บทที่ 2 ทฤษฎี

2.1 สภาพต้านทาน (Resistivity)⁽²³⁾

สภาพด้านทานเป็นสิ่งสำคัญมากในการศึกษาสารกึ่งตัวนำเพื่อนำมาประยุกต์ใช้ ค่าสภาพ ด้านทานนั้นขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของพาหะอิเล็กตรอน (Electron) และโฮล (Hole) นอกจากนี้ ยังขึ้นอยู่กับโมลบิลิตี้ (Mobility) ของอิเล็กตรอนและโฮลอีกด้วย ดังนั้นการวัดก่าความหนาแน่น ของอิเล็กตรอนและโฮลเพื่อหาสภาพด้านทานในสารกึ่งตัวนำจึงเป็นสิ่งสำคัญมาก แต่โดยทั่วไป แล้วก่าความหนาแน่นของพาหะ เป็นสิ่งที่ไม่รู้ ทำให้เกิดความกิดที่จะนำเทคนิกต่าง ๆ เพื่อนำมาวัด ก่าสภาพด้านทานขึ้น เทคนิกที่ใช้วัดนั้นมีหลายเทคนิกด้วยกัน ยกตัวอย่างเช่น Collinear probe ดัง แสดงดังรูปที่ 2.1 โดยจ่ายกระแสจากจุดที่ 1 ไปยังจุดที่ 4 ความต่างศักย์บริเวณจุดที่ 2 เขียนได้ดังนี้

และความต่างศักย์บริเวณจุดที่ 3 คือ



รูปที่ 2.1 แสดงการวัดค่าสภาพต้านทานแบบ Collinear probe

จากนั้นจะ ได้ความต่างศักย์รวมเป็น

สามารถคำนวณหาค่าสภาพด้านทานคังนี้

ถ้ำกำหนด $s = s_1 = s_2 = s_3$ สมการที่ 2.4 กลายเป็น

 $\rho =$

$$\rho = 2\pi s \left(\frac{V}{I}\right)$$

..... (2.5)

จากสมการ 2.5 ลักษณะของสารตัวอย่าง (Sample) อาจจะมีความไม่สม่ำเสมอหรือไม่สมมาตร ดังนั้นค่าสภาพต้านทานในสมการ 2.5 ถูกเขียนใหม่เป็น

โดยที่ F คือ Correction factor ขึ้นอยู่กับรูปร่างของสารตัวอย่าง ซึ่งมีค่าดังนี้

 $F = \frac{t/s}{2\ln\left\{\left[\sinh(t/s)\right]/\left[\sinh(t/2s)\right]\right\}}$

ซึ่ง t คือความหนาของสารตัวอย่าง โดยทั่วไปแล้วถือว่าความหนามีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับ ระยะห่างระหว่างกอนแทกส์ดังนั้นสมการที่ 2.7 เขียนได้เป็น

ซึ่งเป็นจริงสำหรับ $t \leq s/2$ ดังนั้นจากสมการที่ 2.6 และ 2.8 จะได้

จากสมการที่ 2.9 ถ้าต้องการหาก่าสภาพด้านทานเฉลี่ยต่อความหนาของสารตัวอย่าง สามารถหาได้ จาก

$$o_s = \frac{\rho}{t} = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{V}{I} = 4.532 \left(\frac{V}{I}\right)$$
(2.10)

โดยเรียก ho_s ว่า Sheet resistance มีหน่วยเป็น Ohms/Square

อีกวิธีหนึ่งเป็นการวัดค่าสภาพด้านทานโดยใช้สารตัวอย่าง ที่มีลักษณะสมมาตรเรียกอีกชื่อ หนึ่งว่า Van der Pauw method ดังแสดงในรูปที่ 2.2 วิธีนี้ได้รับความนิยมมากกว่าวิธี Collienear probe เนื่องจากให้ผลที่แม่นยำกว่า ถูกพัฒนาโดย Van der Pauw^(24,25)ถ้าพิจารณาแบบสี่เหลี่ยมจัตุรัส



รูปที่ 2.2 แสดงลักษณะสารตัวอย่างรูปร่างต่างๆ

และติดกอนแทกส์ตรงมุมในแนวทแยงทั้งสี่โดยจ่ายกระแสจากจุดที่ 1 ไปยังจุดที่ 2 จากนั้นวัดกวาม ต่างศักย์บริเวณจุดที่ 3 และจุดที่ 4 ดังแสดงในรูปที่ 2.3 จะได้กวามต้านทานเป็น



ร**ูปที่ 2.3** แสดงรูปแบบการติดคอนแทกส์เพื่อวัดค่าสภาพต้านทาน

โดยที่ I₁₂ เป็นกระแสที่จ่ายจากจุดที่ 1 ไปยังจุดที่ 2 และ V₃₄ = V₃ - V₄ จากสมการที่ 2.11 ได้ค่า สภาพด้านทานเป็น

โดย R_{23,41} เป็นความต้านทานที่วัดจากการจ่ายกระแสจากจุดที่ 2 ไปยังจุดที่ 3 และวัดความต่างศักย์ ในจุดที่ 4 และจุดที่ 1 กำหนด R_r = R_{12,34} / R_{23,41} และ F เป็น Correction factor มีก่าเท่ากับ

2.2 การเติมสารเจือลงในสารกึ่งตัวนำ (Impurity doping in semiconductor)

การเติมสารเจือปนจะทำให้สภาพการนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำนั้นเปลี่ยนแปลงไป ซึ่งเรา เรียกการเติมสารเจือลงไปแบบนี้ว่า การโด๊ป (doping) โดยการเติมสารเจือจะมีอยู่ 2 ลักษณะคือ 2.2.1 การเติมสารเจือที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนมากกว่า

เป็นการเดิมสารเจือที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนมากกว่าลงในสารกึ่งตัวนำ เช่น เจอเมเนียม (Germanium) มีวาเลนซ์อิเล็กตรอน (valence electron) เท่ากับ 4 ซึ่งแสดงไว้ดังรูปที่ 2.4 ถ้าเราเติม อาร์เซนิก (Arsenic) ซึ่งมีวาเลนซ์อิเล็กตรอนเท่ากับ 5 อะตอมของอาร์เซนิกที่ใส่เข้าไปสามารถไป แทนที่ตำแหน่งของอะตอมเจอเมเนียมได้ เราเรียกอะตอมที่ใส่เข้าไปนั้นว่าเป็นอะตอมของสารเจือ ปน (impurity) อาร์เซนิกมีอิเล็กตรอน 5 ตัว ซึ่งจะไปจับกับอะตอมของเจอร์เมเนียมได้เพียง 4 ตัว เท่านั้น ดังนั้นจึงเหลืออิเล็กตรอน 5 ตัว ซึ่งจะไปจับกับอะตอมของเจอร์เมเนียมได้เพียง 4 ตัว เท่านั้น ดังนั้นจึงเหลืออิเล็กตรอนของอาร์เซนิก 1 ตัว อิเล็กตรอนดัวนี้จะอยู่รอบอะตอมของอาร์เซ นิก แต่ว่าไม่ได้เป็นอิสระแบบสมบูรณ์ภายในอะตอมนี้ ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนตัวนี้จะอยู่ที่ ขอบล่างของแถบคอนดักชัน ถ้าอิเล็กตรอนตัวนี้ได้รับพลังงานเพียงเล็กน้อยจะสามารถขึ้นไปอยู่ที่ แถบคอนดักชันได้ โดยอะตอมของอาร์เซนิกจะสามารถให้อิเล็กตรอนจึงเรียกว่า โดเนอร์อะตอม (Donor atom) และเรียกระดับพลังงานที่อิเล็กตรอนอยู่ว่า ระดับโดเนอร์ (Donor) เราเรียกสารกึ่ง ดัวนำชนิดที่ถูกเติมด้วยอะตอมของโดเนอร์ว่า เอ็นไทป์เซมิกอนดักเตอร์ (n-type semiconductor) โดยอะตอมโดเนอร์นั้นมีสภาพทางไฟฟ้าเป็นกลาง แต่ถ้าอิเล็กตรอนกระโดดขึ้นไปอยู่ในแถบกอน ดักชันแล้วอะตอมของโดเนอร์จะมีสภาพประจูไฟฟ้าเป็นกลาง ระดับพลังงานจะแสดงดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.4 แสดงการเติมสารเจือ

รูปที่ 2.5 แสดงระดับพลังงานของสารกึ่งตัวนำชนิดต่างๆ

2.2.2 การเติมสารเจือที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนน้อยกว่า

เป็นการพิจารณาการเติมสารเจือ (impurity) ที่มีค่าวาเลนซ์อิเล็กตรอนต่ำกว่าเช่น การเติม แกลเลียม (Gallium) ลงในเจอเมเนียม โดยที่แกลเลียมมีวาเลนซ์อิเล็กตรอนเท่ากับ 3 ดังนั้น ในการ จับกับอะตอมของ เจอเมเนียมจึงขาดอิเล็กตรอนไป 1 ตัว ซึ่งตรงที่ขาดจะเรียกว่า โฮล (hole) หรือ ช่องว่าง โฮลนี้เป็นอนุภาคสมมติคล้ายช่องว่างหรือมีประจุบวกที่จะสามารถรับอิเล็กตรอนจาก อะตอมข้างเคียงได้ ระดับพลังงานของโฮลนี้จะอยู่บนขอบของแถบวาเลนซ์ ซึ่งสามารถรับ อิเล็กตรอนที่กระโดดมาจากแถบวาเลนซ์ อะตอมของแกลเลียม เรียกว่า แอคเซ็บเตอร์อะตอม (acceptor atom) และเรียกระดับพลังงานของโฮลที่อยู่เหนือแถบวาเลนซ์ว่าระดับเอคเซ็บเตอร์ ถ้าเรา เติมด้วยสารเจือแบบเอคเซ็บเตอร์ จะเรียกว่า พีไทป์ เซมิคอนดักเตอร์ (p-type semiconductor) ตามปกติอะตอมเอคเซ็บเตอร์ มีประจุไฟฟ้าเป็นกลาง แต่ถ้าอะตอมเอกเซ็บเตอร์จับอิเล็กตรอนได้ จะกลายเป็นประจุลบ

2.3 ปรากฏการณ์ฮอลล์ (Hall effect)

เมื่อผ่านกระแสไฟฟ้าผ่านเข้าไปยังสารที่เป็นแผ่น และวางแผ่นของสารนี้ในสนามแม่เหล็ก จะทำให้เกิดแรงโลเรนตซ์ (Lorentz force) กระทำต่อพาหะบนแผ่นโดยแรงนี้จะผลักพาหะให้ไป สะสมบนผิวด้านล่างของแผ่นหรือด้านบนของแผ่นก็ได้ขึ้นอยู่กับชนิดของพาหะ ซึ่งปรากฏการณ์ แบบนี้ทำให้เกิดสนามไฟฟ้าขึ้นที่เรียกว่า สนามฮอลล์ (E_H) โดยทิศทางของสนามฮอลล์ ทิศทางของ แรงหรือทิศการเกลื่อนที่ของพาหะจะขึ้นอยู่กับพาหะบนแผ่นดังนั้นจึงแบ่งพิจาณาเป็น 2 กรณีคือ

18

2.3.1 พาหะที่อยู่บนแผ่นเป็นอิเล็กตรอน

ถ้าพาหะที่อยู่บนแผ่นเป็นอิเล็กตรอน เมื่อผ่านกระแสไฟฟ้าเข้าไปในทิศทาง +x ซึ่งวางใน สนามแม่เหล็กที่ชี้ในทิศทาง +z ดังแสดงในรูปที่ 2.6 ซึ่งเป็นการวัดฮอลล์ที่เรียกว่า Hall-bar

ร**ูปที่ 2.6** แสดงปรากฏการณ์ฮอลล์เมื่อพาหะบนแผ่นเป็นอิเล็กตรอน

พาหะที่เป็นอิเล็กตรอนซึ่งมีประจุ –e จะเคลื่อนที่ด้วยความเร็วลอยเลื่อน v ไปในทิศทาง –x โดยสนามแม่เหล็ก B จะทำให้เกิดแรงโลเรนตซ์กระทำต่ออนุภาคโดย

$$\vec{F}_L = -e(\vec{v} \times \vec{B}) \tag{2.16}$$

แรงนี้จะทำให้พาหะเคลื่อนที่ไปสะสมที่ผิวด้าน –y ดังแสดงในรูป 2.6 โดยจะทำให้เกิดสนามฮอลล์ ขึ้นซึ่งสนามฮอลล์นี้จะมีทิศทางจาก +y ไป –y สนามฮอลล์ที่เกิดขึ้นนี้จะทำให้เกิดแรงกูลอมบ์ (coulomb force) ขึ้นกระทำต่อพาหะเพิ่มขึ้นจากเดิม แรงลัพธ์ที่กระทำต่อพาหะจึงมีค่าเป็นศูนย์ ส่งผลให้พาหะเคลื่อนที่ไปในทิศทาง –x เมื่อเกิดสมดุลของแรงสองแรงสามารถเขียนเป็นสมการ ดังนี้

ความหนาแน่นของกระแสสามารถเขียนได้เป็น

..... (2.18) i = nevAเขียนสมการความหนาแน่นของกระแสใหม่ได้เป็น j = nev.. (2.19) เมื่อ n คือจำนวนอนุภาคต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร จากสมการ (2.19) เขียนใหม่ได้เป็น j . (2.20) v =ne แทนค่า v ในสมการ (2.20) ลงในสมการ (2.17) $E_H = \frac{jB}{n\rho} = R_H(jB)$ (2.21) เรียก R_н ว่าสัมประสิทธิ์ฮอลล์ (Hall coefficient) โดยที่ $R_{H} = \frac{1}{ne}$ (2.22) เมื่อ E_n ที่เกิดขึ้นมีทิศทางทางด้าน –y ดังนั้นก่า R_n จะมีก่าเป็นถบ 2.3.2 พาหะที่อยู่บนแผ่นเป็นโฮล ถ้าพาหะที่อยู่บนแผ่นเป็นโฮล เมื่อผ่านกระแสไฟฟ้าเข้าไปในทิศทาง ซึ่งวางใน +xสนามแม่เหล็กที่ชี้ในทิศทาง +z ดังแสดงในรูปที่ 2.7

รูปที่ 2.7 แสดงปรากฏการณ์ฮอลล์เมื่อพาหะบนแผ่นฟิล์มเป็นโฮล

แรงโลเรนตซ์ที่เกิดขึ้นจะทำให้พาหะไปสะสมอยู่ที่ผิวด้านแกน –y สนามฮอลล์ที่เกิดขึ้นจะ มีทิศทางจาก –y ไปยัง +y จะทำให้ค่าสัมประสิทธิ์ฮอลล์ (R_H) มีค่าเป็นบวก ดังนั้นถ้าทำการ วัดฮอลล์แล้วสัมประสิทธ์ของฮอลล์หรือสนามฮอลล์สามารถบอกชนิดของพาหะได้ จากสมการที่ (2.21) สามารถเขียนใหม่ได้เป็น

$$R_{H} = \frac{E_{H}}{jB}$$

..... (2.23)

รูปที่ 2.8 แสดงสารที่เป็นแผ่นยาว 1, กว้าง W และหนา t

จากรูปที่ 2.8 ถ้าให้ W เป็นความกว้าง, 1 เป็นความยาว และ t เป็นความหนาของแผ่นสาร จากสมการที่ (2.23) สามารถจัครูปเป็น

$$R_{H} = \frac{V_{H}}{WjB} \qquad \dots \dots \dots (2.24)$$
tổ san $E_{H} = \frac{V_{H}}{W}$
uaz $j = \frac{i}{Wt}$ wề lấ

$$R_{H} = \frac{V_{H}t}{iB} \qquad \dots \dots \dots (2.25)$$
thẩ bu hước liễn bởi lug thuộ chỉ transformation that the same state s

โดยที่

- *n* คือ ค่าความหนาแน่นของพาหะ
- ho คือ ค่าสภาพต้านทานมีหน่วยเป็น $\Omega.cm$
- $\mu_{\!_H}$ คือ ก่าโมบิลิตี้มีหน่วยเป็น $\,cm^2\,/V.s$

แต่วิธีที่เรียกว่า Hall-bar ดังกล่าวมาข้างต้นมีความแม่นยำค่อนข้างน้อยโดย Isenberg⁽²⁰⁾ ได้ ทดลองและคำนวณเทียบกับทฤษฎีปรากฏว่าวิธี Hall-bar มีความแม่นยำเมื่อ *l/W* ≥ 3 ดังแสดงใน รูปที่ 2.9 โดยค่า *R_{obs}* คือค่าที่ได้จากผลการทดลอง และ *R_{true}* คือค่าที่ได้จากการคำนวณ จะเห็นว่า เมื่อ *l/W* ≤ 3 ค่าที่ได้จากการทดลองจะน้อยกว่าความเป็นจริง ดังนั้นจึงมีวิธีการวัดฮอลล์ที่เรียกว่า Van der Pauw ซึ่งในการวัดฮอลล์ก็คล้าย ๆ กับการวัดค่าสภาพด้านทานดังกล่าวมาแล้วข้างต้นแต่จะ แตกต่างในรายละเอียดเกี่ยวกับการจ่ายกระแสและวัดความต่างศักย์ เนื่องจากการวัดฮอลล์จะจ่าย กระแสและวัดกวามต่างศักย์ในแนวทแยงดังรูปที่ 2.10

รูปที่ 2.10 แสดงการวัดฮอลล์แบบ Van der Pauw⁽²⁷⁾

จากการวัดฮอลล์แบบ Van der Pauw แสดงสมการดังต่อไปนี้⁽²⁸⁾

โดยสมการที่ 2.28 ถือว่าเทอมของ Magnetoresistive ($\mu_H^2 B^2$) มีค่าน้อยมาก และถ้ำ B=0 ความ ต่างศักย์ระหว่างจุดที่ 2 และจุดที่ 4 คือ

ถ้าใส่สนามแม่เหล็กเข้าไปจะได้

ถ้าถือว่าความหนาแน่นกระแส (Current density) ไม่เปลี่ยนในสนามแม่เหล็กดังนั้นจะได้ $j' = \bar{j}$ ทำ ให้ได้สมการที่ 2.31

เนื่องจากว่าสนามแม่เหล็กตั้งฉากกับสารตัวอย่าง ดังนั้นเขียนเป็น $\vec{B} = B\hat{Z}$ สมการที่ 2.31 จะ กลายเป็น

$$V_{H42} = \rho \mu_H B I / t$$
 (2.32)

จากสมการที่ 2.32 นำไปหาค่า Hall coefficient ได้ดังนี้

$$R_H = \frac{tV_{H42}}{IB} \tag{2.33}$$

จากนั้นนำหาก่าต่าง ๆ เช่น ความหนาแน่นพาหะและ โมบิลิตี้คังสมการที่ 2.34

 $n = \frac{6.25 \times 10^{18}}{R_H (cm^3 / C)}$ $\mu_H = \frac{R_H (cm^3 / C)}{\rho(\Omega.cm)}$

..... (2.34)

ในการทดลองจะพยายามกำจัดผลจาก Error ต่าง ๆ ไม่ว่าจะเป็นจากแกลวานอมิเตอร์หรือ Seabeck effect เมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิ ดังนั้นจะจ่ายกระแสและวัดความต่างศักย์ในรูปแบบต่าง ๆ โดยแบ่งเป็น 4 แบบ ดังรูปที่ 2.11 โดยในแต่ละแบบจะเปลี่ยนทิศของสนามแม่เหล็กพุ่งเข้าและพุ่ง ออกจากสารตัวอย่าง และนำมาหาค่าเฉลี่ยดังตารางที่ 2.1 การหาค่าเฉลี่ยของความต่างศักย์แสดงดัง สมการที่ 2.35

ตารางที่ 2.1 การจ่ายกระแสและวัดความต่างศักย์⁽²⁹⁾

รูปที่ 2.11 แสดงการวัดฮอลล์ โดยจ่ายกระแสและความต่างศักย์ในรูปแบบต่างๆ

2.4 โครงสร้างนาโน มิติ และผลกระทบทางควอนตัม

สสารที่มีขนาดความกว้าง ความยาว และความสูง โดยทั่วไปแล้วเราเรียกสสารนั้นว่ามีมิติ เท่ากับ 3 มิติ ในการลดจำนวนมิติของสสารให้เหลือ 2 1 หรือ 0 มิตินั้น ทำได้โดยการลดขนาดด้าน ใดด้านหนึ่งของสสาร เช่น การลดขนาดความกว้าง และความยาวลง สสารก็จะเหลือแต่มิติความสูง เพียงอย่างเดียวนั้น ดังนั้นสสารนี้จึงมี 1 มิติ เป็นต้น แต่ในทางทฤษฎีแล้วขนาดที่ลดลงในแต่ละด้าน จะต้องเหลือค่าเท่ากับศูนย์ ซึ่งในความเป็นจริงแล้วเราไม่สามารถลดขนาดด้านใดด้านหนึ่งให้เหลือ ศูนย์ได้ ทำให้เกิดข้อสงสัยว่าจะต้องลดขนาดลงไปจนถึงเท่าใดจึงจะถือว่าลดจำนวนมิติลงไปแล้ว

แต่เมื่อเราพิจารณาที่สมบัติของสสาร คือเมื่อเราลดขนาดของสสารไปถึงจุดจุดหนึ่งสมบัติ บางอย่างของสสารก็จะเริ่มเปลี่ยนแปลงไป ซึ่งขนาดที่ว่านั้นอยู่ในระดับนาโนเมตรลงไป คือ น้อย กว่า 100 นาโนเมตร ยกตัวอย่างเช่น สารชนิดหนึ่งมีขนาดเท่ากับ 1x1x1 ลูกบาศก์เมตร ถูกลด ปริมาตรลงเหลือ 1x1x1 ลูกบาศก์มิลิเมตร สมบัติของสารจะยังไม่เปลี่ยนแปลงไป แต่เมื่อลดขนาด ของสารลงให้อยู่ในระดับของนาโนเมตร เช่น 1x1x1 ลูกบาศก์นาโนเมตร (อนุภาคนาโน) สมบัติ ของมันจะเปลี่ยนไป ⁽³⁰⁾ จากตัวอย่างที่กล่าวมาจึงถือว่ามิติของสารลดลงจาก 3 มิติเป็น 0 มิติ ซึ่งเรา เรียกสมบัติที่เปลี่ยนแปลงนี้ว่าเป็นผลที่มาจากผลกระทบทางควอนตัม (Quantum effect) ซึ่งการ เปลี่ยนแปลงที่เห็นได้ชัดเจนคือ การเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นของสถานะของสาร⁽³¹⁾ และการ เปลี่ยนแปลงปริมาณพื้นที่ผิวต่อปริมาตร ดังที่กล่าวแล้วในบทที่ 1

ความหนาแน่นของสถานะของสาร คือจำนวนสถานะที่อนุภาคจะครอบครองได้ต่อหนึ่ง หน่วยปริมาตร และอนุภาคที่ครอบครองสถานะใดๆ ก็จะแสดงสมบัติของสถานะนั้นๆ ออกมา ดังนั้นเมื่อความหนาแน่นของสถานะเปลี่ยนแปลงไป สมบัติของสารจะเปลี่ยนแปลงตามไปด้วย เช่น การเปลี่ยนแปลงความนำไฟฟ้า การเปลี่ยนแปลงจุดหลอมเหลว การเปลี่ยนแปลงสมบัติการ เป็นสารแม่เหล็ก ฯลฯ เป็นต้น ซึ่งดังที่กล่าวมาความหนาแน่นสถานะจะเปลี่ยนแปลงตามมิติ หรือ ขนาดของสาร ในรูปที่ 2.12 แสดงกราฟความหนาแน่นสถานะของสารในแต่ละมิติ จากกราฟจะ เห็นได้ชัดเจนว่าเมื่อสารมีขนาดลดลงเป็น 0 มิติ ความหนาแน่นสถานะจะเหลือเฉพาะเป็นบางค่า เท่านั้น ซึ่งจะแสดงถึง Quantum effect ที่ชัดเจน

ร**ูปที่ 2.12** กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นสถานะของสาร⁽³²⁾

ยกตัวอย่างสารที่มีขนาด 0 มิติ เช่น nanodot, nanoparticle เป็นต้น นอกจากสารที่มีขนาด 1 และ 2 มิติ เช่น nanowire, nanorod, nanofiber และ nanobelt, nanoribbon ตามลำดับ เป็นต้น ซึ่งจาก กราฟในรูปที่ 2.36 สมการที่ใช้อธิบายคือ

ยกตัวอย่างสารที่มีสมบัติเปลี่ยนแปลงไป เมื่อมิติของสารเปลี่ยนแปลงเช่น อนุภาคทองคำที่ มีขนาดเล็กมากในระดับนาโนเมตร⁽³³⁾ หรือเรียกว่า อนุภาคนาโน Nanodot / Nanoparticle สีของ ทองกำจะเปลี่ยนแปลงแสดงดังรูปที่ 2.13 ซึ่งจากเดิมทองกำที่เห็นตามธรรมดาจะมีสีทอง แต่เมื่อ ขนาดอนุภากเล็กลงสีที่สังเกตเห็นจะเปลี่ยนไป เช่น สีแดง สีม่วง หรือ สีฟ้า เป็นต้น

รูปที่ 2.13 การเปลี่ยนแปลงสีของอนุภาคทองคำเมื่อมีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร⁽³³⁾

นอกจากนั้นในขณะที่ขนาดของอนุภาคทองคำเล็กลง โครงสร้างของทองคำก็จะเปลี่ยนไป ด้วย ซึ่งจากเดิมทองคำจะมีโครงสร้างเป็นแบบ FCC แต่เมื่ออยู่ในสถานะ อนุภาคนาโน โครงสร้าง จะเปลี่ยนไปเป็น truncated octahedron, icosahedrons, marks decahedron หรือ cub octahedron ดัง แสดงในรูปที่ 2.14 a, b, c และ d ตามลำดับ

ร**ูปที่ 2.14** การเปลี่ยนแปลงโครงของอนุภาคทองคำเมื่อมีขนาคเล็กในระดับนาโนเมตร⁽³³⁾

2.5 คุณสมบัติของสารซิงค์ออกไซด์

สารซิงค์ออกไซค์เป็นสารกึ่งตัวนำประเภทหนึ่ง ซึ่งในทางฟิสิกส์จะนิยามสารกึ่งตัวนำว่า เป็นฉนวนไฟฟ้าที่อุณหภูมิศูนย์องศาสัมบูรณ์ (T = 0 K) เนื่องจากประจุทั้งหมดอยู่ในแถบวาเลนซ์ (Valence band) จึงไม่มีอิเล็กตรอนอยู่ในแถบการนำ (Conduction band) เลย แต่ที่อุณหภูมิ T > 0 K อิเล็กตรอนจะถูกกระตุ้นจากแถบวาเลนซ์ให้ขึ้นไปอยู่ยังแถบการนำได้ ทำให้เกิดการนำไฟฟ้าได้ใน สาร ซึ่งสามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้ที่อุณหภูมิห้อง ดังแสดงแถบพลังงานในรูปที่ 2.15

สารซิงค์ออกไซด์มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล (Hexagonal structure) โดยมีสมบัติทาง กายภาพบางประการแสดงในตารางที่ 2.2

น้ำหนักโมเลกุล สัดส่วนน้ำหนักอะตอมของสังกะสี		81.7	
		65.7 %	
สัดส่วนน้ำหนักอะตอมของออกซิเจน		34.3 %	
ความหนาแน่น		5.6803 กรัม/ ลบ.ซม.	
	จุดเดือด		
ช่อง	ว่างแถบพลังงาน	3.3 eV (~300 K)	
205	โครงสร้าง	Hexagonal a=b=3.24 A°, c=5.20 A°	
Ent	halpy of fusion	52.30 kJ/ mol	

ตารางที่ 2.2 สมบัติกายภาพบางประการของสารซิงค์ออกไซด์⁽³⁴⁾

เนื่องจากสารซิงค์ออกไซด์มีโครงสร้างเป็นแบบเฮกซะโกนอลดังในรูปที่ 2.16 ในบางครั้ง การอธิบายระนาบของสารซิงค์ออกไซด์ด้วยระบบ (bkl) นั้น ไม่สามารถอธิบายได้ดี เพราะ เวกเตอร์ a และ เวกเตอร์ b ในการบอกทิศทางในผลึกไม่อยู่ในทิศของแกน x หรือ y โดยที่ a และ b ทำมุมกัน 120 องศา

ดังนั้นจึงเป็นเหตุทำให้การอธิบายระนาบในโครงสร้างเฮกซะโกนอล จำเป็นต้องใช้ตัว แปรถึง 4 ตัว คือเพิ่มตัวแปร i โดยที่ i = -(h+k) ซึ่งจะเขียนเป็นระบบ (hkil) ยกตัวอย่างเช่น ระนาบ (1 1 0) เป็น (1 1 -2 0) เป็นต้น ซึ่งระบบ (hkil) จะมีประโยชน์อย่างมากในการใช้อธิบายโครงสร้าง ของผลึก เกี่ยวกับการวิเคราะห์หาระนาบที่เท่ากันแต่ระบบ (hkl) ต่างกัน ยกตัวอย่างระนาบ (110) เมื่อใช้ระบบ (hkl) จะสามารถหาระนาบอื่นๆ ได้คือ (110) และ (-1-10) แต่เมื่อใช้ระบบ (hkil) แล้ว จะได้ระนาบ (11-20) (-1-120) (2-1-10) (-2110) (-12-10) (1-210) เป็นต้น จะเห็นระบบ (hkil) จะใช้ อธิบายได้หลากหลายกว่า ซึ่งจะใช้วิเคราะห์เส้นเข็มขัดนาโนซิงก์ออกไซด์จากงานวิจัยนี้

ร**ูปที่ 2.16** โครงสร้างสารซิงค์ออกไซด์

2.6 กระบวนการเกิดโครงสร้างนาโน

เนื่องจากการเตรียมโครงสร้างนาโนของสารซิงค์ออกไซค์ที่เจือด้วยอะลูมิเนียมด้วยวิธีการ สปัตเตอริง ยังมีกลุ่มนักวิทยาศาสตร์จำนวนน้อยที่ศึกษาเกี่ยวกับการเกิดโครงสร้างนาโนของสารซิ งค์ออกไซค์ที่เจือด้วยอะลูมิเนียม แต่ก็มีสมมุติฐานว่าน่าจะเกิดในลักษณะเดียวกันกับการเกิดผลึก โดยทั่วไป ซึ่งสมมุติฐานของการเกิดโครงสร้างนาโนซิงก์ออกไซค์ที่เจือด้วยอะลูมิเนียมมี 2 แบบ ดังนี้กือ

2.6.1 Vapour-solid phase (VS) mechanism⁽³⁵⁾

โครงสร้างนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอะลูมิเนียมเกิดจากไอของสาร (vapour phase) จากนั้นไอของสารเหล่านั้นจะเกิดการควบแน่นและตกตะกอนลงบนผิวภายนอกของสาร โดยการ ควบแน่นจะเกิดขึ้นส่วนบนสุดและทับถมกันสูงขึ้นเรื่อย ๆ ทำให้โครงสร้างนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ เจือด้วยอะลูมิเนียมมีความยาวเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.17

31

2.6.2 Vapour-liquid-solid phase(VLS) mechanism⁽³⁵⁾

โครงสร้างนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอะลูมิเนียมเกิดจากบางส่วนของสารหลอมเหลว แล้วระเหยไปเป็นไอ(vapour phase) จากนั้นเกิดการควบแน่นและตกตะกอนลงบนผิวภายนอก ของสารซึ่งอยู่ในสถานะระหว่างของแข็งและของเหลว โดยการระเหยจะเกิดขึ้นส่วนบนสุดและ ทับถมกันสูงขึ้นเรื่อย ๆ ทำให้โครงสร้างนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอะลูมิเนียมมีความยาวเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.18

รูปที่ 2.18 แสดงการเกิดเส้นเข็มขัดนาโนซิงค์ออกไซด์ตามสมมุติฐาน VLS mechanism

2.7 เทคนิคการปลูกผลึกเชิงเดี่ยวของสารซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอะลูมิเนียม

ผลึกเชิงเดี่ยว (Single crystal) คือผลึกที่ประกอบด้วยหน่วยเซลล์ (unit cell) ที่มีการเรียงตัว ของอะตอมหรือโมเลกุลในลักษณะเดียวกันทั้งก้อนผลึก โดยที่เทคนิคการปลูกผลึกเชิงเดี่ยวของสาร ซิงค์ออกไซด์สามารถทำได้หลายวิธีขึ้นอยู่กับเงื่อนไขที่ใช้ และธรรมชาติของสาร ยกตัวอย่าง เทคนิคการปลูกผลึกเชิงเดี่ยวของสารซิงค์ออกไซด์ ดังต่อไปนี้

2.7.1 เทคนิค Pulsed Laser Deposition (PLD)^(14,36)

เป็นกระบวนการที่ใช้พลังงานจากเลเซอร์ความเข้มสูงกระตุ้นให้อะตอมหรือโมเลกุลหลุด ออกจากเป้าสาร (target) ทำให้เกิดไอของสารที่ด้องการสังเคราะห์ เมื่อไอของสารมีมากเพียงพอจะ ทำให้เกิดการควบแน่นเป็นผลึกเชิงเดี่ยวบนแผ่นรองรับที่ต้องการ โดยที่การยิงลำเลเซอร์ลงบนเป้า สารจะให้เป็นจังหวะ แสดงดังรูปที่ 2.19

ร**ูปที่ 2.19** แสดงแบบจำลองเทคนิค PLD

2.7.2 เทคนิค Thermal evaporation

Thermal evaporation เป็นเทกนิกที่ง่าย คือการให้พลังงานความร้อนแก่ก้อนสาร จนทำให้ ก้อนสารนั้นระเหยกลายเป็นไอ เมื่อไอของสารมีมากเพียงพอจะทำให้เกิดการควบแน่นเป็นผลึก เชิงเดี่ยวบนแผ่นรองรับที่ต้องการ หรือควบแน่นลงบนก้อนสารนั้นๆ ซึ่งสามารถใช้ขด ลวดความร้อนเป็นตัวให้พลังงาน เช่น เตาเผาสาร เป็นต้น โดยที่สามารถเผาสารในบรรยากาศของ ก๊าซต่างๆ ตามที่ต้องการได้ยกตัวอย่างเช่น เผาสารซิงก์ออกไซด์ในบรรยากาศของออกซิเจน เป็น ต้น

2.7.3 เทคนิค Metal Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD)⁽¹⁵⁾

MOCVD เป็นเทคนิกที่ใช้ปฏิกิริยาเคมี ของสารโลหะอินทรีย์ ยกตัวอย่างเช่น diethyl zinc [Zn(C₂H₅)₂] ทำปฏิกิริยากับก๊าซออกซิเจน เกิดเป็นสารซิงค์ออกไซด์ ซึ่งปฏิกิริยานี้จะเกิดขึ้นที่ อุณหภูมิสูง ประมาณ 475 องศาเซลเซียส⁽¹⁵⁾ ดังนั้นจึงต้องให้ความร้อนแก่แผ่นรองรับ หรือที่ที่ ต้องการให้เกิดปฏิกิริยา ดังนั้นสารซิงค์ออกไซด์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาเคมีดังกล่าวก็จะรวมตัวกัน กลายเป็นผลึกเชิงเดี่ยว บนแผ่นรองรับ แสดงดังรูปที่ 2.20

รูปที่ 2.20 แสคงแบบจำลองเทคนิค MOCVD

33

2.7.4 กระบวนการสปัตเตอริง (Sputtering technique) (37,38)

ในงานวิจัยนี้ใช้เทคนิคการสปัตเตอริงสังเคราะห์เส้นเข็มขัดนาโนซิงค์ออกไซด์ ซึ่งในทาง ทฤษฎีการสปัตเตอริงเป็นการถ่ายเทพลังงาน และโมเมนตัม ของก๊าซไอออน กับเป้าสาร ทำให้เกิด ไอของสารที่ต้องการสังเคราะห์มากพอจนเกิดการควบแน่นเกิดเป็นผลึกเชิงเดี่ยว ซึ่งมีรายละเอียด ของกระบวนการสปัตเตอริง ดังต่อไปนี้

วิธีการสปัตเตอริง เป็นกระบวนการที่ทำให้อะตอมที่ผิวหน้าของสาร (Target) หลุดออกมา โดยการเคลื่อนที่เข้าไปชนของอนุภาคที่มีพลังงานสูง ในระหว่างการชนหรือการกระทบกันจะเกิด การถ่ายเทพลังงานและ โมเมนตัมให้กับอะตอมที่ถูกชนและอะตอมใกล้เกียง การที่อะตอมที่ผิวหน้า ของสาร สามารถที่จะเคลื่อนที่หลุดออกมาจากพื้นผิวของสารนั้นได้จะต้องมีพลังงานที่เพียงพอที่จะ ชนะแรงยึดเหนี่ยวทางเคมีกับอะตอมใกล้เกียง และเป็นพลังงานจลน์ให้กับอะตอมที่หลุดออกมา และอะตอมที่หลุดออกมาจากผิวสาร แสดงดังรูป 2.21 ส่วนมากจะสามารถเคลื่อนที่ภายใต้ สนามไฟฟ้า เนื่องจากอะตอมที่หลุดออกมาจะมีสถานะเป็นไอออน หรือบางครั้งการชนของอนุภาค พลังงานสูงอาจเป็นกลางทางทางไฟฟ้าก็ได้ ดังนั้นในการสปัตเตอริงจำเป็นที่ต้องมีกระบวนการ ดังนี้ คือ

ร**ูปที่ 2.21** แสดงการชนของอนุภาคพลังงานสูงกับผิวหน้าของเป้าเม็ดสาร (target)

 เป้าเม็คสาร (Target) เพื่อให้อนุภาคพลังงานสูงเคลื่อนที่เข้าชน และเป้าเม็คสารนี้คือ สาร ที่ต้องการจะสังเคราะห์ เช่น ถ้าต้องการสังเคราะห์สารซิงค์ออกไซค์ก็ต้องใช้เป้าเม็คสารที่ทำมาจาก สารซิงค์ออกไซค์

2. อนุภาคพลังงานสูง ที่สามารถเคลื่อนที่เข้าชน และเกิดการถ่ายเทพลังงานและโมเมนตัม ให้กับอะตอมที่ผิวหน้าของสาร ได้อย่างมีประสิทธิภาพ และที่สำคัญอนุภาคพลังงานสูงนี้ต้องไม่ทำ ปฏิกิริยาเคมีใดๆ กับสาร อนุภาคอิเล็กตรอนเป็นอนุภาคที่มีประจุลบ เป็นอนุภาคที่ง่ายต่อการผลิต และสามารถเร่งให้เกิดพลังงานสูงภายใต้สนามไฟฟ้าได้ง่าย แต่ว่ามวลของอิเล็กตรอนมีค่าน้อยมาก เมื่อเทียบกับอะตอมที่ผิวหน้าของเป้าเม็ดสาร ซึ่งทำให้การถ่ายเทพลังงานและการถ่ายเทโมเมนตัม ระหว่างอิเล็กตรอนกับอะตอมที่ถูกชนเป็นไปอย่างไม่มีประสิทธิภาพ ตามทฤษฎีทางฟิสิกส์แล้ว การถ่ายเทพลังงานและโมเมนตัมจะมีประสิทธิภาพสูงสุดเมื่อมวลของอนุภาคที่ชนและอนุภาคที่ถูก ชนมีค่าเท่ากัน ดังนั้นจำเป็นต้องเลือกอะตอมและสามารถเร่งอนุภาคไอออนของอะตอมนั้นใน สนามไฟฟ้าได้ ซึ่งโดยส่วนมากจะใช้อะตอมของก๊าซเฉื่อย เช่น ก๊าซอาร์กอน เป็นต้น ซึ่งทำให้อัตรา การหลุดของอะตอมที่ผิวหน้าของสาร สูงเพียงพอตามที่ต้องการ

 อนุภาคพลังงานสูงนั้นจะต้องถูกผลิตขึ้นมาอย่างต่อเนื่อง เพื่อให้การสังเคราะห์เกิดขึ้นได้ อย่างต่อเนื่อง ตามความต้องการซึ่งสามารถทำได้จากกระบวนการก๊าซดิสชาร์จ Gas glow discharge

กระบวนการก๊าซดิสชาร์จ เกิดขึ้นเมื่อป้อนแรงดันไฟฟ้ากระแสตรงให้กับขั้วอิเล็กโตรด 2 ขั้ว ที่วางห่างกัน ทำให้เกิดสนามไฟฟ้าเกิดขึ้นระหว่างขั้วอิเล็กโตรดทั้งสอง ในระบบนี้จะมี อิเล็กตรอนอิสระเกิดขึ้นเอง ที่เกิดจากพลังงานความร้อน (Thermal electron) หรือว่ามาจากรังสีจาก นอกโลกเช่น รังสีคอสมิก เป็นต้น อิเล็กตรอนเหล่านี้จะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้าทำให้เกิดการ เคลื่อนที่การเคลื่อนที่ ทำให้อิเล็กตรอน นี้จะไปชนกับอะตอมอื่น ซึ่งการถ่ายเทพลังงานของ อิเล็กตรอน จะเกิดการไอออไนซ์ของอะตอมนั้น เกิดเป็นไอออนซึ่งไอออนที่เกิดขึ้นนี้จะถูกเร่งด้วย สนามไฟฟ้า โดยที่ไอออนบวกจะวิ่งเข้าสู่ขั้วลบ และไอออนลบจะวิ่งเข้าสู่ขั้วบวก ซึ่งการเคลื่อนที่นี้ จะเกิดการชนกันขึ้นระหว่างอะตอมอื่น ๆ ทำให้เกิดการไอออไนซ์กับอะตอมอื่น ทำให้ปริมาณ ไอออนมีมากขึ้น

อาร์เอฟสปัตเตอริง เป็นเทคนิคในการเพิ่มปริมาณไอออนหรืออนุภาคพลังงานสูงให้มี ปริมาณมากขึ้น โดยแบ่งระบบอาร์เอฟสปัตเตอริงออกเป็นสองส่วนคืออาร์เอฟ สปัตเตอริงและ แมกนีตรอน สปัตเตอริง ซึ่งโดยส่วนมากแล้วจะมีทั้งสองระบบรวมกันอยู่ เรียกว่า อาร์เอฟ แมก นิตรอน สปัตเตอริง โดยแต่ละระบบสามารถอธิบายได้ดังนี้

แมกนิตรอน สปัตเตอริง คือ การเพิ่มปริมาณไอออน โดยที่เพิ่มระยะทางการเคลื่อนที่ของ อนุภาคที่มีประจุ เนื่องจากแรงลอร์เลนซ์ทำให้อนุภาคเคลื่อนที่เป็นเกลียว หรือเป็นวงกลม เมื่อการ เคลื่อนที่ของอนุภาคทำมุมกับสนามแม่เหล็ก ทำให้โอกาสที่อนุภาคที่มีประจุเหล่านี้จะไปชนกับ อนุภาคอื่นๆ มีมากขึ้น ทำให้ปริมาณไอออนที่เกิดขึ้นในระบบมีปริมาณมากเพียงพอกับความ ต้องการ นอกจากนั้นสนามแม่เหล็กก็สามารถกักอิเล็กตรอนและอนุภาคที่มีประจุไว้ไม่ให้เคลื่อนที่ ออกไป แสดงดังรูปที่ 2.22

รูปที่ 2.22 แสดงการเคลื่อนที่ของอนุภาคประจุในสนามแม่เหล็ก

ระบบสปัตเตอริงที่ใช้สนามแม่เหล็กในการเพิ่มปริมาณไอออนนั้น ถ้าสนามแม่เหล็กมี ทิศทางขนานกับสนามไฟฟ้าเรียกว่า Longitudinal field จะทำให้ประสิทธิภาพของการเพิ่มปริมาณ ไอออนไม่สูงมากนัก แต่สามารถรักษาความสม่ำเสมอของฟิล์มไว้ได้ดี ในกรณีที่ของสนามแม่เหล็ก ตั้งฉากกับสนามไฟฟ้าเรียกว่า Transverse field เป็นขบวนการเพิ่มปริมาณไอออนที่ให้ ประสิทธิภาพที่ดีกว่าการวางทิศทางของสนามแม่เหล็กขนานกับสนามไฟฟ้า

ความถี่ที่ใช้ในระบบ อาร์ เอฟ สปัตเตอริง คือ 13.56 MHz , 27.12 MHz และ 40.68 MHz ซึ่งเป็นเครื่องกำเนิดที่ผลิตขึ้นในทางการค้า และรบกวนระบบโทรคมนาคมน้อยที่สุด ในขณะที่ให้ ประสิทธิภาพการเกิดไอออไนเซซั่นที่สูงด้วยเช่นกัน โดยปกติการใช้สัญญาณ อาร์ เอฟ กับระบบ สปัตเตอริง การออกแบบจำเป็นที่จะต้องมีวงจรแมชชิ่ง เพื่อให้ประสิทธิภาพของการสปัตเตอสูงสุด เช่น การใช้สายที่ต่อยาวเกินไปทำให้เพิ่มค่าอินดักตีฟ รีแอกแตนซ์ให้กับวงจร เป็นต้น ดังรูปที่ 2.23

รูปที่ 2.23 แสดงระบบ อาร์เอฟ แมกนิตรอน สปัตเตอริง

ดังนั้นระบบอาร์เอฟสปัตเตอริงเป็นระบบที่ผลิตไอออนหรืออะตอมในอัตราสูง และ มากกว่าระบบ ดีซีสปัตเตอริงที่ใช้กำลังเท่ากัน และระบบอาร์เอฟสปัตเตอริงสามารถใช้กับเป้าสาร ที่มีสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้าได้ ซึ่งในงานวิจัยนี้ต้องการกวามหนาแน่นของบรรยากาศของไอออน หรืออะตอมในปริมาณมาก และ เป้าสารซิงก์ออกไซด์มีสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้า ดังนั้นจึงเป็นเหตุผล ที่เลือกใช้ระบบอาร์เอฟสปัตเตอริงในการสังเกราะห์เส้นเข็มขัดนาโนซิงก์ออกไซด์

2.8 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด Scanning Electron Microscope, SEM

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราคประกอบค้วยโครงสร้างที่สำคัญ 5 ส่วนคือ

- ระบบอิเล็กตรอนออพติก(electron optics system)
- 2. ระบบสุญญากาศ(vacuum system)

1.

4.

5.

- ระบบระบายความร้อน(cooling system)
 - ระบบจ่ายกำลังไฟฟ้า(power supply system)
 - ระบบสร้างและบันทึกภาพ(image translating and photo recording)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราคเหมาะกับการสร้างภาพของกลุ่มสัญญาณ ใน การศึกษาโครงสร้างของพื้นผิวของชิ้นตัวอย่าง การสร้างภาพจะต้องบีบลำอิเล็กตรอนด้วยเลนส์ ออพเจคทีฟจนมีลักษณะเป็น electron probe โฟกัสลงบนชิ้นตัวอย่าง สัญญาณอิเล็กตรอนจึงเกิด เฉพาะจุดที่ปลาย electron probe ตกกระทบ การสร้างภาพไมโครไม่สามารถฉายไปบนฉากเรือง แสง จึงจำเป็นต้องอาศัยระบบส่องกราคบนที่กำหนดบนชิ้นตัวอย่าง และเลือกรับสัญญาณ อิเล็กตรอนชนิดใดๆ จุดต่อจุดที่ปลาย electron probe เลื่อนไป เพื่อนำไปสร้างภาพขยายที่เข้า จังหวะกัน(synchronize) บนพื้นที่ของจอภาพแกโทดเรย์

ในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราคจึงต้องมีชุดขคลวดแม่เหล็กไฟฟ้าควบคุมการ ส่องกราด(scanning coil) และชุดกำเนิดภาพเพิ่มขึ้น ชุดควบคุมการส่องกราดจะทำหน้าที่บังคับให้ electron probe เคลื่อนในแนวแกนนอนและแกนตั้งบนระนาบของตัวอย่างเป็นพื้นที่สี่เหลี่ยมผืนผ้า คล้ายระบบสแกนของโทรทัศน์ ดังแสดงในรูปที่ 2.25

ร**ูปที่ 2.25** แสคง โปรบอิเล็กตรอนเคลื่อนในแนวแกนนอนและแกนตั้งบนระนาบของตัวอย่าง⁽⁴⁰⁾

2.9 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน Transmission Electron Microscope,

TEM⁽⁴¹⁾

เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM) เป็นเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาโครงสร้างจุลภาคและโครงสร้างผลึกของวัสดุ โดยยิงลำอิเล็กตรอน ผ่านชิ้นงานซึ่งได้รับการเตรียมให้มีลักษณะบาง (ประมาณน้อยกว่า 500 นาโนเมตร) แล้วศึกษา อิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านชิ้นงานหรือเลี้ยวเบนจากระนาบต่างๆ ในชิ้นงาน โดยที่หลักการทำงาน เบื้องต้นพร้อมทั้งขีดความสามารถและข้อจำกัดของเทคนิค TEM มีรายละเอียดดังต่อไปนี้ รูปที่ 2.26 (ก) แสดงตัวอย่างกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM) และรูปที่ 2.26 (ง) แสดงส่วนประกอบในของกล้อง

ร**ูปที่ 2.26** (ก) แสดงตัวอย่างกล้อง TEM, (ข) ตำแหน่งของเลนส์แม่เหล็ก

กล้อง TEM ประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน หรือปืนอิเล็กตรอนซึ่งทำมาจากทังสเตน (W) แลนธานัมเฮกซะบอไรด์ (LaB₆) หรือ ทังสเตนเคลือบเซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO₂) ใน ลักษณะเดียวกับกล้อง SEM แต่ความต่างศักย์ที่ใช้เร่งอิเล็กตรอนในกล้อง TEM สูงถึง 100-400 กิโล โวลต์ (kV) กล้อง TEM ทำงานโดยการใช้เลนส์คอนเดนเซอร์ (condenser lens) 2 อัน โฟกัสลำ อิเล็กตรอนให้ขนานกับคอลัมน์ของกล้อง จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะผ่านชิ้นงานที่เตรียมให้บาง (<500 นาโนเมตร) และเกิดการเลี้ยวเบนลำอิเล็กตรอนที่เลี้ยวเบนจะถูกโฟกัสมารวมกันเป็นจุด เลี้ยวเบน (diffraction spots) ที่ระนาบโฟกัสด้านหลัง (back focal plane) โดยเลนส์วัตถุจากนั้นจะ ผ่านไปยังเลนส์แม่เหล็กอีก 3 ตัวเพื่อขยายภาพและแสดงภาพบนจอของกล้อง TEM เทคนิค TEM จะให้ข้อมูลภาพใน 2 ลักษณะ ได้แก่

ภาพขยาย (image) ซึ่งให้รายละเอียดของโครงสร้างจุลภาคในช่วงกำลังขยายตั้งแต่
 10,000 ถึง 1,000,000 เท่า

 รูปแบบการเลี้ยวเบน (diffraction pattern) ซึ่งให้รายละเอียดโครงสร้างการจัดเรียงตัว ของอะตอมในวัสดุ

นอกจากการถ่ายภาพแล้ว กล้อง TEM สามารถใช้ร่วมกับเทคนิคสเปกโตรสโคปี (spectroscopy) อื่นๆ เช่น Energy Dispersive Spectrometry (EDS) และ/หรือ Electron Loss Spectrometry (EELS) เทคนิคเหล่านี้สามารถใช้ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของวัสดุ ซึ่งจะให้ข้อมูล เสริมที่สำคัญในหลายๆ ด้าน

ความรู้พื้นฐานในการใช้งาน TEM

ในการใช้เทคนิค TEM ผู้ใช้เครื่องควรมีความรู้พื้นฐานทางค้านผลึกวิทยา (crystallography) แลตทิชส่วนกลับ (reciprocal lattice) และการเลี้ยวเบนของคลื่น ทั้งนี้การเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนมี หลักการพื้นฐานเช่นเดียวกันกับการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์และแสงสีขาว ความรู้พื้นฐานเหล่านี้ ผู้อ่าน สามารถศึกษาเพิ่มเติมได้จากเอกสารอ้างอิงที่ให้ไว้

การเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนใน TEM เกิดจากการที่ลำอิเล็กตรอนตกกระทบระนาบหนึ่งๆ ในแผ่นชิ้นงานและเกิดการเลี้ยวเบนเป็นมุมเท่าๆ กัน เมื่อลำอิเล็กตรอนที่เกิดการเลี้ยวเบนจาก ระนาบหนึ่งๆ ผ่านชิ้นงานออกมาก็จะถูกโฟกัสโดยเลนส์วัตถุให้มารวมกันที่จุดดิฟแฟรกชัน (ภาพ 2.25) การเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนใน TEM เป็นไปตามสมการของแบรกก์ (Bragg's equation) ดังนี้

 $2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \qquad (2.37)$

โดยที่ d_{hkl} คือระยะระหว่างระนาบ (hkl),θคือมุมตกกระทบ,λ คือความยาวคลื่นและ n คือ เลขจำนวนเต็ม(1,2,3,...) สำหรับภาพดิฟแฟรกชันที่ศึกษากันโดยทั่วไปในกล้อง TEM นั้น จะใช้ค่า n=1

ผู้ใช้กล้อง TEM สามารถเลือกศึกษารายละเอียดของผลึกในระนาบต่างๆ ในชิ้นงานได้โดย การใส่แอพเพอร์เจอร์วัตถุรอบจุดดิฟแฟรกชันเนื่องมาจากระนาบใดๆ (hkl) หากจุดที่เลือกคือจุดที่ สว่างที่สุดตรงกลาง ที่เรียกว่า จุดส่งผ่านลงมาโดยตรง หรือ จุด 000 (transmitted spot) ก็จะได้ภาพที่ เรียกว่า ภาพใบรต์ฟิลด์ (bright field image) เช่น ภาพที่ 2.27 (ก)

Copyright [©] by Chiang Mai University All rights reserved

ร**ูปที่ 2.27** แสดงแผนภาพการเกิด (ก) ภาพไบรต์ฟิลด์ (bright field image), (ง) (dark field image) ที่ ไม่ชัด, (ก) ภาพดาร์กฟิลด์ที่ชัด

สำหรับการศึกษาจุคคิฟแฟรกชัน hkl อื่นๆ การเลือกแอพเพอร์เจอร์วัตถุไปหาจุค hkl ซึ่งไม่ อยู่ในแกนออปติก (optic axis)จะทำให้ได้ภาพคาร์กฟิลค์ (dark field image) ที่ไม่คมชัค (เช่นภาพที่ 2.27 (บ)) การถ่ายภาพคาร์กฟิลค์ที่คมชัคจะทำได้โดยการเลื่อนจุค hkl ให้อยู่ในแกนออปติก เช่น ภาพที่ 2.27 (ก) เป็นต้น

เมื่อได้เข้าใจถึงหลักการทำงานของ TEM โดยสังเขปแล้ว สิ่งสำคัญอีกอย่างหนึ่งของการใช้ เทคนิค TEM คือ การเตรียมชิ้นงาน วิธีเตรียมชิ้นงานของวัสดุแต่ละชนิดจะมีหลักการพื้นฐาน กล้ายกัน แต่แตกต่างกันไปในรายละเอียดดังจะกล่าวถึงในบทอื่นๆ ในที่นี้ขอเน้นว่าในการเตรียม ชิ้นงานสำหรับการวิเคราะห์ด้วย TEM นั้น จำเป็นต้องใช้เวลาและทักษะอย่างสูง ชิ้นงานที่ดีจะให้ ข้อมูลที่ถูกต้องและเชื่อถือได้

เนื่องจากอุปกรณ์ยึดชิ้นงาน (Specimen holder) ที่ใช้ใน TEM มีลักษณะเป็นแท่งที่ต้องใส่ เข้าไปในสุญญากาศ ชิ้นงานที่ศึกษาต้องมีขนาดเท่ากับฐานวางชิ้นงานตรงปลายของอุปกรณ์ยึด ชิ้นงานที่เป็นวงกลมที่เส้นผ่านศูนย์กลางเพียง 3 มิลลิเมตรในการเตรียมชิ้นงานที่บางมากและขนาด จำกัดเช่นนี้ ผู้เตรียมชิ้นงานจำเป็นต้องยึดชิ้นงานไว้กับแผ่นตารางสำหรับวางชิ้นงาน (specimen support grids) ที่มีขนาดเท่ากับฐานวางชิ้นงานตรงปลายของอุปกรณ์ยึดชิ้นงาน

ความลำบากในการเตรียมชิ้นงาน และเวลาที่ต้องใช้ในการศึกษาการใช้กล้อง TEM รวมทั้ง การแปลผล นับเป็นสาเหตุสำคัญที่ทำให้การใช้เทคนิค TEM สำหรับการศึกษาวัสดุในประเทศเรา ยังอยู่ในวงจำกัด อย่างไรก็ตาม เชื่อว่าเทคนิค TEM มีประโยชน์อย่างสูงสำหรับงานวิจัยในแขนง

41

ต่างๆ และเมื่อนักวิจัยในประเทศมีความเข้าใจเกี่ยวกับเทคนิคนี้เพิ่มขึ้นแล้ว คงจะให้ความสำคัญ และมีการใช้เทคนิคนี้อย่างแพร่หลายเพิ่มขึ้นในอนาคต

2.10 เทคนิคการวิเคราะห์ด้วย Energy Dispersive Spectroscope, EDS (42,43)

เกรื่องเอกซ์เรย์แบบกระจายพลังงาน โดยทั่วไปแล้วติดตั้งคู่กับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แบบส่องกราด หรือกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ที่ใช้วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี ของตัวอย่าง โดย EDS เป็นเทคนิกในระดับไมโคร ที่มีพื้นฐานมาจากลักษณะเฉพาะของเอกซ์เรย์ ซึ่งก่อให้เกิดยอดกลื่นเมื่อลำอิเล็กตรอนพลังงานสูงกระทบกับตัวอย่าง เนื่องจากธาตุแต่ละชนิดจะ ให้ลายพิมพ์ของสเปลตรัมที่มีลักษณะเฉพาะจึงใช้ระบุชนิดของธาตุที่มีอยู่ในตัวอย่างได้ ความ หนาแน่นของยอดสเปลตรัมอาจใช้หาความเข้มข้นของธาตุแต่ละชนิดในตัวอย่าง สัญญาณเอกซ์-เรย์จะถูกตรวจจับโดยหัววัด silicon-lithium ในการสร้างให้มีประสิทธิภาพต้องตั้งค่าหัววัดใน ระดับต่ำกว่าเลขอะตอมของธาตุที่จะนำมาวัด โดยทั่วไปธาตุที่หนักกว่าการ์บอน (Z=5) จะสามารถ ตรวจวัดได้ รูปที่2.28 แสดงผลจากการที่อิเล็กตรอนพลังงานสูงตกกระทบพื้นผิวของสารตัวอย่าง

รูปที่ 2.28 แสดงการวิเคราะห์ธาตุที่เป็นองค์ประกอบของสสาร โดยวิธี EDS

หลักการทำงานของเครื่องนี้ คือเมื่ออิเล็กตรอนชนกับตัวอย่างจะเกิดการถ่ายเทพลังงานทำ ให้อิเล็กตรอนในอะตอมมีพลังงานสูงขึ้น หากพลังงานนั้นมากพอจนสามารถเอาชนะแรงยึดเหนี่ยว ของนิวเคลียสได้ อิเล็กตรอนจะหลุดออกจากอะตอมกลายเป็นอิเล็กตรอนอิสระ อิเล็กตรอนใน ระดับพลังงานที่สูงกว่าจะเข้ามาแทนที่ และมีการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปของรังสี แม่เหล็กไฟฟ้า เรียกว่า รังสีเอ็กซ์ ดังแสดงในรูปที่ 2.29

รูปที่2.29 การเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานของอิเล็กตรอนภายในอะตอมส่งผลให้เกิดรังสีเอ็กซ์

ดังนั้นเมื่อนำหัววัดมาวัดความเข้มและพลังงานของรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้น แล้วเขียนกราฟ ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์และพลังงานของรังสีเอกซ์ ก็ได้สเปกตรัมการกระจาย พลังงานของรังสีเอกซ์ การแยกแยะชนิดของธาตุต่างๆ ทำได้โดยการพิจารณาค่าพลังงานของพีก การกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ แล้วระบุว่าค่าพลังงานของรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้นเป็นของธาตุอะไร เพราะว่าในแต่ละค่าพลังงานของรังสีเอกซ์ในแต่ละธาตุมีค่าที่แน่นอน

2.11 รามานสเปกโตรสโคปี (Raman Spectroscopy)

รามานสเปกโตรสโคปี ได้จากชื่อของนักฟิสิกส์ชาวอินเดีย คือ Sir Chandrasekhara Venkata Raman ซึ่งค้นพบเทคนิคนี้ในปี ค.ศ. 1929 รามานสเปกโตรสโคปี เกิดในช่วงพลังงาน เดียวกันกับอินฟราเรค สเปกตรัม (IR Spectrum) โดยอินฟราเรค สเปกตรัม ได้จากการคูดกลืนแสง อินฟราเรค แต่รามาน สเปกตรัม ได้จากการกระจัดกระจายของคลื่นแสงหลังจากการพุ่งเข้าชน โมเลกุลที่กำลังหมุนและสั่น โมเลกุลที่ไม่ดูดกลืนคลื่นแสงอินฟราเรค เช่น โมเลกุลที่ประกอบด้วย สองอะตอมที่เหมือนกัน (Homonuclear diatomic molecules) เช่น ไฮโครเจน โมเลกุล (H₂) ออกซิเจน โมเลกุล (O₂) และ ในโตรเจน โมเลกุล (N₂) ซึ่งโมเลกุลเหล่านี้ไม่มี Permanent dipole moment จึงไม่สามารถแสดงสเปกตรัมแบบสั่นและหมุนได้ รวมถึงโหมดการสั่นของโมเลกุล จำพวก Polyatomic molecule ก็เช่นกัน ดังนั้นในการศึกษาจึงอาศัยเทคนิครามานสเปกโตรสโคปี

2.11.1 ทฤษฎีควอนตัมของรามานสเปกโตรสโคปี (Quantum Theory of Raman Effect)⁽⁴⁴⁾

การเกิดการกระจัดกระจายแสงของรามาน อาจจะอธิบายได้ง่าย ๆ โดยใช้ทฤษฎีควอนตัม เมื่อพิจารณาการชนกันระหว่างคลื่นแสงความยาวคลื่นเดียวกับโมเลกุลดังแสดงในรูปที่ 2.30 มีการ ชนได้ 2 แบบ คือ

1. การชนแบบยึดหยุ่น (Elastic collision)

เป็นการชนที่ไม่มีการสูญเสียพลังงาน คลื่นแสงที่กระจัดกระจายหลังจากการชนจะมี พลังงานเท่ากับคลื่นแสงที่ตกกระทบ การกระจัดกระจายแบบนี้เรียกว่า "การกระจัดกระจายแบบเรย์ ลี (Rayleigh Scattering)"

2. การชนแบบไม่ยึดหยุ่น (Inelastic collision)

เป็นการชนที่มีการเปลี่ยนแปลงพลังงานเกิดขึ้น ซึ่งคลื่นแสงที่กระจัดกระจายหลังการชน อาจมีพลังงานสูงกว่าหรือต่ำกว่าคลื่นแสงที่ตกกระทบ การกระจัดกระจายแสงแบบนี้เรียกว่า "การ กระจัดกระจายแบบรามาน (Raman Scattering)"

ູ รูปที่2.30 ເมื่อแสงตกกระทบกับ โมเลกุลแล้วเกิดการกระจัดกระจาย

การที่คลื่นแสงกระจัดกระจายมีพลังงานสูงหรือต่ำกว่าคลื่นแสงที่ตกกระทบนั้น เนื่องจาก ปฏิกิริยาร่วมระหว่างโฟตอนกับโมเลกุล แสดงปฏิกิริยาและสเปกตรัมดังรูปที่ 2.31 โดยถ้าโฟตอน ให้พลังงานแก่โมเลกุลทำให้คลื่นแสงมีความถื่ลดลง และได้เส้นสเปกตรัมที่มีความถี่ต่ำกว่าความถึ่ ของคลื่นแสงตกกระทบ เรียกเส้นสเปกตรัมนั้นว่า เส้นสโตกส์ (Stokes lines) ถ้าโฟตอนได้รับ พลังงานจากโมเลกุลจะทำให้คลื่นแสงมีความถิ่เพิ่มขึ้น จะได้เส้นสเปกตรัมที่มีความถิ่สูงกว่าความถึ่ ของคลื่นแสงที่ตกกระทบ เรียกเส้นสเปกตรัมนั้นว่า เส้นสโตกส์ (Anti-Stokes lines) เส้น สเปกตรัมที่มีความถิ่ของคลื่นแสงตกกระทบเท่ากับความถิ่ของคลื่นแสงกระจัดกระจาย เรียกเส้น สเปกตรัมนั้นว่า เส้นเรย์ลี (Rayleigh lines)

รูปที่2.31 แสดงปฏิกิริยาและเส้นสเปกตรัมที่ให้ Stokes, Anti-Stokes และ Rayleigh lines

จากรูปที่ 2.31 จะเห็นว่าเมื่อโมเลกุลถูกกระคุ้นจากสถานะพื้น (Ground state) ขึ้นไปยัง ระดับพลังงานของการสั่นที่สูงขึ้นไประดับหนึ่งด้วยคลื่นแสงความยาวคลื่นเดียว แล้วกลับลงมายัง ระดับพลังงานของการสั่นอีกระดับหนึ่งที่ไม่ใช่สถานะพื้นจะได้เส้นสโตกส์ แต่ถ้ากลับลงมายัง สถานะพื้นเหมือนเดิมจะได้เส้นเรย์ลี ส่วนเส้นแอนติสโตกส์เกิดได้โดยตอนแรกโมเลกุลจะถูก กระคุ้นไปยังระดับพลังงานของการสั่นระดับที่ 1 ก่อน ต่อจากนั้นจะถูกกระคุ้นต่อไปยังระดับ พลังงานที่สูงกว่าแล้วจึงกลับมายังสถานะพื้น โดยทั่วไปความเข้มของกลื่นแสงที่กระจัดกระจายมี ค่าประมาณ 10⁻³-10⁻⁵ เท่าของกวามเข้มของแสงที่ตกกระทบเท่านั้น และคลื่นแสงที่กระจัดกระจายมี ค่าประมาณ 10⁻³-10⁻⁵ เท่าของกวามเข้มของกลื่นแสงที่ตกกระทบเท่านั้น และคลื่นแสงที่กระจัดกระจาย เหล่านี้ส่วนใหญ่จะมีความถิ่เท่ากับความถิ่ของกลื่นแสงที่ตกกระทบ ดังนั้นจะพบว่าเส้นเรย์ลีจะมี ความเข้มสูงกว่าเส้นสโตกส์และแอนติสโตกส์มาก และเส้นสโตกส์มีความเข้มสูงกว่าเส้นแอนติส โตกส์ จากรูป 2.31 จะเห็นว่าเส้นแอนติสโตกส์เกิดตรงตำแหน่งที่มีความถิ่หรือจำนวนคลื่นค่า เดียวกับของเส้นสโตกส์ แต่ความเข้มของเส้นต่ำกว่ามาก ดังนั้นรามาน สเปกตรัม โดยทั่วไปจะ แสดงเฉพาะเส้นสโตกส์ ส่วนเส้นเรย์อีงก่อยู่ตรงกลางเรียกว่าเส้น Exciting line ดังแสดงในรูปที่ 2.32

2.11.2 โพลาไรเซบิลิตี้ของโมเลกุล (Molecular Polarizability)

ถ้าพิจารณาในทาง Classical รามานสเปกตรัมที่เกิดขึ้นเป็นผลเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลง ก่า Polarizability ของโมเลกุลเมื่อถูกแสงตกกระทบ โดยแสงที่มาตกกระทบเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า แสดงสมการดังนี้

และไคโพลโมเมนต์ (Dipole moment) ของโมเลกุลมีค่าคังนี้

$$p = \mu_0 + \alpha E$$

.....(2.39)

โดย μ_0 คือ Permanent dipole moment ขณะที่ αE คือ Induced dipole moment และ ค่า Polarizability ขึ้นอยู่กับลักษณะรูปร่างของโมเลกุล ถ้าในการสั่นของโมเลกุลมีพิกัดเป็น $q_n(t) = q_{n0} \cos(\omega_n t)$ โดย q_{n0} คือ แอมพลิจูดของการสั่น และ ω_n เป็นความถี่ของการสั่น ดังนั้น ใดโพลโมเมนต์รวมกลายเป็น

$$p = \mu_0 + \alpha_{ij} E_0 \cos(\omega t) + \sum_{n=1}^{Q} \left(\frac{\partial \mu}{\partial q_n} \right)_0 q_{n0} \cos(\omega_n t)$$

+
$$\frac{1}{2} \sum_{n=1}^{Q} \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_n} \right) q_{n0} \left[\cos(\omega + \omega_n) t + \cos(\omega - \omega_n) t \right]$$
(2.40)

เทอมที่สองเป็นการกระจัดกระจายแสงแบบเรย์ถี (Rayleigh) ในส่วนของเทอมที่สาม เกี่ยวกับอินฟราเรคสเปกตรัมและเทอมสุดท้ายเกี่ยวข้องกับโหมดการสั่นของโมเลกุลโดยเฉพาะ ซึ่ง เรียกอีกอย่างหนึ่งว่า "Raman active mode" ถ้าโมเลกุลแอกทีฟ (active) กับรามานสเปกโตรสโคปี จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงก่า Polarizability ดังแสดงในรูปที่ 2.33

รูปที่2.33 แสดงการเปลี่ยนแปลงค่า Polarizability เมื่อ โมเลกุลเกิดการสั่น

เมื่อแสงตกกระทบกับโมเลกุลทำให้โมเลกุลเกิดการสั่น พลังงานในการสั่นจะถูกแสดง ออกมาในรูปของโฟนอน (Phonon) โดยโฟตอนไม่ทำอันตรกิริยากับแลตทิซ (Lattice) โดยตรงแต่ จะทำอันตรกิริยากับอิเล็กตรอนก่อนที่เรียกว่า Electron-radiation ดังแสดงในรูปที่ 2.34 ทำให้เกิด Electron-hole pair จากนั้นมีการทำอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนและแลตทิซที่เรียกว่า Electronlattice interaction ทำให้เกิดโฟนอนขึ้นในกระบวนการนี้ ถ้าโฟนอนมี Wave vector เท่ากับ k (มี ความถี่ *ω*) หลังจากนั้นเมื่อเกิดการกระจัดกระจายแสง อิเล็กตรอนจะรวมกับโฮลอีกครั้งหนึ่งทำให้ เกิด Electron-radiation มีความถี่เป็น *ω*' และจากกฎอนุรักษ์พลังงานจะได้

รูปที่2.34 แสดง First order ของการกระจัดกระจายแสงแบบรามาน

48

ถ้า *ω*' มีความถิ่มากกว่า *ω*_i เรียกว่า การกระจัดกระจายแสงรามานแบบแอนติสโตกส์ และถ้า *ω*' มีความถิ่น้อยกว่า *ω*_i เรียกว่า การกระจัดกระจายแสงรามานแบบสโตกส์ โดยที่ *ω* เรียกว่า Raman shift

โดยปกติความเข้มของการกระจัดกระจายแสงจะวัดจากเส้นสโตกส์เสมอ เนื่องจากมีความ เข้มที่สูงกว่าดังกล่าวมาแล้วข้างต้น ซึ่งมีค่า⁽⁴⁶⁾

C คือค่าคงที่, v_s เป็น Stokes-shift ของความถี่รามาน, v_p คือความถี่ในการสั่น, n_p คือ Occupation number ของสถานะเริ่มต้น, e_p^i เป็น Unit vector ของโพลาไรเซชันของแสงที่ตก กระทบ, e_p^s เป็น Unit vector ของโพลาไรเซชันของแสงที่กระจัดกระจายแสง และ $\alpha_{p\sigma}^i$ เป็นการ เปลี่ยนแปลงค่า Polarizability ในระหว่างการสั่น โดย

 $lpha_{
ho\sigma}$ อาจจะเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า Raman tensor หรือ Polarizability tensor

2.11.3 Second-order Raman effect⁽⁴⁷⁾

ในกรณีของ First-order นั้นในกระบวนการสั่นจะเกิดหรือสูญเสีย Single phonon ก็ได้ แต่ ใน Second-order กระบวนการจะแตกต่างกันตรงที่ในกระบวนการสั่นจะเกิดหรือสูญเสีย Two phonon เส้นสเปกตรัมจะต่อเนื่องหรือเป็นเส้นก็ได้ โดยที่ Second-order เป็นกระบวนการที่แสงมี ประสิทธิภาพพอที่จะทำให้เกิดโฟนอนอีกหนึ่งครั้ง พลังงานอาจจะไม่อนุรักษ์ตรงกึ่งกลางระหว่าง กระบวนการ ดังแสดงในรูปที่ 2.35 อย่างไรก็ตาม ผ่านจากกระบวนการนี้ไปจะเกิดโฟนอนอีกครั้ง หนึ่งและเกิดการอนุรักษ์พลังงาน โดยส่วนใหญ่ในผลึกทั่ว ๆ ไป Second-order จะมีความเข้มที่ มากกว่าเสมอ

2.11.4 การใช้เทคนิค รามาน สเปกโตรสโคปี ศึกษาสาร ZnO

สาร ZnO มีโครงสร้างเป็นแบบ Wurtzite hexagonal ด้วยเหตุนี้ทำให้มี Space group เป็น แบบ C_{6v}^4 หรือ 6mm⁽⁴⁶⁾ โดยมี 4 อะตอมต่อ Primitive cell เมื่อโหมดการสั่นที่เป็นไปได้ทั้งหมด ของสารที่มี s อะตอมต่อ Primitive cell มีค่าเป็น 3s แบ่งเป็นโหมด Acoustic phonon เท่ากับ 3 โหมดและโหมด Optical phonon เท่ากับ 3s-3⁽⁴⁸⁾ โหมด ดังนั้นสาร ZnO มีโหมดการสั่นที่เป็นไปได้ ทั้งหมด 12 โหมด แยกเป็น 3 โหมด สำหรับ Acoustic phonon และ 9 โหมดสำหรับ Optical phonon กลุ่มทฤษฎีที่จะอธิบายโหมดการสั่นของ Optical phonon คือ⁽⁴⁹⁾ $A_1 + 2E_2 + E_1 + 2B_1$ ดัง แสดงในรูปที่ 2.36 โดยที่โหมดของ A_1 และ E_1 เป็น Polar phonon สามารถแยกเป็น TO และ LO⁽⁵⁰⁾ ทั้งสองจะแอกทีฟกับทั้งรามานและอินฟราเรด ส่วน E_2 เป็น Non-polar phonon จะแอกทีฟเฉพาะ กับรามานเท่านั้น และสุดท้าย B_1 โดยปกติจะไม่แอกทีฟกับทั้งรามานและอินฟราเรด⁽⁵¹⁾

โดยปกติเมื่อสนามไฟฟ้าทำอันตรกิริยากับโมเลกุลจะเกิดแรงอยู่ 2 ลักษณะ คือ Long-range force และ Short-range force โดย Long-range force มีผลทำให้โมเลกุลเกิดการเปลี่ยนแปลงค่า Polarizability และ Short-range force มีผลทำให้โมเลกุลเกิดการเปลี่ยนแปลงค่า Polarizability เหมือนกัน แต่การเปลี่ยนแปลงนี้จะเกิดขึ้นได้แม้ไม่มี Permanent dipole moment เนื่องจากการ เปลี่ยนแปลงในลักษณะนี้จะถูกเหนี่ยวนำจากสนามไฟฟ้าจากภายนอกได้ เรียกอีกอย่างหนึ่งว่า Anisotropic ทั้งสองแบบจะเกิดการแยกของ A₁ และ E₁ แตกต่างกันไปดังรูปที่ 2.37

50

ร**ูปที่2.36** แสดงโครงสร้างสาร ZnO และโหมดการสั่น

ร**ูปที่2.37** แสดงการแขกของโหมดการสั่น (ก) เมื่อ Long-range force เด่นกว่า (ข) เมื่อ Short-range force เด่นกว่า

สาร ZnO จะมี Long-range force ที่เด่นกว่าดังนั้นการแยกของ A₁ และ E₁ จะเป็นดังรูปที่ 2.37 (ก) จากที่กล่าวมาว่า ความเข้มของเส้นสเปกตรัมของรามานสเปกโตรสโคปีนั้นเกิดจากการ เปลี่ยนแปลงค่า Polarizability ถ้าการเปลี่ยนแปลงก่า Polarizability ในแต่ละโหมดของการสั่น เรียกว่า Polarizability tensor โดยโครงสร้างแบบ Wurtzite จะแสดง Polarizability tensor ดังนี้⁽⁵²⁾

$$A_{1}(z) = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}$$

$$E_{1}(y) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c \\ 0 & c & 0 \end{pmatrix}$$

$$E_{1}(x) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & c \\ 0 & 0 & 0 \\ c & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$E_{2}^{1} = \begin{pmatrix} d & 0 & 0 \\ 0 & -d & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$E_{2}^{2} = \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

จาก Raman tensor เหล่านี้ สามารถนำไปหา Selection rules เพื่อหาโหมดการสั่นที่เป็นไป ได้ของสาร ZnO ได้

ลือสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียอใหม่ Copyright © by Chiang Mai University All rights reserved