์ต่อเนื่อง มีความสัมพันธ์ดังสมการที่ 4.6

$$E_B - E_A = \Delta E = h\nu \quad (4.6)$$

เมื่อ	E_B	คือ พลังงานของอิเล็กตรอนปฐมภูมิก่อนเกิดอันตรกิริยา (eV)
	E_A	คือ พลังงานของอิเล็กตรอนปฐมภูมิหลังเกิดอันตรกิริยา (eV)
	h	คือ ค่าคงที่ของพลังค์ เท่ากับ 4.14×10^{-15} (eV. s)
	ν	คือ ความถี่ของรังสีเอกซ์ (Hz)

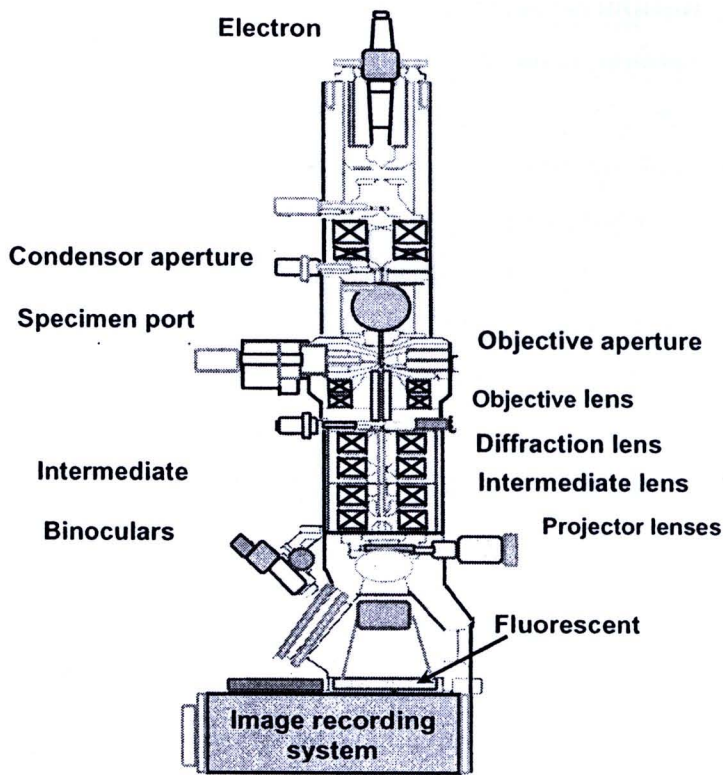
รังสีเอกซ์เฉพาะธาตุ (Characteristic X-ray) เกิดขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนปฐมภูมิทำอันตรกิริยากับอิเล็กตรอนที่อยู่ในชั้นโคจรใด ๆ ได้รับพลังงานซึ่งมากกว่าแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียสจะทำให้อิเล็กตรอนในชั้นโคจรมันหลุดออกไปและเกิดที่ว่างขึ้น อิเล็กตรอนที่อยู่ในชั้นถัดไปซึ่งมีพลังงานสูงกว่าจะเกิดการคายพลังงาน เข้ามาแทนที่ในตำแหน่งที่ว่างนั้น พลังงานที่คายออกมา ก็คือรังสีเอกซ์นั่นเอง เรียกว่า รังสีเอกซ์เฉพาะธาตุ เนื่องจากระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในชั้นโคจรของแต่ละธาตุมีค่าไม่เท่ากัน ทำให้สามารถนำความแตกต่างของระดับพลังงานเป็นตัวจำแนกชนิดของธาตุที่มีอยู่ในอะตอมของตัวอย่างได้ เรียกว่า การวิเคราะห์เชิงคุณภาพ (Qualitative analysis) ส่วนความเข้มของรังสีเอกซ์สามารถนำมาใช้วิเคราะห์หาปริมาณของธาตุที่อยู่ในตัวอย่างได้ เรียกว่า การวิเคราะห์เชิงปริมาณ (Quantitative analysis) โดยในงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง SEM ที่ตั้งอยู่ที่ภาควิชาชีววิทยา คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น รุ่น 1450VP ผลิตโดยบริษัท LEO ประเทศอังกฤษ



ภาพที่ 4.15 แผนภาพโครงสร้างของ SEM (ดัดแปลงจาก บัญชา ธนบุญสมบัติ, 2540)

4.8.8 เทคนิคการถ่ายภาพ Transmission Electron Microscope (TEM)

เทคนิคการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM) เป็นเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาลักษณะสัณฐานของสารตัวอย่างเช่นเดียวกับเทคนิค SEM หลักการคือ ลำอิเล็กตรอนที่ถูกสร้าง โดยการผ่านกระแสไฟฟ้าแรงสูง เข้าไปในปลายขดลวดทังสเตน (Tungsten filament) จะวิ่งตรงไปยังวัตถุตัวอย่าง ด้วยศักย์ไฟฟ้าที่เร่ง และบีบให้เป็นลำโดยเลนส์แม่เหล็กในเพื่อวิเคราะห์เตรียมตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์นั้นจะต้องทำให้มีขนาดที่บางมาก (น้อยกว่า 200 nm) ลำอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านวัตถุจะวิ่งไปยังเลนส์ใกล้วัตถุ (Objective lens) และจะถูกขยายสัญญาณให้ใหญ่ขึ้นโดย Objective lens และตกกระทบโมเลกุลของซิงค์ซัลไฟด์ (Zinc Sulfide) ที่ฉาบอยู่บนฉากรับภาพ (Fluorescence screen) ทำให้เกิดเป็นภาพ 2 มิติ แบบที่เรียกว่า bright-field คือ เกิดจากลำของอิเล็กตรอนที่ผ่านเข้าไปยังบริเวณตัวอย่างและตัวจับสัญญาณ (detector) ของ transmit เท่านั้น ในภาพชนิดนี้ภาพของตัวอย่างจะมีสีดำ ส่วนฉากหลังจะมีสีขาว ถ้าวัตถุมีเลขอะตอมสูงการทะลุผ่านของอิเล็กตรอนมีค่าน้อยทำให้ภาพเข้ม (สีดำ) ส่วนวัตถุมีเลขอะตอมต่ำการทะลุผ่านมากทำให้ภาพเข้มน้อยกว่า (สีขาว) แบบที่สอง dark-field มีหลักการคล้ายกับ bright-field แต่สิ่งที่ต่างกันก็คือตัว detector จะจับสัญญาณของอิเล็กตรอนที่กระเจิง เท่านั้น ทำให้ภาพของตัวอย่างมีสีขาว ส่วนฉากหลังมีสีดำกลับกันแบบแรก ดังนั้นวัตถุที่มีเลขอะตอมมากจะมีอิเล็กตรอนกระเจิงมากจึงได้ส่วนของภาพเป็นสีขาว และวัตถุที่มีเลขอะตอมน้อยจะมีการกระเจิงน้อยจึงได้ส่วนของภาพที่เป็นสีดำ อีกสิ่งหนึ่งที่สามารถวิเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคนี้ก็คือ สามารถระบุขนาดของผลึกได้ โดยการศึกษาจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนจากบริเวณที่เลือกไว้เรียกว่า selected area electron diffraction (SAED) จะมีอยู่ 3 รูปแบบคือ แบบแรกถ้าตัวอย่างเป็นผลึกเดี่ยว (single crystal) รูปแบบ SAED จะมีลักษณะเป็นจุดเรียงกันสม่ำเสมอ แบบที่สอง ตัวอย่างเป็นพหุผลึก (polycrystalline) รูปแบบ SAED จะมีลักษณะเป็นจุดเรียงตัวกันเป็นวงกลม โฟกัสชัดเจน และแบบสุดท้ายตัวอย่างมีลักษณะไม่เป็นผลึก (amorphous) รูปแบบ SAED มีลักษณะเป็นวงกลมเบลอๆไม่ชัดเจน ส่วนประกอบของเครื่อง TEM แสดงดังภาพที่ 4.16 สำหรับเครื่อง TEM ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ตั้งอยู่ที่สถานบริการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ผลิตโดยบริษัท JEOL 2010 ความต่างศักย์ที่ใช้เร่งอิเล็กตรอนในเครื่อง TEM เท่ากับ 200 kV



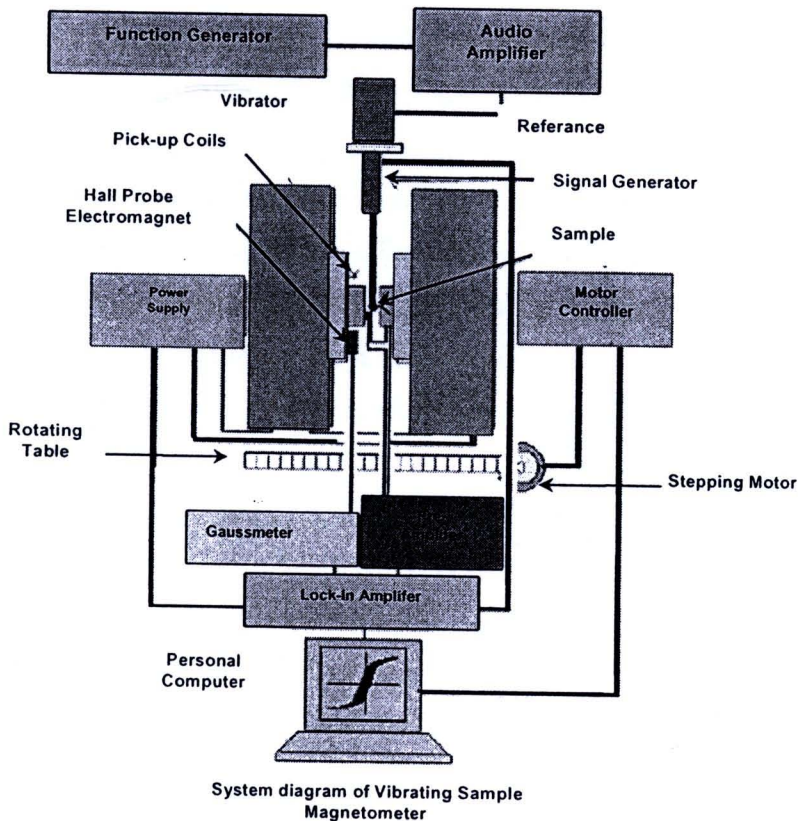
ภาพที่ 4.16 แผนภาพโครงสร้างของ TEM

(http://en.wikipedia.org/wiki/Transmission_electron_microscopy, 28 พ.ค. 2553)

4.8.9 การวัดคุณสมบัติทางแม่เหล็กด้วย Vibrating Sample Magnetometer (VSM)

Vibrating Sample Magnetometer (VSM) เป็นเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของสารตัวอย่าง ในการตรวจสอบ สารตัวอย่างจะบรรจุอยู่ในแท่งทรงกระบอกที่เรียกว่า sample holder ถูกวางในบริเวณที่มีสนามแม่เหล็กส่งผ่านอยู่ตลอดเวลา ดังภาพที่ 4.17 สนามแม่เหล็กถูกสร้างขึ้นและควบคุมโดยแท่งแม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnet) ที่อยู่ด้านข้าง เมื่อสารตัวอย่างอยู่ในสนามแม่เหล็กจะถูกทำให้เกิดสภาพแม่เหล็ก หรือเรียกว่าถูกแมกนีไทซ์ สารตัวอย่างที่ถูกแมกนีไทซ์ นี้จะสร้างฟลักซ์แม่เหล็กตัดผ่าน pick-up coil (ตามกฎของฟาราเดย์) และความต่างศักย์ที่ได้นี้ ถูกนำมาใช้ในการวัดค่าโมเมนต์แม่เหล็ก (magnetic moment) ดังนั้น VSM จึงเป็นเทคนิคหนึ่งที่ได้รับการยอมรับในการหาค่าแมกนีโตเซชันของสารตัวอย่างโดยอาศัยการสั่นของสารตัวอย่าง นอกจากนี้ VSM ยังสามารถวัดการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นอย่างช้า ๆ ในขณะที่มีการแมกนีโตเซชันได้อีกด้วย เมื่อมีการให้สนามที่คงที่ ผลที่ได้จากการวัดด้วยเทคนิคนี้แสดงในรูปของกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าโมเมนต์แม่เหล็กกับสนามแม่เหล็กที่ให้เข้าไป (applied field) ซึ่งข้อมูลที่ต้องการนำไปใช้ในการวิเคราะห์คือจึงเป็นค่าแมกนีโตเซชัน ดังนั้นจึง

ต้องมีการชั่งน้ำหนักของสารตัวอย่างทุกครั้งและนำมาหารกับค่าโมเมนต์แม่เหล็กที่วัดได้จึงจะได้ค่าแมกนีโตเซชันที่ขึ้นกับสนามแม่เหล็กภายนอกที่ให้เข้าไป ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง VSM ที่ตั้งอยู่ที่ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ยี่ห้อ Lake Shore รุ่น 7403



ภาพที่ 4.17 แผนภาพโครงสร้างหลักของ VSM

(<http://cnsn.kaist.ac.kr/vsm.html>, 6 มิ.ย. 2553)

