

บทที่ 2

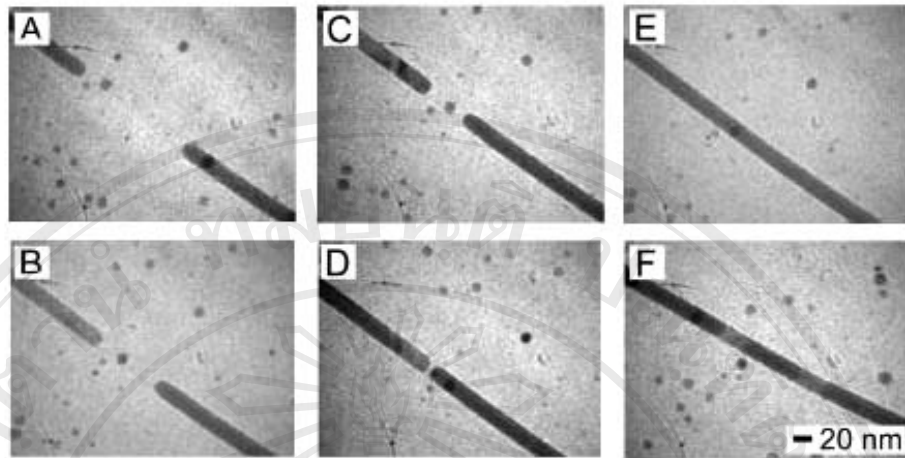
ทฤษฎี

2.1 สมบัติของสสารที่มีโครงสร้างในระดับนาโนเมตร

โครงสร้างนาโน หมายถึง สสารที่มีขนาดความกว้าง ความยาว หรือความหนา ในระดับ 1 – 100 นาโนเมตร (คำว่า Nano มาจากภาษากรีก แปลว่า 1 ในพันล้านหน่วย) ซึ่งอาจเปรียบเทียบได้ว่า 1 นาโนเมตรมีขนาด 1 ในพันล้านส่วนของเมตร หรือ 10 เท่าของขนาดอะตอมไฮโดรเจน หรือประมาณ 1/80,000 เท่าของขนาดเส้นผมของมนุษย์ และเมื่อสสารมีขนาดโครงสร้างอยู่ในระดับนาโนเมตร สมบัติด้านต่างๆของสสารจะเปลี่ยนแปลงไปจากเดิมดังรายงานการวิจัยของ Xia และคณะ⁽²²⁾ ซึ่งพบว่า เมื่อเปรียบเทียบกับสสารที่มีขนาดใหญ่ สสารที่มีโครงสร้างนาโนจะมีอัตราส่วนของพื้นที่ผิวต่อปริมาตรที่สูงกว่าอย่างมาก เช่น ก้อนสสารรูปลูกบาศก์ที่มีปริมาตร 1x1x1 ลูกบาศก์เซนติเมตร มีพื้นที่ผิว 6 ตารางเซนติเมตร เมื่อลดขนาดลูกบาศก์ให้เป็น 1x1x1 ลูกบาศก์นาโนเมตร จะได้พื้นที่ผิวจะเพิ่มขึ้นเป็น 60,000,000 ตารางเซนติเมตร ซึ่งเพิ่มขึ้นถึงสิบล้านเท่า และเมื่อสสารมีขนาดโครงสร้างในระดับนาโนเมตร จากผลกระทบทางควอนตัมทำให้สมบัติของสสารเปลี่ยนแปลงไปดังนี้

2.1.1 เสถียรภาพทางอุณหภูมิจ

จุดหลอมเหลวของสสารที่มีโครงสร้างในระดับนาโนเมตร จะต่ำกว่าจุดหลอมเหลวของสสารชนิดเดียวกันที่มีโครงสร้างขนาดใหญ่ ซึ่งอาจทำให้เราสามารถสังเคราะห์เส้นลวดนาโนที่ปราศจาก Defect ได้โดยการเผาที่อุณหภูมิต่ำลง และยังทำให้เราสามารถ ตัด เชื่อม หรือต่อ เส้นลวดนาโนได้ดังรูป 2.1 ซึ่งแสดงภาพ TEM ของการต่อเส้นลวดนาโนเจอร์มาเนียม (Ge) 2 เส้นเข้าด้วยกัน และด้วยโครงสร้างที่มีความหนาเพียงน้อยนิดของเส้นลวดนาโน ทำให้เส้นลวดนาโนมีความไวต่อการถูกระคาย เช่น ไวต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ หรือความเค้น เป็นต้น



รูปที่ 2.1 แสดงภาพ TEM ของการต่อเส้นลวดนาโนเจอร์มาเนียม (Ge) 2 เส้นเข้าด้วยกัน⁽²²⁾

2.1.2 สมบัติเชิงกล

สมบัติเชิงกลของสสารที่มีโครงสร้างในระดับนาโนเมตร จะขึ้นอยู่กับการจัดเรียงตัวของโครงสร้างระดับอะตอมเป็นหลัก และเป็นที่ทราบกันว่าสมบัติเชิงกลของสสารจะเปลี่ยนแปลงไปเมื่อสสารมีโครงสร้างอยู่ในระดับนาโนเมตร เช่น โครงสร้างนาโนของผลึกเชิงเดี่ยวจะมีความแข็งแรงต่อความยาวที่มากกว่าโครงสร้างขนาดใหญ่ เพราะสมบัตินี้ขึ้นกับจำนวน Defect ต่อความยาวเป็นหลัก เช่น Lieber และคณะได้ทำการวัดค่าโมดูลัสของ Young ของแท่งนาโนซิลิกอนคาร์ไบด์ (SiC) พบว่าได้ค่าประมาณ 610-660 GPa หรือในปัจจุบันเป็นที่ทราบกันว่าท่อนาโนคาร์บอน (CNTs) มีค่าโมดูลัสของ Young ในระดับ TPa เป็นต้น

2.1.3 สมบัติการส่งผ่านอิเล็กทรอนิกส์

เป็นที่ทราบกันว่าผลึกเชิงเดี่ยวจะมีสมบัติในการส่งผ่านอิเล็กทรอนิกส์ที่ดีว่า Polycrystalline ดังนั้นจึงเกิดการศึกษา พัฒนานาโนอิเล็กทรอนิกส์ขึ้น โดยอาศัยเทคนิค Bottom-up ซึ่งเป็นกระบวนการสร้างวงจรอิเล็กทรอนิกส์ หรือ อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เช่น Field-Effect Transistors (FETs), p-n junctions, bipolar junction transistors, complementary inverters, resonant tunneling diodes เป็นต้น โดยเริ่มที่กระบวนการสร้างจากระดับอะตอมขึ้นมา ซึ่งนาโนอิเล็กทรอนิกส์จะมีข้อได้เปรียบคือ สามารถบรรจุอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่างๆลงใน Chip ขนาด

เท่าเดิมได้มากขึ้น และสสารที่จะนำมาสังเคราะห์เส้นลวดนาโนนั้นมิได้หลายชนิดและยังประหยัดทรัพยากรในการสร้างมากกว่า

2.1.4 สมบัติการส่งผ่านโฟนอน

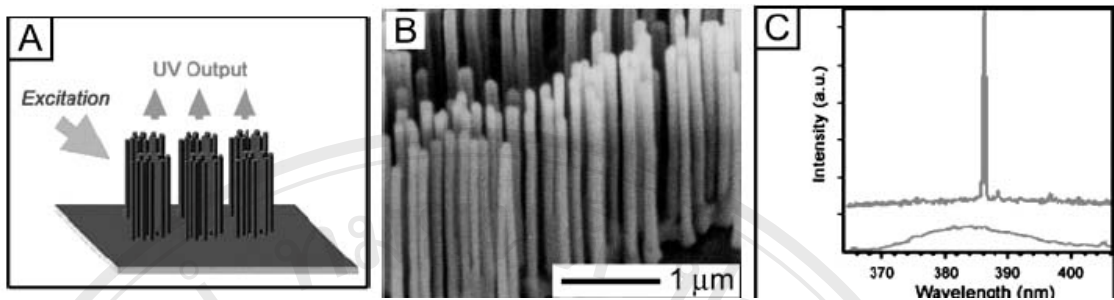
สภาพนำความร้อน (Thermal conductivity) ของสสารจะลดลงเมื่อเกิดการกระเจิง (Scattering) ที่ขอบ Grain เมื่อสสารมีขนาดในระดับนาโนเมตร หรือเรียกได้ว่า เป็น 1 มิติ ทำให้ Mean Free Paths (MFPs) ของโฟนอนลดลง ทำให้เกิดการกระเจิง (Scattering) ที่ขอบ Grain น้อยลง ทำให้สสารนั้นนำความร้อนได้ดีขึ้น ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็น Thermoelectric cooling หรือ Power generation ได้ เป็นต้น

2.1.5 สมบัติทางแสง

ขนาดหรือมิติ ถือเป็นตัวแปรสำคัญที่จะกำหนดระดับพลังงาน ซึ่งสำหรับกรณีของเส้นลวดนาโน ถือว่ามีเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า Bohr radius จากการศึกษาดูดกลืน Absorption edge ของเส้นลวดนาโนซิลิกอน (Si) เปรียบเทียบกับซิลิกอนขนาดใหญ่ ของ Korgel และคณะ พบว่า Absorption spectra ของเส้นลวดนาโนซิลิกอนแสดงให้เห็นถึงกราฟที่มีความคมชัดเจนนกว่า และแสดงให้เห็น Band-edge ที่ชัดเจน จากสมบัติเหล่านี้ ทำให้สามารถนำโครงสร้างนาโนไปประยุกต์ใช้เป็น Colorimetric makers หรือ เซนเซอร์ ตลอดจนใช้เป็น Contrast-enhancing reagents สำหรับ In-vivo optical imaging ได้ เป็นต้น

2.1.6 สมบัติการเปล่งแสงของเส้นลวดนาโนสารกึ่งตัวนำ

เส้นลวดนาโนที่มีปลายตัดสามารถให้กำเนิดแสงที่ Coherent ได้ โดยพบว่าจากการทดลองของ Yang และคณะ สามารถสร้าง UV-lasing ได้จากแถวของแท่งนาโน (Nanorods) ซิงค์ออกไซด์ ที่อุณหภูมิห้อง โดยกระตุ้นด้วย Binding energy สูงกว่า 60 meV ดังรูปที่



รูปที่ 2.2 แสดงแถวของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ทำให้กำเนิด UV-lasing⁽²²⁾

2.1.7 สมบัติด้าน Nonlinear Optics

Yang, Saykally และคณะค้นพบว่า เส้นลวดนาโนสารกึ่งตัวนำอาจจะสามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็น Frequency converters หรือ Logic/routing elements ในโครงสร้างระดับนาโนเมตรของ Optoelectronic circuitry ได้

2.1.8 สมบัติด้านการเป็นตัวนำแสงและเป็นสวิตช์ทางแสง

สำหรับอุปกรณ์ที่มีโครงสร้างระดับนาโนเมตร (Nano devices) สวิตช์จะถือเป็นวงจรประยุกต์ที่มีความสำคัญมากเช่นเดียวกับ Memory และ Logic ซึ่งสามารถประยุกต์ใช้วงจร Gate ที่สร้างมาจาก Nanotube transistors หรือ Nanowire transistors ได้ และจากการทดลองของ Yang และคณะ ซึ่งพบว่าสภาพนำไฟฟ้าของเส้นลวดนาโนซิงค์ออกไซด์จะเปลี่ยนแปลงไปอย่างมากเมื่อทำปฏิกิริยากับ Ultraviolet จึงสามารถประยุกต์สร้างเป็นสวิตช์ได้

2.1.9 สมบัติด้านการเป็นเซนเซอร์ก๊าซ

เมื่อสสารมีโครงสร้างระดับนาโนเมตรจะทำให้มีอัตราส่วนระหว่างพื้นที่ผิวต่อปริมาตรเพิ่มมากขึ้นหลายเท่า และด้วยสมบัติที่เหนือกว่านี้จึงทำให้โครงสร้างนาโนมีประสิทธิภาพด้านการเป็นเซนเซอร์ที่สูงกว่าโครงสร้างขนาดใหญ่ดังที่รายงานการวิจัยนี้ได้ทำการศึกษา

2.1.10 สมบัติด้าน Field-emissions

เป็นที่ทราบกันดีว่า ด้วยรูปร่างลักษณะของท่อนาโน (Nanotubes) หรือ เส้นลวดนาโน (Nanowires) ซึ่งเหมาะที่จะนำไปประยุกต์ใช้เป็น Cold cathode หรือ Field emission of electrons จากการทดลองของ Lee และคณะพบว่าได้ Turn-on field ของซิลิกอน (Si) และซิลิกอนคาร์ไบด์ (SiC) เป็น 15 และ 20 V μm^{-1} ตามลำดับ และได้ Current density 0.01mA cm^{-2} ซึ่งผลที่ได้สามารถเทียบกับผลที่ได้จาก Field emissions ที่ทำด้วยท่อนาโนคาร์บอน (CNTs) หรือเพชร (Diamond)

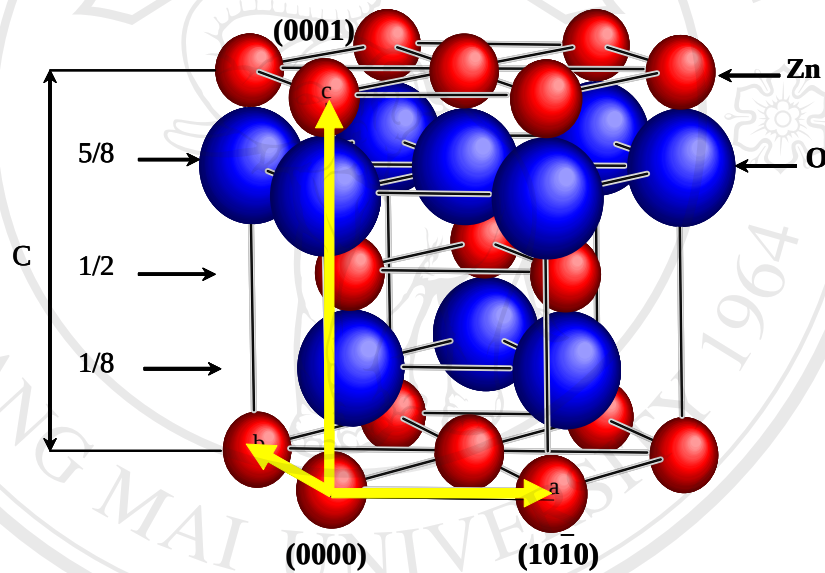
2.2 สมบัติของสารซิงค์ออกไซด์

สารซิงค์ออกไซด์มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล (Hexagonal structure) โดยมีสมบัติทางกายภาพบางประการแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพบางประการของสารซิงค์ออกไซด์⁽¹⁶⁾

Properties of wurtzite ZnO	
Property	Value
Lattice parameters at 300 K	
a_0	0.32495 nm
c_0	0.52069 nm
a_0/c_0	1.602 (ideal hexagonal structure shows 1.633)
u	0.345
Density	5.606 g cm^{-3}
Stable phase at 300 K	Wurtzite
Melting point	1975°C
Thermal conductivity	0.6, 1-1.2
Linear expansion coefficient (/C)	$a_0 : 6.5 \times 10^{-6}$ $c_0 : 3.0 \times 10^{-6}$
Static dielectric constant	8.656
Refractive index	2.008, 2.029
Energy gap	3.4 eV, direct
Intrinsic carrier concentration	$<10^6 \text{ cm}^{-3}$
Exciton binding energy	60 meV
Electron effective mass	0.24
Electron Hall mobility at 300 K for low n-type conductivity	200 $\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Hall effective mass	0.59
Hole Hall mobility at 300 K for low p-type conductivity	5-50 $\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$

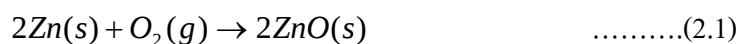
เนื่องจากสารซิงค์ออกไซด์มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล จึงทำให้การอธิบายระนาบผลึกของสารซิงค์ออกไซด์ด้วยระบบ (hkl) นั้นไม่เหมาะสม คือไม่สามารถอธิบายได้ดี เพราะเวกเตอร์ a และ เวกเตอร์ b ในการบอกทิศทางในผลึกไม่วางตัวอยู่ในทิศของแกน x หรือ y โดยที่ a และ b ทำมุมกัน 120 องศา ดังนั้นจึงทำให้การอธิบายระนาบผลึกในโครงสร้างเฮกซะโกนอล จำเป็นต้องใช้ตัวแปรถึง 4 ตัว คือเพิ่มตัวแปร i โดยที่ $i = -(h+k)$ ซึ่งจะเขียนเป็นระบบ $(hkil)$ ยกตัวอย่างเช่น ระนาบ $(1\ 1\ 0)$ เป็น $(1\ 1\ -2\ 0)$ เป็นต้น ซึ่งระบบ $(hkil)$ จะมีประโยชน์อย่างมากในการใช้อธิบายโครงสร้างของผลึก เกี่ยวกับการวิเคราะห์หาระนาบที่เท่ากัน แต่ระบบ (hkl) ต่างกัน ยกตัวอย่างระนาบ (110) เมื่อใช้ระบบ (hkl) จะสามารถหาระนาบอื่นๆ ได้คือ (110) และ $(-1-10)$ แต่เมื่อใช้ระบบ $(hkil)$ แล้วจะได้ระนาบ $(11-20)$ $(-1-120)$ $(2-1-10)$ (-2110) $(-12-10)$ $(1-210)$ เป็นต้น



รูปที่ 2.3 โครงสร้างผลึกของสารซิงค์ออกไซด์

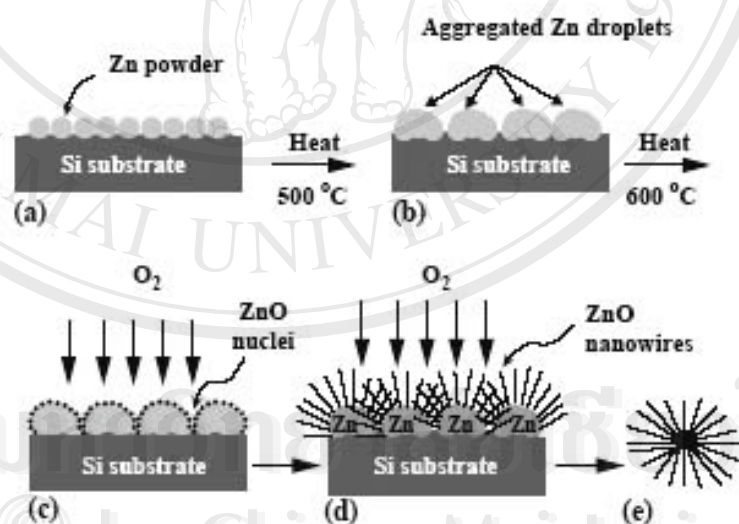
2.3 กระบวนการเกิดเส้นลวดนาโนของสารซิงค์ออกไซด์

การสังเคราะห์เส้นลวดนาโนของสารซิงค์ออกไซด์มีด้วยกันหลายวิธี รวมทั้งวิธีการออกซิเดชัน ซึ่งถือเป็นวิธีการที่ได้รับความนิยมเป็นอย่างมาก เนื่องจากเป็นวิธีการที่ราคาถูก และง่ายในการเตรียม โดยมีหลักการอย่างง่าย คือ อาศัยอุณหภูมิสูงเพื่อทำให้สารตั้งต้นทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับออกซิเจนกลายเป็นสารประกอบออกไซด์ดังสมการ



จากรายงานการวิจัยของ Sekar และคณะ⁽¹⁹⁾ ที่ได้ทำการสังเคราะห์เส้นลวดนาโนซิงค์ออกไซด์จากผงสังกะสีโดยวิธีการออกซิเดชัน (ซึ่งเป็นวิธีการเดียวกันกับวิธีการสังเคราะห์เส้นลวดนาโนซิงค์ออกไซด์จากผงสังกะสีที่ใช้ในงานวิจัยนี้) ได้เสนอแบบจำลองแสดงกระบวนการเกิดเส้นลวดนาโนซิงค์ออกไซด์ไว้ดังรูปที่ 2.4

จากรูปที่ 2.4 เมื่อให้ความร้อนกับผงสังกะสีที่เคลือบอยู่บนแผ่นรองรับซิลิกอน (Si) ที่อุณหภูมิ 500°C จะทำให้ผงสังกะสีเริ่มหลอมรวมกันเป็นกระจุก หรือกลุ่มก้อนขนาดไมโครเมตรบนพื้นผิวของแผ่นรองรับซิลิกอน หลังจากผ่านออกซิเจนให้เข้าไปทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 600°C ออกซิเจนจะทำปฏิกิริยากับผิวของกระจุก หรือกลุ่มก้อนสังกะสีที่เกิดขึ้นก่อนหน้า แล้วรวมตัวเป็นนิวคลีโอซิงค์ออกไซด์ (Nuclei ZnO) ขนาดนาโนเมตรบนผิวของกระจุก หรือกลุ่มก้อนสังกะสี ซึ่งในกระบวนการนี้ไม่จำเป็นต้องอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาใดๆ เข้าช่วยและจะไม่เกิดโลหะผสมเหลวขึ้น โดยจะเกิดการรวมตัวกันของกระจุกสังกะสี และกลายเป็นการเกิดการอึดอัดยิ่งยวด (Supersaturation) แทน โดยที่แต่ละนิวคลีโอซิงค์ออกไซด์ (ZnO nuclei) ที่เกิดขึ้นจะโต หรือออก (Growth) ต่อไปกลายเป็นเส้นลวดนาโนซิงค์ออกไซด์ (ZnO nanowires) ดังรูปที่ 2.4 จนกว่าสังกะสีที่เป็นปฏิกิริยาจะหมด

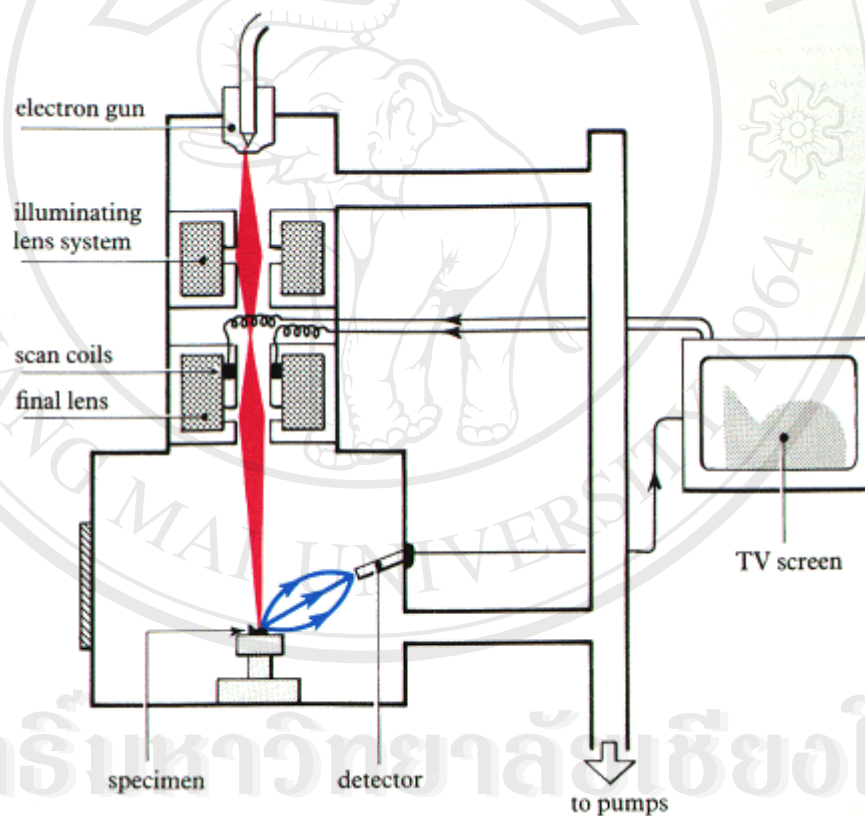


รูปที่ 2.4 แสดงแบบจำลองกระบวนการเกิดเส้นลวดนาโนซิงค์ออกไซด์ของ Sekar และคณะ⁽¹⁹⁾

2.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดประกอบด้วยโครงสร้างที่สำคัญ 5 ส่วนคือ

1. ระบบอิเล็กตรอนออปติก (Electron optics system)
2. ระบบสุญญากาศ (Vacuum system)
3. ระบบระบายความร้อน (Cooling system)
4. ระบบจ่ายกำลังไฟฟ้า (Power supply system)
5. ระบบสร้างและบันทึกภาพ (Image translating and photo recording)

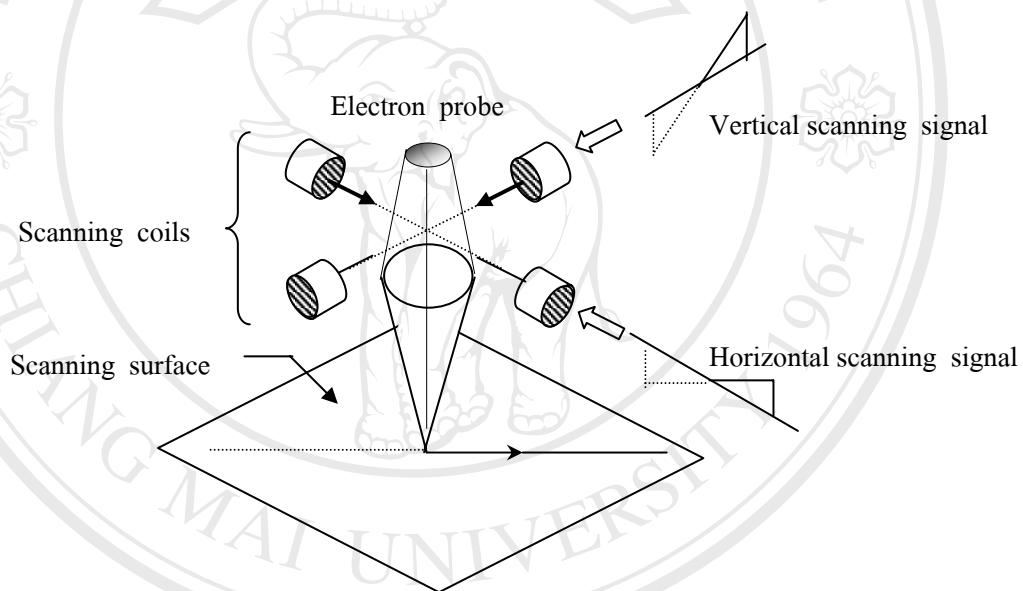


รูปที่ 2.5 แสดงองค์ประกอบภายในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด⁽¹⁸⁾

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเหมาะกับการสร้างภาพของกลุ่มสัญญาณในการศึกษาโครงสร้างของพื้นผิวของชิ้นตัวอย่าง การสร้างภาพจะต้องป้อนลำอิเล็กตรอนด้วยเลนส์ออปติกที่พจนมีลักษณะเป็น Electron probe โฟกัสบนชิ้นตัวอย่าง สัญญาณอิเล็กตรอนจึง

เกิดเฉพาะจุดที่ปลาย Electron probe ตกกระทบ การสร้างภาพไมโครไม่สามารถฉายไปบนฉากเรืองแสง จึงจำเป็นต้องอาศัยระบบส่องกราดบนที่กำหนดบนชิ้นตัวอย่าง และเลือกรับสัญญาณอิเล็กตรอนชนิดใดๆจุดต่อจุดที่ปลาย Electron probe เลื่อนไป เพื่อนำไปสร้างภาพขยายที่เข้าจังหวะกัน(Synchronize) บนพื้นที่ของจอภาพแคโทดเรย์

ในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดจึงต้องมีชุดควบคุมแม่เหล็กไฟฟ้าควบคุมการส่องกราด (Scanning coil) และชุดกำเนิดภาพเพิ่มขึ้น ชุดควบคุมการส่องกราดจะทำหน้าที่บังคับให้ Electron probe เคลื่อนในแนวแกนนอนและแกนตั้งบนระนาบของตัวอย่างเป็นพื้นที่สี่เหลี่ยมผืนผ้าคล้ายระบบสแกนของโทรทัศน์ ดังแสดงในรูปที่ 2.6

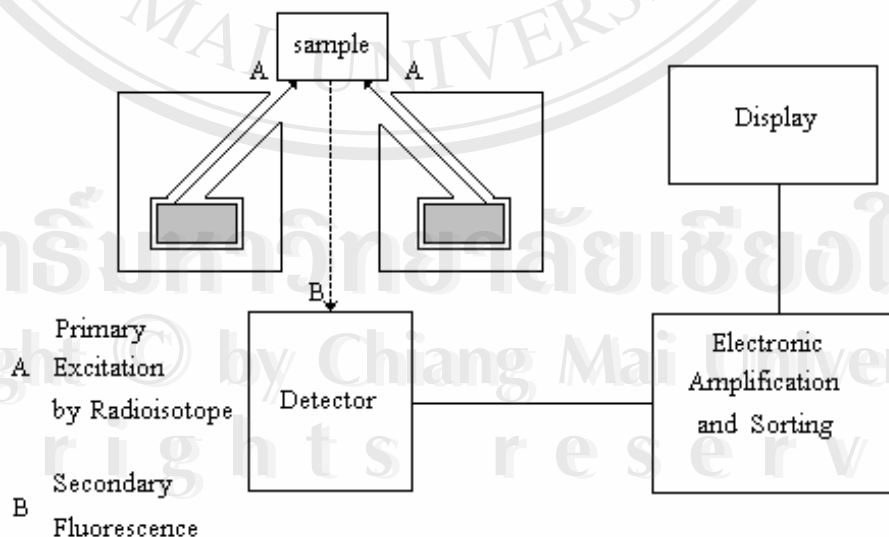


รูปที่ 2.6 แสดงโพรบอิเล็กตรอนเคลื่อนในแนวแกนนอนและแกนตั้งบนระนาบของตัวอย่าง⁽³⁾

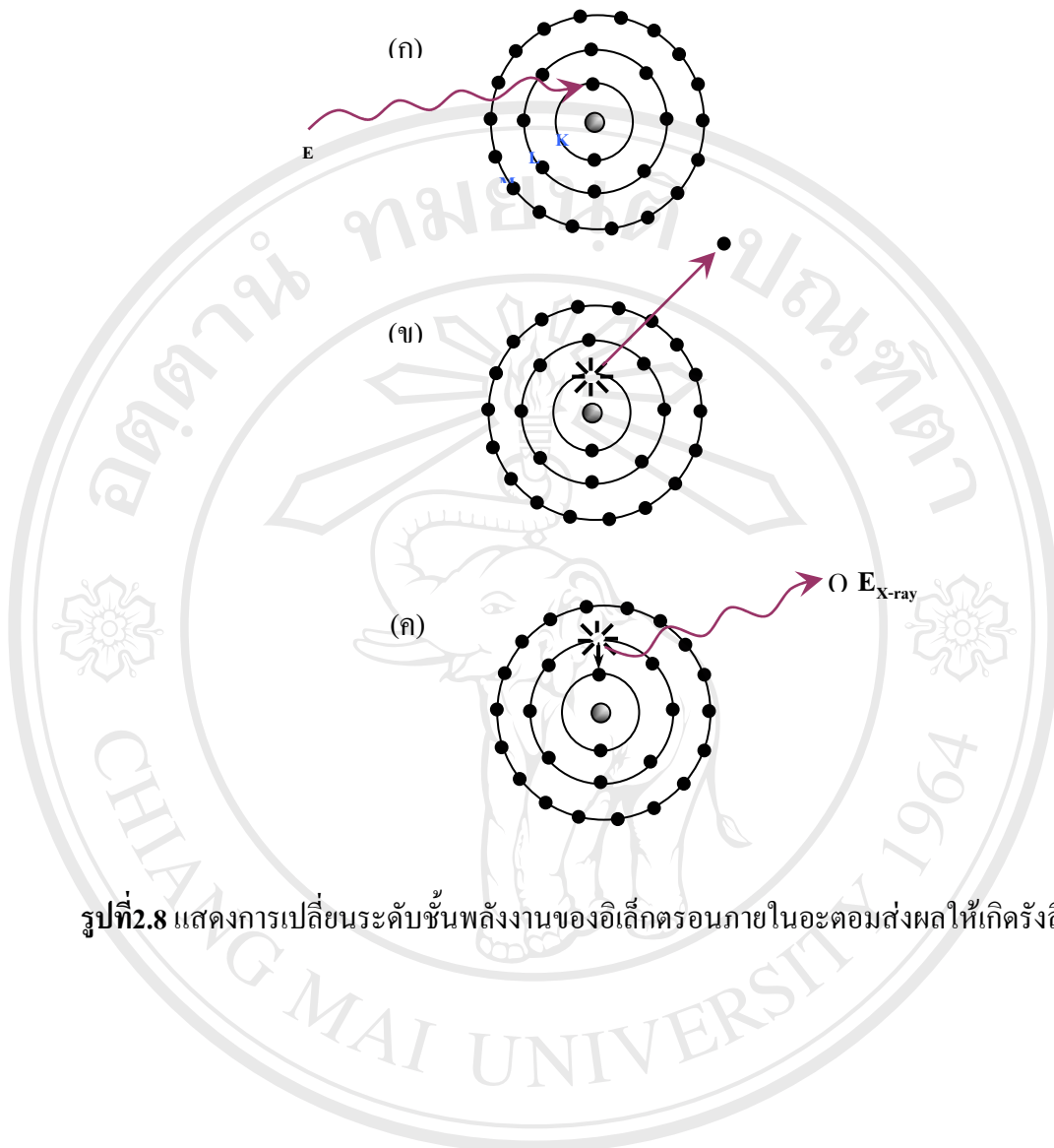
2.5 เครื่องสเปกโทรสโกปีพลังงานกระจาย (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS)

เครื่องสเปกโทรสโกปีพลังงานกระจาย (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS) ติดตั้งคู่กับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) ใช้วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของตัวอย่าง โดย EDS เป็นเทคนิคในระดับ Microstructure ที่มีพื้นฐานมาจากลักษณะเฉพาะของเอกซเรย์ ซึ่งก่อให้เกิดยอคคลื่นเมื่อลำอิเล็กตรอนพลังงานสูงกระทบกับตัวอย่าง เนื่องจากธาตุแต่ละชนิดจะให้ลายพิมพ์ของสเปกตรัมที่มีลักษณะเฉพาะจึงใช้ระบุชนิดของธาตุที่มีอยู่ในตัวอย่างได้ ความหนาแน่นของยอคสเปกตรัมอาจใช้หาความเข้มข้นของธาตุแต่ละชนิดในตัวอย่าง สัญญาณเอกซเรย์จะถูกตรวจจับโดยหัววัด Silicon-lithium ในการสร้างให้มีประสิทธิภาพต้องตั้งค่าหัววัดในระดับต่ำกว่าเลขอะตอมของธาตุที่จะนำมาวัด โดยทั่วไปธาตุที่หนักกว่าคาร์บอน ($Z=5$) จะสามารถตรวจวัดได้ รูปที่ 2.7 แสดงองค์ประกอบของเครื่องเอกซเรย์แบบกระจายพลังงาน

หลักการทำงานของเครื่องนี้คือเมื่ออิเล็กตรอนชนกับตัวอย่างจะเกิดการถ่ายเทพลังงาน ทำให้อิเล็กตรอนมีระดับพลังงานสูงขึ้น หากพลังงานนั้นมากพอจนสามารถเอาชนะแรงยึดเหนี่ยวของนิวเคลียสได้ อิเล็กตรอนจะหลุดออกจากอะตอมกลายเป็นอิเล็กตรอนอิสระ อิเล็กตรอนในระดับพลังงานสูงกว่าจะเข้ามาแทนที่และปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า เรียกว่า รังสีเอกซ์ ดังแสดงในรูปที่ 2.8



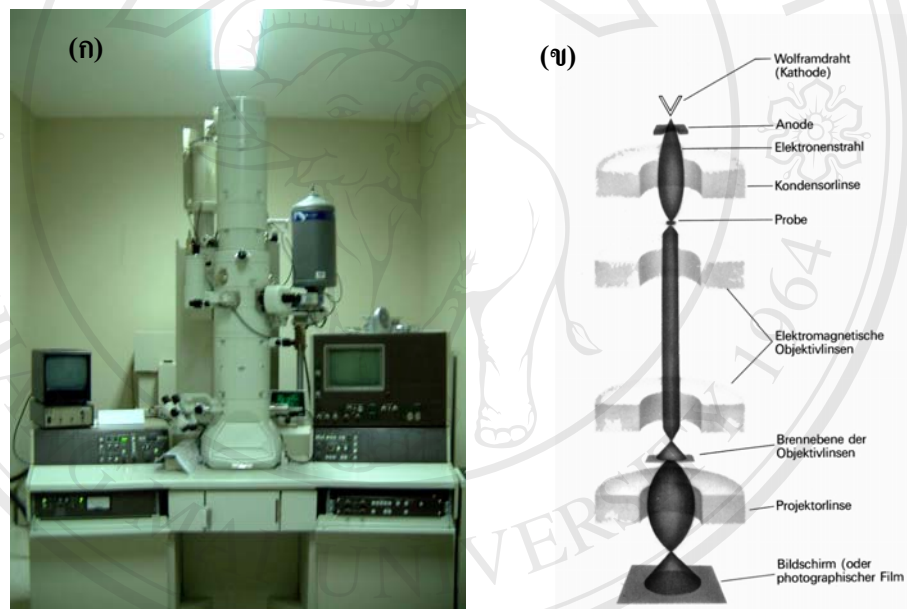
รูปที่ 2.7 แสดงองค์ประกอบของเครื่องเอกซเรย์แบบกระจายพลังงาน⁽¹⁸⁾



รูปที่ 2.8 แสดงการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานของอิเล็กตรอนภายในอะตอมส่งผลให้เกิดรังสีเอ็กซ์⁽¹⁰⁾

2.6 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM) ⁽¹⁾

เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM) เป็นเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาโครงสร้างจุลภาคและโครงสร้างผลึกของวัสดุ โดยยิงลำอิเล็กตรอนผ่านชิ้นงานซึ่งได้รับการเตรียมให้มีลักษณะบาง (ประมาณน้อยกว่า 500 นาโนเมตร) แล้วศึกษาอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านชิ้นงานหรือเลี้ยวเบนจากระนาบต่างๆ ในชิ้นงาน โดยที่หลักการทำงานเบื้องต้นพร้อมทั้งขีดความสามารถและข้อจำกัดของเทคนิค TEM มีรายละเอียดดังต่อไปนี้



รูปที่ 2.9 (ก) แสดงตัวอย่างกล้อง TEM, (ข) ตำแหน่งของเลนส์แม่เหล็ก

กล้อง TEM ประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน หรือปืนอิเล็กตรอนซึ่งทำมาจากทังสเตน (W) แลนธานัมเฮกซะโบไรด์ (LaB_6) หรือ ทังสเตนเคลือบเซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2) ในลักษณะเดียวกับกล้อง SEM แต่ความต่างศักย์ที่ใช้เร่งอิเล็กตรอนในกล้อง TEM สูงถึง 100-400 กิโลโวลต์ (kV) กล้อง TEM ทำงานโดยใช้เลนส์คอนเดนเซอร์ (Condenser lens) 2 อัน โฟกัสลำอิเล็กตรอนให้ขนานกับคอลัมน์ของกล้อง จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะผ่านชิ้นงานที่เตรียมให้บาง (น้อยกว่า 500 นาโนเมตร) และเกิดการเลี้ยวเบนลำอิเล็กตรอนที่เลี้ยวเบนจะถูกโฟกัสมารวมกันเป็นจุดเลี้ยวเบน (Diffraction spots) ที่ระนาบโฟกัสด้านหลัง (Back focal plane) โดยเลนส์วัตถุจากนั้นจะ

ผ่านไปยังเลนส์แม่เหล็กอีก 3 ตัวเพื่อขยายภาพและแสดงภาพบนจอของกล้อง TEM เทคนิค TEM จะให้ข้อมูลภาพใน 2 ลักษณะ ได้แก่

1. ภาพขยาย (Bright field image) ซึ่งให้รายละเอียดของโครงสร้างจุลภาคในช่วงกำลังขยายตั้งแต่ 10,000 ถึง 1,000,000 เท่า
2. รูปแบบการเลี้ยวเบน (Selected area electron diffraction pattern, SADP) ซึ่งให้รายละเอียดโครงสร้างการจัดเรียงตัวของอะตอมในวัสดุ

นอกจากการถ่ายภาพแล้ว กล้อง TEM สามารถใช้ร่วมกับเทคนิคสเปกโตรสโกปี (Spectroscopy) อื่นๆ เช่น Energy Dispersive Spectrometry (EDS) และ/หรือ Electron Loss Spectrometry (EELS) เทคนิคเหล่านี้สามารถใช้ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของวัสดุ

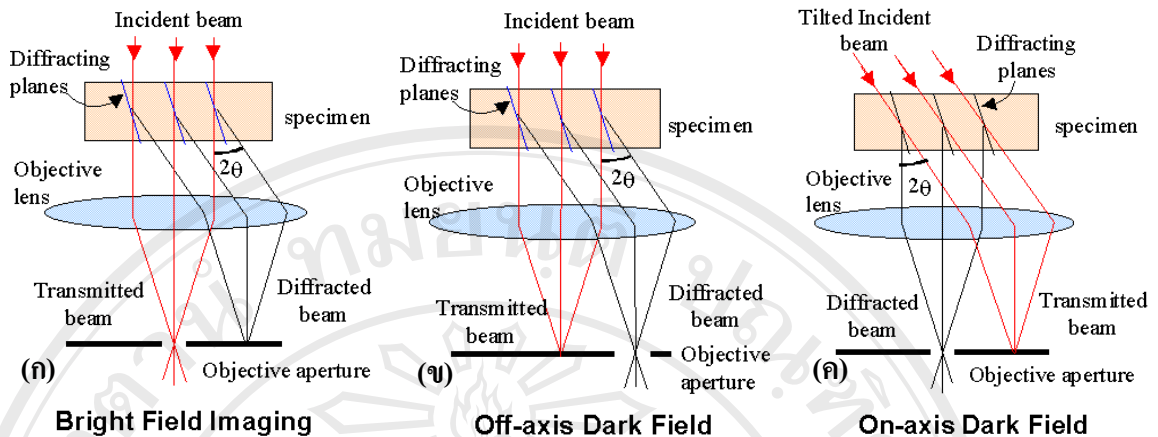
2.6.1 ความรู้พื้นฐานในการใช้งาน TEM

ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วย TEM ผู้ใช้เครื่องมือควรมีความรู้พื้นฐานทางด้านผลึกวิทยา (Crystallography) แลตทิซส่วนกลับ (Reciprocal lattice) และการเลี้ยวเบนของคลื่น ทั้งนี้การเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนมีหลักการพื้นฐานเช่นเดียวกันกับการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์และแสงสีขาว การเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนใน TEM เกิดจากการที่ลำอิเล็กตรอนตกกระทบบนระนาบหนึ่งๆ ในแผ่นชิ้นงานและเกิดการเลี้ยวเบนเป็นมุมเท่าๆกัน เมื่อลำอิเล็กตรอนที่เกิดการเลี้ยวเบนจากระนาบหนึ่งๆ ผ่านชิ้นงานออกมาก็จะถูกโฟกัสโดยเลนส์วัตถุให้มารวมกันที่จุดดิฟแฟรกชัน ซึ่งการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนใน TEM เป็นไปตามสมการของแบรกก์ (Bragg's equation) ดังนี้

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad \dots\dots\dots(2.2)$$

โดยที่ d_{hkl} คือระยะระหว่างระนาบ (hkl), θ คือมุมตกกระทบ, λ คือความยาวคลื่น และ n คือเลขจำนวนเต็ม (1,2,3,...) สำหรับภาพดิฟแฟรกชันที่ศึกษากันโดยทั่วไปในกล้อง TEM จะใช้ค่า $n=1$

ผู้ใช้กล้อง TEM สามารถเลือกศึกษารายละเอียดของผลึกในระนาบต่างๆ ในชิ้นงานได้ โดยการใส่อะเพอร์เจอร์ (Aperture) วัตถุรอบจุดดิฟแฟรกชัน เนื่องมาจากระนาบใดๆ (hkl) หากจุดที่เลือกคือจุดที่สว่างที่สุดตรงกลาง ที่เรียกว่า จุดส่งผ่านลงมาโดยตรง หรือ จุด 000 (Transmitted spot) ก็จะได้ภาพที่เรียกว่า ภาพไบรต์ฟิลด์ (Bright field image) เช่น ภาพที่ 2.10 (ก)



รูปที่ 2.10 แสดงแผนภาพการเกิด (ก) ภาพไบรต์ฟิลด์ (Bright field image), (ข) (Dark field image) ภาพดาร์คฟิลด์ที่ไม่ชัด, (ค) ภาพดาร์คฟิลด์ที่ชัด (Dark field image)

สำหรับการศึกษาคูคิฟเฟรกซ์ hkl อื่นๆ การเลือกอะเพอร์เจอร์วัตถุไปหาจุด hkl ซึ่งไม่อยู่ในแกนออปติก (Optic axis) จะทำให้ได้ภาพดาร์คฟิลด์ (Dark field image) ที่ไม่คมชัด (เช่น ภาพที่ 2.10 (ข)) การถ่ายภาพดาร์คฟิลด์ที่คมชัดสามารถทำได้โดยการเลื่อนจุด hkl ให้อยู่ในแกนออปติก เช่น ภาพที่ 2.10 (ค) เป็นต้น

เมื่อได้เข้าใจถึงหลักการทำงานของ TEM โดยสังเขปแล้ว สิ่งสำคัญอีกอย่างหนึ่งของการใช้เทคนิค TEM คือ การเตรียมชิ้นงาน วิธีเตรียมชิ้นงานของวัสดุแต่ละชนิดจะมีหลักการพื้นฐานคล้ายกัน แต่แตกต่างกันไปในรายละเอียดดังจะกล่าวถึงในบทอื่นๆ ในที่นี้ขอเน้นว่าในการเตรียมชิ้นงานสำหรับการวิเคราะห์ด้วย TEM นั้น จำเป็นต้องใช้เวลาและทักษะอย่างสูง ชิ้นงานที่ดีจะให้ข้อมูลที่ถูกต้องและเชื่อถือได้

เนื่องจากอุปกรณ์ยึดชิ้นงาน (Specimen holder) ที่ใช้ใน TEM มีลักษณะเป็นแท่งที่ต้องใส่เข้าไปในสุญญากาศ ชิ้นงานที่ศึกษาต้องมีขนาดเท่ากับฐานวางชิ้นงานตรงปลายของอุปกรณ์ยึดชิ้นงานที่เป็นวงกลมที่เส้นผ่านศูนย์กลางเพียง 3 มิลลิเมตรในการเตรียมชิ้นงานที่บางมากและขนาดจำกัดเช่นนี้ ผู้เตรียมชิ้นงานจำเป็นต้องยึดชิ้นงานไว้กับแผ่นตารางสำหรับวางชิ้นงาน (Specimen support grids) ที่มีขนาดเท่ากับฐานวางชิ้นงานตรงปลายของอุปกรณ์ยึดชิ้นงาน

ความลำบากในการเตรียมชิ้นงาน และเวลาที่ต้องใช้ในการศึกษาการใช้กล้อง TEM รวมทั้งการวิเคราะห์ผล นับเป็นสาเหตุสำคัญที่ทำให้การใช้เทคนิค TEM สำหรับการศึกษาวัดในประเทเรายังอยู่ในวงจำกัด อย่างไรก็ตาม เชื่อว่าเทคนิค TEM มีประโยชน์อย่างสูงสำหรับงานวิจัย

ในแขนงต่างๆ และเมื่อนักวิจัยในประเทศมีความเข้าใจเกี่ยวกับเทคนิคนี้เพิ่มขึ้นแล้ว คงจะให้ความสำคัญและมีการใช้เทคนิคนี้อย่างแพร่หลายเพิ่มขึ้นในอนาคต

2.7 สมบัติการตรวจวัดก๊าซของสารประกอบโลหะออกไซด์

เซนเซอร์ก๊าซที่มีตัวตรวจวัดทำด้วยสารประกอบโลหะออกไซด์⁽⁹⁾ เช่น SnO_2 , TiO_2 , ZnO , Ta_2O_5 , WO_3 , NiO_2 และ MoO_3 มีลักษณะเป็น Surface defect effect conductometric sensor มักจะอยู่ในรูปของ ฟิล์มบาง ผลึกเชิงเดี่ยว และ เซรามิก ซึ่งมีการเปลี่ยนแปลงของสภาพนำไฟฟ้าตามความเข้มข้นก๊าซที่ตรวจวัด โดยปัจจัยสำคัญที่ทำให้เกิดการตรวจวัดก๊าซคือการทำปฏิกิริยาระหว่างก๊าซที่ผ่านเข้ามา กับ Oxygen vacancies ในเซนเซอร์ก๊าซ โดยเฉพาะที่บริเวณ Grain boundary และพื้นผิวของเซนเซอร์ก๊าซ โดยมีตัวช่วยเร่งให้เกิดปฏิกิริยาได้ง่ายคืออุณหภูมิที่สูงขึ้นของเซนเซอร์ก๊าซ

เมื่อสารประกอบโลหะออกไซด์มี Surface defect เช่น Oxygen vacancies จะทำให้เกิดกำแพงศักย์ขัดขวางการนำไฟฟ้าที่ผิวหน้าของสารประกอบโลหะออกไซด์ ส่งผลให้สภาพนำไฟฟ้าขึ้นกับขนาดของกำแพงศักย์ดังสมการ⁽⁹⁾

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{qV_s}{k_B T}\right) \quad \text{.....(2.3)}$$

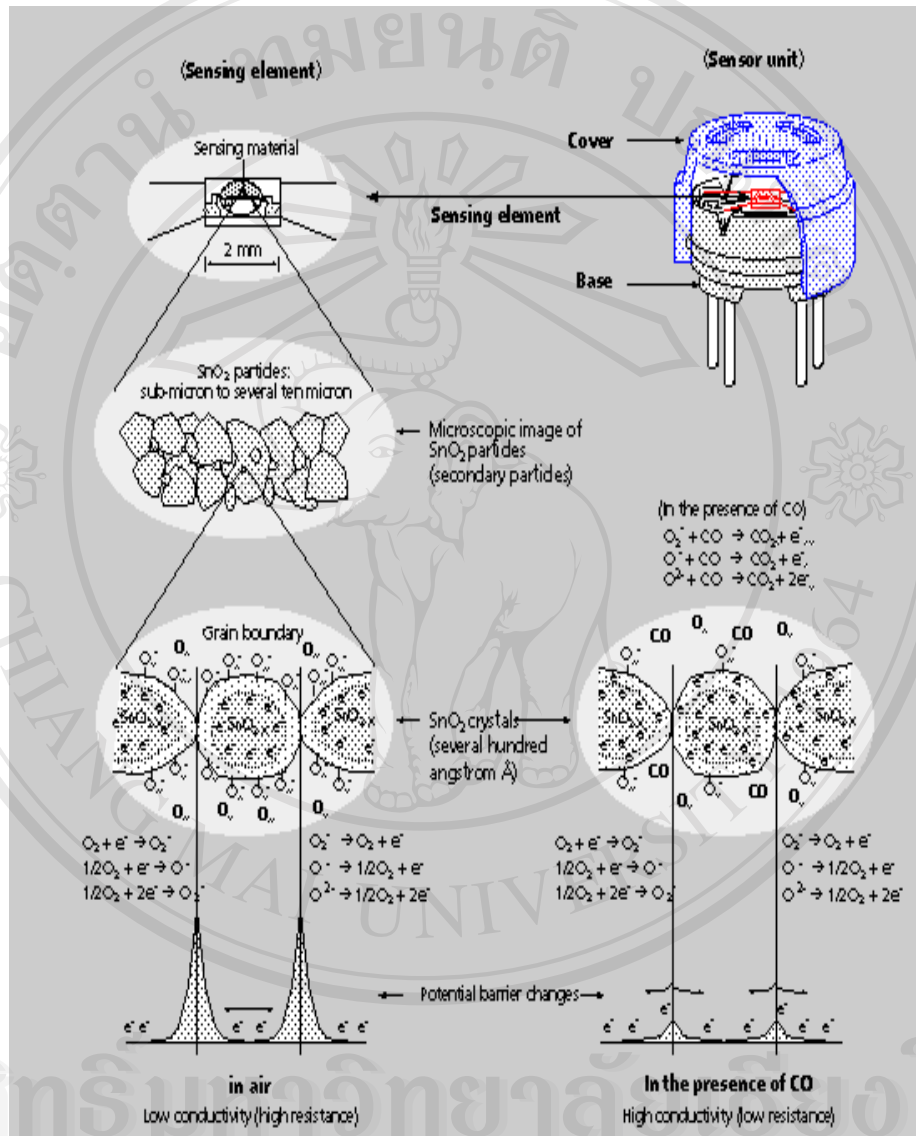
เมื่อ σ คือ สภาพนำไฟฟ้า
 σ_0 คือ ค่าคงที่
 V_s คือ ขนาดของกำแพงศักย์
 q คือ ประจุไฟฟ้าของพาหะ

การตรวจวัดก๊าซของสารประกอบโลหะออกไซด์ เกิดขึ้นจากการมี Oxygen vacancies ในโครงสร้างผลึก และเมื่อสารประกอบโลหะออกไซด์มีอุณหภูมิสูงขึ้น ทำให้ก๊าซออกซิเจน(O_2)ในอากาศเข้ามายึดติดกับ Oxygen vacancies โดยการดึงเอาอิเล็กตรอนจากบริเวณที่พื้นผิวของสารประกอบโลหะออกไซด์แล้วแตกตัวเป็นไอออนลบ (O^- หรือ O^{2-}) ดังสมการ⁽⁹⁾



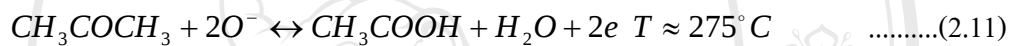
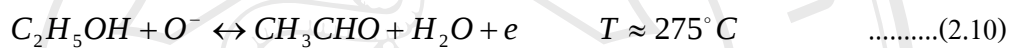
จากนั้นไอออนลบจะเข้ามายึดติดที่ผิวหน้าของสารประกอบโลหะออกไซด์ในบริเวณที่มี Oxygen vacancies โดยที่การดึงเอาอิเล็กตรอนนี้จะทำให้เกิดบริเวณปลดปล่อย (Depletion region) ขึ้นบนพื้นผิวของสารประกอบโลหะออกไซด์ทำให้อำนาจศักย์บริเวณผิวหน้าสูงขึ้น ซึ่งจะขัดขวาง

การนำไฟฟ้า ดังรูปที่ 2.11 ทำให้ สภาพนำไฟฟ้ามีค่าต่ำลงเป็น σ_a (สภาพนำไฟฟ้าของสารประกอบโลหะออกไซด์เมื่อเกิดการยึดติดของออกซิเจนจากบรรยากาศ)



รูปที่ 2.11 แสดงลักษณะของกำแพงศักย์บริเวณ Grain boundary และพื้นผิว เมื่อเกิดการยึดติดของออกซิเจน และหลังจากที่ก๊าซเข้ามาทำปฏิกิริยากับออกซิเจนไอออนแล้ว ⁽⁴⁾

เมื่อก๊าซเข้ามาบริเวณพื้นผิวของสารประกอบโลหะออกไซด์ ก๊าซจะแทรกซึมเข้าไปรวมตัวกับออกซิเจนไอออนที่ยึดติดอยู่ที่บนพื้นผิวของสารประกอบโลหะออกไซด์เกิดเป็นก๊าซชนิดใหม่แล้วปลดปล่อยอิเล็กตรอนออกมาให้กับผิวหน้าของสารประกอบโลหะออกไซด์เช่นปฏิกิริยาต่อไปนี้



โดยที่อัตราการเกิดปฏิกิริยานี้จะขึ้นกับอุณหภูมิ ก๊าซแต่ละชนิดจะเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่อุณหภูมิช่วงหนึ่งเท่านั้น ทำให้ depletion region แคบลง และค่าแก๊สที่บริเวณพื้นผิวลดลงดังรูปที่ 2.9 ทำให้การนำไฟฟ้าที่พื้นผิวของสารประกอบโลหะออกไซด์เพิ่มขึ้นเป็น σ_g (สภาพนำไฟฟ้าเมื่อมีก๊าซเข้ามาทำปฏิกิริยากับออกซิเจนที่ยึดติดกับพื้นผิวของสารประกอบโลหะออกไซด์) และพบว่าขนาดของค่าแก๊สและความเข้มข้นของก๊าซมีความสัมพันธ์ดังสมการ⁽⁹⁾

$$\exp\left(-\frac{qV_s}{k_B T}\right) \propto C^m \quad \dots\dots\dots(2.12)$$

เมื่อ C คือความเข้มข้นของก๊าซในหน่วยเปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร หรือ ในหน่วย ppm

m คือ characteristic parameter ของก๊าซซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของก๊าซ

ดังนั้นจากสมการที่ (2.3) และ (2.12) จะได้ความสัมพันธ์ระหว่าง σ_g กับ σ_a เป็นดังสมการ

$$\sigma_g = \sigma_a a C^m \quad \dots\dots\dots(2.13)$$

เมื่อ a คือค่าคงที่ของการแปรผันซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของก๊าซ

แต่ถ้ามองในแง่ของสภาพต้านทานไฟฟ้า(σ) จะได้

$$\rho_g = \rho_a \left(\frac{1}{a}\right) C^{-m} \quad \dots\dots\dots(2.14)$$

2.7.1 สภาพไว (Sensitivity, S) ⁽¹⁰⁾

เป็นตัวแปรที่สำคัญในการวัดความเข้มข้นของก๊าซที่แสดงถึงอัตราการเปลี่ยนแปลงของความต้านทานไฟฟ้าของสารประกอบโลหะออกไซด์เมื่อได้รับก๊าซซึ่งนิยามว่า

$$S = \frac{\sigma_g}{\sigma_a} = \frac{\rho_a}{\rho_g} \quad \text{.....(2.15)}$$

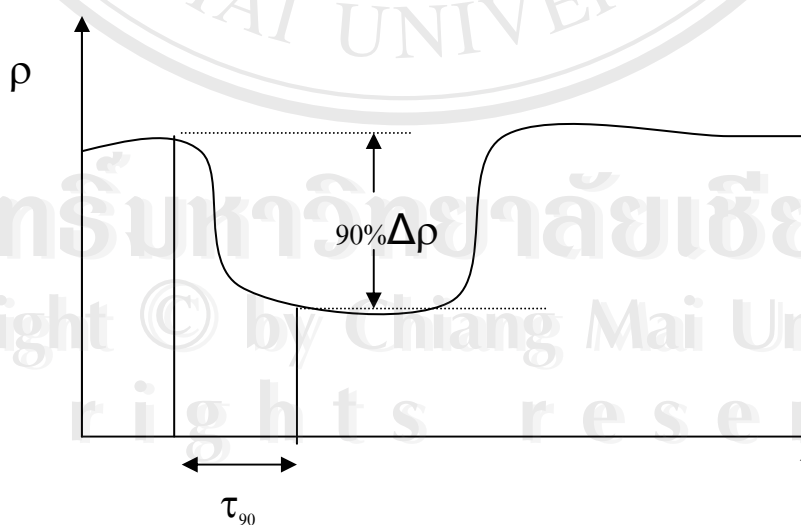
จากสมการที่ (2.14) และ (2.15) ความสัมพันธ์ระหว่าง ความไว กับ ความเข้มข้นของก๊าซคือ

$$S = aC^m \quad \text{.....(2.16)}$$

เป็นสมการที่ใช้ในการแปลค่าจากความไวเป็นความเข้มข้นของก๊าซ

2.7.2 เวลาการตอบสนอง (Response time, τ_{90}) ⁽⁹⁾

เวลาตอบสนองเป็นตัวแปรที่แสดงถึงความรวดเร็วในการตอบสนองกับก๊าซ เมื่อสารประกอบโลหะออกไซด์เกิดปฏิกิริยาเคมีกับก๊าซสภาพต้านทานไฟฟ้าจะเปลี่ยนแปลงตามเวลา (Transient response) อยู่ครู่หนึ่งแล้วจะคงที่กับเวลา (Steady state response) เรียกเวลาที่มีการเปลี่ยนแปลงของสภาพต้านทานไฟฟ้าจนมีค่าเป็น 90 % ของผลต่างระหว่างสภาพต้านทานไฟฟ้าเดิมกับสภาพต้านทานไฟฟ้าที่คงที่กับเวลาว่า Response time ซึ่งแสดงดังรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 แสดงการหาค่าเวลาการตอบสนอง