

รายงานฉบับสมบูรณ์

ทุนอุดหนุนวิจัย ประจำปี 2556

ชื่อโครงการ:

การหุ้มอนุภาคซิลิกอนควอนตัมดอทโดยใช้อัลลิลเอมีน
เพื่อสร้างพื้นผิวไฮโดรฟิลิก

Encapsulation of silicon quantum dots using allylamine
to form hydrophilic surface

รหัสโครงการวิจัย ว-ท(ด)17.56

หัวหน้าโครงการ:

ดร. จรรยา เจตนาเสน

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ ม.เกษตรศาสตร์

บทคัดย่อ

งานวิจัยเกี่ยวกับอนุภาคนาโนซิลิกอนได้รับความสนใจมานานกว่าทศวรรษเนื่องจากมีคุณสมบัติพิเศษที่น่าจะนำไปประยุกต์ใช้ได้หลายอย่าง อาทิเช่น ตัวเก็บประจุหน่วยความจำระดับนาโน อุปกรณ์ทรานซิสเตอร์อิเล็กทรอนิกส์เดี่ยว เซลล์แสงอาทิตย์ระดับนาโน หมึกพิมพ์นาโน เครื่องตรวจจับแสง อุปกรณ์ส่องแสง เซ็นเซอร์ การถ่ายภาพทางชีวภาพ ฯลฯ โดยทั่วไปแล้วอนุภาคนาโนซิลิกอนสามารถถูกทำให้เสื่อมสภาพจากการออกซิไดซ์ได้ ดังนั้นจึงมีความพยายามมากมายที่จะปรับปรุงและป้องกันพื้นผิวของอนุภาคเอาไว้ ตัวอย่างเช่น การใช้ปฏิกิริยาไฮโดรซิลิเลชัน ในงานวิจัยนี้ เพื่อทำให้เกิดพื้นผิวที่เข้ากันกับน้ำได้ ปฏิกิริยาไฮโดรซิลิเลชันจะถูกทำขึ้นโดยใช้อัลลิลเอมีนกับตัวเร่งแพลทินัม อนุภาคนาโนซิลิกอนที่ใช้ในที่นี้ถูกเตรียมด้วยวิธีการกัดกร่อนทางไฟฟ้าเคมี สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้คือสารผสมระหว่างกรดไฮโดรคลอริกกับเอทานอลในอัตราส่วน 1:2 เมื่อนำแผ่นซิลิกอนที่กัดแล้วมาบดจะทำให้อนุภาคระดับนาโนแตกออกมา จากนั้นจึงนำมาทำปฏิกิริยาไฮโดรซิลิเลชัน อนุภาคนาโนที่ถูกห่อหุ้มแล้วจะถูกนำมากระจายตัวในน้ำและตรวจสอบคุณสมบัติด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟี กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน และเทคนิคทางสเปกโทรสโกปี

Abstract

Silicon nanoparticles are the focus of intensive research for more than a decade due to their extremely promising properties for many applications, such as, nanomemory capacitors, single electron transistor devices, nanosolar cell, nanoink printing, photodetector, light-emitting devices, sensors, biological imaging and etc. In general, silicon nanoparticles can be degraded by oxidation. Therefore, many attempts were made in order to modify and protect their surface, for example, using hydrosilylation reaction. In this research, to obtain hydrophilic surface, hydrosilylation was performed by using allylamine with platinum catalyst. The silicon nanoparticles used herein were prepared by electrochemical etching technique. The electrolyte solution was a mixture of hydrofluoric acid and ethanol in a 1:2 volume ratio. The mechanical grinding was also done so as to reduce the porous layers down to nanometer size. Then, the hydrosilylation reaction is performed. Finally, the functionalized nanopowders were dispersed in water and were characterized by Chromatography, Microscopy and Spectroscopy techniques.

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณสถาบันวิจัยและพัฒนาแห่งมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ที่ได้ให้การสนับสนุนทุนอุดหนุนวิจัยประจำปี 2556

ขอขอบคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ และศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ที่เอื้อเพื่ออุปกรณ์และสถานที่ในการทำวิจัย อีกทั้งให้การสนับสนุนด้านสารเคมีเป็นการเพิ่มเติมงานวิจัยสำเร็จลุล่วงลงได้

และขอขอบคุณศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ที่ให้ความช่วยเหลือด้านเครื่องมือวิเคราะห์

ดร. จรรยา เจตนาเสน

สารบัญ

หน้า

กิตติกรรมประกาศ

สารบัญ

บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของโครงการวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	1
1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย	2
1.4 กรอบแนวคิดของโครงการวิจัย	2
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและการทบทวนวรรณกรรม	3
2.1 การผลิตอนุภาคนาโนซิลิกอน	3
2.2 การทำปฏิกิริยา Hydrosilylation ที่พื้นผิวของซิลิกอน	8
บทที่ 3 วิธีการทดลอง	12
3.1 การเตรียม Porous silicon ด้วยวิธี Electrochemical Etching	17
3.2 การเตรียมอนุภาคนาโนซิลิกอน	18
3.3 การทำปฏิกิริยาไฮโดรซิลเลชัน (Hydrosilylation)	19
บทที่ 4 ผลการทดลองและบทวิจารณ์	23
4.1 ผลการวิเคราะห์ทาง spectroscopy ของ silicon nanoparticles (Si-NPs) หลังทำการหุ้มพื้นผิว unsaturated amine	23
4.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Size exclusion chromatography	29
บทที่ 5 บทสรุปและข้อเสนอแนะ	31
เอกสารอ้างอิง	32

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของโครงการวิจัย

ตลอดระยะเวลากว่า 20 ปีที่ผ่านมา อนุภาคนาโนซิลิกอนหรือ quantum dots ได้รับความสนใจจากแวดวงวิทยาศาสตร์เป็นอย่างมาก เนื่องจากลักษณะเฉพาะของอนุภาคในระดับนาโนที่ส่งผลให้คุณสมบัติในทางฟิสิกส์หรือเคมีแตกต่างไปจากเดิมที่อยู่ในลักษณะ bulk อาทิ สมบัติ optical สมบัติการเร่งปฏิกิริยา สมบัติทาง electronic หรือสมบัติเชิงกล เป็นต้น^{1,2} อนุภาคนาโนซิลิกอนสามารถแสดงพฤติกรรมการเรืองแสงในช่วง visible ได้เนื่องจากเกิดปรากฏการณ์ที่เรียกว่า quantum confinement effect ซึ่งเป็นสิ่งที่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้กับอุปกรณ์ทางอิเล็กทรอนิกส์และ photonics^{3,4} นอกจากนี้อนุภาคนาโนซิลิกอนยังมีข้อดีอีกมากมายในเชิงการเป็นอนุภาคนาโนในอุดมคติซึ่งสามารถแสดงพฤติกรรมที่สำคัญๆได้คือ การปลดปล่อยพลังงานแสงที่ขึ้นกับขนาดของอนุภาค(size-dependent tunable light emission)^{5,6,7} ให้ความสว่างสูง(high brightness)⁸ และมีความเสถียรต่อการเกิด photobleaching สูงเมื่อเทียบกับโมเลกุลสีย้อมที่เป็นสารอินทรีย์^{9,10} จากสมบัติที่กล่าวมาช่วยให้อนุภาคนาโนซิลิกอนเป็นวัสดุที่เป็นประโยชน์อย่างมากในทางการแพทย์ซึ่งใช้ในงาน fluorescent cellular markers^{11,12} นอกจากนี้ยังพบว่าอนุภาคนาโนซิลิกอนแสดงความเป็นพิษในระดับต่ำมากเมื่อเปรียบเทียบกับธาตุหนัก(heavy elements)ชนิดอื่นที่ใช้เป็น fluorescent probe ซึ่งเป็นปัญหาสำคัญในทางการแพทย์เนื่องจากจะเพิ่มความเสี่ยงต่อการวินิจฉัยและการรักษา^{13,14,15} จากคุณสมบัติต่างๆที่กล่าวมาส่งผลให้เกิดการเปิดเส้นทางงานวิจัยรุ่นใหม่ที่ใช้ประโยชน์จากอนุภาคนาโนซิลิกอนเพื่อการประยุกต์ใช้งานทางด้าน optoelectronics และ bioimaging^{16,17,18} แต่เนื่องจากอนุภาคนาโนซิลิกอนที่เราเลือกนำมาใช้มีข้อเสียคือ มีการเสื่อมสภาพได้ง่ายเมื่อสัมผัสกับน้ำหรืออากาศ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งหวังที่จะชะลอการเสื่อมสภาพของอนุภาคนาโน โดยการห่อหุ้มอนุภาควัสดุโมเลกุลที่มีความเสถียรมากกว่าเดิม

เป็นที่ทราบกันดีว่าซิลิกอนเป็นวัสดุที่มี band gap แบบ indirect และแสดงการเปลี่ยนแปลงของสมบัติที่แตกต่างไปเมื่ออนุภาคมีขนาดเล็กลงน้อยกว่า bulk Bohr exciton radius (ในกรณีของซิลิกอนคือ 4.6 nm)^{19,20} สำหรับการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลิกอนนั้นสามารถทำได้หลากหลายตั้งแต่เทคนิคทางฟิสิกส์ เคมี การสังเคราะห์แบบสารละลายโดยใช้ตัวรีดิวซ์ที่แตกต่างกันออกไป^{21,22} เทคนิค micro-emulsion^{20,23} การกระจายตัวของ porous silicon ซึ่งได้มาจากการทำปฏิกิริยา electrochemical etching^{3,24,25} การทำปฏิกิริยา pyrolysis ของ silane โดยใช้การเหนี่ยวนำของ laser^{26,27} หรือ การสังเคราะห์ผ่าน inverse micelles¹⁰ เป็นต้น สำหรับงานวิจัยนี้จะเลือกใช้วิธีการเตรียมอนุภาคนาโนซิลิกอนโดยเทคนิค Electrochemical Anodizations หรือ Electrochemical Etching เนื่องจากเป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพสูงแต่ได้อนุภาคออกมาปริมาณมาก

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

- 1) ทำการห่อหุ้มพื้นผิวของอนุภาคนาโนซิลิกอนโดยใช้ allylamine เพื่อป้องกันไม่ให้น้ำเข้าไปสัมผัสกับอนุภาค
- 2) ทำให้สภาพพื้นผิวของอนุภาคมีคุณสมบัติเป็นไฮโดรฟิลิก เพื่อที่อนุภาคจะได้กระจายตัวในน้ำได้ดีและไม่ก่อให้เกิดการรวมตัวกัน

1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

- 1) ผลิตอนุภาคนาโนซิลิกอน (Si-NPs) จากเทคนิค Electrochemical Etching
- 2) ทำการห่อหุ้มพื้นผิวของอนุภาคโดยใช้ allylamine
- 3) ทดสอบเสถียรภาพของอนุภาคในน้ำ

1.4 กรอบแนวคิดของโครงการวิจัย

โดยปกติแล้วอนุภาคนาโนซิลิกอนที่ผลิตมาจากเทคนิค Electrochemical Etching จะมีสภาพพื้นผิวที่ปกคลุมไปด้วยพันธะ Si-H ดังนั้น ถ้านำไปทำปฏิกิริยากับ allylamine โดยมี Platinum เป็นตัวเร่ง จะทำให้เกิดเป็น propylamine ขึ้นที่พื้นผิวของอนุภาค และเนื่องจากตรงปลายของ propylamine มีคุณสมบัติมีความเป็นไฮโดรฟิลิกจึงน่าจะเข้ากันกับน้ำได้ดีและไม่น่าจะเกิด Agglomeration

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ทำให้เกิดองค์ความรู้ใหม่ในการทำวิจัยต่อไป และในอนาคตอาจนำไปใช้ประโยชน์ในหน่วยงานต่างๆ เช่น ใช้ประโยชน์ทางด้านอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ หรือ ในทางการแพทย์อาจนำไปใช้ทำเซ็นเซอร์ เป็นต้น

บทที่ 2

ทฤษฎีและการทบทวนวรรณกรรม

อนุภาคนาโนซิลิกอน (Silicon nanoparticles : Si-NPs) สามารถผลิตได้จากหลายกระบวนการ ทั้งแบบ bottom-up และ แบบ top-down ตัวอย่างเช่น synthesis in inverse micelles, laser pyrolysis, aerosols, plasma deposition หรือ electrochemical etching ในบรรดาเทคนิคที่กล่าวมา Electrochemical etching of silicon wafer เป็นวิธีการที่สะดวกรวดเร็ว และใช้ต้นทุนที่ต่ำกว่าเมื่อเทียบกับเทคนิคอื่น งานวิจัยนี้จึงเลือกที่จะใช้เทคนิคนี้มาผลิตอนุภาคนาโนซิลิกอน จากนั้นจึงทำการ functionalize พื้นผิวของอนุภาค เพื่อชะลอการเสื่อมสภาพจากการถูกออกซิไดซ์ โดยงานวิจัยนี้เลือกใช้ปฏิกิริยา Hydrosilylation ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่นิยมนำมาใช้ functionalize พื้นผิวของ porous silicon หรือ bulk silicon เนื่องจากสามารถเลือกชนิดของพันธะที่จะนำมาต่อได้หลากหลาย

2.1 การผลิตอนุภาคนาโนซิลิกอน

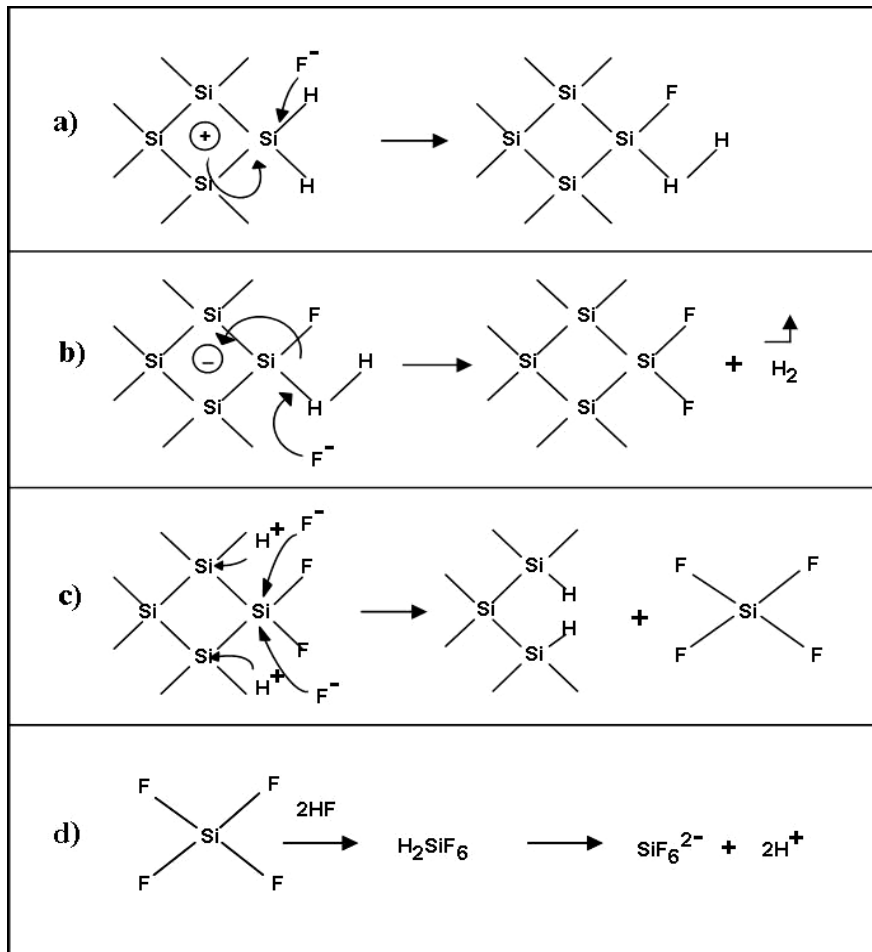
การผลิตอนุภาคนาโนซิลิกอนแบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอนหลักๆ^{28,29,30,31} คือ การผลิตซิลิกอนรูพรุนจาก silicon wafers และการบดซิลิกอนรูพรุนเพื่อให้ได้อนุภาคนาโนซิลิกอน (Si-NPs)

2.1.1 การผลิตซิลิกอนรูพรุน (Porous silicon)

เทคนิคที่นำมาใช้ คือ Electrochemical Anodization หรือ Electrochemical Etching เป็นการกัดกร่อนแผ่น monocrystalline silicon wafers ที่เป็น bulk silicon โดยใช้สารละลายของกรดไฮโดรฟลูออริก (HF) เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ปฏิกิริยาทางเคมีที่ไฟฟ้าเกิดขึ้นจะทำให้ผิวหน้าของ silicon wafer ค่อยๆ ละลายออกไปทีละนิดจนเกิดเป็นรูพรุน

กลไกในการเกิดปฏิกิริยามีดังนี้ (ดูรูปที่ 2.1 ประกอบ)

- เมื่อ silicon wafer สัมผัสกับสารละลาย HF ผิวหน้าของมันจะถูก passivate ด้วยไฮโดรเจนเกิดเป็นพันธะ Si-H เมื่อยังไม่มีการให้กระแสไฟฟ้าแก่ระบบ ปฏิกิริยาจะยังไม่เกิดขึ้นเพราะสภาพขั้วของพันธะ Si-H ไม่เพียงพอที่จะทำให้ฟลูออไรด์ไอออน (F^-) เข้ามาทำปฏิกิริยาได้ แต่เมื่อเราให้กระแสไฟฟ้าผ่านทางแอโนด hole จะเคลื่อนที่และเลื่อนขึ้นไปอยู่ใกล้ผิวหน้าของ wafer ผลก็คือ เกิดการเหนี่ยวนำให้พันธะ Si-H ที่บริเวณผิวหน้ามีสภาพขั้วมากขึ้น ฟลูออไรด์ไอออน (F^-) จึงสามารถเข้ามาแทนที่ (substitute) ไฮโดรเจนและเกิดเป็นพันธะ Si-F ได้
- พันธะ Si-F ที่ได้มาใหม่นี้ก็จะไปเหนี่ยวนำพันธะ Si-H ที่เหลือให้สามารถ substitute กับ ฟลูออไรด์ไอออน (F^-) ได้อีกครั้ง อิเล็กตรอนจะถูกจ่ายกลับเข้าไปใน silicon wafer และปล่อยผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สไฮโดรเจนออกมา
- พันธะ Si-F ที่ได้มาทั้งสองพันธะนี้มีความเป็นขั้วสูง จึงสามารถเหนี่ยวนำให้พันธะ Si-Si ที่อยู่ด้านในอีกสองพันธะมีความเป็นขั้ว โมเลกุล HF จึงเข้าไป substitute ต่อ จนกระทั่งได้โมเลกุล SiF_4 ซึ่งจะหลุดออกมาปนอยู่ในสารละลาย ขั้นตอนนี้ทำให้พื้นผิวของ silicon wafer ถูกปกคลุมด้วยไฮโดรเจนอีกครั้ง
- โมเลกุล SiF_4 ที่ละลายอยู่ในสารละลายยังสามารถทำปฏิกิริยาต่อกับกรด HF 2 โมเลกุล ได้ผลิตภัณฑ์เป็น SiF_6^{2-} และ $2H^+$



รูปที่ 2.1 กลไกในการกัดกร่อนแผ่น silicon wafer (p-type)

อันที่จริงแล้ว การกัดกร่อนแผ่น silicon wafer สามารถทำได้โดยใช้กระแสไฟฟ้าทั้งแบบกระแสไฟฟ้าคงที่หรือศักย์ไฟฟ้าคงที่ แต่แบบกระแสไฟฟ้าคงที่จะเป็นที่นิยมมากกว่าเพราะสามารถควบคุมความพรุนและความหนาของชั้นที่เป็นรูพรุนได้ดีกว่า ทั้งยังให้ reproducibility ที่สูงกว่า²⁸

2.1.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทำ Electrochemical Etching

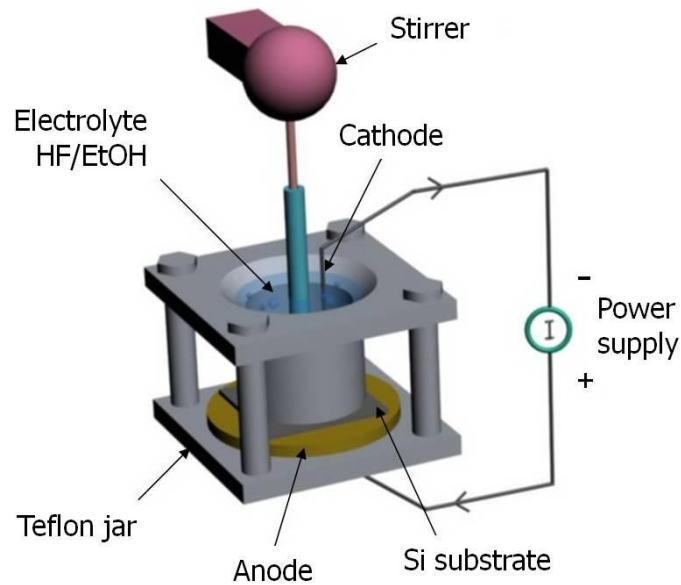
1) Reactor:

วัสดุที่ใช้ทำ Reactor จะต้องเป็น Teflon เท่านั้นเพราะต้องสัมผัสกรดไฮโดรฟลูออริก (HF) ซึ่งมีฤทธิ์กัดกร่อนสูง รูปทรงของ Reactor แต่ละชนิดจะถูกออกแบบให้กระแสไฟฟ้าเข้าถึงผิวหน้าของ silicon wafer ได้อย่างทั่วถึง

Reactor ที่นิยมใช้กันมีอยู่ 2 แบบ คือ แบบสัมผัสกับสารละลายด้านเดียว (single tank anodization cell) และแบบสัมผัสกับสารละลาย 2 ด้าน (double tank anodization cell)

 แบบสัมผัสกับสารละลายด้านเดียว

ใช้ภาชนะทำจาก Teflon ที่มีลักษณะเป็นรูปทรงกระบอกกลวงปลายเปิดทั้งสองด้าน ด้านล่างถูกปิดด้วยแผ่น silicon wafer ที่ต้องการจะกัดกร่อน โดยแผ่น silicon wafer นี้จะวางติดกับฐานที่ทำมาจากทองแดงซึ่งทำหน้าที่เป็นแอโนด ส่วนสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะถูกเติมลงใน reactor ทางด้านบนโดยมีลวดแพลตตินัมซึ่งทำหน้าที่เป็นแคโทดจุ่มอยู่ด้วย และมี power supply ทำหน้าที่จ่ายกระแสไฟฟ้าให้กับระบบ นอกจากนี้ยังมี overhead stirrer คอยกวนสารละลายเพื่อป้องกันไม่ให้เกิดไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาไปเกาะอยู่บริเวณผิวหน้าของ wafer เพราะจะเป็นการกีดขวางไม่ให้ wafer สัมผัสกับสารละลายได้อย่างทั่วถึง

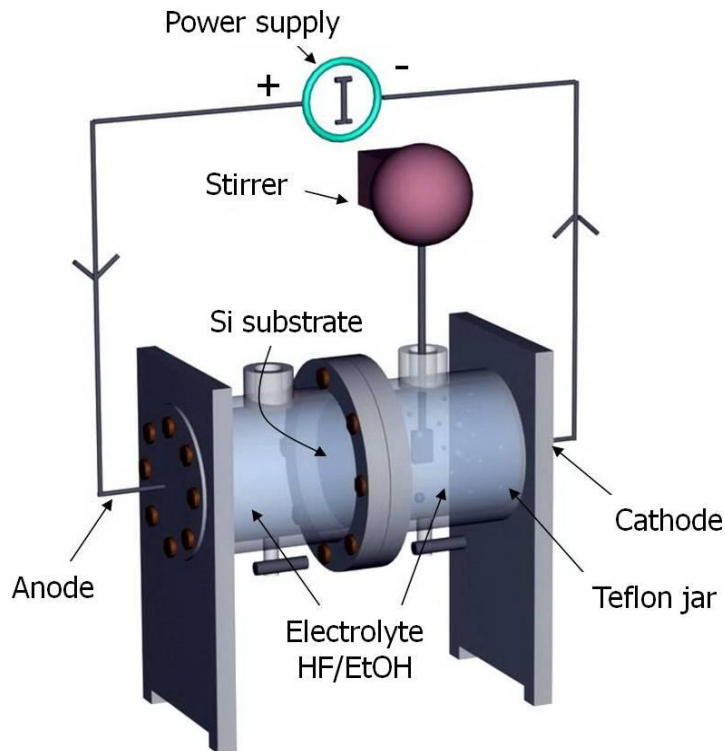


รูปที่ 2.2 Reactor แบบสัมผัสกับสารละลายด้านเดียว



แบบสัมผัสกับสารละลาย 2 ด้าน

ใช้ภาชนะที่ทำจาก teflon รูปทรงกระบอกสองอันประกบกัน โดยระหว่างกลางจะมีแผ่น silicon wafer คั่นอยู่ สารละลายอิเล็กโทรไลต์จะถูกเติมลงใน reactor ทั้ง 2 ฝั่ง ดังนั้น wafer จึงสัมผัสกับสารละลายทั้ง 2 ด้าน แต่จะมีเพียงด้านเดียวเท่านั้นที่จะถูกกัดกร่อน (ด้านแคโทด) ส่วนผิวของ wafer ด้านที่ไม่ได้กัดกร่อนจะฉาบด้วยโลหะอลูมิเนียม (Al) เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการกระจายประจุ ภายในทรงกระบอกทั้งสองอันมีลวดแพลตตินัมขดเป็นรูปกันหอยอยู่ที่ปลายกระบอกซึ่งทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้า มี power supply ทำหน้าที่ให้กระแสไฟฟ้า และเช่นเดียวกับ reactor แบบสัมผัสกับสารละลายด้านเดียว คือ มี overhead stirrer คอยกวนสารละลายด้านที่ทำการกัดกร่อนเพื่อป้องกันไม่ให้แก๊สไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาไปเกาะอยู่บริเวณผิวหน้าของ wafer เพราะอาจไปขัดขวางไม่ให้ wafer สัมผัสกับสารละลายได้อย่างทั่วถึง



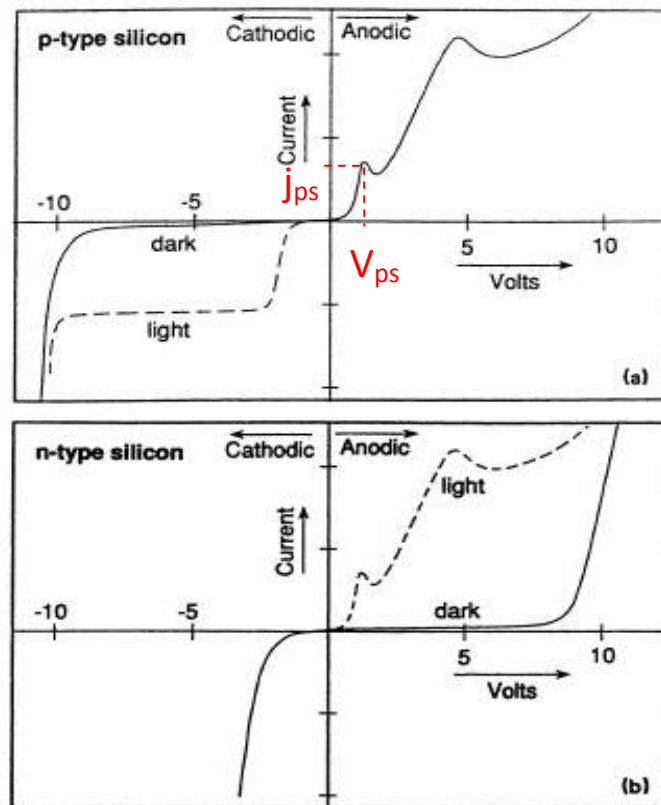
รูปที่ 2.3 Reactor แบบสัมผัสกับสารละลาย 2 ด้าน

2) สารละลายอิเล็กโทรไลต์:

สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้กัดกร่อน silicon wafer เพื่อให้เกิดรูพรุนคือ สารละลายของกรดไฮโดรฟลูออริก (HF) และนิยมนผสมเอทานอล (EtOH) ลงไปด้วย เนื่องจากเอทานอลสามารถปรับให้พื้นผิวของ wafer มีความเป็น hydrophilic มากขึ้นและเอทานอลยังแทรกซึมเข้าไปในรูพรุนได้ดีกว่าสารละลาย HF ที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายอย่างเดียว นอกจากนี้ยังป้องกันไม่ให้ฟองแก๊สไฮโดรเจนไปเกาะที่บริเวณผิวหน้าของ wafer ได้อีกด้วย

2.1.3 Electrochemical Etching

เมื่อให้แรงดันไฟฟ้าแก่ silicon wafer ที่จุ่มอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ปฏิกิริยาไฟฟ้าทางเคมีจะเกิดขึ้นที่ผิวหน้าของ wafer ดังที่ได้กล่าวไปแล้ว ซึ่งกระแสไฟฟ้าจะไหลผ่านระบบโดยอาศัย interface ระหว่าง wafer กับ electrolyte ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้ากับความตึงศักย์ไฟฟ้าเป็นดังรูปที่ 2.4



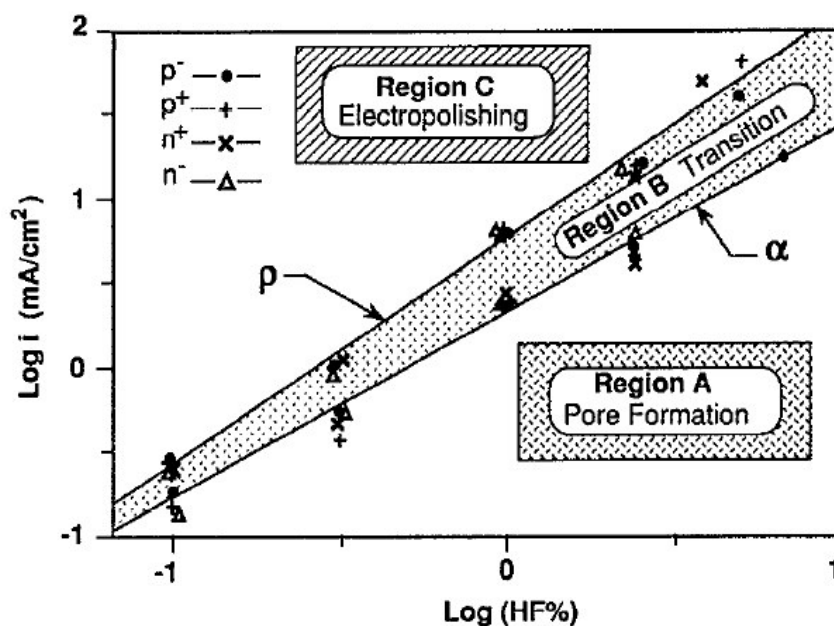
รูปที่ 2.4 ความสัมพันธ์ระหว่าง Current-Voltage (I-V curve) ของ p-type silicon และ n-type silicon³¹

ในกรณี cathodic polarization การกัดกร่อนยังเกิดขึ้นไม่ได้ ไม่ว่าจะเป็น silicon ที่โด๊ปแบบ p-type หรือ n-type จะมีเพียงแต่ reduction ของน้ำบริเวณ interface ระหว่าง silicon กับ electrolyte เท่านั้น เมื่อเราให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าสูงมากๆ แก่ระบบ และได้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊ส H_2

การกัดกร่อนจะเกิดขึ้นได้ในกรณีของ **anodic polarization** เท่านั้น และลักษณะการกัดกร่อนจะแตกต่างกันไปในแต่ละช่วงความต่างศักย์ ในที่นี้จะแบ่งออกเป็น 3 ช่วง คือ

- ❖ Porosification (การสร้างรูพรุน): จะเกิดขึ้นเมื่อความต่างศักย์ไฟฟ้ามีค่าต่ำๆ (ก่อนถึง peak แรก)
- ❖ Electropolishing (การขัดมัน): เกิดขึ้นเมื่อความต่างศักย์ไฟฟ้าสูงกว่าความต่างศักย์ไฟฟ้าของ peak แรกเป็นต้นไป (peak นี้จึงถูกเรียกว่า electropolishing peak)
- ❖ Transition (เป็นช่วงการเปลี่ยนแปลงระหว่างการสร้างรูพรุนกับการขัดมัน): เกิดขึ้นเมื่อความต่างศักย์ไฟฟ้าอยู่ตรงตำแหน่ง electropolishing peak พอดี

ค่าที่แน่นอนของ I-V curves และ electropolishing peak ขึ้นอยู่กับสภาวะที่ทำการกัดกร่อนและชนิดของการโด๊ป นอกจากนี้ เราสามารถใช้กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\log j$ กับ $\log HF$ เพื่อแสดงบริเวณที่เกิดการกัดกร่อนในแต่ละแบบได้เช่นกัน ดังแสดงในรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของ HF กับกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการกัดกร่อน

จากกราฟจะเห็นได้ว่าปรากฏการณ์ porosification จะเกิดขึ้นเมื่อความเข้มข้นของ HF ค่อนข้างสูง แต่ความหนาแน่นของกระแสต่ำ ในขณะที่ electropolishing จะเกิดเมื่อความเข้มข้นของ HF ค่อนข้างต่ำ แต่ความหนาแน่นของกระแสสูง

2.1.4 การบดซิลิกอนรูปพรุนเพื่อให้ได้อนุภาคนาโนซิลิกอน

Porous silicon ที่จะนำมาใช้บดเป็นผงเพื่อให้ได้อนุภาคนาโนซิลิกอนจะต้องมีความพรุนที่สูงมาก (ประมาณ 80 – 90 %) เนื่องจากจะมีความเปราะบางและมีโครงสร้างคล้ายกับอนุภาคเล็กๆ ที่เกาะกลุ่มกันอยู่ เมื่อนำมาบดให้ละเอียดจะทำให้อนุภาคเล็กๆ แยกออกมาได้ การบดสามารถทำได้โดยใช้ mortar หรือ ball mill และผงละเอียดที่ได้จะถูกนำไปกระจายตัวในตัวทำละลายเพื่อให้อนุภาคนาโนที่แตกออกมาแยกออกจากกันและกระจายอยู่ในตัวทำละลาย

2.2 การทำปฏิกิริยา Hydrosilylation ที่พื้นผิวของซิลิกอน

เป็นที่ทราบกันดีว่าพื้นผิวของซิลิกอนที่ผ่านกระบวนการ Electrochemical Etching ถูกปกคลุมไปด้วยพันธะ Si-H และเมื่อสัมผัสกับออกซิเจนในอากาศหรือตัวทำละลายที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบจะเกิดการออกซิไดซ์กลายเป็น Si-O ซึ่งทำให้ประสิทธิภาพของซิลิกอนลดต่ำลง นอกจากนี้การออกซิไดซ์สามารถทำให้พันธะ Si-Si ที่อยู่ด้านในแตกออกกลายเป็นพันธะ Si-O ได้อีกด้วย ถ้าอนุภาคของซิลิกอนมีขนาดค่อนข้างเล็กและปริมาณออกซิเจนมีเพียงพอจะถูกออกซิไดซ์จนกลายเป็น SiO₂ ได้ทั้งหมด การเปลี่ยนพันธะ Si-H ให้เป็นพันธะที่มีความเสถียรมากขึ้นน่าจะช่วยชะลอการเสื่อมสภาพของพื้นผิวซิลิกอนไว้ได้

ในขอบข่ายของงานวิจัยนี้ จะนำปฏิกิริยาไฮโดรซิลิเลชันมาประยุกต์ใช้กับอนุภาคนาโนซิลิกอนที่ได้มาจากการบด porous silicon ซึ่งมีความพรุนสูงมาก และทดสอบความเป็นไปได้ที่ unsaturated amine (ในงานวิจัยนี้เลือกใช้ allylamine) จะเข้าไปเกาะกับ Si-H บนผิวอนุภาคที่มีความเล็กในระดับนาโนเมตรซึ่งมีอะตอมของ silicon อยู่เพียง 30-100 อะตอม

2.2.1 Functionalization

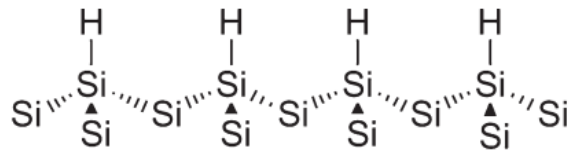
ในปัจจุบันนี้การถ่ายภาพในด้านการแพทย์หรือชีววิทยาโดยใช้สมบัติการเรืองแสงนั้นมีข้อจำกัดในเรื่องของโมเลกุลสีย้อมที่ใช้ที่มีจำหน่ายอยู่แค่ยี่ห้อเดียวคือ Markers³² สำหรับสีย้อมที่ใช้ได้โดยเฉพาะอย่างยิ่งสีน้ำเงินนั้นเป็นโมเลกุลที่ไม่เสถียรเมื่อเจอแสง โดยโมเลกุลจะสลายตัวภายใต้แสงของห้องหรือที่อุณหภูมิสูงกว่าปกติ จึงมีความพยายามในการผลิตโมเลกุลสีย้อมที่มีประสิทธิภาพใกล้เคียงกับ Markers ตัวอย่างเช่น อนุภาคของวัสดุกึ่งตัวนำไฟฟ้า CdS^{33,34}

เนื่องจากคุณสมบัติของอนุภาคซิลิกอนที่มีขนาดเล็ก สามารถเรืองแสงได้สว่างมาก และมีความเสถียรต่อแสง ทำให้เป็นที่สนใจสำหรับการนำมาใช้เป็นสารเรืองแสงแบบ organic-inorganic อีกทั้งมีโครงสร้างระดับนาโนที่แสดงสมบัติพิเศษในเรื่องการเป็นสารกึ่งตัวนำและเป็นหนึ่งในความท้าทายของนักวิทยาศาสตร์ในการพัฒนาวัสดุชนิดนี้ขึ้นมาเป็นวัสดุชนิดใหม่สำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค fluorescence ที่ต้องการความเสถียรของสีย้อมเมื่อต้องเผชิญกับแสงกระตุ้น³⁵ ได้มีการค้นพบว่าเมื่อทำการทดลองให้มีสารอินทรีย์ห่อหุ้มอยู่บนพื้นผิวของอนุภาคซิลิกอนจะทำให้เกิดลักษณะที่เป็นข้อดีคือมีความต้านทานต่อการเกิดออกซิเดชัน เพิ่มโอกาสในการควบคุมการเกิดปฏิกิริยาและการจัดเรียงตัวของอนุภาคบนผิว มีความเสถียรทางไฟฟ้าและทางแสง รวมถึงเพิ่มสมบัติการละลายได้ดีขึ้น(ป้องกันการรวมตัวกันของอนุภาคได้ดีขึ้น) นอกจากนี้การห่อหุ้มอนุภาคด้วยหมู่ฟังก์ชันที่เป็นสารอินทรีย์จะทำให้สามารถนำอนุภาคซิลิกอนไป functionalize ต่อได้ เพื่อให้เกิดสมบัติใหม่ที่ต้องการ เช่น การตรวจวัดชนิดของโปรตีน ดีเอ็นเอ หรือไวรัสที่จำเพาะเจาะจง ด้วยสมบัติที่มีความพิเศษนี้คือ สมบัติทางที่ดีขึ้น มีขนาดเล็กมากๆ(โมเลกุลขนาดเล็ก) การกระจายของขนาดต่ำ ค่าใช้จ่ายในการเตรียมไม่สูงและมีความเสถียรเมื่อเจอแสงกระตุ้น ทำให้อนุภาคซิลิกอนให้ค่าความจำเพาะเจาะจง(sensitivity)และความละเอียดในการวิเคราะห์(resolution)ที่สูงมากเหมาะสำหรับการวิเคราะห์ด้วยการถ่ายภาพในเซลล์ได้

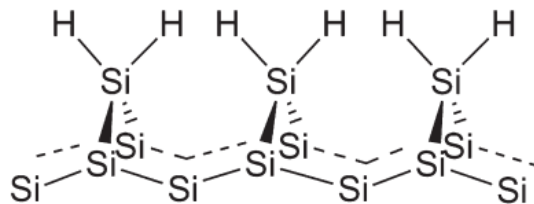
a. Initial surface condition

โดยทั่วไปแล้ว พื้นผิวของซิลิกอนจะประกอบไปด้วยเฟสของ SiO₂ ทำให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีของซิลิกอนลดลง ในทางตรงกันข้ามถ้าเป็นเฟสของ Si-H หรือ Si-Si ปรากฏบนผิวของซิลิกอนจะทำให้ความว่องไวในการทำปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น แต่โดยทางอ้อมแล้ว พันธะ Si-O อาจจะเสริมความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาให้กับอนุภาคซิลิกอนในระดับนาโนได้เพราะพันธะ Si-O เหล่านั้นมีแนวโน้มที่จะ polarize พันธะ Si-Si และ Si-H ให้มีความพร้อมในการ functionalize มากขึ้น

ข้อดีของอนุภาคนาโนซิลิกอนที่ผลิตมาจากเทคนิค Electrochemical Etching คือมีสภาพพื้นผิวที่ปกคลุมไปด้วยพันธะ Si-H ดังแสดงในรูปที่ 2.6



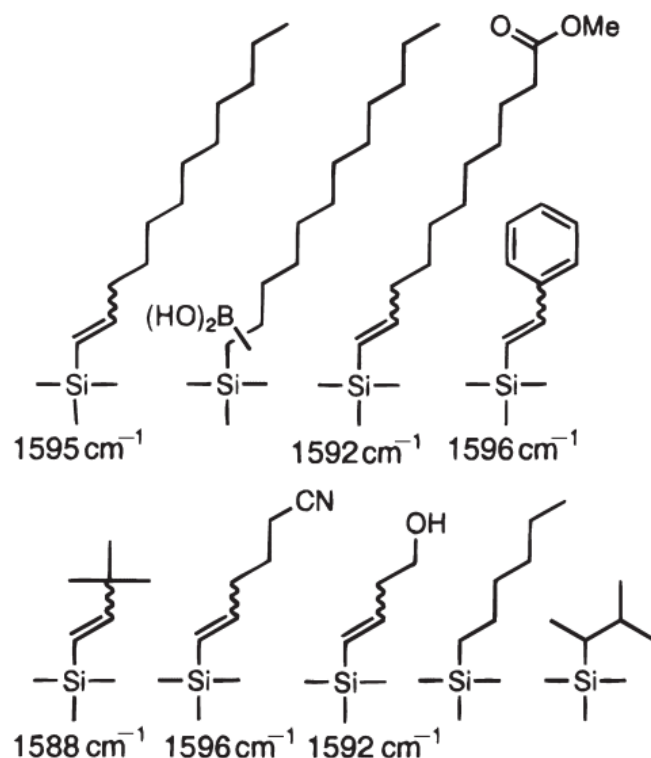
Monohydride terminated flat Si(111)-(1×1)



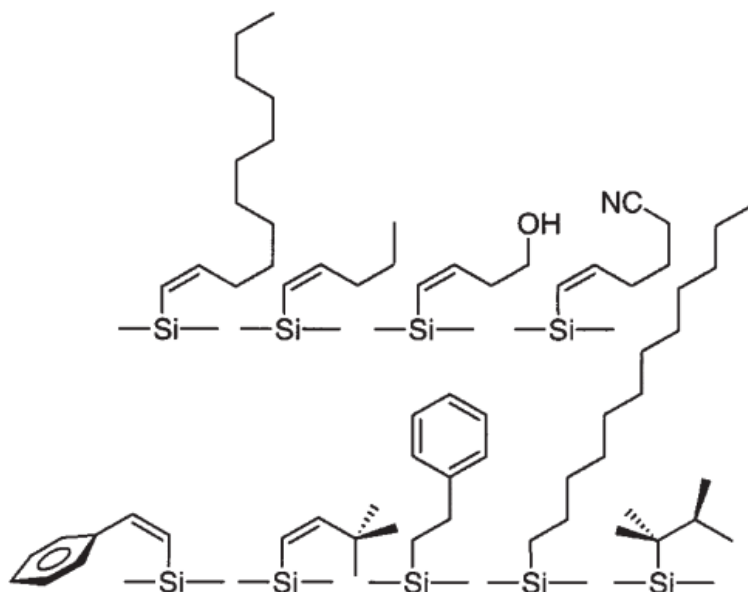
Dihydride terminated flat Si(100)-(1×1)

รูปที่ 2.6 สภาพพื้นผิวของ Si(111) และ Si(100) ที่เติมไปด้วย silicon-hydride terminated

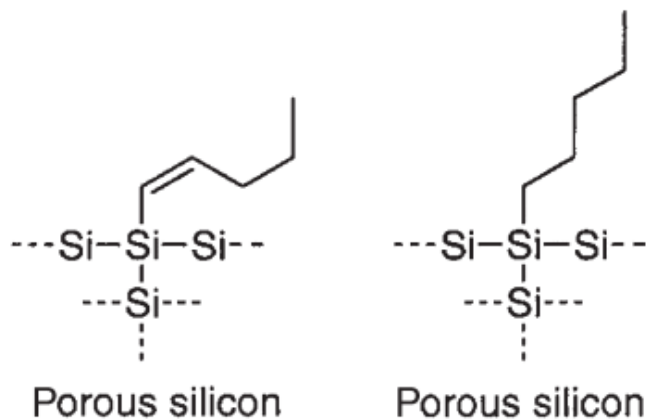
บริเวณพื้นผิวของอนุภาคนาโนซิลิกอนนั้นอาจจะขึ้นอยู่กับองค์ประกอบทางเคมีเริ่มต้นของสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมอนุภาค เช่น ซิลิกอนเวเฟอร์ อย่างไรก็ตามยังมีความจำเป็นที่จะมีการปรับแต่งหรือปรับปรุง (modification) มีความเหมาะสมในการนำไปใช้งานในด้านอื่นได้ ดังแสดงในรูปที่ 2.7-2.10 ซึ่งแสดงตัวอย่างการปรับปรุงผิวของซิลิกอนด้วยชั้นของสารอินทรีย์ ไม่ว่าจะเป็นพันธะ Si-C, Si-O-C, Si-N-C หรืออื่นๆ³⁶



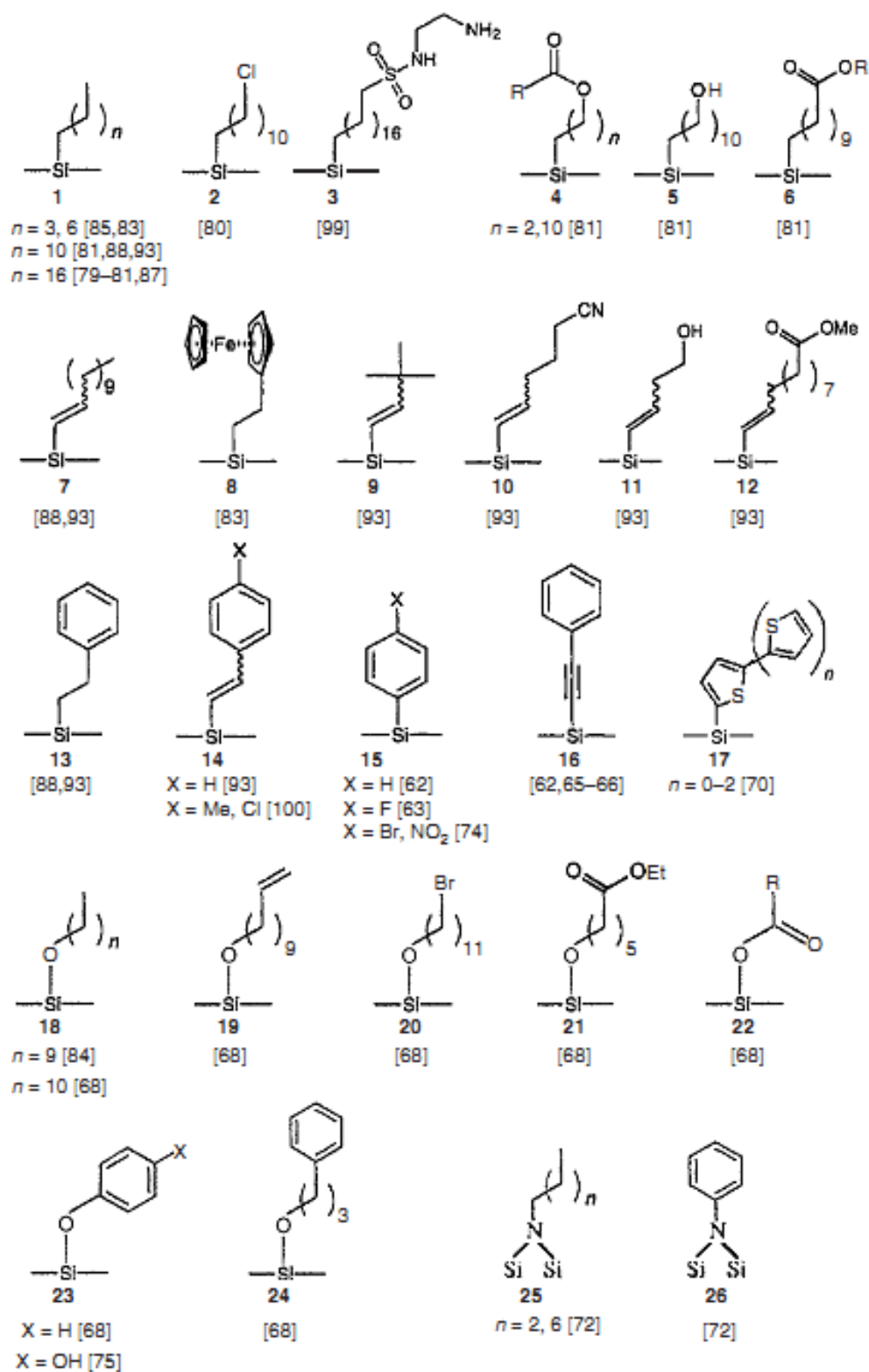
รูปที่ 2.7 หมู่ฟังก์ชัน alkenes และ alkynes ที่สร้างพันธะโคเวเลนต์กับพื้นผิวของซิลิกอนรูพรุน โดยปฏิกิริยา Lewis acid mediated hydrosilylation with EtAlCl₂³⁸



รูปที่ 2.8 ตัวอย่างของการทำปฏิกิริยาที่พื้นผิวของซิลิกอนกับ **alkenes** และ **alkynes** ผ่านกระบวนการ EtAlCl_2 Lewis acid mediated hydrosilylation โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นกับ **alkynes** จะได้สายโซ่ที่จัดเรียงตัวแบบ **cis-conformation**³⁸



รูปที่ 2.9 การจัดเรียงตัวของ **alkenyl** และ **alkyl** บนพื้นผิวของซิลิกอนรูพรุน จะพบว่าเมื่อหมู่ **alkynes** ทำปฏิกิริยา **hydrosilylation** จะทำให้เกิดการจัดเรียงตัวของหมู่ฟังก์ชัน **alkenyl** แบบ **cis-stereochemistry** ทำให้เกิดพื้นที่ว่างบนพื้นผิวของซิลิกอนรูพรุนมากกว่าหมู่ **alkyl** เมื่อเทียบปริมาณคาร์บอนที่เท่ากัน³⁸

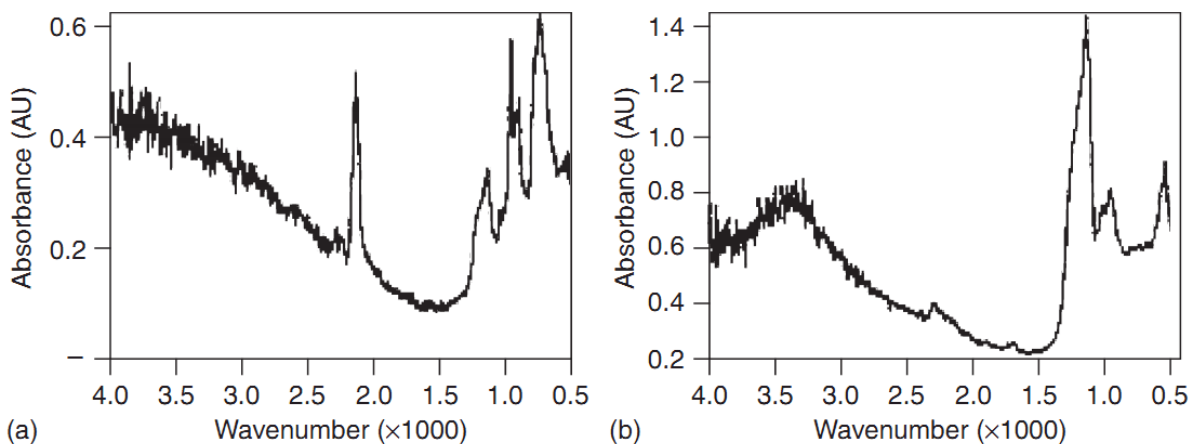


รูปที่ 2.10 ตัวอย่างการ functionalize พื้นผิวของซิลิกอนด้วยชั้นของสารอินทรีย์ซึ่งเกิดผ่านพันธะ Si-C, Si-O-C และ Si-N-C ³⁷

ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวนาโนในระดับนาโนนั้นมากกว่าในเนื้อวัสดุ(Bulk) เนื่องจากที่ผิวมีความโค้งเว้าของพื้นผิวมากกว่า จึงมีพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยามากกว่า รวมถึงการมีความบกพร่อง(defected)ที่มากกว่านี้ เป็นองค์ประกอบที่ทำให้เกิดความเครียด(stressed)ในพันธะ Si-Si ตัวอย่างเช่น อนุภาคนาโนซิลิกอน(ขนาดประมาณ 1 nm) จะมีพื้นผิวที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา ประกอบด้วยโครงข่ายพันธะ Si-Si ที่มีการจัดเรียงตัวใหม่ซึ่งพบเฉพาะอนุภาคที่เล็กในระดับนาโนเท่านั้น และเกิดขึ้นบน excitons ที่ถูกกระตุ้นและเกิดปรากฏการณ์ self-trapped^{37,38} ปัจจัยที่สำคัญในการเลือกวิธีในการปรับปรุงพื้นผิวของวัสดุทั้งตัวนาโนนั้นคือจะต้องคงไว้ซึ่งสมบัติทางแสง โดยที่เทคนิคการ modify ที่นำมาใช้นั้นจะต้องเกี่ยวข้องเพียงแค่การแทนที่ไฮโดรเจนของหมู่ Si-H เท่านั้น และไม่ทำให้เกิดการแตกออกของพันธะ Si-Si^{39,40}

จากผลการทดลองของหลายงานวิจัยพบว่าเทคนิคการสังเคราะห์ด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้าจะทำให้ได้อนุภาคซิลิกอนที่มีพื้นผิวห่อหุ้มด้วยพันธะไฮโดรเจน(H-passivated)⁴¹ และจากลักษณะเฉพาะเช่นนี้เป็นผลดีที่เปิดโอกาสให้นักวิจัยสามารถนำไปปรับปรุงพื้นผิวของอนุภาคต่อได้ งานวิจัยก่อนหน้านี้ได้ทดลองนำอนุภาคนาโนซิลิกอนที่พื้นผิวห่อหุ้มด้วยไฮโดรเจน(H-terminated)ไปกระจายตัวในตัวทำละลายอินทรีย์ชนิดต่างๆ(CI-benzene, xylenes, heptane, THF)พบว่าสารละลายคอลลอยด์ที่ได้ไม่เสถียรและพร้อมจะรวมตัวกันตกตะกอนลงมาอย่างรวดเร็ว ถึงแม้ว่าจะนำไป sonicate อีกครั้งก็ให้สารละลายในในเวลาสั้นๆ⁴² แต่เมื่อนำอนุภาคซิลิกอนไปปรับปรุงให้มีชั้นของสารอินทรีย์สร้างพันธะที่ผิวพบว่าสามารถกระจายตัวในตัวทำละลายอินทรีย์(กลุ่มเดียวกับข้างต้น)ได้เป็นระยะเวลาหลายเดือน^{44,43}

เพื่อยืนยันการลดลงของความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาบนผิวของอนุภาคซิลิกอนเมื่อมีเฟสของออกไซด์ มีกลุ่มนักวิทยาศาสตร์ได้ทำการทดลองแทนที่ไฮโดรเจนที่ห่อหุ้มอยู่ที่ผิวด้วยออกไซด์(oxides)ที่อุณหภูมิห้องภายใต้สภาวะปกติ โดยวิธีการคือแช่ในกรด H_2O_2 ^{42,44} และผลการทดลองได้แสดงในรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 สเปกตรัม FTIR ของ (a) ซิลิกอนรูปทรงที่ถูก anodized ก่อนจะทำ ultrasonication และ (b) ซิลิกอนรูปทรงหลังจากทำปฏิกิริยา oxidation โดยการแช่ในกรด H_2O_2 ⁴²

จากรูปที่ 2.11 แสดงให้เห็นการสั่นในระดับโมเลกุลของอนุภาคก่อนและหลังห่อหุ้มด้วยออกซิเจน ในสภาวะก่อนทำปฏิกิริยา oxidation จะพบแต่ไฮโดรเจนเป็นส่วนใหญ่แต่หลังจากการ capping แล้วจะพบว่าไฮโดรเจนถูกแทนที่ด้วยออกซิเจนอีกทั้งพบว่าการเรืองแสงลดลงเพียงเล็กน้อย

b. Alkylated particles

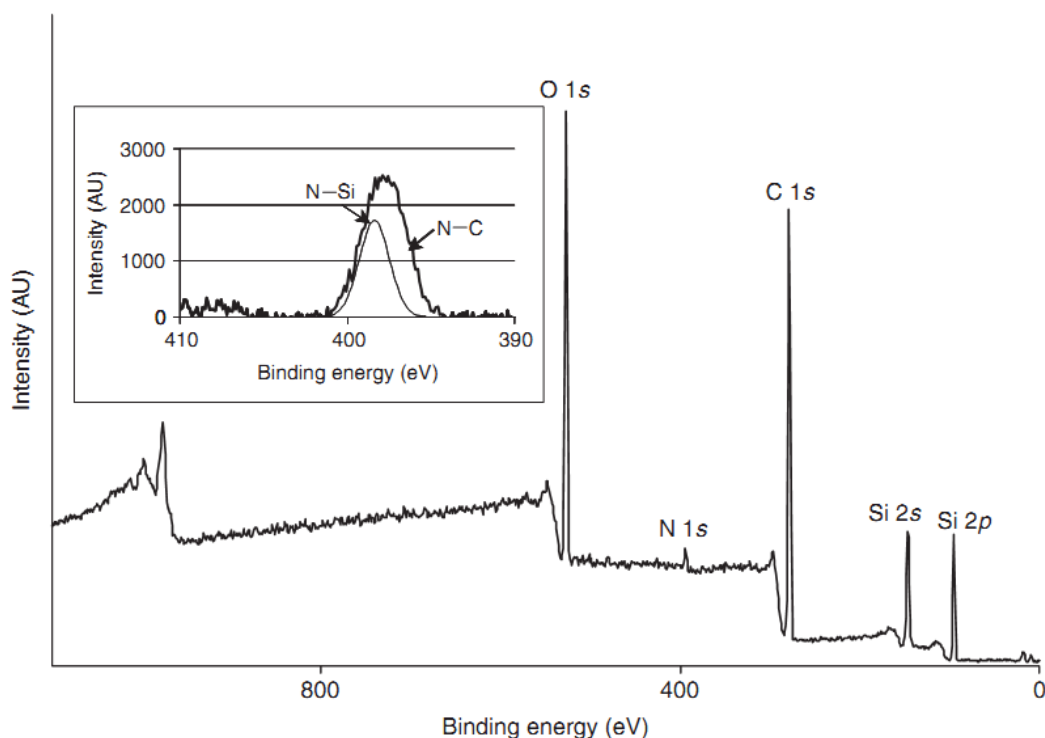
โดยส่วนใหญ่แล้วพบว่าอนุภาคซิลิกอนมักจะถูก functionalize ด้วยหมู่ฟังก์ชัน alcohol, butylamine, 1-pentene, carboxyl acid หรือ thiol

i. Alcohol

มีผลงานวิจัยหนึ่งที่แสดงให้เห็นว่าเมื่อนำสารละลายของอนุภาคนาโนซิลิกอนใน toluene ไปให้ความร้อนเพื่อกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาจะทำให้เกิดการสร้างพันธะของหมู่ alkoxy ฝังอยู่ที่ผิวของอนุภาคได้⁴⁵ โดยในขั้นแรกนั้นเริ่มจากนำแอลกอฮอล์ $C_nH_{2n+1}OH$ ไปละลายใน toluene จากนั้นนำสารละลายที่ได้ไปเติมในสารละลายคอลลอยด์ของอนุภาคซิลิกอน ปฏิกิริยาจะเริ่มเกิดเมื่อนำระบบไปใส่ใน water bath ที่ให้ความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 95-100 °C ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน เมื่อปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์แล้วก็จะระเหยตัวทำละลายส่วนเกินออกไป หลังจากนั้นนำไปทำให้เย็นจนอุณหภูมิลดลงเท่าอุณหภูมิห้องแล้วเติม toluene ลงไปเพื่อให้อนุภาคซิลิกอนกระจายตัว ผลการวิเคราะห์พบว่ากระบวนการให้ความร้อนสามารถเหนี่ยวนำให้เกิดพันธะโควาเลนต์ของโมเลกุลแอลกอฮอล์ที่ผิวของอนุภาคซิลิกอนได้ จึงตรวจพบหมู่ alkoxy (Si-O-R, where R= 1-undecanol(UD), 1-hexadecanol(HD), 1-octanol(OC)) ฝังอยู่ที่ผิวอนุภาคซิลิกอนที่ถูก modified แล้วนี้จะแสดงประสิทธิภาพที่ดีกว่าเดิมมากนั่นคือมีระดับการเกิดออกซิเดชันที่ต่ำลงกว่าเดิม

ii. Alkylamine

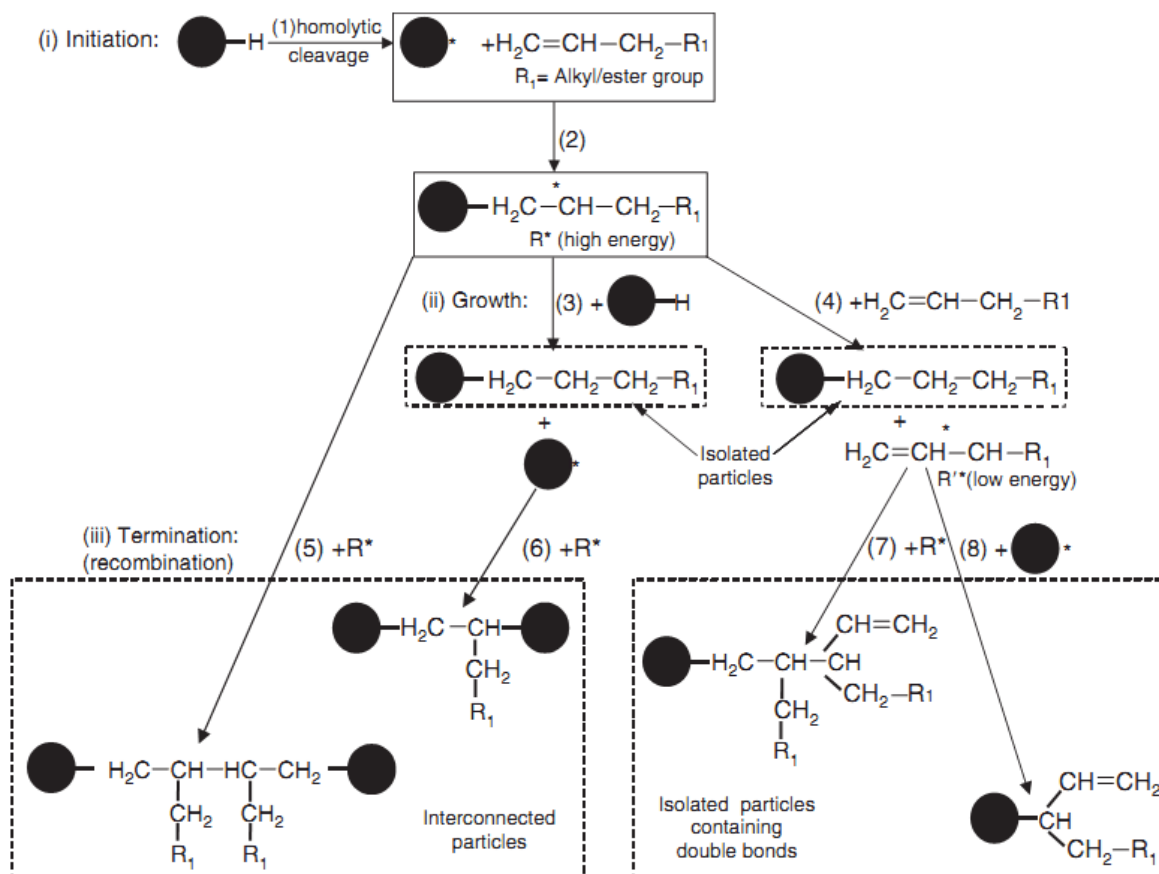
การ functionalize ผิวของอนุภาคซิลิกอนยังสามารถทำได้โดยการหุ้มด้วยพันธะ Si-N โดยมีการทดลองนำสารละลายของอนุภาคซิลิกอนใน chlorobenzene ไปทำให้มีมั่วด้วยก๊าซคลอรีนที่อุณหภูมิ -10°C^{46,47} ก๊าซคลอรีนจะเข้าไปแทนที่ไฮโดรเจนให้กลายเป็นคลอรีนที่สร้างพันธะบนผิวแทน^{48,49} จากนั้นนำอนุภาคซิลิกอนไปทำให้แห้ง แล้วใส่ butylamine ลงไป จากนั้นให้ความร้อนและนำไป stir ในขั้นต่อไปนำอนุภาคซิลิกอนไปทำให้แห้งแล้วนำไปกระจายตัวใน heptane อีกครั้ง การวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิค X-ray photospectroscopy (XPS) แสดงให้เห็นว่าฟิล์มที่เกิดจากการสร้างเฟสเอมีน(aminized)มีฟีดของไนโตรเจนเกิดขึ้นที่ 300 eV ดังแสดงในรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 สเปกตรัม XPS ของฟิล์มที่เกิดการจัดเรียงโครงสร้างใหม่จากการเกิดเฟสเอมีนของอนุภาคซิลิกอนซึ่งแสดงให้เห็นว่ามีฟีดของไนโตรเจนและคาร์บอนที่ 400 และ 300 eV ตามลำดับ กราฟส่วนเล็กคือการ fit กราฟกับค่า binding energy ในส่วนของสารประกอบไนโตรเจนสองชนิดคือ N-Si และ N-C⁵¹

iii. Alkene

การสร้างพันธะของ alkene ที่ผิวของอนุภาคซิลิกอนสามารถเกิดได้ผ่านเฟสของ Si-C ดังตัวอย่างงานวิจัยหนึ่ง^{50,51} ที่นำอนุภาคนาโนซิลิกอนมากระจายตัวใน xylenes แล้วเติม 1-pentene ลงไปเพื่อให้ทำปฏิกิริยาโดยให้ความร้อนไปด้วยที่อุณหภูมิ 135-140 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง⁵² หลังจากนั้นนำสารที่ได้ไปทำให้แห้งภายใต้สุญญากาศและนำไปกระจายตัวใน heptane อนุภาคซิลิกอนที่ถูก functionalize ด้วย alkyl แล้วนี้จะนำไปกระจายตัวต่อใน d₈-THF เพื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค nanoprobe HNMR ซึ่งจากผลการวิเคราะห์พบว่าหมู่ฟังก์ชัน Si-H ประมาณ 25% จะเข้าไปเกี่ยวข้องกับการเกิดปฏิกิริยา hydrosilylation ดังแสดงในรูป 2.13



รูปที่ 2.13 การนำเสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยา hydrosilylation ของสารประกอบ alkenes ในสารละลายคอลลอยด์ของอนุภาคซิลิกอน⁵⁴

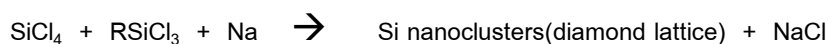
iv. Carboxy

การทดลองที่เกี่ยวข้องกับการ functionalize ผิวของอนุภาคซิลิกอนด้วยหมู่ฟังก์ชัน carboxylic acid นั้นได้ริเริ่มโดยปฏิกิริยาของอนุพันธ์ของ 4-pentenoic acid (4-PA) กับอนุภาคนาโนซิลิกอนที่ผิวหุ้มด้วยไฮโดรเจน ซึ่งผลการทดลองพบว่าเกิดพันธะ Si-C ขึ้นที่ผิวของอนุภาคซิลิกอน โดยหมู่ฟังก์ชัน carboxylic acid นี้มีส่วนที่ active อยู่ 2 ตำแหน่งคือที่บริเวณปลายพันธะคู่และบริเวณปลายพันธะที่แสดงความเป็นกรด ทำให้มีความเหมาะสมที่จะเกิดปฏิกิริยา hydrosilylation กับอนุภาคซิลิกอนเพราะมีหมู่ปกป้อง(protecting group)ที่เป็นกลุ่ม ester (tert-butyl(t-Bu) หรือ methyl (Me) ester)ตลอดการเกิดปฏิกิริยา หลังจากปฏิกิริยา hydrosilylation เกิดสมบูรณ์แล้ว หมู่ ester นี้จะถูกเปลี่ยนไปเป็นหมู่ฟังก์ชัน -COOH แทนโดยการเกิดปฏิกิริยา hydrolysis ในตัวกลางที่เป็นกรดหรือเบสก็ได้ ซึ่งมี

การพบว่าหมู่ ester ที่เป็น t-Bu นั้นไม่มีความเสถียรเมื่อเจอความร้อนที่สูงในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา hydrosilylation ในขณะที่หมู่ Me-ester นั้นมีความเสถียรมากกว่า^{52,54}

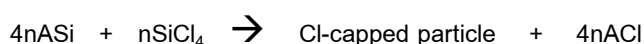
V. Alkyl and Alkoxy

สำหรับการ functionalize ด้วยการหุ้มผิวของอนุภาคซิลิกอนด้วยชั้นของสารอินทรีย์นั้นสามารถทำได้โดยตรงผ่านกระบวนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลิกอนซึ่งทำให้เกิดพันธะ Si-C ชั้นที่ผิวของอนุภาคซิลิกอน ดังตัวอย่างปฏิกิริยา



ซึ่งในปฏิกิริยานี้มีการใช้โลหะโซเดียมด้วยในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาซึ่งทำให้ได้อนุภาคซิลิกอนที่เป็นผลึกเดี่ยวและมีรูปร่างแบบ hexagonal และจากผลการทดลองพบว่าหมู่ alkyl (R) นั้นส่งผลต่อการกระจายของขนาดอนุภาคที่ได้ด้วย เช่น ถ้ากำหนดให้ R=H จะทำให้เกิดการกระจายของขนาดอนุภาคซิลิกอนที่ได้ระหว่าง 5-3000 nm แต่ถ้า R= C₈H₁₇ จะทำให้ได้อนุภาคนาโนซิลิกอนผลึกเดี่ยวที่มีหมู่ alkyl อยู่ผิวและการกระจายตัวของขนาดอยู่ในช่วง 5.5±2.5 nm⁵⁴

นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยที่ศึกษาการหุ้มอนุภาคซิลิกอนด้วยคลอรีน(Cl-capped)โดยใช้เกลือของซิลิกอน(ASi, A=Na, K)ทำปฏิกิริยากับ SiCl₄ ทำให้ได้อนุภาคซิลิกอนที่เป็น nanocluster และมีคลอรีนหุ้มอยู่ที่ผิว^{55,56} ดังแสดงในปฏิกิริยา



หลังจากนั้นมีการเกิดปฏิกิริยาต่อไปดังสมการ



จากสมการจะเห็นว่าเมื่ออนุภาคของซิลิกอนที่ถูกหุ้มด้วยคลอรีนทำปฏิกิริยากับ Grignard reagents (R = methyl, ethyl, butyl and octyl)⁵⁸ จะได้อนุภาคซิลิกอนที่ถูกหุ้มด้วยหมู่ alkyl โดยการเกิดพันธะ Si-C ที่ชั้นที่ผิว ซึ่งเทคนิคนี้มีข้อดีที่เห็นได้ชัดคือ สภาวะที่ใช้ทำปฏิกิริยาไม่รุนแรงและสามารถควบคุมการเกิดพันธะที่ผิวของอนุภาคซิลิกอนได้เป็นอย่างดี และเนื่องจากการห่อหุ้มผิวของอนุภาคซิลิกอนนั้นทำให้การโตของผลึกซิลิกอนหยุดดำเนินต่อไป ดังนั้นจึงต้องมีการควบคุมเวลาในการสร้างอนุภาคซิลิกอนก่อนที่จะทำปฏิกิริยาเพื่อห่อหุ้มซึ่งก่อให้เกิดข้อดีคือผู้ทดลองสามารถควบคุมขนาดของอนุภาคซิลิกอนที่ต้องการได้ ในทางตรงกันข้าม มีผู้วิจัยกลุ่มหนึ่งที่สามารถเตรียมอนุภาคซิลิกอนที่มีขนาดใหญ่กว่า ประมาณ 40-130 nm โดยมีรูปร่างแบบ tetrahedral และหุ้มด้วยหมู่ butyl เรียกว่าเป็น nanoclusters ซึ่งเกิดจากการทำปฏิกิริยา reduction ของ SiCl₄ กับ Na naphthalenide ที่อุณหภูมิห้อง และตามด้วยการ termination ด้วย butyl lithium⁵⁷

งานวิจัยชิ้นอื่นที่เกี่ยวข้องกับการ functionalize คือการหุ้มอนุภาคซิลิกอนด้วยหมู่ฟังก์ชัน alkoxy ผ่านการเกิดพันธะ Si-O-C โดยการนำ Si precursor diphenyl silane (SiH₂Ph₂) มาทำให้เกิดการสลายตัวด้วยความร้อนในสภาวะที่มีสาร octanol อยู่ด้วยและอยู่ภายใต้ supercritical fluid และจากผลการทดลองพบว่าอนุภาคซิลิกอนที่ได้จะมีความเป็นผลึกที่สูงและถูกหุ้มด้วยหมู่ octyl (octyloxi-terminated Si nanocryltals) ผ่านการเกิดพันธะ Si-O-C และมีการกระจายตัวของขนาดที่แคบโดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคในช่วงระหว่าง 1.5-4.0 nm⁵⁸

บทที่ 3

ทฤษฎีและการทบทวนวรรณกรรม

3.1 การเตรียม porous silicon ด้วยวิธี Electrochemical Etching

การทดลองนี้ใช้ reactor แบบ double tank ในการผลิต porous silicon ซึ่งต้องใช้แผ่น silicon wafers ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2 นิ้ว และมี power supply เป็นแหล่งจ่ายไฟกระแสตรง ดังแสดงในรูปที่ 3.1



(a) Reactor แบบ double tank



(b) Power supply



(c) Silicon wafers

รูปที่ 3.1 อุปกรณ์ในการทำ Electrochemical Etching

แผ่น silicon wafers ที่ถูกนำมากัดกร่อนเป็นชนิด p-type boron doped <100> oriented ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2" มี resistivity ประมาณ $0.001-0.005 \Omega \text{ cm}$ ความหนา 250-300 μm ผิวหน้าถูกขัดมันเฉพาะด้านที่จะกัดกร่อน ส่วนด้านหลังไม่ได้ขัดมันแต่พ่น(sputtering)ด้วยโลหะอลูมิเนียม (Al) เพื่อให้หน้าไฟฟ้าได้ดีขึ้น และช่วยกระจายประจุบน wafer ให้สม่ำเสมอ อนึ่ง ก่อนนำ wafer มาทำการกัดกร่อนจะต้องทำความสะอาดด้วยอะซิโตน(Acetone)และแอลกอฮอล์(Alcohol)เพื่อกำจัดคราบสิ่งสกปรกที่อาจขัดขวางการกัดเซาะ silicon wafer ถูกวางคั่นไว้ตรงกลางระหว่าง tank ทั้ง 2 ของ reactor และยึดติดกันด้วยน็อต ภายใน reactor บรรจุสารละลายอิเล็กโทรไลต์ไว้นจนเต็มทั้ง 2 tanks

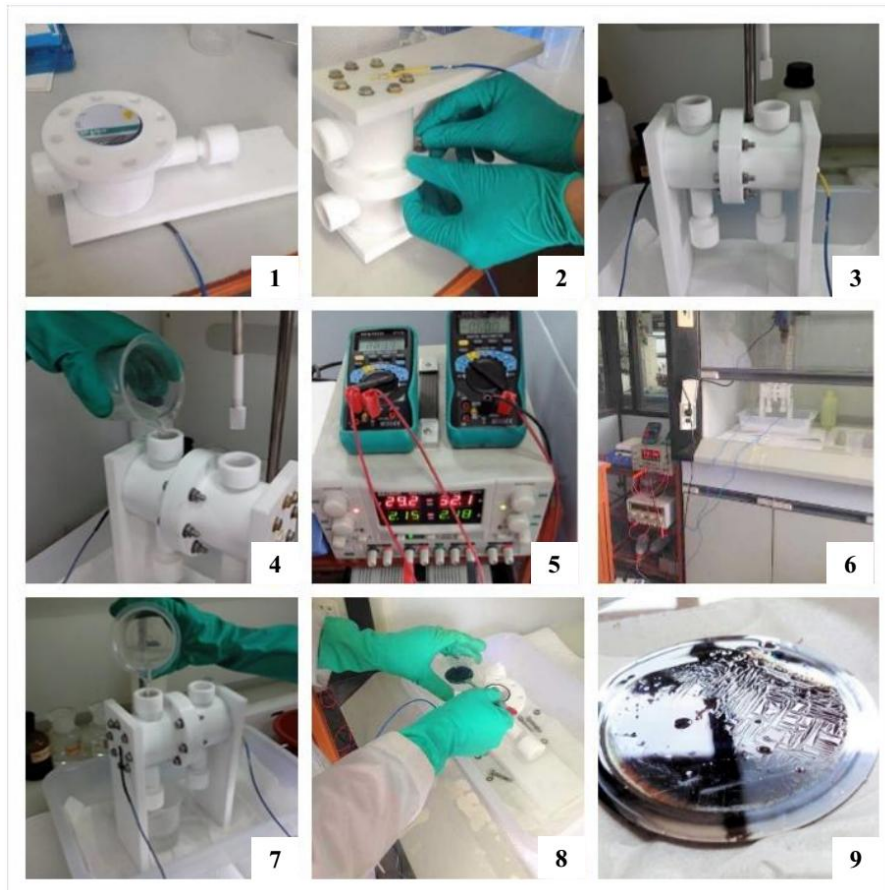
สารละลายอิเล็กโทรไลต์ในงานวิจัยนี้ คือ สารละลายผสมของกรด HF เข้มข้น 48% กับ EtOH ในอัตราส่วน 1:2 ปริมาตรของสารละลายที่ใช้เพื่อเติมให้เต็ม Reactor ทั้ง 2 ผัง ประมาณ 97 mL

เนื่องจากในระหว่างการกัดกร่อนจะเกิดแก๊สไฮโดรเจน (H_2) ขึ้นด้วย จึงต้องใช้ overhead stirrer คอยกวนสารละลายด้านที่เกิดปฏิกิริยาเพื่อให้ฟองแก๊ส H_2 แตกออกและไม่ไปเกาะบริเวณผิวหน้าของ wafer เพราะจะบดบังสารละลายอิเล็กโทรไลต์ทำให้การกัดกร่อนไม่สม่ำเสมอ นอกจากนี้ยังเป็นการป้องกันไม่ให้เกิดการเจือจางของสารละลาย HF ที่บริเวณผิวหน้าหลังจากเกิดปฏิกิริยา

ขดลวดแพลตตินัมซึ่งอยู่ภายใน reactor ทั้ง 2 ด้านจะถูกต่อไปที่ power supply เพื่อจ่ายกระแสไฟฟ้ากระแสตรงให้แก่ระบบ ในที่นี้ใช้กระแสไฟฟ้า 2.2 A หรือ 157.14 mA/cm^2 ระยะเวลาในการกัดกร่อน 30 นาที

หลังจากการกัดกร่อนเสร็จสิ้นแล้ว สารละลาย HF จะถูกไขออกไปทางด้านล่าง และล้างตามด้วย Ethyl alcohol บริสุทธิ์ทั้ง 2 tanks สำหรับด้านที่ถูกกัดกร่อนเป็น porous silicon จะต้องรีบเติม Ethyl alcohol ลงไปอย่างรวดเร็วเพื่อไม่ให้ผิวหน้าของ wafer แห้งหรือกะเทาะก่อนที่จะนำออกมา ดังนั้นการล้างครั้งสุดท้ายจะต้องเหลือ Ethyl alcohol ไว้ใน tank เล็กน้อย (ประมาณ 30 ml) เพื่อให้ wafer ยังคงเปียกอยู่ในระหว่างที่กำลังแยก reactor ออกจากกันและหยิบ wafer ขึ้นมา จากนั้นวางผึ่งไว้จนกว่าแห้ง

ขั้นตอนการเตรียม porous silicon ด้วยวิธี Electrochemical Etching แสดงไว้ในแผนภาพด้านล่าง

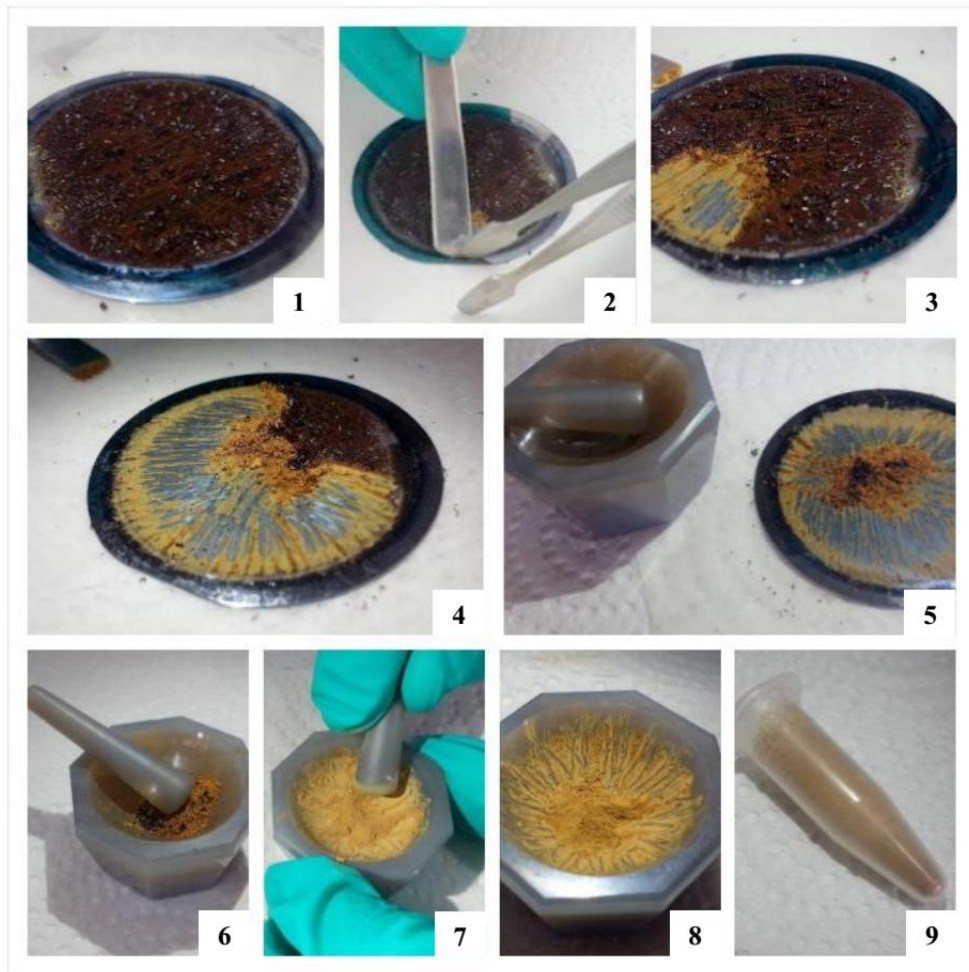


รูปที่ 3.2 การเตรียม porous silicon ด้วยวิธี Electrochemical Etching

3.2 การเตรียมอนุภาคนาโนซิลิกอน

หลังจากนำ wafer ที่ได้มาผึ่งให้แห้ง จะเกิดการหลุดร่อนของชั้น porous silicon เนื่องจากมีความพรุนสูงและมีโครงสร้างที่เปราะบางมาก ในระหว่างที่ solvent กำลังระเหยออกจะเกิด stress ที่ทำให้โครงสร้างแตกออกและร่อนออกจากฐานที่ไม่ได้ถูกกัดกร่อน อนุภาคของ porous silicon ที่ร่อนออกมาจะถูกนำไปบดใน mortar จนกระทั่งได้ผงละเอียดของ silicon nanopowder

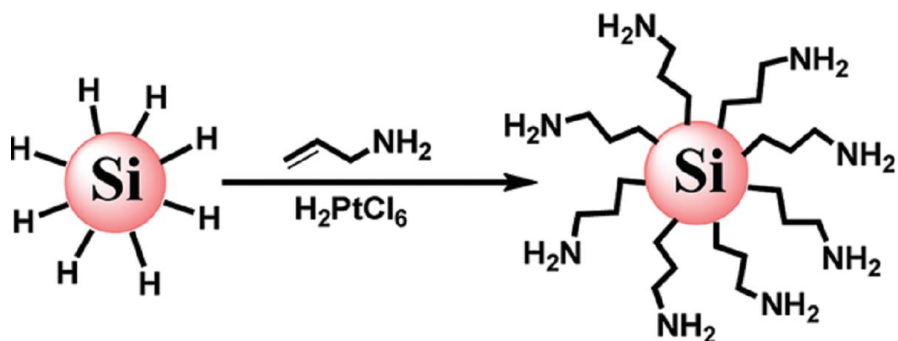
ขั้นตอนการเตรียมอนุภาคนาโนซิลิกอนแสดงดังแผนภาพด้านล่าง



รูปที่ 3.3 ขั้นตอนการบดซิลิกอนรูปพรุนที่เตรียมได้จากการทำ **Electrochemical Etching** เพื่อให้เกิดเป็น **silicon nanopowder**

3.3 การทำปฏิกิริยาไฮโดรซิลิเลชัน (Hydrosilylation)

โดยทั่วไปแล้วการทำปฏิกิริยาไฮโดรซิลิเลชันสามารถเลือกใช้ alkenes หรือ unsaturated amine ได้หลายชนิดดังที่ได้กล่าวไปแล้ว สำหรับงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยเลือกใช้ unsaturated amine มาทำปฏิกิริยากับ Si-H ที่พื้นผิวของ silicon nanopowder โดยมีแพลตตินัมเป็นตัวเร่ง (0.05 M chloroplatinic acid hexahydrate) เพื่อให้เกิดเป็นสายเอมีนเกาะอยู่บนผิวของอนุภาค ดังรูปที่ 3.3 และ รูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 ขั้นตอนการหุ้มอนุภาคนาโนซิลิกอนด้วย allylamine

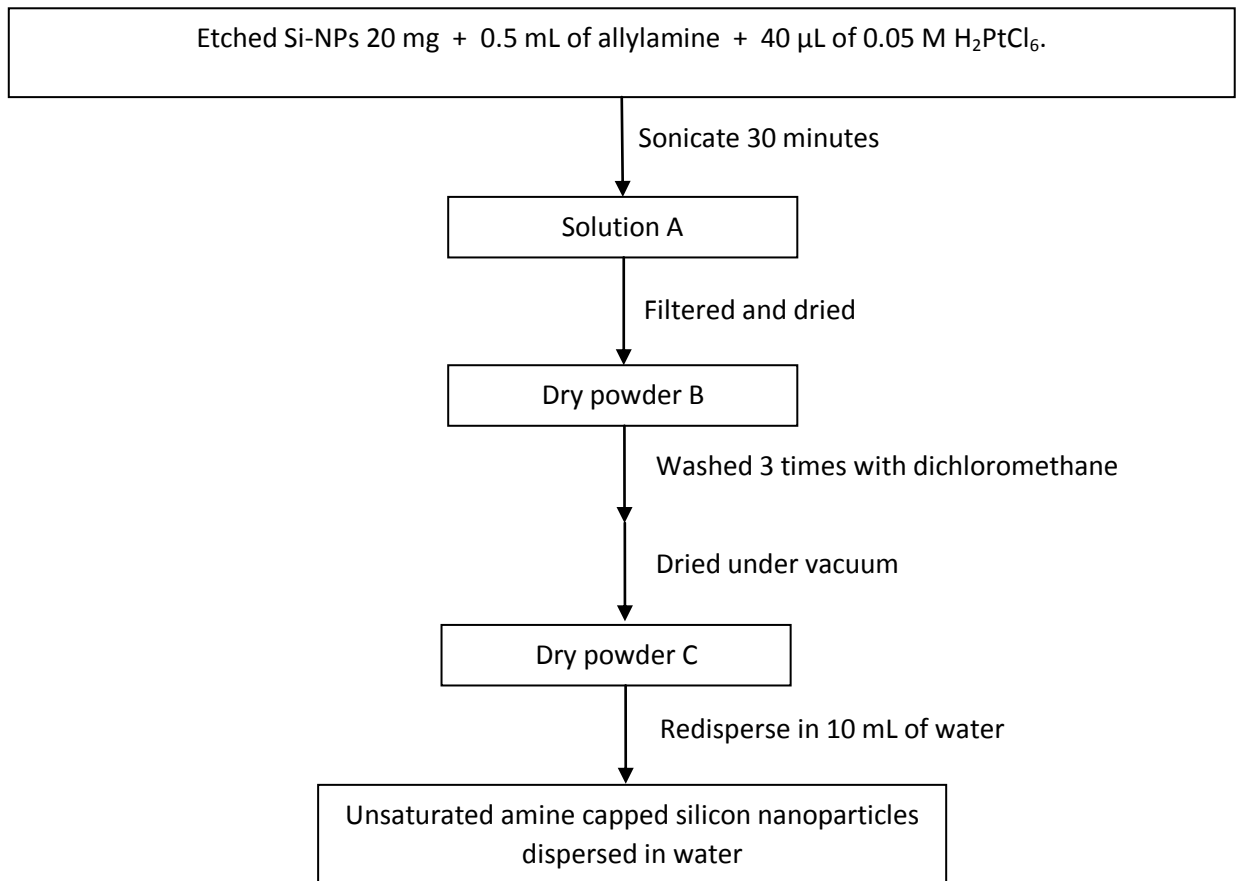
ตารางที่ 3.1 สภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา Hydrosilylation ด้วย allylamine

Sample Code	Current (mA)	Area (cm ²)	Current Density (mA/cm ²)	Etching Time (min)	Capping agents
CapPSN 22303	2200	14	157.14	30	allylamine

สำหรับ silicon nanopowder ที่จะนำมาใช้นั้น ผู้วิจัยจะใช้ผงซิลิกอนที่ได้จากการกัดด้วยเทคนิค Electrochemical Etching ตามขั้นตอนที่ 3.2 แล้วนำมาทำปฏิกิริยาต่อทันทีเพื่อให้ปฏิกิริยา Hydrosilylation เกิดสมบูรณ์ ไม่มีเฟสของพันธะ Si-O ซึ่งเกิดอย่างรวดเร็วมารบกวน

ขั้นตอนการหุ้มอนุภาคนาโนซิลิกอนด้วย allylamine สรุปได้ดังนี้:

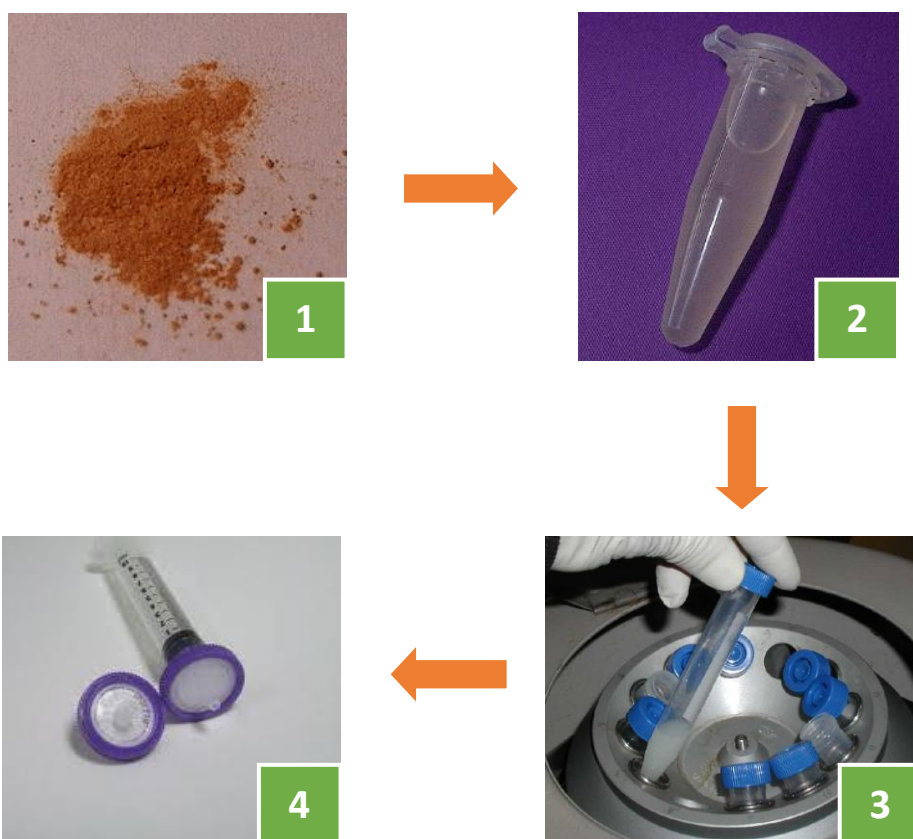
เริ่มจากนำผงอนุภาคนาโนซิลิกอนที่ได้ปริมาณ 20 mg ใส่ลงใน two-neck round-bottom Schlenk flask จากนั้นใส่สารละลาย allylamine ในปริมาณ 0.5 ml และใส่สารละลายที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา คือ chloroplatinic acid hexahydrate (0.05 M H₂PtCl₆ ในตัวทำละลาย isopropanol) ลงไป 40 µL จากนั้นทำการ purge N₂ ให้เต็ม flask และปล่อยให้สารทำปฏิกิริยาภายใต้การ sonicate เป็นเวลา 30 นาที หลังครบ 30 นาทีแล้วพบว่าสารใน flask มีสีน้ำตาลเข้มขึ้นเล็กน้อยและมีลักษณะเป็นสารขุ่นเหนียวคล้ายโคลน ในขั้นตอนต่อไปเป็นการนำมารองด้วย membrane filter ขนาด 0.45 µm และทำการ washing ด้วย dichloromethane 3 ครั้ง เพื่อกำจัด impurity ทิ้งไป อนุภาคนาโนซิลิกอนที่ได้จะติดอยู่กับ membrane จากนั้นปล่อยให้แห้ง ผลลัพธ์ที่ได้จากขั้นตอนนี้คือ อนุภาคนาโนซิลิกอนที่ถูกหุ้มด้วย amine ขั้นตอนต่อไปคือนำแผ่น membrane ที่ได้ไปทำการ sonicate ในน้ำเพื่อให้อนุภาคนาโนซิลิกอนที่ถูก passivate แล้วกระจายตัวอยู่ในน้ำบริสุทธิ์ ความเข้มข้นที่เตรียมคือ 1 g/L ซึ่งจะได้สารละลายที่มีสีเหลืองจางๆ หลังจากนั้นจึงนำไปกรองผ่าน membrane filters อีกครั้งก่อนจะนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคทาง Spectroscopy ชนิดต่างๆ เพื่อทดสอบคุณสมบัติของอนุภาคภายหลังจากการหุ้ม



รูปที่ 3.5 การหุ้มอนุภาคนาโนซิลิกอนด้วย unsaturated amine

ในการศึกษาการเรืองแสงของอนุภาคนาโนซิลิกอนด้วยเทคนิค Photoluminescence spectroscopy จำเป็นต้องกำจัดอนุภาคขนาดใหญ่ออกให้มากที่สุด เราจึงนำสารละลาย colloid ที่ได้ไป centrifugation ด้วยความเร็ว 10000 rpm เป็นเวลา 10 นาที จนกระทั่งได้สารละลายใสไม่มีสี จากนั้นนำไปกรองผ่าน membrane filter ขนาด 0.22 ไมครอน ก่อนนำไปทดสอบ

ขั้นตอนการเตรียมอนุภาคนาโนซิลิกอนซึ่งผ่านการหุ้มแล้วก่อนนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคทาง Spectroscopy แสดงไว้ในแผนภาพข้างล่าง



รูปที่ 3.6 ขั้นตอนการเตรียมอนุภาคนาโนชิทิกอนซึ่งผ่านการหุ้มแล้วก่อนนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคทาง Spectroscopy

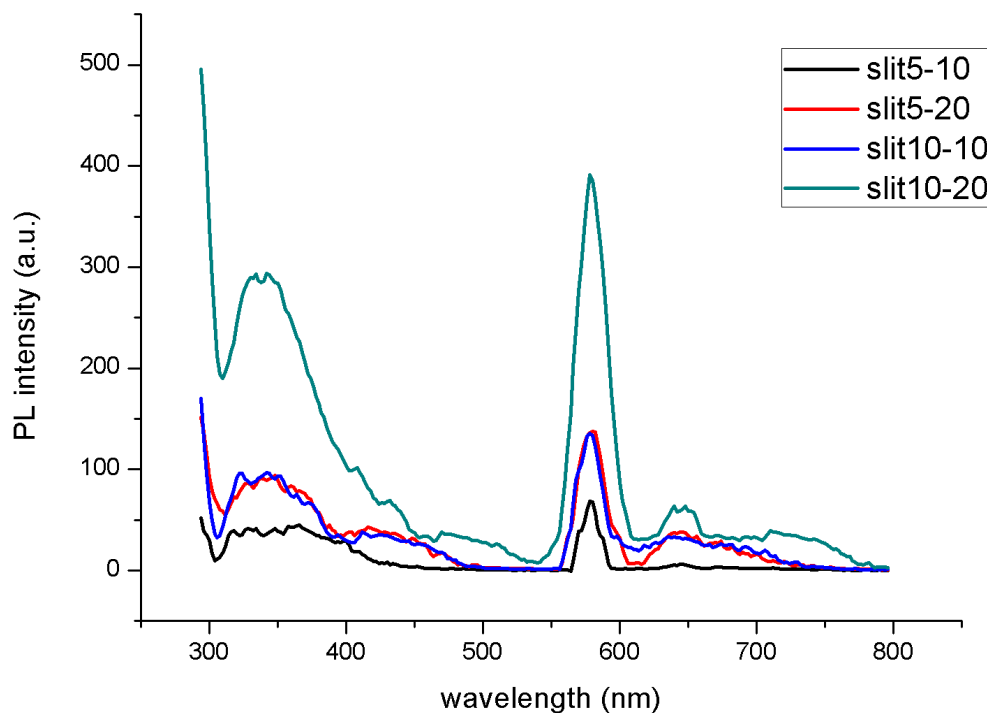
บทที่ 4

ผลการทดลองและบทวิจารณ์

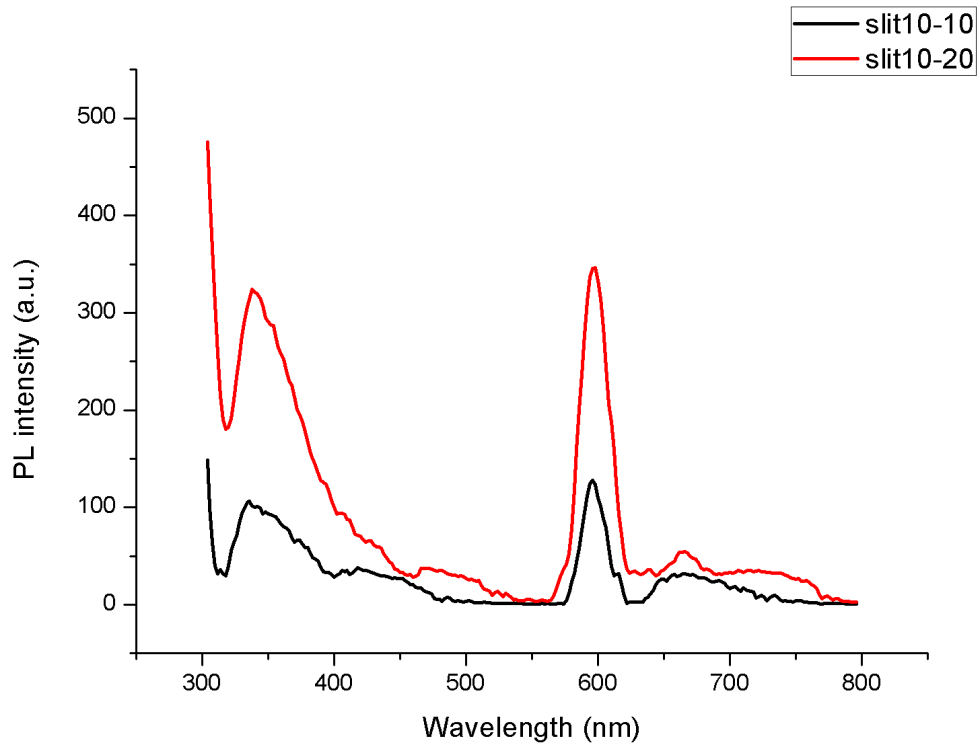
4.1 ผลการวิเคราะห์ทาง spectroscopy ของ silicon nanoparticles (Si-NPs) หลังทำการหุ้มพื้นผิว unsaturated amine

4.1.1 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Photoluminescence Spectroscopy

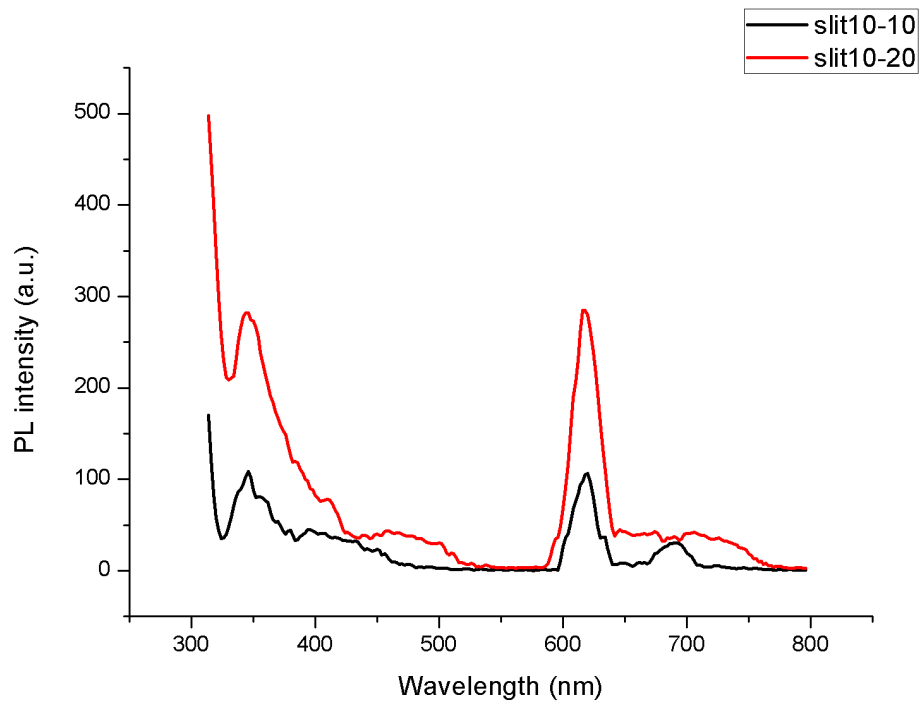
เพื่อศึกษาว่าอนุภาคซิลิกอนนาโนที่ถูก passivate ด้วย allylamine นั้นจะมีประสิทธิภาพการเรืองแสงเป็นอย่างไร ผู้วิจัยจึงได้ทำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Photoluminescence Spectroscopy โดยจะทำการแปรค่าความยาวคลื่นที่ใช้ในการกระตุ้น (excitation wavelength) จาก 350 – 290 nm รวมถึงแปรค่าความกว้างของ excitation slit และ emission slit เพื่อให้ได้สเปกตรัมที่อนุภาคนาโนซิลิกอนสามารถแสดงสมบัติการเรืองแสงได้ดีที่สุด ดังแสดงในรูปที่ 4.1



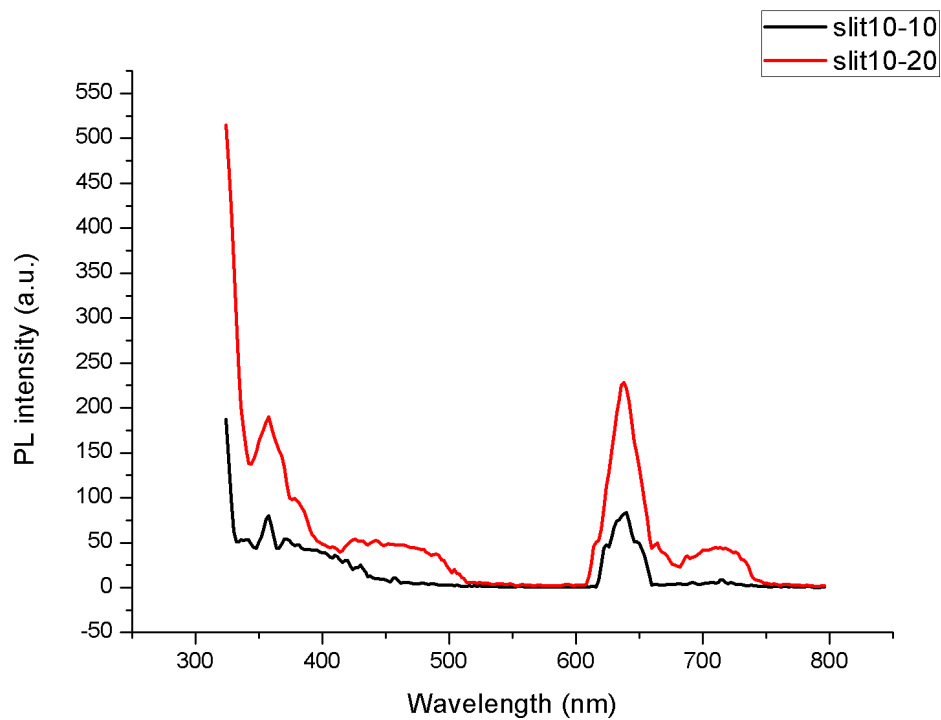
รูปที่ 4.1 สเปกตรัมแสดงการเรืองแสงของอนุภาคนาโนซิลิกอนหลังจากถูกห่อหุ้มด้วย allylamine (excitation = 290 nm) โดยเปรียบเทียบค่า excitation slit และ emission slit ที่แตกต่างกัน



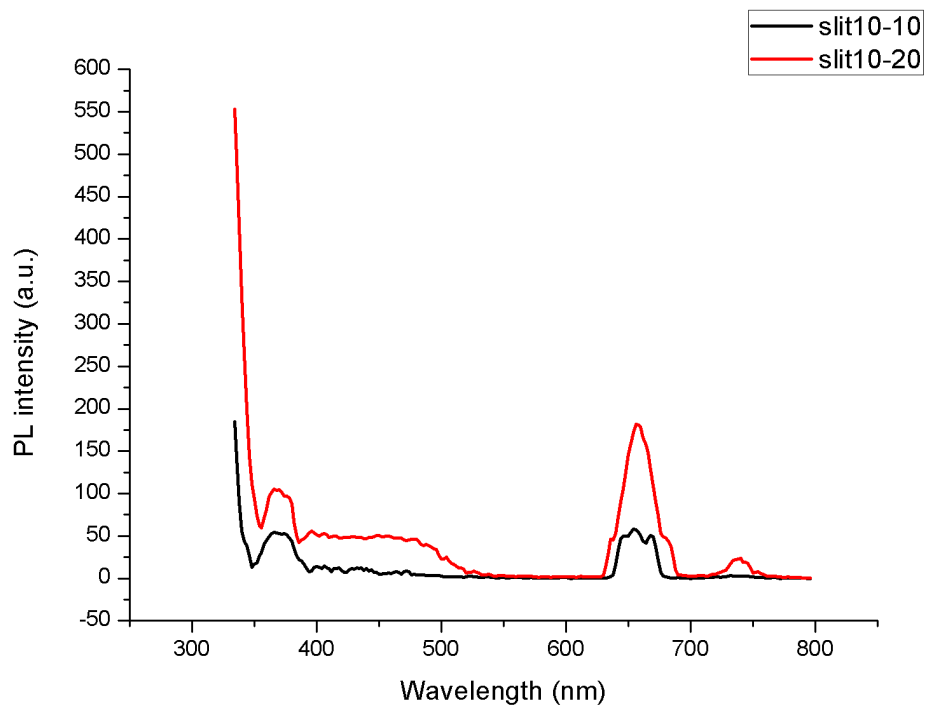
รูปที่ 4.2 สเปกตรัมแสดงการเรืองแสงของอนุภาคนาโนซิลิกอนหลังจากถูกห่อหุ้มด้วย allylamine (excitation = 300 nm) โดยเปรียบเทียบค่า excitation slit และ emission slit ที่แตกต่างกัน



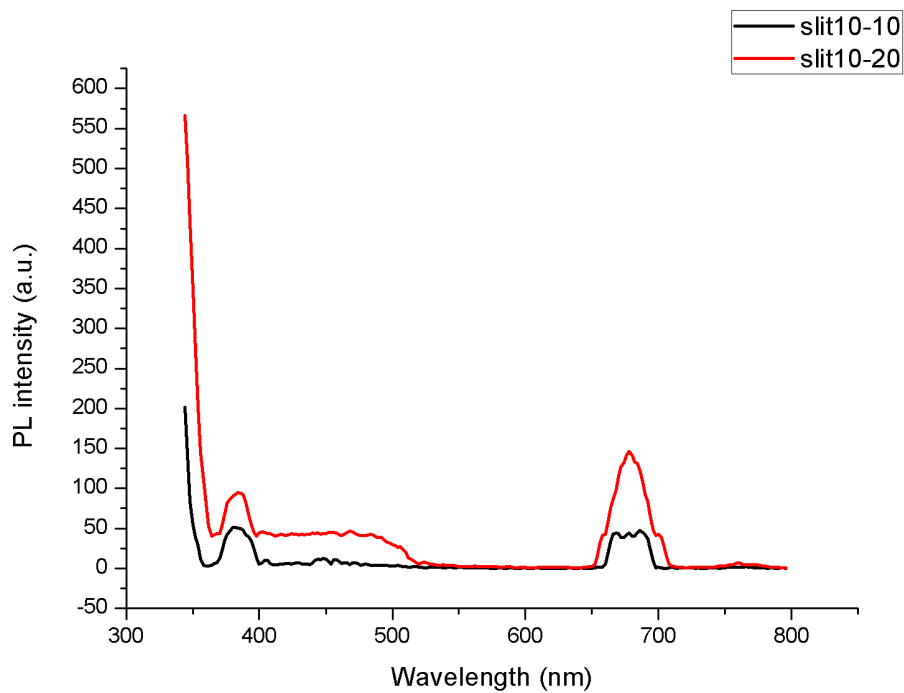
รูปที่ 4.3 สเปกตรัมแสดงการเรืองแสงของอนุภาคนาโนซิลิกอนหลังจากถูกห่อหุ้มด้วย allylamine (excitation = 310 nm) โดยเปรียบเทียบค่า excitation slit และ emission slit ที่แตกต่างกัน



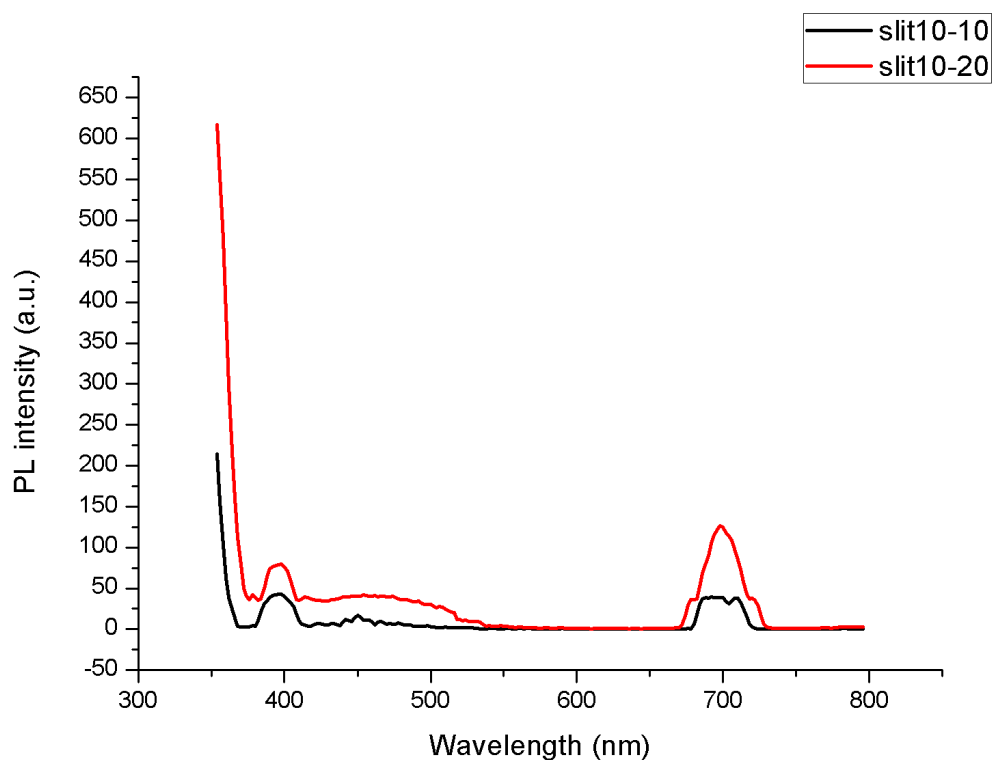
รูปที่ 4.4 สเปกตรัมแสดงการเรืองแสงของอนุภาคนาโนซิลิกอนหลังจากถูกห่อหุ้มด้วย allylamine (excitation = 320 nm) โดยเปรียบเทียบค่า excitation slit และ emission slit ที่แตกต่างกัน



รูปที่ 4.5 สเปกตรัมแสดงการเรืองแสงของอนุภาคนาโนซิลิกอนหลังจากถูกห่อหุ้มด้วย allylamine (excitation = 330 nm) โดยเปรียบเทียบค่า excitation slit และ emission slit ที่แตกต่างกัน



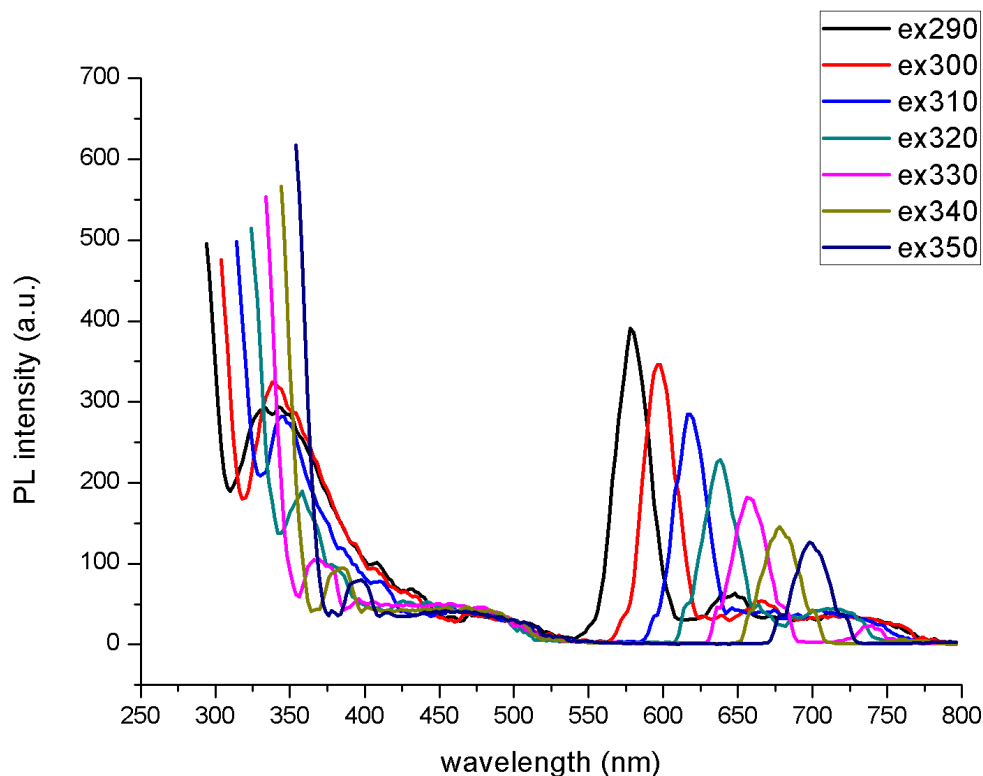
รูปที่ 4.6 สเปกตรัมแสดงการเรืองแสงของอนุภาคนาโนซิลิกอนหลังจากถูกห่อหุ้มด้วย allylamine (excitation = 340 nm) โดยเปรียบเทียบค่า excitation slit และ emission slit ที่แตกต่างกัน



รูปที่ 4.7 สเปกตรัมแสดงการเรืองแสงของอนุภาคนาโนซิลิกอนหลังจากถูกห่อหุ้มด้วย allylamine (excitation = 350 nm) โดยเปรียบเทียบค่า excitation slit และ emission slit ที่แตกต่างกัน

จากรูปที่ 4.1 - 4.7 จะพบว่าเมื่อกำหนดให้ค่า excitation slit = 10 และ emission slit = 20 จะทำให้ได้สเปกตรัมที่อนุภาคนาโนซิลิกอนสามารถแสดงสมบัติการเรืองแสงได้ดีที่สุด โดยเราจะสังเกตเห็น band ที่ค่อนข้างเข้มในช่วงความยาวคลื่น 330-400 nm ซึ่งเป็นการเรืองแสงของอนุภาคที่มีขนาดเล็กมาก เนื่องจากตามทฤษฎีแล้ว ยิ่งอนุภาคนาโนมีขนาดเล็ก ขนาดของ band gap จะกว้างขึ้นตามไปด้วย ทำให้สามารถเรืองแสงออกมาในย่านที่พลังงานสูงๆ ได้ และจากการทบทวนวรรณกรรมพบว่าขนาดของอนุภาคที่เรืองแสงในช่วง 320 nm จะมีขนาดเพียง 1-2 nm เท่านั้น⁵⁹

เมื่อได้ข้อมูลที่พบว่าการตั้งค่า slit ที่เหมาะสมคือ excitation slit = 10 และ emission slit = 20 ผู้วิจัยจึงเลือกทำการแปรค่าความยาวคลื่นที่ใช้ในการกระตุ้นโดยให้ค่า slit มีค่าเท่ากัน เพื่อวิเคราะห์สมบัติการเรืองแสงของอนุภาคนาโนซิลิกอนที่ถูก passivate ดังแสดงในรูปที่ 4.8



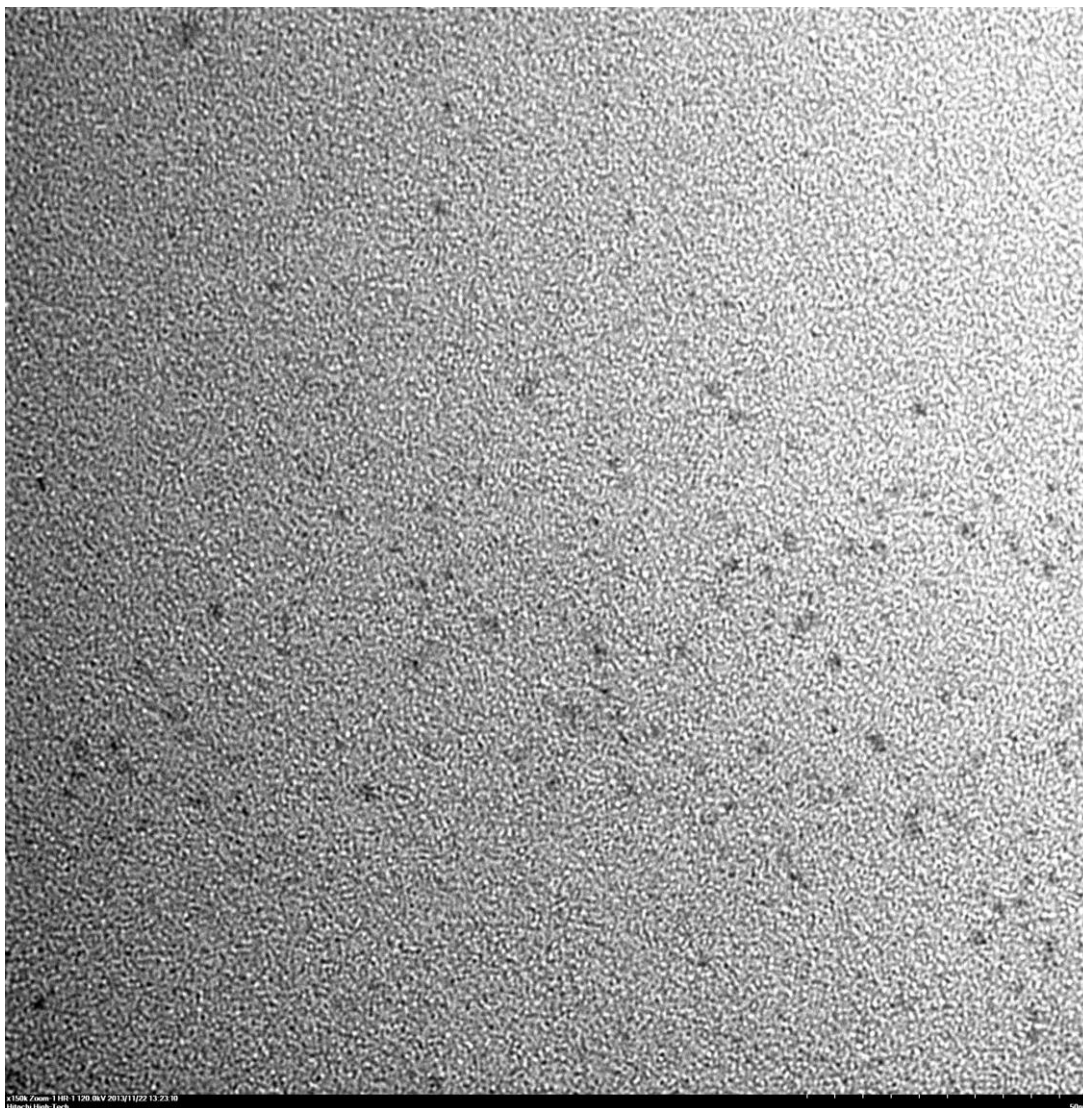
รูปที่ 4.8 สเปกตรัมแสดงการเรืองแสงของอนุภาคนาโนซิลิกอนหลังจากถูกห่อหุ้มด้วย allylamine โดยเปรียบเทียบค่า excitation wavelength ที่ต่างกัน

จากรูปที่ 4.8 จะพบว่าสเปกตรัมของอนุภาคนาโนซิลิกอนที่ถูกกระตุ้นด้วยแสงความยาวคลื่น 300 nm จะแสดงสมบัติการเรืองแสงได้ดีที่สุด

สำหรับความยาวคลื่นในการกระตุ้นในช่วง 290-320 nm จะพบ band ที่ค่อนข้างเข้มในช่วงความยาวคลื่น 330-400 nm และ band ในช่วง 650-700 nm ซึ่งค่อนข้าง broad และความเข้มต่ำเมื่อเทียบกับ band ที่ 330 nm โดยการเรืองแสงในช่วงความยาวคลื่น 650-750 nm นี้สามารถอธิบายได้ว่าเป็นกลุ่มอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้นมาเล็กน้อย แต่ยังคงมีคุณสมบัติ quantum confinement และเรืองแสงได้ (ซึ่งไม่ใช่กรณีของ bulk silicon) แสดงว่าอนุภาคยังคงมีขนาดต่ำกว่า 5 nm แน่แน่นอน

เมื่อความยาวคลื่นในการกระตุ้นเพิ่มมากขึ้นในช่วง 330-350 จะพบว่า band ช่วง 330-400 รวมทั้ง band ช่วง 650-750 จะมีค่า intensity ต่ำลง เป็นการแสดงให้เห็นว่าพลังงานในการกระตุ้นลดลง สมบัติการเรืองแสงจึงลดลง

4.1.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM

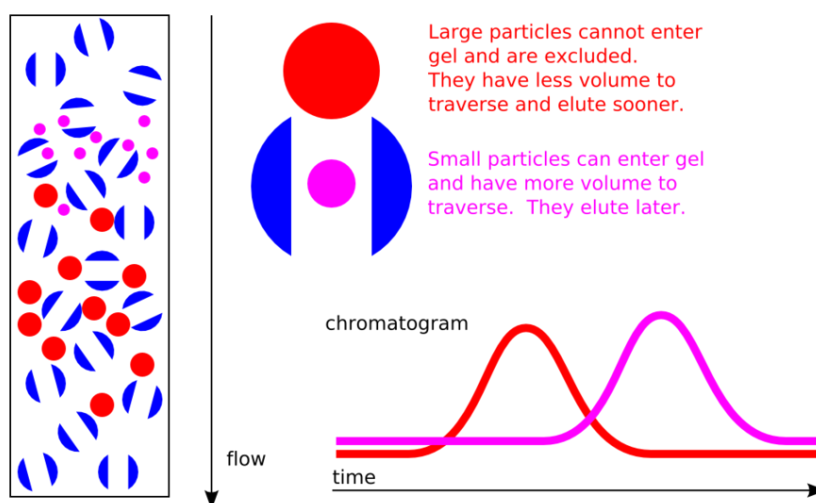


รูปที่ 4.9 ภาพถ่าย TEM (ที่ 120 kV) ของอนุภาคนาโนซิลิกอนหลังจากทำการหุ้มด้วยอัลลิลเอมีน

จากภาพถ่าย TEM จะเห็นว่าอนุภาคนาโนซิลิกอนหลังจากถูกหุ้มด้วยอัลลิลเอมีนมีขนาดประมาณ 2 นาโนเมตรและมีลักษณะกลมคล้ายกับอนุภาคที่ยังไม่ได้ทำการหุ้ม ทั้งนี้เนื่องจากกล้อง TEM สามารถจับภาพได้เฉพาะอนุภาคที่อยู่แกนกลาง แต่ยังไม่มีคมชัดสูงพอที่จะจับภาพพื้นผิวที่เข้ามาห่อหุ้มบริเวณพื้นผิวของอนุภาคได้

4.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Size exclusion chromatography

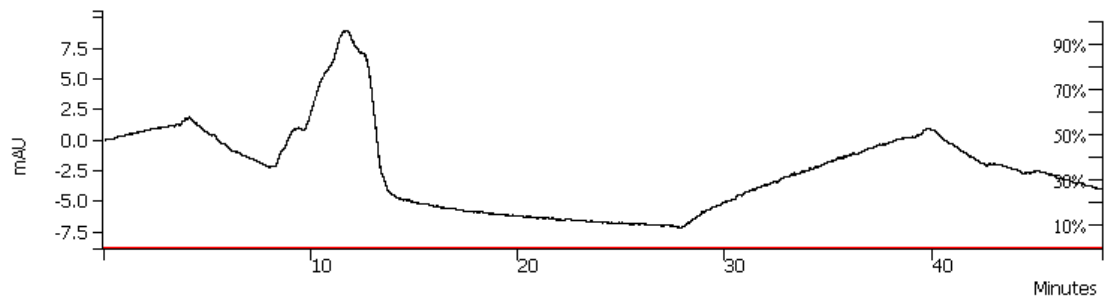
เพื่อเป็นการยืนยันขนาดของอนุภาคนาโนซิลิกอนหลังจาก passivate ด้วย allylamine ผู้วิจัยได้ทำการวิเคราะห์ขนาดของอนุภาคด้วยเทคนิคทาง chromatography ซึ่งเรียกโดยจำเพาะว่า size exclusion chromatography โครมาโตกราฟีชนิดนี้ใช้เทคนิคในการแยกสารที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ โดยมี stationary phase เป็นของแข็งที่มีลักษณะโมเลกุลเป็นเจล มีรูพรุนขนาดใหญ่ ขนาดของรูพรุนนั้น สารตัวอย่างที่มีโมเลกุลใหญ่ไม่สามารถเข้าไปในรูพรุนของเจลได้จะถูกพาออกมาจากคอลัมน์ได้ง่ายด้วยเฟสเคลื่อนที่ สารตัวอย่างที่มีโมเลกุลเล็กเพียงพอที่จะเข้าไปในรูพรุนจะถูกกักไว้ ทำให้ใช้เวลาอยู่ในคอลัมน์นาน ดังแสดงในรูปที่ 4.10



รูปที่ 4.10 รูของเจลจะมีผลทำให้สารที่มีโมเลกุลขนาดเล็กเดินทางออกจากคอลัมน์ได้ช้า

เนื่องจากขนาดของโมเลกุลขึ้นอยู่กับน้ำหนักโมเลกุล คือ ถ้าโมเลกุลมีขนาดใหญ่จะมีน้ำหนักโมเลกุลสูง ดังนั้น retention time ของสารตัวอย่างจะขึ้นอยู่กับน้ำหนักโมเลกุลของสารตัวอย่าง สารตัวอย่างที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงที่สุดจะถูก elute ออกจากคอลัมน์ได้ก่อน ส่วนสารตัวอย่างที่มีน้ำหนักโมเลกุลน้อยกว่าจะถูก elute ออกจากคอลัมน์ได้ตามลำดับขนาดรูของเจลที่จะยอมให้โมเลกุลของสารตัวอย่างที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่างๆผ่านเข้าไปได้

เนื่องจากการผลิตอนุภาคนาโนซิลิกอนด้วยเทคนิค electrochemical etching นั้นมีข้อจำกัดที่สำคัญอย่างหนึ่งคือจะทำให้ได้อนุภาคนาโนซิลิกอนที่มีการกระจายตัวของอนุภาคกว้าง ผู้วิจัยจึงทำการคัดแยกอนุภาคเบื้องต้นโดยการนำไป centrifuge โดยเครื่อง ultracentrifugation ที่ความเร็วรอบ 10000 rpm เป็นเวลา 10 นาที และด้วยแรง centrifugal force จะทำให้อนุภาคที่มีขนาดใหญ่ส่วนหนึ่งเคลื่อนไปรวมตัวกันตามแนวแรงเหวี่ยง อย่างไรก็ตาม ในสารละลายอนุภาคนาโนซิลิกอนที่เตรียมได้นี้จะยังคงเหลืออนุภาคอีกส่วนหนึ่งที่มีขนาดเล็ก (น้ำหนักเบา) ที่ไม่สามารถแยกโดยการ centrifuge ได้ ผู้วิจัยจึงนำสารละลายหลังการ centrifuge ไปกรองผ่าน membrane ที่มีขนาดรูพรุน 220 nm ก่อนที่จะนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค size exclusion chromatography โดยใช้คอลัมน์ Agilent PL aquagel-OH Aqueous SEC column ซึ่งมีขนาดของรูพรุน 8 μm และขนาดของคอลัมน์มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 7.5 mm ยาว 300 mm เครื่องมือที่ใช้สำหรับการวิเคราะห์คือ High Performance Liquid Chromatography ยี่ห้อ Varian ซึ่งมี detector แบบ UV สำหรับระบบที่ใช้วิเคราะห์นั้น ผู้วิจัยได้เลือกใช้ค่าความยาวคลื่นที่ใช้กระตุ้นที่ 254 nm โดยมี mobile phase เป็น ultrapure water และตั้งค่า flow rate ไว้ที่ 1 mL/min ผลการวิเคราะห์แสดงไว้ดังรูปที่ 4.11



รูปที่ 4.11 โครมาโตแกรมของอนุภาคนาโนซิลิกอนที่ถูก passivate ด้วย allylamine ซึ่งกระจายตัวอยู่ในน้ำ และมี flow rate 1 mL/min

จากรูปที่ 4.11 จะพบว่าเกิดพีคที่ retention time = 12 นาที และเกิดพีคที่ broad มากตั้งแต่นาทีที่ 30 เป็นต้นไป ซึ่งแสดงให้เห็นว่าในระบบของอนุภาคนาโนซิลิกอนที่ถูก passivate แล้วนี้จะมีทั้งอนุภาคนาโนขนาดใหญ่และขนาดเล็ก โดยอนุภาคที่มีขนาดใหญ่จะถูก elute ออกมาก่อนดังจะพบพีคในนาทีที่ 12 ส่วนอนุภาคนาโนขนาดเล็กซึ่งมีปริมาณมากกว่าจะออกมาทีหลัง ดังแสดงเป็น broad peak ที่ retention time = 40 นาที

บทที่ 5

ข้อสรุปและข้อเสนอแนะ

ผู้วิจัยได้ทำการผลิตอนุภาคนาโนซิลิกอนด้วยวิธีการทางไฟฟ้าเคมี ซึ่งอนุภาคที่ได้มีขนาดอยู่ในช่วง 1-2 และ 20 -100 นาโนเมตร แต่เนื่องจากอนุภาคที่ได้ยังมีความเสถียรไม่เพียงพอ ดังนั้นเพื่อชะลอการเสื่อมสภาพของอนุภาคนาโนซิลิกอนผู้วิจัยจึงทำการหุ้มอนุภาค โดยอาศัยปฏิกิริยา Hydrosilylation ในการเปลี่ยนพันธะ Si-H ที่บริเวณผิวของอนุภาคด้วยพันธะ Si-C-NH₂ ที่มีความเสถียรมากกว่าและสามารถกระจายตัวในน้ำได้ คุณสมบัติของอนุภาคที่ผลิตได้ถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆ เช่น TEM, PL spectroscopy และ size exclusion chromatography ผลการทดสอบคุณสมบัติภายหลังจากถูกห่อหุ้มเป็นที่น่าพอใจ เนื่องจากอนุภาคนาโนยังรักษาคุณสมบัติทางควอนตัมควอนโฟเมนต์และการเรืองแสงไว้ได้ดีแสดงว่าอนุภาคที่อยู่แกนกลางยังคงมีคุณสมบัติทางเคมีเหมือนเดิม และเนื่องจากอนุภาคที่ได้กระจายตัวในน้ำได้ดีจึงน่าจะเป็นประโยชน์ต่อการนำไปใช้งานในระบบทางชีวภาพหรือระบบอื่นที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย ข้อได้เปรียบอีกประการหนึ่งของการใช้วิธีการกักตร่อนทางไฟฟ้าเคมี คือ เตรียมได้ง่าย ต้นทุนต่ำ แต่ผลิตอนุภาคได้ในปริมาณสูง ผู้วิจัยจึงมีโครงการที่จะนำอนุภาคที่หุ้มแล้วนี้ไปฝังลงใน dielectric thin films ซึ่งผลิตจากกระบวนการ Sol-Gel และมีน้ำเป็นตัวทำละลาย เพื่อนำไปประยุกต์ใช้ในงานด้านไมโครอิเล็กทรอนิกส์ต่อไป

เอกสารอ้างอิง

-
- ¹ M. Nirmal and L. Brus, "Luminescence Photophysics in Semiconductor Nanocrystals", *Acc. Chem. Res.* 32, 407 (1999)
- ² X. Zhu, T. Yukawa, T. Kishi, M. Hirai, H. Suematsu, W. Jiang and K. Yatsui, "Synthesis of Light-emitting Silicon Nanoparticles by Intense Pulsed ion-beam Evaporation" *J. Nanopart. Res.* 7, 669 (2005)
- ³ Y. Chao, L. Siller, S. Krishnamurthy, et al., "Evaporation and deposition of alkyl-capped silicon nanocrystals in ultrahigh vacuum", *Nat. Nanotechnol.* 7, 486 (2007)
- ⁴ E. Froner, R. Adamo, Z. Gaburro, et al., "Luminescence of porous silicon derived nanocrystals dispersed in water: dependence on initial porous silicon oxidation", *J. Nanopart. Res.* 8, 1071 (2006)
- ⁵ G. Belomoin, J. Therrien, A. Smith, et al., "Observation of a magic discrete family of ultrabright Si nanoparticles", *Appl. Phys. Lett.* 80, 841 (2002)
- ⁶ D.S. English, L.E. Pell, Z. Yu, et al., "Size Tunable Visible Luminescence from Individual Organic Monolayer Stabilized Silicon Nanocrystal Quantum Dots" *Nano. Lett.* 2, 681 (2002)
- ⁷ S. Schuppler, S.L. Friedman, M.A. Marcus, et al., "Size, shape, and composition of luminescent species in oxidized Si nanocrystals and H-passivated porous Si" *Phys. Rev. B.* 52, 4910 (1995)
- ⁸ E. Rogozhina, G. Belomoin, A. Smith. Et al., "Si-N linkage in ultrabright, ultrasmall Si nanoparticles" *Appl. Phys. Lett.* 78, 3711 (2001)
- ⁹ M. Rosso-Vasic, E. Spruijt, B. Van Lagen, et al., "Alkyl-Functionalized Oxide-Free Silicon Nanoparticles: Synthesis and Optical Properties" *Small.* 4, 1835 (2008)
- ¹⁰ J.H. Warner, A. Hoshino, K. Yamamoto and R.D. Tilley, "Water-Soluble Photoluminescent Silicon Quantum Dots" *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, 4550 (2005)
- ¹¹ F. Erogbogbo, K.T. Young, I. Roy, et al., "Biocompatible Luminescent Silicon Quantum Dots for Imaging of Cancer Cells" *ACS. Nano.* 2, 873 (2008)
- ¹² A.H. Mayne, S.C. Bayliss, P. Barr, et al., "Biologically Interfaced Porous Silicon Devices" *Phys. Status Solidi. A.* 182, 505 (2000).
- ¹³ C. Kirchner, T. Liedl, S. Kudera, et al., "Cytotoxicity of Colloidal CdSe and CdSe/ZnS Nanoparticles" *Nano. Lett.* 5, 331 (2005)
- ¹⁴ J.R. Nilsson, "How cytotoxic is zinc? A study on effects of zinc on cell proliferation, endocytosis, and fine structure of the ciliate" *Acta. Protozool.* 42, 19 (2003)
- ¹⁵ J.L. Pelley, A.S. Daar and M.A. Saner, "State of Academic Knowledge on Toxicity and Biological Fate of Quantum Dots" *Toxicol. Sci.* 112, 276 (2009)
- ¹⁶ H. Arya, Z. Kual, R. Wadhwa, et al., "Quantum dots in bio-imaging: Revolution by the small" *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 329, 1173 (2005)
- ¹⁷ D.A.B. Miller, "Silicon sees the light" *Nature.* 378, 238 (1995)
- ¹⁸ N.H. Alsharif, C.E.M. Berger, S.S. Varanasi, et al., "Alkyl-Capped Silicon Nanocrystals Lack Cytotoxicity and have Enhanced Intracellular Accumulation in Malignant Cells via Cholesterol-Dependent Endocytosis" *Small.* 5, 221 (2009)

- ¹⁹ J.M. Buriak, "Organometallic chemistry on silicon surfaces: formation of functional monolayers bound through Si-C bonds" *Chem. Commun.* 1051 (1999)
- ²⁰ R.D. Tilley and K. Yamamoto, "The Microemulsion Synthesis of Hydrophobic and Hydrophilic Silicon Nanocrystals" *Adv. Mater.* 18, 2053 (2006)
- ²¹ D. Neiner, H.W. Chiu and S.M. Kauzlarich, "Low-Temperature Solution Route to Macroscopic Amounts of Hydrogen Terminated Silicon Nanoparticles" *J. Am. Chem. Soc.* 128, 11016 (2006)
- ²² X. Zhang, D. Neiner, S. Wang, et al., *Nanotechnology* 18, (2007)
- ²³ Z.R. Yu, M. Aceves-Mijares and M.A.I. Cabrera, "Single electron charging and transport in silicon rich oxide" *Nanotechnology*. 17, 3962 (2006)
- ²⁴ Y. Chao, S. Krishnamurthy, M. Montalti, et al., "Reactions and luminescence in passivated Si nanocrystallites induced by vacuum ultraviolet and soft-x-ray photons" *J. Appl. Phys.* 98, 044316 (2005)
- ²⁵ L.H. Lie, M. Duerdin, E.M. Tuite, et al., "Preparation and characterisation of luminescent alkylated-silicon quantum dots" *J. Electroanal. Chem.* 538-539, 183 (2002)
- ²⁶ F. Hua, M.T. Swihart and E. Ruckenstein, "Organically Capped Silicon Nanoparticles with Blue Photoluminescence Prepared by Hydrosilylation Followed by Oxidation" *Langmuir*. 22, 4363 (2006)
- ²⁷ F.J. Hua, M.T. Swihart and E. Ruckenstein, "Efficient Surface Grafting of Luminescent Silicon Quantum Dots by Photoinitiated Hydrosilylation" *Langmuir*. 21, 6054 (2005)
- ²⁸ O. Bisi, S. Ossicini and L. Pavesi, "Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics", *Surf. Sci. Rep.* 38, (2000)
- ²⁹ G. Belomoin, J. Therrien, A. Smith, S. Rao, R. Twesten, S. Chaieb, M.H. Nayfeh, L. Wagner and L. Mitas, "Observation of a magic discrete family of ultrabright Si nanoparticles", *Appl. Phys. Lett.* 80, 841 (2002)
- ³⁰ V. Lehmann and U. Gösele, "Porous silicon formation: A quantum wire effect", *Appl. Phys. Lett.* 58, 856 (1991)
- ³¹ R.L. Smith and S.D. Collins, "Porous silicon formation mechanisms", *J. Appl. Phys.* 71, R1 (1992)
- ³² E.P. Diamandis and T.K. Christopoulos, Eds. *Immunoassays* (Academic Press, New York, 1996);
P.G. Issac, Ed. *Protocols for Nucleic Acid Analysis by Nonradioactive Probes* (Humana, Totowa, NJ, 1994);
L.J. Kricka, Ed. *Nonisotropic Probing, Blotting, and Sequencing* (Academic Press, New York, 1995).
- ³³ M. Bruchez Jr., M. Morrongiello, P. Gin, S. Weiss and A.P. Alivisatos, *Science* 281, 2013 (1998)
- ³⁴ W. Chan and S. Nie, *Science* 281, 2016 (1998)
- ³⁵ M.H. Nayfeh, E. Rogozhina and L. Mitas, *Synthesis, Functionalization, and Surface Treatment of Nanoparticles*, Ed. M.-I. Baratron (American Scientific Publishers, Valencia 2002);
M.H. Nayfeh, Munir H. Nayfeh and Lubos Mitas J. Therrien, G. Belomoin, O. Akcikir, N. Barry and E. Gratton, *Proc. Mat. Soc.* 638, F9.5.1-12 (2000);
J. Therrien, G. Belomoin and M.H. Nayfeh, *Proc. Mat. Soc.* 582, 11.4.1-6 (1999);
D.A. Eckhoff, J.N. Stuart, J.D.B. Sutin, Jonathan V. Sweedler, E. Gratton, *J. Chem. Phys.* 125, 081103 (2006);
E.V. Rogozhina, D.A. Eckhoff, E. Gratton, P.V. Braun *J. Mat. Chem.* 16, 1421 (2006);
D.A. Eckhoff, J. Sutin, R.M. Clegg, E. Gratton, E.V. Rogozhina, P.V. Braun, *J. Phys. Chem. B* 109, 19786 (2005).

-
- ³⁶ J.M. Buriak and M.J. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* 120 , 1339 (1998);
J.M. Buriak, M.P. Stewart, T.W. Geders, M.J. Allen, H.C. Choi, J. Smith, D. Raftery and L. Canham, *J. Am. Chem. Soc.* 121, 11491 (1999);
J.M. Buriak, *Chem. Commun.* Vol. 12, 1051 (1999).
- ³⁷ M. Nayfeh, N. Rigakis and Z. Yamani, *Phys. Rev. B* 56, 2079 (1997); *MRS* 486, 243 (1998)
- ³⁸ G. Allan, C. Delerue and M. Lannoo, *Phys. Rev. Lett.* 76 , 2961 (1996)
- ³⁹ O. Akcikir, J. Therrien, G. Belomoin, N. Barry, E. Gratton and M. Nayfeh, *Appl. Phys. Lett.* 76, 1857 (2000)
- ⁴⁰ G. Belomoin, J. Therrien and M. Nayfeh, *Appl. Phys. Lett.* 77, 779 (2000)
- ⁴¹ J.L. Heinrich, C.L. Curtis, G.M. Credo, K.L. Kavanagh and M.J. Saylor, *Science* 255 , 66 (1992)
- ⁴² E.V. Rogozhina, G.A. Belomoin, M.H. Nayfeh and P.V. Braun, MRS Conference, Boston, MA, November 26–30, 2001, Book of Abstracts, W 6.10
- ⁴³ E. Rogozhina, G. Belomoin, J. Therrien, P. Braun and M.H. Nayfeh, *Appl. Phys. Lett.* 78, 3711 (2001)
- ⁴⁴ W.H. Thompson, Z. Yamani, L. AbuHassan, O. Gurdal and M.H. Nayfeh, *Appl. Phys. Lett.* 73, 841 (1998);
W.H. Thompson, Z. Yamani, L.H. Abuhassan, J.E. Greene and M. Nayfeh, *J. Appl. Phys.* 80 , 5415 (1996)
- ⁴⁵ B. Sweryda-Krawiec, T. Cassagneau and J.H. Fendler, *J. Phys. Chem. B.* 103, 9524 (1999)
- ⁴⁶ W.F. Bergerson, J.A. Mulder, R.P. Hsung and X.-Y. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* 121, 454 (1999)
- ⁴⁷ A. Taylor and B. De G. Walden, *J. Am. Chem. Soc.* 66 , 842 (1944)
- ⁴⁸ A.B. Sieval, A.L. Demirel, J.W.M. Nissink, M.R. Linford, J.H. van der Maas, W.H. De Jeu, H. Zuilhof and E.J.R. Sudhölter, *Langmuir* 14, 1759 (1998)
- ⁴⁹ I. Flemming, "Organic silicon chemistry", in D. Barton, W.D. Ollis, *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 3 (Pergamon Press 1979), p. 566;
I. Flemming, "Organic silicon chemistry" in D. Barton, W.D. Ollis, *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 3 (Pergamon Press, London, 1979), p. 563;
M.E. Havill, I. Joffe, H.W. Post, *J. Org. Chem.* 13 , 280 (1948)
- ⁵⁰ A.B. Sieval, R. Linke, H. Zuilhof and E.J.R. Sudhölter, *Adv. Mater.* 12 , 1457 (2000)
- ⁵¹ I. Fleming, "Organic silicon silicon", in D. Barton and W.D. Ollis, *Comprehensive Organic Chemistry*, Ed. D.N. Jones Part 3 (Pergamon Press, London, 1979), p. 578.
- ⁵² E.V. Rogozhina, G.A. Belomoin, M.H. Nayfeh and P.V. Braun, MRS Conference, Boston, MA, November 26–30, 2001, Book of Abstracts, W 6.10;
E.V. Rogozhina, G.A. Belomoin, J.M. Therrien, M.H. Nayfeh and P. V. Braun, *J. Am. Chem. Soc.* (in preparation)
- ⁵³ O. Akcikir, J. Therrien, G. Belomoin, N. Barry, E. Gratton and M. Nayfeh, *Appl. Phys. Lett.* 76, 1857 (2000)
- ⁵⁴ J.R. Heath, *Science* 258 , 1131 (1992)
- ⁵⁵ R.A. Bley, S.M. Kauzlarich, J.E. Davis and H.W.H. Lee, *Chem. Mater.* 8, 1881 (1996)
- ⁵⁶ Ch.-S. Yang, R.A. Bley, S.M. Kauzlarich, H.W.H. Lee and G.R. Delgado, *J. Am. Chem. Soc.* 121, 5191 (1999)
- ⁵⁷ R.K. Baldwin, K.A. Pettigrew, J.C. Garno, P.P. Power, G. Liu and S.M. Kauzlarich, *J. Am. Chem. Soc.* 124, 1150 (2002)

⁵⁸ J.D. Holmes, K.J. Ziegler, R.C. Doty, L.E. Pell, K.P. Johnston and B.A. Korgel, *J. Am. Chem. Soc.* 123 , 3743 (2001)

⁵⁹ C. Delerue, G. Allan and M. Lannoo, "Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon", *Phys. Rev. B* 48, 11024 (1993)

ภาคผนวก

การเตรียมสารละลาย allylamine จาก allylamine hydrochloride

สำหรับสารละลาย allylamine ที่ใช้จะมีการเตรียมจากสารตั้งต้นที่เป็น allylamine hydrochloride ซึ่งมีลักษณะเป็นผง โดยนำมาละลายใน isopropanol โดยการคำนวณย้อนหลังจากการคิดโดยใช้ความหนาแน่นของ allylamine ซึ่งมีสถานะเป็นของเหลว ดังสมการ

Allylamine มีความหนาแน่น 0.7630 g/cm³ และมีมวลโมเลกุล = 57.09 g/mol

นั่นหมายความว่า Allylamine 1 cm³ จะหนัก 0.7630 g

จากวิธีการทดลองเราต้องการ allylamine 0.5 mL ซึ่งหมายความว่าหนัก $(0.763/2) = 0.3815$ g

คำนวณกลับจาก allylamine hydrochloride ซึ่งมีมวลโมเลกุล 93.58 g/mol

Allylamine 57.09 g จะได้จากการชั่ง allylamine hydrochloride 93.58 g

ถ้าต้องการ allylamine 0.3815 g จะต้องชั่ง allylamine hydrochloride $(93.58 \times 0.3815) / 57.09 = 0.6253$ g

จากการคำนวณนี้จึงเตรียมสารละลาย allylamine โดยการชั่ง allylamine hydrochloride 0.6253 g แล้วนำมาละลายใน isopropanol 0.5 mL จะได้สารละลายที่มีลักษณะขุ่นสีขาวขุ่น และนำไปใช้ในปฏิกิริยา hydrosilylation ต่อไป