

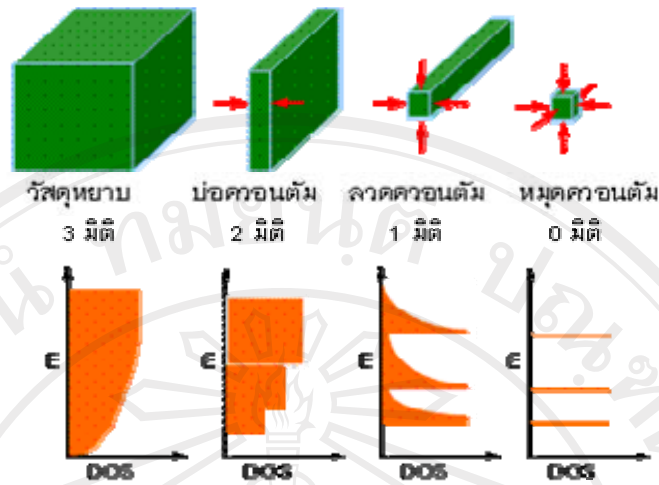
บทที่ 2

ทฤษฎี

2.1 สมบัติของสสารในระดับนาโนเมตร

เมื่อพิจารณาสมบัติของสสารเมื่อเราลดขนาดของสสารไปถึงจุดจุดหนึ่งสมบัติบางอย่างของสสารก็จะเริ่มเปลี่ยนแปลงไป ซึ่งขนาดที่ว่ามันอยู่ในระดับนาโนเมตรลงไป คือ น้อยกว่า 100 นาโนเมตร ยกตัวอย่างเช่น สารชนิดหนึ่งมีขนาดเท่ากับ $1 \times 1 \times 1$ ลูกบาศก์เมตร ถูกลดปริมาตรลงเหลือ $1 \times 1 \times 1$ ลูกบาศก์มิลลิเมตร สมบัติของสารจะยังไม่เปลี่ยนแปลงไป แต่เมื่อลดขนาดของสารลงให้อยู่ในระดับของนาโนเมตร เช่น $1 \times 1 \times 1$ ลูกบาศก์นาโนเมตร (อนุภาคนาโน) สมบัติของมันจะเปลี่ยนไป⁽³⁴⁾ จากตัวอย่างที่กล่าวมาจึงถือว่ามิติของสารลดลงจาก 3 มิติเป็น 0 มิติ ซึ่งเราเรียกสมบัติที่เปลี่ยนแปลงนี้ว่าเป็นผลที่มาจากผลกระทบทางควอนตัม (Quantum effect) ซึ่งการเปลี่ยนแปลงที่เห็นได้ชัดเจนคือ การเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นของสถานะของสาร⁽³⁵⁾ และการเปลี่ยนแปลงปริมาณพื้นที่ผิวต่อปริมาตร

ความหนาแน่นของสถานะของสาร คือจำนวนสถานะที่อนุภาคจะครอบครองได้ต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร และอนุภาคที่ครอบครองสถานะใดๆ ก็แสดงสมบัติของสถานะนั้นๆ ออกมา ดังนั้นเมื่อความหนาแน่นของสถานะเปลี่ยนแปลงไป สมบัติของสารจะเปลี่ยนแปลงตามไปด้วย เช่น การเปลี่ยนแปลงความนำไฟฟ้า การเปลี่ยนแปลงจุดหลอมเหลว การเปลี่ยนแปลงสมบัติการเป็นสารแม่เหล็ก ฯลฯ เป็นต้น ดังที่กล่าวมาความหนาแน่นสถานะจะเปลี่ยนแปลงตามมิติ หรือ ขนาดของสาร ในรูปที่ 2.1 แสดงลักษณะของสารและกราฟความหนาแน่นสถานะของสารในแต่ละมิติ จากกราฟจะเห็นได้ชัดเจนว่าเมื่อสารมีขนาดลดลงเป็น 0 มิติ ความหนาแน่นสถานะจะเหลือเฉพาะบางค่าเท่านั้น ซึ่งจะแสดงถึง Quantum effect ที่ชัดเจน



รูปที่ 2.1 แสดงลักษณะของสารและกราฟการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นสถานะของสาร⁽³⁶⁾

ยกตัวอย่างสารที่มีขนาด 0 มิติ เช่น nanodot, nanoparticle เป็นต้น นอกจากสารที่มีขนาด 1 และ 2 มิติ เช่น nanowire, nanorod, nanofiber และ nanobelt, nanoribbon ตามลำดับ ซึ่งจากกราฟในรูปที่ 2.1 สมการที่ใช้อธิบายคือ

$$\begin{aligned}
 \rho(E) &\propto \sqrt{E} & 3 \text{ มิติ} \\
 \rho(E) &= \text{Constant.} & 2 \text{ มิติ} \\
 \rho(E) &\propto \frac{1}{\sqrt{E - E_n}} & 1 \text{ มิติ} \\
 \rho(E) &\propto \delta(E - E_n) & 0 \text{ มิติ}
 \end{aligned}
 \tag{2.1}$$

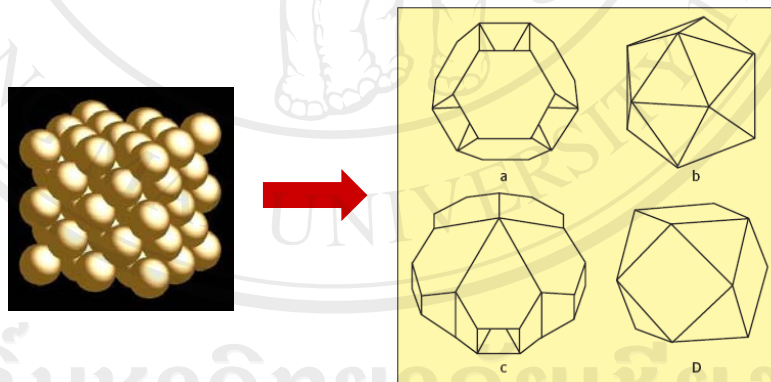
เมื่อ $\rho(E)$ แทน ความหนาแน่นสถานะ
 E และ E_n แทน ค่าพลังงาน

ยกตัวอย่างสารที่มีสมบัติเปลี่ยนแปลงไป เมื่อมิติของสารเปลี่ยนแปลงเช่น อนุภาคนาโนที่มีขนาดเล็กมากในระดับนาโนเมตร หรือเรียกว่า อนุภาคนาโน Nanodot / Nanoparticle สีของทองคำจะเปลี่ยนแปลงแสดงดังรูปที่ 2.2 ซึ่งจากเดิมทองคำที่เห็นตามธรรมชาติจะมีสีทอง แต่เมื่อขนาดอนุภาคนาโนที่สังเกตรู้จักจะเปลี่ยนไป เช่น สีแดง สีม่วง หรือ สีฟ้า ในระดับที่อนุภาคนาโนมีขนาดเล็กที่สุดอาจจะเป็นสีขาวได้ เป็นต้น



รูปที่ 2.2 การเปลี่ยนแปลงสีของอนุภาคทองคำเมื่อมีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร⁽³⁷⁾

นอกจากนั้นในขณะที่ขนาดของอนุภาคทองคำเล็กลง โครงสร้างของทองคำก็จะเปลี่ยนไปด้วย ซึ่งจากเดิมทองคำจะมีโครงสร้างเป็นแบบ FCC แต่เมื่ออยู่ในสถานะ อนุภาคนาโน โครงสร้างจะเปลี่ยนไปเป็น truncated octahedron, icosahedrons, marks decahedron หรือ cub octahedron ดังแสดงในรูปที่ 2.3 a, b, c และ d ตามลำดับ



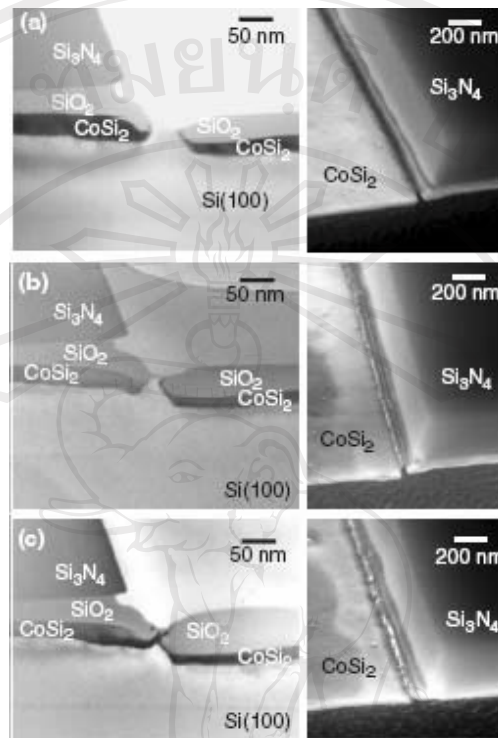
รูปที่ 2.3 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของอนุภาคทองคำเมื่อมีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร⁽³⁸⁾

จากผลกระทบทางควอนตัมทำให้สมบัติของสสารเปลี่ยนแปลงไปดังนี้

2.1.1 เสถียรภาพทางอุณหภูมิจ

จุดหลอมเหลวของสสารที่มีโครงสร้างในระดับนาโนเมตร จะต่ำกว่าจุดหลอมเหลวของสสารชนิดเดียวกันที่มีโครงสร้างขนาดใหญ่ ซึ่งอาจทำให้เราสามารถสังเคราะห์โครงสร้างที่ปราศจาก Defect ได้โดยการเผาที่อุณหภูมิที่ต่ำลง และยังทำให้เราสามารถ ตัด เชื่อม หรือต่อ

โครงสร้างนาโนได้ดังรูป 2.4 และด้วยโครงสร้างที่มีความหนาเพียงน้อยนิด ทำให้มีความไวต่อการถูกระตุ้น เช่น ไวต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ หรือความเค้น เป็นต้น



รูปที่ 2.4 ทางซ้ายมือแสดงภาคตัดขวางจากกล้อง TEM ส่วนทางขวาแสดงโครงสร้างของ CoSi₂/Si ที่ถูกแบ่งหลังจากการ oxidation ที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา (a) 1 ชั่วโมง (b) 2 ชั่วโมง (c) 3 ชั่วโมง ความกว้างในตอนแรก 60 nm และจะลดลงเมื่อเวลาของการ oxidation เพิ่มขึ้น⁽³⁹⁾

2.1.2 สมบัติเชิงกล

สมบัติเชิงกลของสารที่มีโครงสร้างในระดับนาโนเมตร จะขึ้นอยู่กับการจัดเรียงตัวของโครงสร้างระดับอะตอมเป็นหลัก และเป็นที่ทราบกันว่าสมบัติเชิงกลของสารจะเปลี่ยนแปลงไปเมื่อสารมีโครงสร้างอยู่ในระดับนาโนเมตร เช่น โครงสร้างนาโนของผลึกเชิงเดี่ยวจะมีความแข็งแรงต่อความยาวที่มากกว่าโครงสร้างขนาดใหญ่ เพราะสมบัตินี้ขึ้นกับจำนวน Defect ต่อความยาวเป็นหลักเช่น Lieber และคณะได้ทำการวัดค่าโมดูลัสของ Young ของแท่งนาโนซิลิคอนคาร์ไบด์ (SiC) พบว่าได้ค่าประมาณ 610-660 GPa หรือในปัจจุบันเป็นที่ทราบกันว่าท่อนาโนคาร์บอน (CNTs) มีค่าโมดูลัสของ Young ในระดับ TPa เป็นต้น

2.1.3 สมบัติเชิงแม่เหล็ก

แม่เหล็กนาโนเชิงโมเลกุล (molecular nanomagnets) หรือ แม่เหล็กแบบโมเลกุลเดี่ยว (single-molecular magnets, SMMs) เมื่ออยู่ภายใต้สภาวะที่มีอุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิวิกฤติ โมเลกุลแม่เหล็กเหล่านี้ สามารถแสดงคุณสมบัติลูปฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop) ซึ่งเป็นคุณสมบัติ ที่ใช้บ่งชี้สภาพความเป็นแม่เหล็ก ของวัสดุขนาดใหญ่ และยังสามารถแสดงพฤติกรรมควอนตัมทunneling ของการอัปเดตแม่เหล็ก (quantum tunneling of magnetization, QTM) และการแทรกสอดของสภาวะควอนตัม (quantum phase interference) ซึ่งเป็นสมบัติของแม่เหล็ก ที่สามารถพบได้ในระดับนาโนเท่านั้น⁽⁴⁰⁾ จากการศึกษาของ Donald G. Nargle และคณะ⁽⁴¹⁾ พบว่าสมบัติเชิงแม่เหล็กที่เกิดขึ้น ในระดับนาโนเหล่านี้ไปใช้ประโยชน์ได้อย่างมากมาย เช่น สามารถออกแบบโครงสร้างนาโนชนิดใหม่ได้หรือการออกแบบโมเลกุลเชิงแม่เหล็กในระดับนาโนได้ นอกจากนี้ยังทำให้เข้าใจคุณสมบัติทางคว้นตัมของโมเลกุลที่มีโมเมนต์แม่เหล็กขนาดใหญ่และทราบถึงปรากฏการณ์การคลายตัว (Relaxation effect) ของสมบัติทางแม่เหล็กที่อยู่บนพื้นผิวของสารได้

2.1.3 สมบัติการส่งผ่านอิเล็กตรอน

เป็นที่ทราบกันว่าผลึกเชิงเดี่ยวจะมีสมบัติในการส่งผ่านอิเล็กตรอนที่ดีว่า Polycrystalline ดังนั้นจึงเกิดการศึกษาค้นคว้าพัฒนาเทคโนโลยีทรานซิสชัน 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 สามารถบรรจุอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่างๆลงไปใน Chip ขนาดเท่าเดิมได้มากขึ้น และสารที่จะนำมาสังเคราะห์เส้นลวดนาโนนั้นมีได้หลายชนิด และยังประหยัดทรัพยากรในการสร้างมากกว่า

2.1.4 สมบัติการส่งผ่านโฟนอน

สภาพนำความร้อน (Thermal conductivity) ของสารจะลดลงเมื่อเกิดการกระเจิง (Scattering) ที่ขอบ Grain เมื่อสารมีขนาดในระดับนาโนเมตร หรือเรียกได้ว่าเป็น 1 มิติ ทำให้ Mean Free Paths (MFPs) ของโฟนอนลดลง ทำให้เกิดการกระเจิง (Scattering) ที่ขอบ Grain

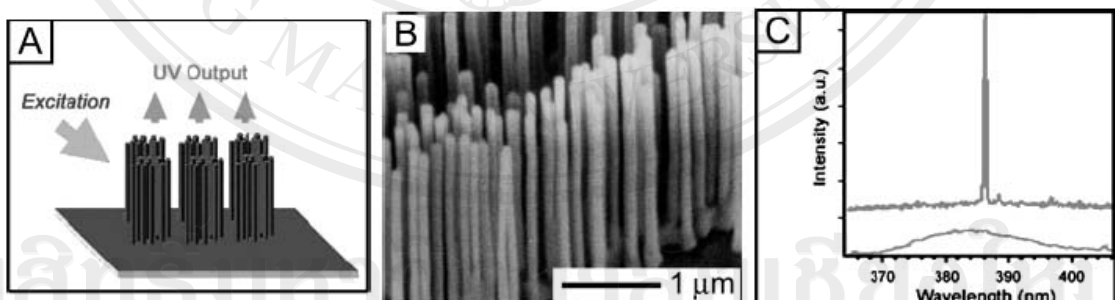
น้อยลง ทำให้สสารนั้นนำความร้อนได้ดีขึ้น ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็น Thermoelectric cooling หรือ Power generation ได้ เป็นต้น

2.1.5 สมบัติทางแสง

ขนาดหรือมิติ ถือเป็นตัวแปรสำคัญที่จะกำหนดระดับพลังงาน ซึ่งสำหรับกรณีของเส้นลวดนาโน ถือว่ามีเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า Bohr radius จากการศึกษาด้าน Absorption edge ของเส้นลวดนาโนซิลิกอน (Si) เปรียบเทียบกับซิลิกอนขนาดใหญ่ ของ Korgel และคณะ พบว่า Absorption spectra ของเส้นลวดนาโนซิลิกอนแสดงให้เห็นถึงกราฟที่มีความคมชัดเกินกว่า 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 2.5



รูปที่ 2.5 แสดงแถวของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ให้กำเนิด UV-lasing⁽⁴²⁾

2.1.7 สมบัติด้าน Nonlinear Optics

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

2.1.8 สมบัติด้านการเป็นตัวนำแสงและเป็นสวิตช์ทางแสง

สำหรับอุปกรณ์ที่มีโครงสร้างระดับนาโนเมตร (Nano devices) สวิตช์ถือเป็นวงจรประยุกต์ที่มีความสำคัญมากเช่นเดียวกับ Memory และ Logic ซึ่งสามารถประยุกต์ใช้ในวงจร Gate ที่สร้างมาจาก Nanotube transistors หรือ Nanowire transistors ได้ และจากการทดลองของ Yang และคณะ ซึ่งพบว่าสภาพนำไฟฟ้าของเส้นลวดนาโนซึ่งคือออกไซด์จะเปลี่ยนแปลงไปอย่างมากเมื่อทำปฏิกิริยากับ Ultraviolet จึงสามารถประยุกต์สร้างเป็นสวิตช์ได้

2.1.9 สมบัติด้านการเป็นเซนเซอร์ก๊าซ

เมื่อสารมีโครงสร้างระดับนาโนเมตรจะทำให้มีอัตราส่วนระหว่างพื้นที่ผิวต่อปริมาตรเพิ่มมากขึ้นหลายเท่า และด้วยสมบัติที่เหนือกว่านี้จึงทำให้โครงสร้างนาโนมีประสิทธิภาพด้านการเป็นเซนเซอร์ที่สูงกว่าโครงสร้างขนาดใหญ่ดังมีรายงานการวิจัยในบทที่ 1

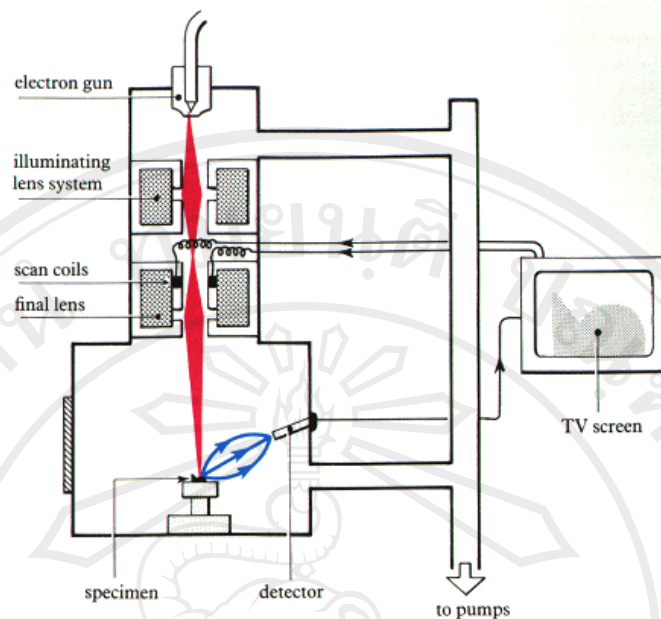
2.1.10 สมบัติด้าน Field-emissions

เป็นที่ทราบกันดีว่า ด้วยรูปร่างลักษณะของท่อนาโน (Nanotubes) หรือ เส้นลวดนาโน (Nanowires) ซึ่งเหมาะสำหรับนำไปประยุกต์ใช้เป็น 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} ซึ่งผลที่ได้สามารถเทียบได้กับผลที่ได้จาก Field emissions ที่ทำด้วยท่อนาโนคาร์บอน (CNTs) หรือเพชร (Diamond)

2.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด Scanning Electron Microscope, SEM

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดประกอบด้วยโครงสร้างที่สำคัญ 5 ส่วนคือ

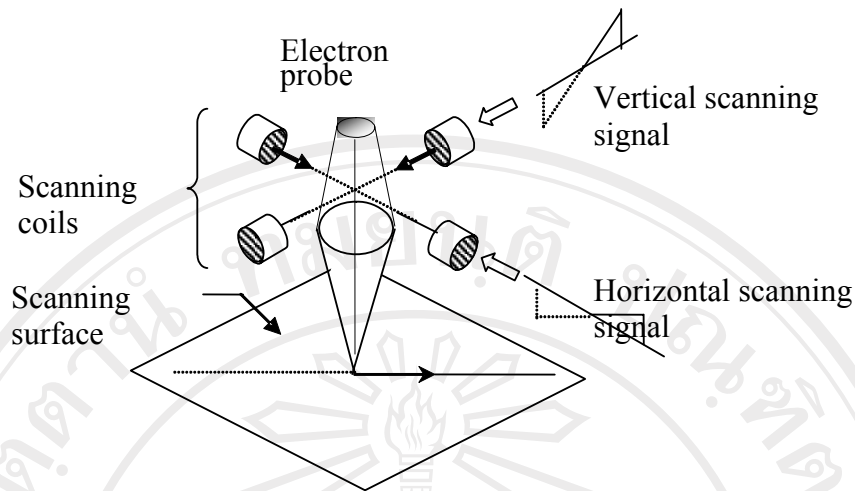
1. ระบบอิเล็กตรอนออปติก (electron optics system)
2. ระบบสุญญากาศ (vacuum system)
3. ระบบระบายความร้อน (cooling system)
4. ระบบจ่ายกำลังไฟฟ้า (power supply system)
5. ระบบสร้างและบันทึกภาพ (image translating and photo recording)



รูปที่ 2.6 แสดงองค์ประกอบภายในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด⁽⁴³⁾

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเหมาะกับการสร้างภาพของกลุ่มสัญญาณ ใน การศึกษาโครงสร้างของพื้นผิวของชิ้นตัวอย่าง การสร้างภาพจะต้องบีบลำอิเล็กตรอนด้วยเลนส์ ออฟเฟกทีฟจนมีลักษณะเป็น electron probe โฟกัสลงบนชิ้นตัวอย่าง สัญญาณอิเล็กตรอนจึงเกิด เฉพาะจุดที่ปลาย electron probe ตกกระทบ การสร้างภาพไมโครไม่สามารถฉายไปบนฉากเรือง แสง จึงจำเป็นต้องอาศัยระบบส่องกราดบนที่กำหนดบนชิ้นตัวอย่าง และเลือกรับสัญญาณ อิเล็กตรอนชนิดใดจุดต่อจุดที่ปลาย electron probe เลื่อนไป เพื่อนำไปสร้างภาพขยายที่เข้า จังหวะกัน(synchronize) บนพื้นที่ของจอภาพแคโทดเรย์

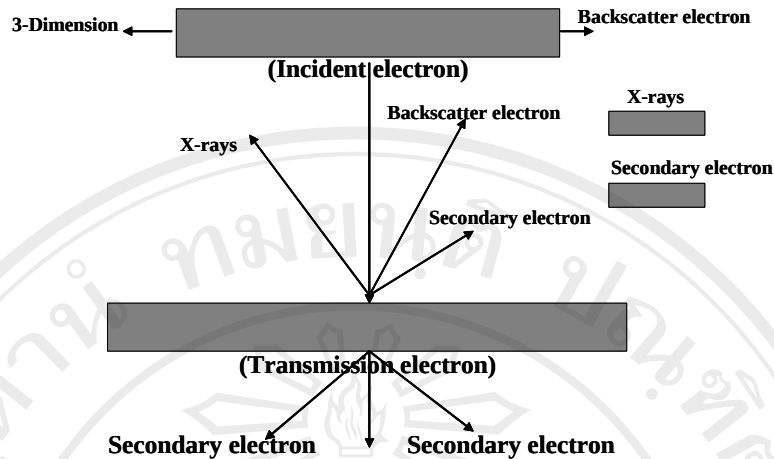
ในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดจึงต้องมีชุดขดลวดแม่เหล็กไฟฟ้าควบคุมการ ส่องกราด(scanning coil)และชุดกำเนิดภาพเพิ่มขึ้น ชุดควบคุมการส่องกราดจะทำหน้าที่บังคับให้ electron probe เคลื่อนในแนวแกนนอนและแกนตั้งบนระนาบของตัวอย่างเป็นพื้นที่ สี่เหลี่ยมผืนผ้าคล้ายระบบสแกนของโทรทัศน์ ดังแสดงในรูปที่2.7



รูปที่ 2.7 แสดงโพรบอิเล็กตรอนเคลื่อนในแนวแกนอนและแกนตั้งบนระนาบของตัวอย่าง⁽⁴⁴⁾

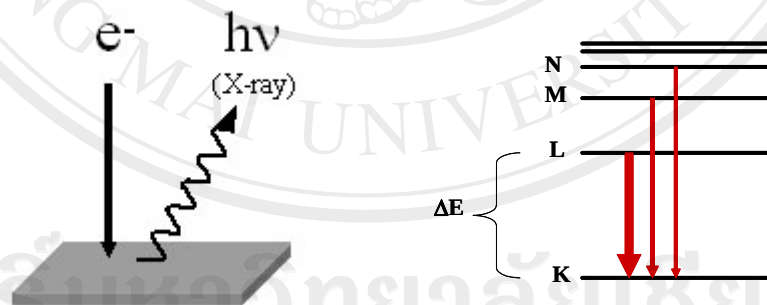
2.3 เทคนิคการวิเคราะห์ด้วยเครื่องสเปกโทรสโกปีพลังงานกระจาย (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS)^(45,46)

เครื่องเอ็กซ์เรย์แบบกระจายพลังงาน โดยทั่วไปแล้วติดตั้งคู่กับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด หรือกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ที่ใช้วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของตัวอย่าง โดย EDS เป็นเทคนิคในระดับไมโคร (microstructure) ที่มีพื้นฐานมาจากลักษณะเฉพาะของเอ็กซ์เรย์ ซึ่งก่อให้เกิดขดคลื่นเมื่อลำอิเล็กตรอนพลังงานสูงกระทบกับตัวอย่าง เนื่องจากธาตุแต่ละชนิดจะให้ลายพิมพ์ของสเปกตรัมที่มีลักษณะเฉพาะจึงใช้ระบุชนิดของธาตุที่มีอยู่ในตัวอย่างได้ ความหนาแน่นของขดสเปกตรัมอาจใช้หาความเข้มข้นของธาตุแต่ละชนิดในตัวอย่าง สัญญาณเอ็กซ์เรย์จะถูกตรวจจับโดยหัววัด silicon-lithium ในการสร้างให้มีประสิทธิภาพต้องตั้งค่าหัววัดในระดับต่ำกว่าเลขอะตอมของธาตุที่จะนำมาวัด โดยทั่วไปธาตุที่หนักกว่าคาร์บอน ($Z = 5$) จะสามารถตรวจวัดได้ รูปที่ 2.8 แสดงผลจากการที่อิเล็กตรอนพลังงานสูงตกกระทบพื้นผิวของสารตัวอย่าง



รูปที่ 2.8 แสดงการวิเคราะห์ธาตุที่เป็นองค์ประกอบของสารโดยวิธี EDS

หลักการทำงานของเครื่องนี้ คือเมื่ออิเล็กตรอนชนกับตัวอย่างจะเกิดการถ่ายเทพลังงานทำให้อิเล็กตรอนในอะตอมมีพลังงานสูงขึ้น หากพลังงานนั้นมากพอจนสามารถเอาชนะแรงยึดเหนี่ยวของนิวเคลียสได้ อิเล็กตรอนจะหลุดออกจากอะตอมกลายเป็นอิเล็กตรอนอิสระ อิเล็กตรอนในระดับพลังงานที่สูงกว่าจะเข้ามาแทนที่และปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า เรียกว่า รังสีเอ็กซ์ ดังแสดงในรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 การเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานของอิเล็กตรอนภายในอะตอมส่งผลให้เกิดรังสีเอ็กซ์^(47,48)

ดังนั้นเมื่อนำห้วงความเข้มและพลังงานของรังสีเอ็กซ์ที่เกิดขึ้น แล้วเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอ็กซ์และพลังงานของรังสีเอ็กซ์ ก็ได้ได้สเปกตรัมการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ การแยกแยะชนิดของธาตุต่างๆ ทำได้โดยการพิจารณาค่าพลังงาน

ของฟิสิกการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ แล้วระบุว่าค่าพลังงานของรังสีเอ็กซ์ที่เกิดขึ้นเป็นของธาตุอะไร เพราะว่าในแต่ละค่าพลังงานของรังสีเอ็กซ์ในแต่ละธาตุมีค่าที่แน่นอน

2.4 สมบัติของสารซิงก์ออกไซด์

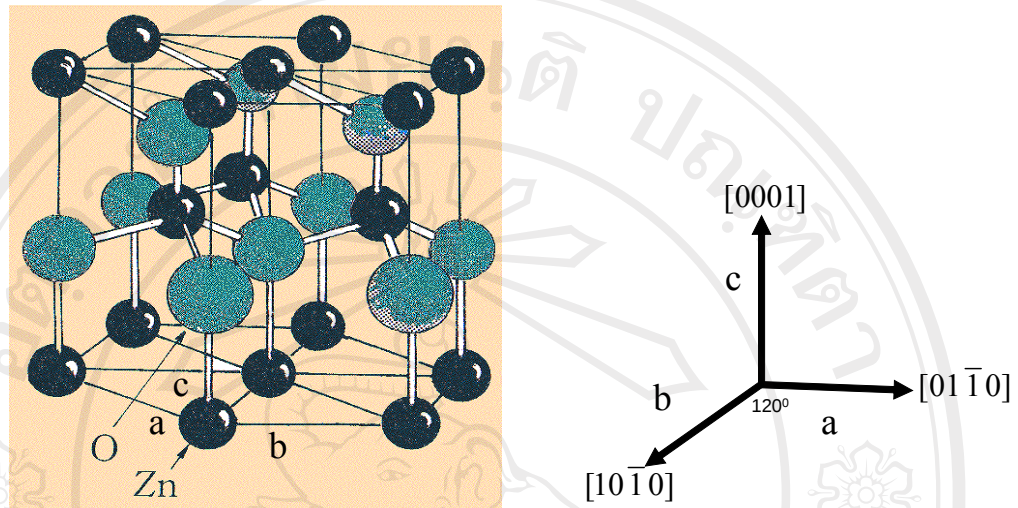
สารซิงก์ออกไซด์มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล (Hexagonal structure) โดยมีสมบัติทางกายภาพบางประการแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพบางประการของสารซิงก์ออกไซด์⁽⁴⁹⁾

Property	Value
Density	5.606 g cm ⁻³
Stable phase at 300 K	Wurtzite
Melting point	1975°C
Boiling point	No data
Thermal conductivity	0.6, 1-1.2
Linear expansion coefficient (/K)	$a_0 : 6.5 \times 10^{-6}$ $c_0 : 3.0 \times 10^{-6}$
Static dielectric constant	8.656
Refractive index	2.008, 2.029
Energy gap	3.4 eV, direct
Intrinsic carrier concentration	$<10^6$ cm ⁻³
Exciton binding energy	60 meV
Electron effective mass	0.24
Electron Hall mobility at 300 K for low n-type conductivity	200 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹
Hall effective mass	0.59
Hole Hall mobility at 300 K for low p-type conductivity	5-50 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹

เนื่องจากสารซิงก์ออกไซด์มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล จึงทำให้การอธิบายระนาบผลึกของสารซิงก์ออกไซด์ด้วยระบบ (hkl) นั้นไม่เหมาะสม คือไม่สามารถอธิบายได้ดี เพราะเวกเตอร์ a และ เวกเตอร์ b ในการบอกทิศทางในผลึกไม่วางตัวอยู่ในทิศของแกน x หรือ y โดยที่ a และ b ทำมุมกัน 120 องศา ดังนั้นจึงทำให้การอธิบายระนาบผลึกในโครงสร้างเฮกซะโกนอลจำเป็นต้องใช้ตัวแปรถึง 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 ยกตัวอย่าง

ระนาบ (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



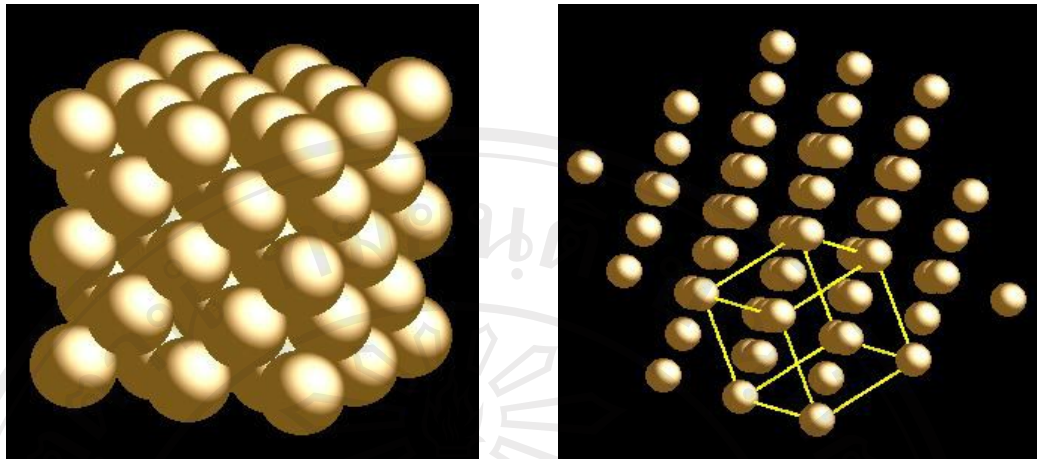
รูปที่ 2.10 โครงสร้างสารซิงก์ออกไซด์⁽⁵⁰⁾

2.5 สมบัติทางประการของทองคำ

ทองคำมีโครงสร้างแบบ cubic-close pack โดยลักษณะทางกายภาพดังนี้

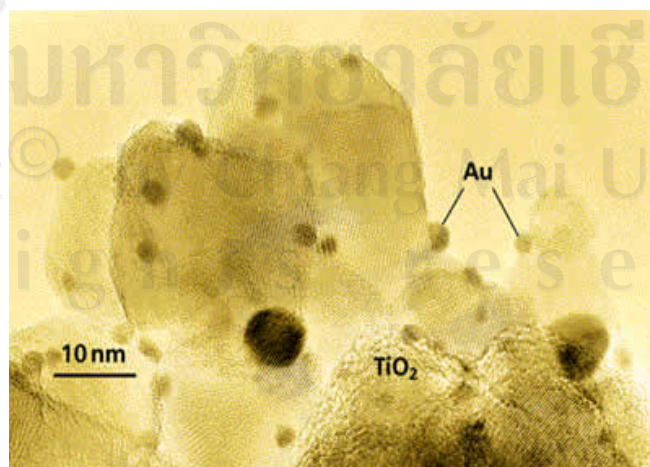
ตารางที่ 2.2 สมบัติกายภาพบางประการของทองคำ

Property	Value
Density	19300 kg m^{-3}
Stable phase at 298 K	solid
Melting point	$1064.18 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Boiling point	$2856 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Thermal conductivity	$320 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Linear expansion coefficient ($/\text{K}$)	14.2×10^{-6}
Refractive index	no data
Electrical resistivity	$2.2 \times 10^{-8} \Omega \text{ m}$



รูปที่ 2.11 โครงสร้างของทองคำ⁽⁵¹⁾

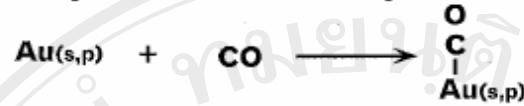
ในปัจจุบันนี้ได้มีการนำอนุภาคทองคำในระดับนาโนเมตรไปใช้ในการรักษาโรคมะเร็ง นอกจากนี้ การใช้ทองคำ (Au) เป็นสารเจือลงไปในสารเชิงออกไซด์ก็น่าจะเป็นอีกวิธีหนึ่งที่ทำให้ประสิทธิภาพในการตรวจจับไอเอทานอลของสารเชิงออกไซด์นั้นดีขึ้น ในกรณีที่ทองคำอยู่ในรูปของ bulk นั้น ทองคำจะไม่ทำปฏิกิริยาทางเคมีกับสารใดๆ และเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ดี หรือมีลักษณะเป็นวัสดุที่เฉื่อยต่อการทำปฏิกิริยา แต่ถ้าทองคำมีขนาดอนุภาคที่เล็กกว่า 10 nm จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีมากแม้ในอุณหภูมิทดสอบที่ต่ำ⁽⁵²⁾ เมื่อปลายปี 1980 Haruta และคณะ⁽⁵³⁾ พบว่าอนุภาคทองคำที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีการกระจายตัวเกาะตามพื้นผิวของสารตั้งต้น เช่น ไทเทเนียมออกไซด์ ซึ่งสามารถออกซิไดส์คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ให้เป็นคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) ได้ โดยคาร์บอนมอนอกไซด์จะถูกกระตุ้นบนพื้นผิว (surface sites) และบริเวณขอบเขต (perimeter sites) ของทองคำ⁽⁵⁴⁾ ดังรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 แสดงอนุภาคนาโนของทองคำที่เกาะตามผิวของไทเทเนียมออกไซด์⁽⁵⁵⁾

เมื่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ร่วมกับออกซิเจนบริเวณผิวของสารตั้งต้นทำให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนออกมา เป็นผลให้ความต้านทานของเซนเซอร์ก๊าซลดลงตามสมการ⁽⁵⁶⁾

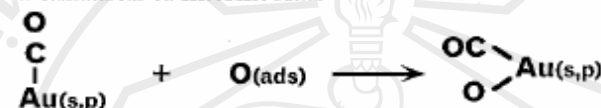
1. Reversible chemisorption of CO on the surface and perimeter interface of Au particles



2. Chemisorption of O₂



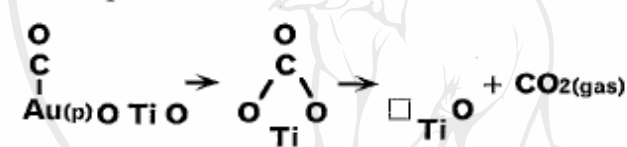
3. Formation of intermediate



4. Decomposition of intermediate

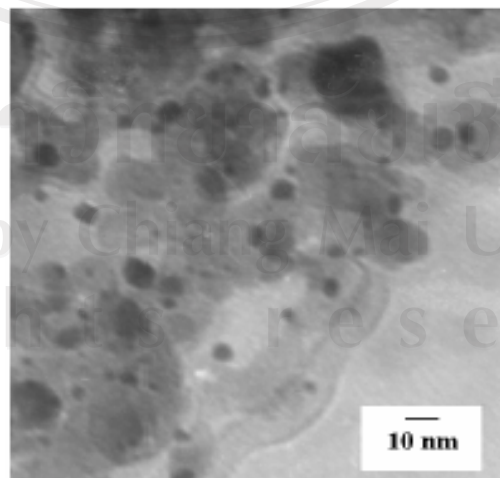


5. Decomposition of carbonate intermediate



รูปที่ 2.13 แสดงสมการของปฏิกิริยาของการออกซิเดชันก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์โดยใช้ทองคำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา⁽⁵⁴⁾

จากรูปที่ 2.14 เป็นลักษณะของอนุภาคทองคำซึ่งมีขนาด 10 nm ที่กระจายตัวบนโครงสร้างนาโนซิงก์ออกไซด์ ซึ่งมีลักษณะที่คล้ายคลึงกับในกรณีของไทเทเนียม



รูปที่ 2.14 แสดงอนุภาคนาโนของทองคำที่เกาะตามผิวของซิงก์ออกไซด์⁽⁵⁷⁾

เป็นการแสดงให้เห็นว่าอนุภาคนาโนของทองคำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีมาก เมื่อไม่นานมานี้ได้มีการสร้างเซนเซอร์ก๊าซแบบท่อโดยเจือทองคำ 1% โดยมีมวลโดยวิธีออกซิเดชัน ซึ่งมีประสิทธิภาพในการตรวจจับไอเอทานอลได้ดี⁽⁵⁸⁾

2.6 สมบัติการตอบสนองไอเอทานอลของสารซิงก์ออกไซด์

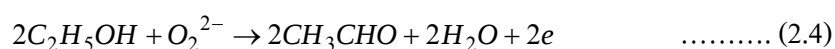
สารซิงก์ออกไซด์เป็นสารประกอบโลหะออกไซด์ประเภทหนึ่งที่มีกระบวนการตอบสนองต่อก๊าซ ซึ่งสามารถใช้อธิบายได้ โดยปัจจัยสำคัญที่ทำให้เกิดการตรวจวัดก๊าซคือการทำปฏิกิริยาระหว่างก๊าซที่ผ่านเข้ามาพบกับออกซิเจนไอออนหรือรีแอคทีฟออกซิเจน (Reactive oxygen) คือ O_2^- , O^{2-} และ O^- ที่มาจับบนพื้นผิวของโครงสร้างนาโนซิงก์ออกไซด์หรือเซนเซอร์ก๊าซ โดยเฉพาะที่บริเวณ Grain boundary และพื้นผิวของเซนเซอร์ก๊าซ โดยมีตัวช่วยเร่งให้เกิดปฏิกิริยาได้ง่ายคืออนุภาคนาโนที่สูงชันของเซนเซอร์ก๊าซ เมื่ออนุภาคนาโนของเซนเซอร์ก๊าซสูงชัน ซึ่งอาจจะกล่าวได้ว่าออกซิเจนไอออนที่เกาะบนพื้นผิวนั้นขึ้นอยู่กับอนุภาคนาโนของเซนเซอร์ก๊าซ เมื่ออนุภาคนาโนออกซิเจนที่เกาะบนพื้นผิวจะเป็น O_2^- แต่ถ้าอนุภาคนาโนสูงชันออกซิเจนไอออน O_2^- ที่เกาะบนพื้นผิวจะแตกตัวเป็น O^{2-} หรือ O^- ⁽⁵⁹⁾ โดยจะดึงอิเล็กตรอนพาหะหรืออิเล็กตรอนในแถบนำ (Conduction band) จากผิวหน้าของสารซิงก์ออกไซด์ แล้วเปลี่ยนสภาพเป็นไอออน O^{2-} หรือ O^- แล้วไปยึดติดที่พื้นผิว ตามสมการ



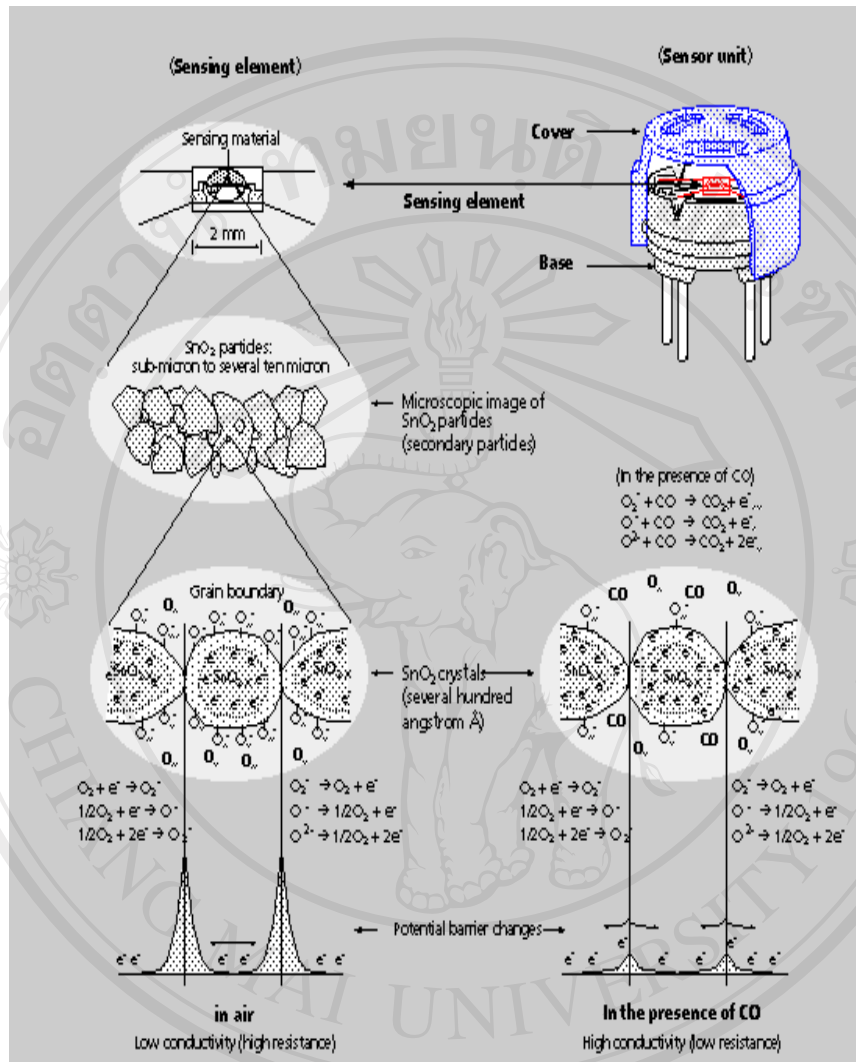
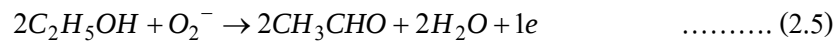
หรือ



จากสมการเคมี ไอออนลบจะเข้ามายึดติดที่ผิวหน้าของสารประกอบโลหะออกไซด์ในบริเวณที่มี Oxygen vacancies โดยที่การดึงเอาอิเล็กตรอนนี้จะทำให้เกิดบริเวณปลดประจุ (Depletion region) ขึ้นบนพื้นผิวของสารประกอบโลหะออกไซด์ทำให้ค่าแรงศักย์บริเวณผิวหน้าสูงชัน ซึ่งจะขัดขวางการนำไฟฟ้า ดังรูปที่ 2.15 ทำให้ สภาพนำไฟฟ้ามีค่าต่ำลงเมื่อปล่อยไอเอทานอลเข้าไป โมเลกุลของออกซิเจนไอออนที่เกาะอยู่ที่ผิวของสารซิงก์ออกไซด์จะทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของเอทานอล ตามสมการ

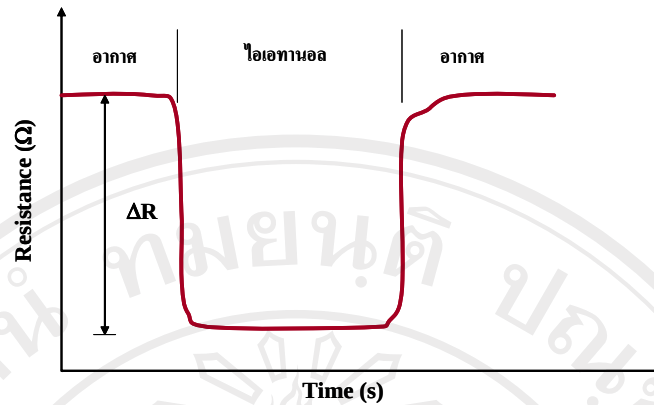


หรือ



รูปที่ 2.15 แสดงลักษณะของกำแพงศักย์บริเวณ Grain boundary และพื้นผิว เมื่อเกิดการยึดติดของออกซิเจน และหลังจากที่ก๊าซเข้ามาทำปฏิกิริยากับออกซิเจนไอออนแล้ว⁽⁶⁰⁾

จากปฏิกิริยาดังกล่าวทำให้สภาพต้านทานของสารเซมิคอนดักเตอร์มีค่าลดลงอย่างรวดเร็ว ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของไอเอทานอลและอุณหภูมิของสารเซมิคอนดักเตอร์ และเมื่อหยุดให้ไอเอทานอลกับสารเซมิคอนดักเตอร์ สภาพความต้านทานก็จะกลับไปสู่สภาวะเดิมอีกครั้ง ดังนั้นเมื่อเขียนกราฟค่าความต้านทานเทียบกับเวลาที่สารเซมิคอนดักเตอร์อยู่ในอากาศ และ บรรยากาศไอเอทานอลจะได้กราฟดังรูปที่ 2.16



รูปที่ 2.16 แสดงกราฟความไวในการตอบสนอง และการคืนตัวของหัวตรวจจับก๊าซ

2.6.1 สภาพไว (Sensitivity, S)

สภาพไวเป็นตัวแปรที่สำคัญในการวัดความเข้มข้นของไอเอทานอล ที่แสดงถึงอัตราการเปลี่ยนแปลงของความต้านทานไฟฟ้าของโครงสร้างนาโนซิงก์ออกไซด์เมื่อได้รับไอเอทานอลซึ่งนิยามตามสมการ

$$\text{Sensitivity} = \frac{R_a}{R_g} \quad \text{.....(2.6)}$$

เมื่อ R_a คือ ค่าความต้านทานของโครงสร้างนาโนซิงก์ออกไซด์ในอากาศ

R_g คือ ค่าความต้านทานของโครงสร้างนาโนซิงก์ออกไซด์ในบรรยากาศของไอเอทานอล

หรืออาจหาได้จาก

$$\text{Sensitivity} = \frac{\rho_a}{\rho_g} = \frac{\sigma_g}{\sigma_a} \quad \text{.....(2.7)}$$

เมื่อ ρ_a และ σ_a คือ สภาพต้านทานและสภาพนำไฟฟ้าของโครงสร้างนาโนซิงก์ออกไซด์ในอากาศ

ρ_g และ σ_g คือ สภาพต้านทานและสภาพนำไฟฟ้าของโครงสร้างนาโนซิงก์ออกไซด์ในบรรยากาศของไอเอทานอล

โดยทั่วไปแล้วความสัมพันธ์ระหว่างสภาพไว จะแปรผันตรงกับค่าความเข้มข้นของไอเอทานอล ซึ่งอาจนิยามได้ว่า

$$\text{Sensitivity} = 1 + aC^b \quad \text{.....(2.8)}$$

เมื่อ a คือค่าคงที่ของการแปรผัน ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของสารกึ่งตัวนำ

b คือตัวเลขกำลัง โดยทั่วไปแล้วมีค่าเป็น 1 หรือ 0.5⁽⁶¹⁾ ขึ้นอยู่กับประจุบนพื้นผิวของการเกิดปฏิกิริยา ถ้ามีค่าเป็น 1 ออกซิเจนบนพื้นผิวจะแตกตัวมีประจุเป็น -1 คือ O^- แต่ถ้ามีค่าเป็น 0.5 ออกซิเจนบนพื้นผิวจะแตกตัวมีประจุเป็น -2 คือ O^{2-}

C คือความเข้มข้นของไอเอทานอลในหน่วย ppm

สมการ 2.8 สามารถเขียนได้เป็น

$$\log(S - 1) = \log a + b \log C \quad \dots\dots\dots(2.9)$$

สมการทั้งสองนี้ เป็นสมการที่ใช้ในการแปรค่าสภาพไวเป็นความเข้มข้นของไอเอทานอล

2.6.2 เวลาการตอบสนอง (Response time, τ_{90}^-)

เวลาการตอบสนองเป็นตัวแปรที่แสดงถึงความไวหรือความรวดเร็วในการตอบสนองต่อไอเอทานอลของหัววัดโครงสร้างนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เจือด้วยทองคำ โดยที่ค่าความต้านทานไฟฟ้าของหัววัดจะเปลี่ยนแปลงไปตามเวลา (Transient response) แล้วจะมีค่าคงที่ค่าหนึ่ง (steady state response) เวลาที่ค่าความต้านทานไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงไปเท่ากับ 90 เปอร์เซ็นต์ ของผลต่างของค่าความต้านทานเดิมกับค่าความต้านทานไฟฟ้าที่คงที่แล้วในบรรยากาศของไอเอทานอล แสดงตามสมการหาได้จาก

$$\tau_{90}^- = t_s - t_{0.9(R_a - R_g)} \quad \dots\dots\dots(2.10)$$

เมื่อ t_s คือ เวลาที่เริ่มต้นปล่อยไอเอทานอล

$t_{0.9(R_a - R_g)}$ คือ เวลาที่ค่าความต้านทานลดลงไป 90 เปอร์เซ็นต์ ของค่าความต้านทานที่เปลี่ยนแปลงไป

2.6.3 เวลาการคืนตัว (Recovery time, τ_{90}^+)

เวลาการคืนตัวเป็นตัวแปรที่แสดงถึงความไวหรือความรวดเร็วในการคืนตัวของหัววัดของโครงสร้างนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เจือด้วยทองคำ โดยที่ค่าความต้านทานไฟฟ้าของหัววัดจะเปลี่ยนแปลงไปตามเวลา (Transient response) จนมีค่าคงที่ที่เท่ากับค่าความต้านทานเริ่มต้นก่อนการปล่อยไอเอทานอล ซึ่งแสดงตามสมการหาได้จาก

$$\tau_{90}^+ = t_{R_{min}} - t_{0.9(R_a - R_g)} \quad \dots\dots\dots(2.11)$$

เมื่อ $t_{R\min}$ คือ เวลาที่เริ่มต้นปิดไอเอทานอล

$t_{0.9(R_a-R_g)}$ คือ เวลาที่ค่าความต้านทานเพิ่มขึ้นไป 90 เปอร์เซ็นต์ ของค่าความต้านทานที่เปลี่ยนแปลงไป

2.6.4 ปริมาณการตอบสนองของเซนเซอร์ก๊าซ (Quantifier the sensor performance)⁽⁵⁹⁾

เมื่อทราบค่าความต้านทานเริ่มต้นซึ่งเป็นความต้านทานในอากาศและค่าความต้านทานสุดท้ายในบรรยากาศของไอเอทานอล สามารถหาปริมาณการตอบสนองของหัววัดได้จากสมการ

$$\frac{R_a - R_g}{R_a} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(2.12)$$

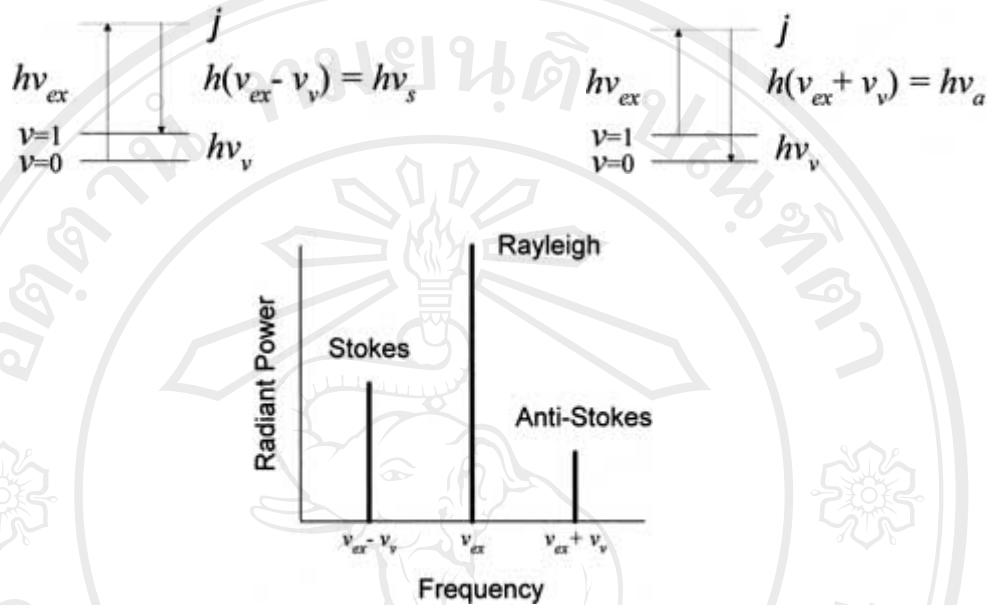
ซึ่งปริมาณการตอบสนองนี้จะคำนวณออกมาในรูปเปอร์เซ็นต์ โดยปริมาณการตอบสนองของเซนเซอร์ก๊าซจะแปรผันตรงกับอุณหภูมิของเซนเซอร์ก๊าซและความเข้มข้นของไอเอทานอล ซึ่งมีความเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงของออกซิเจนจาก O_2^- ไปเป็น O_2^- และ O^- .

2.7 รามาน สเปกโทรสโกปี (Raman Spectroscopy)⁽⁶²⁾

Raman Spectroscopy เป็นเทคนิคที่ใช้ในทาง condensed matter physics และ chemistry เพื่อที่จะศึกษาโหมดของการสั่น , การหมุน และความถี่ต่ำๆในระบบ โดยได้จากชื่อนักวิทยาศาสตร์ชาวอินเดียชื่อ Sir Chantarasika Vakata Raman ในปี 1928 Raman ได้รับรางวัลโนเบลในสาขาฟิสิกส์ สำหรับการค้นพบนี้ ในปี 1930 และประสบความสำเร็จเมื่อมีการใช้ filter กรองแสงอาทิตย์ ซึ่งเปรียบเสมือนเป็นแหล่งกำเนิดแสงโมโนโครมาติกของโฟตอน filter ที่มีสีเสมือนเป็น monochromator และตาของคนเปรียบเสมือนเป็นตัวจับแสง ซึ่งเทคนิคนี้ได้ใช้กันอย่างแพร่หลาย หลังจากที่มีการทำเลเซอร์ขึ้นมา

Raman Spectroscopy เกิดในช่วงพลังงานเดียวกันกับอินฟราเรด สเปกตรัม (IR Spectrum) โดยอินฟราเรด สเปกตรัม ได้จากการดูดกลืนแสงอินฟราเรด แต่ Raman spectrum ได้จากการกระจัดกระจายของคลื่นแสงหลังจากการพุ่งชน โมเลกุลที่กำลังหมุนและสั่น โมเลกุลที่ไม่ดูดกลืนคลื่นแสงอินฟราเรด เช่น โมเลกุลที่ประกอบด้วยสองอะตอมเหมือนกัน (Homonuclear diatomic molecules) เช่น โมเลกุลของออกซิเจน (O_2) โมเลกุลของไฮโดรเจน (H_2) และ โมเลกุลของไนโตรเจน (N_2) ซึ่งโมเลกุลเหล่านี้จะไม่มี Permanent dipole moment จึงไม่

สามารถแปลงแสงแบบสั้นและหมุนได้ รวมถึงโหมดการสั่นของโมเลกุลจำพวก Polyatomic molecule ด้วย



รูปที่ 2.17 ไดอะแกรมของระดับพลังงานแสดงถึง Raman scattering (รูปบนซ้าย) แสดงลักษณะของ Stokes scatter (รูปบนขวา) แสดงลักษณะของ Anti-Stokes scatter และ (รูปล่าง) แสดงเส้นสเปกตรัม Raman ที่ได้⁽⁶³⁾

ทฤษฎีทางคว้นดัม แสดงในรูปที่ 2.17 รังสีตกกระทบซึ่งมีพลังงาน $h\nu_{ex}$ เคลื่อนขึ้นไปยังสถานะการสั่นของโมเลกุลจากสถานะพื้น ($\nu = 0$) หรือจากสถานะกระตุ้นที่ 1 ($\nu = 1$) ไปยังสถานะเสมือน (virtual state) โฟตอนที่ถูกปลดปล่อยแต่ละตัวจะมีความถี่เดียวกันเหมือนกับ ความยาวคลื่นที่มีการ excitation เรียกว่า Rayleigh scatter ถ้ามีการเคลื่อนขึ้นโดยความถี่ของการสั่นของโมเลกุล (ν_m) เมื่อโฟตอนที่มาตกกระทบ พลังงานส่วนที่หายไปโมเลกุล เป็นผลให้เกิดการเคลื่อนขึ้น (transition) ของพลังงานการสั่นจากสถานะพื้น ($\nu = 0$) ไปยังระดับที่สูงขึ้น เมื่ออิเล็กตรอนกลับสู่สถานะกระตุ้นที่ 1 ($\nu = 1$) รังสีที่กระเจิงออกมาจะมีความถี่ต่ำกว่าความถี่ของรังสีที่มาตกกระทบ ซึ่งเรียกว่า Stokes scatter ถ้าการเคลื่อนขึ้นจากสถานะกระตุ้นที่ 1 ($\nu = 1$) ไปยังระดับพลังงานที่สูงขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนกลับสู่สถานะพื้น ($\nu = 0$) พลังงานที่ปลดปล่อยออกมาจะสูงกว่าพลังงานที่ถูกดูดกลืนเข้าไปเป็นผลให้ความถี่สูงขึ้น เรียกว่า Anti-Stokes scatter

จะเห็นได้ว่า Stokes shifted Raman bands เกิดจากโมเลกุลในสถานะพื้นของการสั่น ($\nu = 0$) ขณะที่ Anti-Stokes bands เกิดจากโมเลกุลในสถานะการสั่นที่ถูกกระตุ้น ($\nu = 1$) ที่สภาวะสมดุล Boltzmann distribution ถูกกำหนดขึ้น ดังนั้นจำนวนการสั่นในสถานะพื้นที่มีมาก

ขึ้นของโมเลกุล เป็นผลให้ความเข้มของ Stokes scatter เพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับ Anti-Stokes scatter ด้วยเหตุนี้เส้น Raman spectrum เป็นฟังก์ชันของความเข้มกับความถี่ของ Stokes shifted ในลักษณะของเลขคลื่น (cm^{-1}) ความถี่ที่เลื่อนขึ้นระหว่างรังสีที่ตกกระทบและรังสีที่กระเจิงมีความเกี่ยวข้องกับระดับพลังงานของการสั่นของโมเลกุลและสามารถใช้ระบุองค์ประกอบทางเคมี ถึงแม้ว่าตำแหน่งของ Raman bands จะไม่ขึ้นกับความถี่ของรังสีตกกระทบ แต่ความเข้มเหล่านี้จะขึ้นกับความถี่เพราะความหนาแน่นของ Raman bands เป็นอัตราส่วนกับความถี่กำลังสี่ของแสงที่ตกกระทบ

2.7.1 สภาพขั้วของโมเลกุล (Molecular Polarizability)⁽⁶²⁾

จากที่กล่าวข้างต้นว่า polarizability นั้นเป็นตัวบ่งบอกถึงประสิทธิภาพของอันตรกิริยา ซึ่งขึ้นอยู่กับเปลี่ยนแปลงของอิเล็กตรอนในโมเลกุลที่ถูกกระทบโดยแสงที่เข้ามาตกกระทบว่า่ายเพียงใด รามานสเปกตรัมที่เกิดขึ้นเป็นผลอันเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลง สภาพขั้วหรือค่า Polarizability ของโมเลกุลเมื่อถูกแสงตกกระทบ โดยแสงที่เข้ามาตกกระทบเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า แสดงสมการดังนี้

$$E = E_0 \cos \omega t \quad \dots\dots\dots(2.10)$$

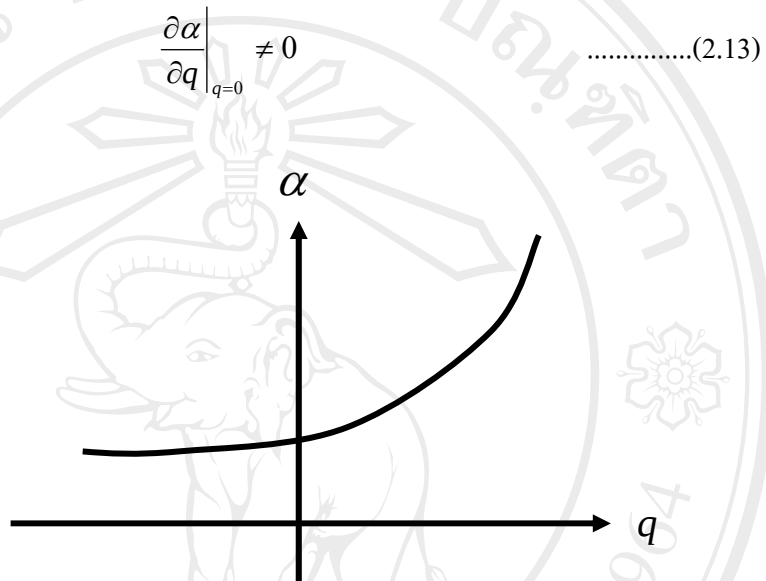
และไดโพลโมเมนต์ (Dipole moment) ของโมเลกุลมีค่าดังนี้

$$p = \mu_0 + \alpha E \quad \dots\dots\dots(2.11)$$

โดยที่ μ_0 คือ Permanent dipole moment ขณะที่ αE คือ Induced dipole moment และค่า Polarizability ขึ้นอยู่กับรูปร่างของโมเลกุล ถ้าในการสั่นของโมเลกุลมีพิกัดเป็น $q_n(t) = q_{n0} \cos \omega_n t$ โดยที่ $q_n(t)$ คือ แอมพลิจูดของการสั่น และ ω_n เป็นความถี่ของการสั่น ดังนั้น ไดโพลโมเมนต์รวมกลายเป็น

$$p = \mu_0 + \alpha_{ij} E_0 \cos(\omega t) + \sum_{n=1}^Q \left(\frac{\partial \mu}{\partial q_n} \right)_0 q_{n0} \cos(\omega_n t) + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^Q \left(\frac{\partial \mu}{\partial q_n} \right) q_{n0} [\cos(\omega + \omega_n)t + \cos(\omega - \omega_n)t] \quad \dots\dots\dots(2.12)$$

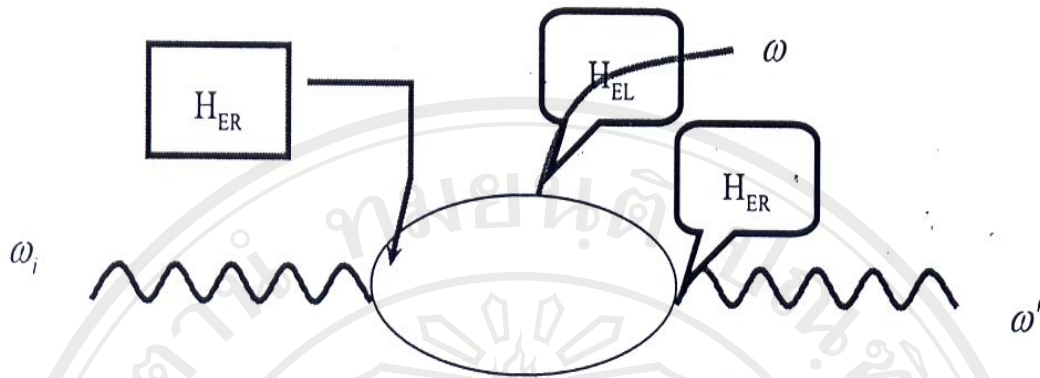
เทอมที่สองเป็นการกระจายแบบเรย์ลี (Rayleigh) ในส่วนของเทอมที่สามเกี่ยวกับอินฟราเรดสเปกตรัมและเทอมสุดท้ายเกี่ยวกับโหมดการสั่นของโมเลกุลโดยเฉพาะ ซึ่งเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า “Raman active mode” ถ้าโมเลกุลแอคทีฟกับรามานสเปกโทรสโคปี จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสภาพขั้ว ดังแสดงในรูปที่ 2.18



รูปที่ 2.18 แสดงการเปลี่ยนแปลงสภาพขั้ว(Polarizability)เมื่อ โมเลกุลเกิดการสั่น

เมื่อแสงตกกระทบกับโมเลกุลทำให้โมเลกุลเกิดการสั่น พลังงานในการสั่นจะถูกแสดงออกมาในรูปของโฟนอน (phonon) โดยโฟตอนไม่ทำอันตรกิริยากับแลตทิซโดยตรง แต่จะทำอันตรกิริยากับอิเล็กตรอนก่อนที่เรียกว่า Electron-radiation ดังรูปที่ 2.19 ทำให้เกิด Electron hole pair จากนั้นมีการทำอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนและแลตทิซที่เรียกว่า Electron-lattice interaction ทำให้เกิดโฟนอนขึ้นในกระบวนการนี้ ถ้าโฟนอนมี wave vector เท่ากับ k (มีความถี่ ω) หลังจากนั้นเมื่อเกิดการกระจายของแสง อิเล็กตรอนจะรวมกับโฮลอีกครั้งหนึ่งทำให้เกิด Electron-radiation มีความถี่เป็น ω' และจากกฎการอนุรักษ์พลังงานจะได้

$$\begin{aligned}\omega_i &= \omega' \pm \omega \\ k_i &= k' \pm k\end{aligned}\quad \dots\dots\dots(2.14)$$



รูปที่ 2.19 แสดง First order ของการกระจัดกระจายแสงแบบรามาน

ถ้า ω' มีความถี่มากกว่า ω_i เรียกว่า การกระจัดกระจายแสงรามานแบบแอนติสโตกส์ และถ้า ω' มีความถี่น้อยกว่า ω_i เรียกว่า การกระจัดกระจายแสงรามานแบบสโตกส์ โดยที่ ω เรียกว่า Raman shift

โดยปกติความเข้มของการกระจัดกระจายแสงจะวัดจากเส้นสโตกส์เสมอ เนื่องจากมีความเข้มที่สูงกว่าดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้น ซึ่งมีค่า

$$I = C \nu_s^4 [(n_p + 1) / \nu_p] (e_\rho^i \alpha'_{\rho\sigma} e_\sigma^s)^2 \quad \dots\dots\dots(2.15)$$

C คือค่าคงที่, ν_s เป็น Stokes-shift ของความถี่รามาน, ν_p คือความถี่ในการสั่น, n_p คือ Occupation number ของสถานะเริ่มต้น, e_ρ^i เป็น Unit vector ของโพลาไรเซชันของแสงที่ตกกระทบ, e_σ^s เป็น Unit vector ของโพลาไรเซชันของแสงที่กระจัดกระจาย และ $\alpha'_{\rho\sigma}$ เป็นการเปลี่ยนแปลงค่า Polarizability ในระหว่างการสั่น โดย

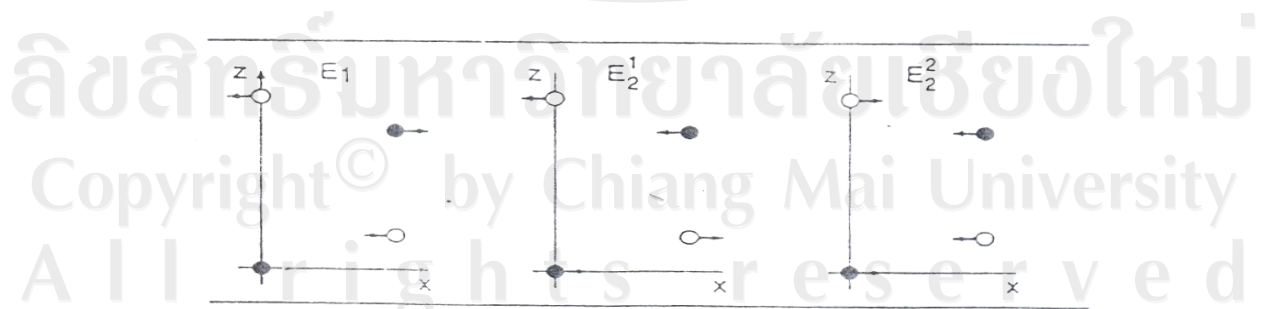
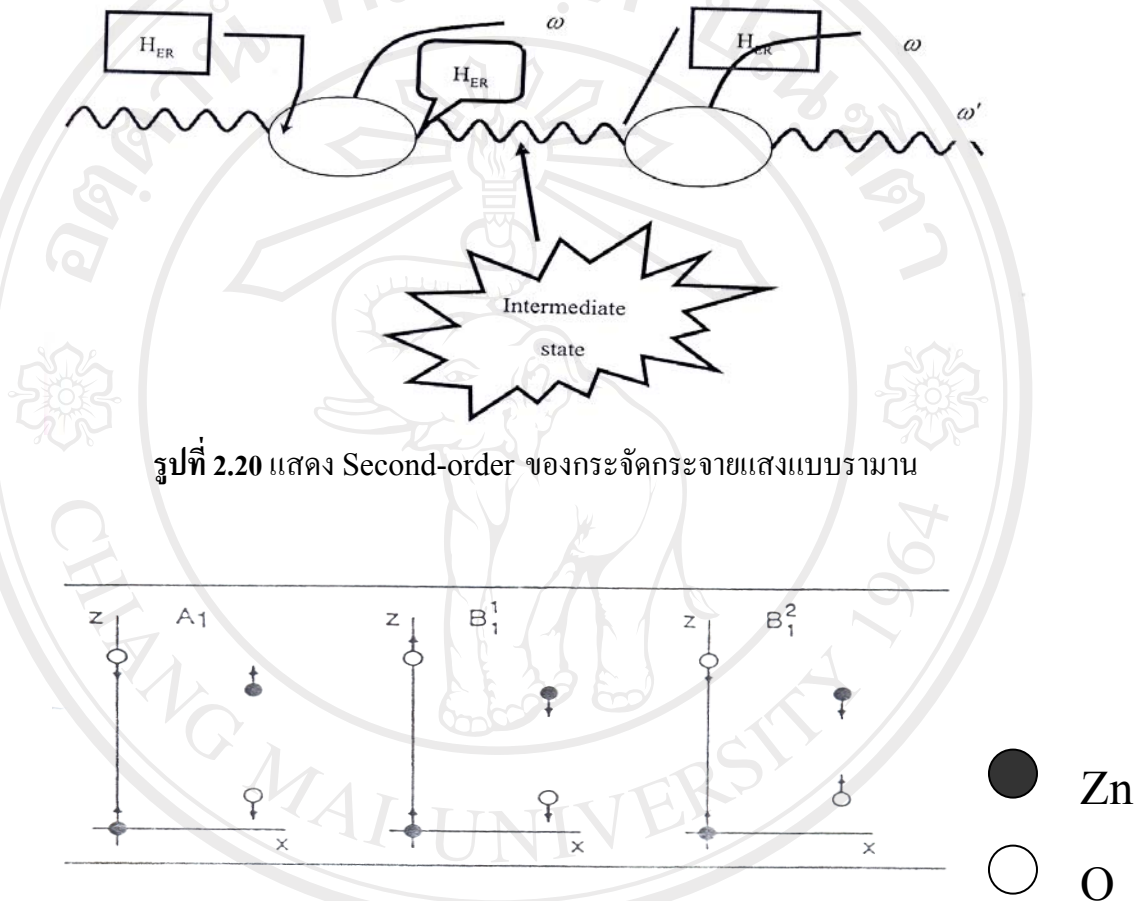
$$\alpha'_{\rho\sigma} = \partial \alpha_{\rho\sigma} / \partial q \quad \dots\dots\dots(2.16)$$

$\alpha'_{\rho\sigma}$ อาจจะเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า Raman tensor หรือ Polarizability tensor

2.7.2 Second-order Raman effect⁽⁶²⁾

ในกรณีของ first order นั้นในกระบวนการสั่นจะเกิดหรือสูญเสีย Single phonon ก็ได้ แต่ใน Second-order กระบวนการจะแตกต่างกันตรงที่ในกระบวนการสั่นจะเกิดหรือสูญเสีย Two phonon เส้นสเปกตรัมจะต่อเนื่องหรือเป็นเส้นก็ได้ โดยที่ Second-order เป็นกระบวนการที่แสงมี

ประสิทธิภาพพอที่จะทำให้เกิดโฟนอนขึ้นอีกครั้งหนึ่ง พลังงานอาจจะไม่อนุรักษ์ตรงกึ่งกลางระหว่างกระบวนการ ดังแสดงในรูปที่ 2.20 อย่างไรก็ตาม ผ่านจากกระบวนการนี้ไปจะเกิดโฟนอนอีกครั้งหนึ่งและเกิดการอนุรักษ์พลังงาน โดยส่วนใหญ่ในผลึกทั่วไป Second-order จะมีความเข้มที่มากกว่าเสมอ



รูปที่ 2.21 แสดงโหมดการสั่นของสารซิงก์ออกไซด์