

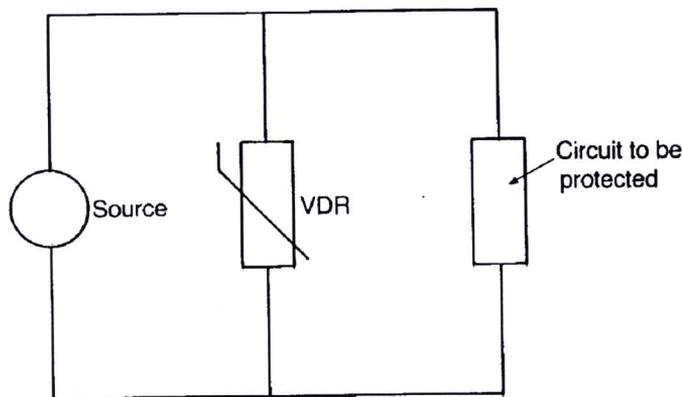
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 วาริสเตอร์ (Varistor)

วาริสเตอร์ดั้งเดิมถูกพัฒนาในช่วงต้นปีคริสต์ศักราช 1930 เพื่อป้องกันระบบของโทรทัศน์ และมีการพัฒนาอย่างต่อเนื่องทั้งในประเทศอเมริกาและญี่ปุ่น เมื่อปี 1969 มัสสุโอะกะได้พัฒนามาเป็นวาริสเตอร์ชนิดสังกะสีออกไซด์ [1]

วาริสเตอร์ (Varistor) เป็นตัวต้านทานที่ขึ้นกับความต่างศักย์ไฟฟ้า (Voltage-Dependent Resistors หรือ VDR) ซึ่งได้ถูกนำมาใช้งานอย่างมากในกรณีที่ต้องการตัวต้านทานที่มีค่าความต้านทานไฟฟ้าสูงในช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้าต่ำ และค่าความต้านทานไฟฟ้าต่ำในช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้าสูง โดยส่วนมากนิยมทำจากสังกะสีออกไซด์และซิลิกอนคาร์ไบด์ (ZnO และ SiC)

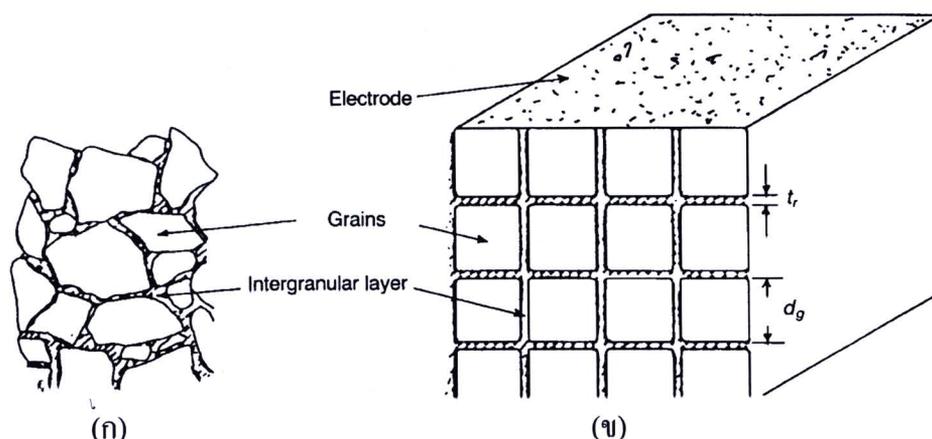
การต่อวาริสเตอร์เพื่อปกป้องวงจรจากภาวะแรงดันไฟฟ้าสูงชั่วขณะ (High-Voltage transients) ดังแสดงในรูปที่ 2.1 วาริสเตอร์ยอมให้กระแสไฟฟ้าไหลผ่านเพียงเล็กน้อยในสภาวะปกติ และยอมให้กระแสจำนวนมากไหลผ่านวาริสเตอร์ถ้าความต่างศักย์เพิ่มขึ้นอย่างผิดปกติ ซึ่งเป็นการป้องกันพัลส์ความต่างศักย์สูงไม่ให้ไหลผ่านเข้าไปในวงจร เนื่องจากภาวะความต่างศักย์ชั่วครู่ นั้นมักจะเกิดขึ้นได้บ่อยในแหล่งจ่ายกำลัง จึงมีความจำเป็นที่จะต้องปกป้องวงจรที่ไวต่อการเปลี่ยนแปลงดังกล่าว โดยเฉพาะในทรานซิสเตอร์และไอซี



รูปที่ 2.1 การใช้วาริสเตอร์ (VDR) ในการปกป้องวงจรจากภาวะแรงดันไฟฟ้าสูงชั่วขณะ [2]

โครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิกส์ที่เป็นวาริสเตอร์อาจจะสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.2 (ก) โดยมีชั้นระหว่างเกรน (Inter Granular Layer: IGL) ที่มีความหนาต่างกันอยู่ระหว่างเกรนซึ่งอาจจะแตกต่างกันได้มากถึง 10 เท่า แต่อย่างไรก็ตามในทางปฏิบัติแล้ว เส้นทางที่กระแสไฟฟ้าสูงไหลผ่าน

จะเป็นบริเวณเกรนซึ่งมีชั้นของเกรนภายในที่บางที่สุด ซึ่งทำให้บริเวณที่มีความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าสูงจะเป็นบริเวณเกรนระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้งสอง และโครงสร้างอุดมคติที่มีประโยชน์ในการคำนวณแสดงได้ดังรูปที่ 2.2 (ข)

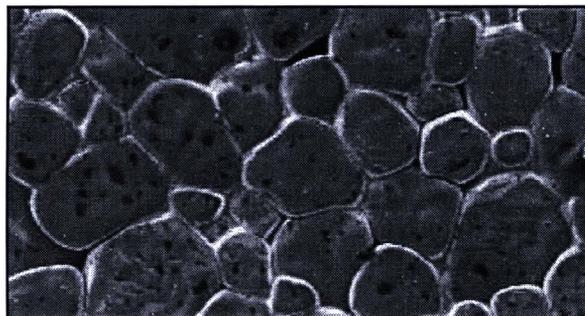


รูปที่ 2.2 โครงสร้างทางจุลภาคของวาริสเตอร์ (ก) โครงสร้างจริง และ (ข) โครงสร้างอุดมคติ [2]

สังกะสีออกไซด์วาริสเตอร์ เป็นสารกึ่งตัวนำที่มีสารเจือกระจายอยู่ทั่วไป แต่เมื่อพิจารณาเฉพาะส่วนที่มีสารเจือปน (Intergranular) แทรกอยู่ระหว่างเกรนของสังกะสีออกไซด์แล้ว จะมีรอยต่ออยู่สองบริเวณ (Double depletion layer) ซึ่งจะมีคุณสมบัติเช่นเดียวกับสารกึ่งตัวนำแบบ P-N พฤติกรรมของวาริสเตอร์ สังกะสีออกไซด์ถูกควบคุมโดยสถานะอิเล็กตรอนซึ่งเกิดบริเวณผิวของผลึก อันเป็นผลมาจากความไม่ต่อเนื่องของผลึก เพราะมีชั้นระหว่างเกรนซึ่งมีคุณสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้าคั่นอยู่ สถานะพื้นผิวเหล่านี้อาจทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอนจากสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (N-type semiconductor) อิเล็กตรอนจะถูกดึงออกจากบริเวณใกล้พื้นผิวและถูกแทนที่โดยประจุบวก ซึ่งทำให้เกิดแนวขวางกั้นชอตต์กี (Schottky barrier) [3] ในบริเวณพื้นผิวของผลึกที่อยู่ติดกันที่จัดเรียงตัวในทิศทางตรงข้ามกัน

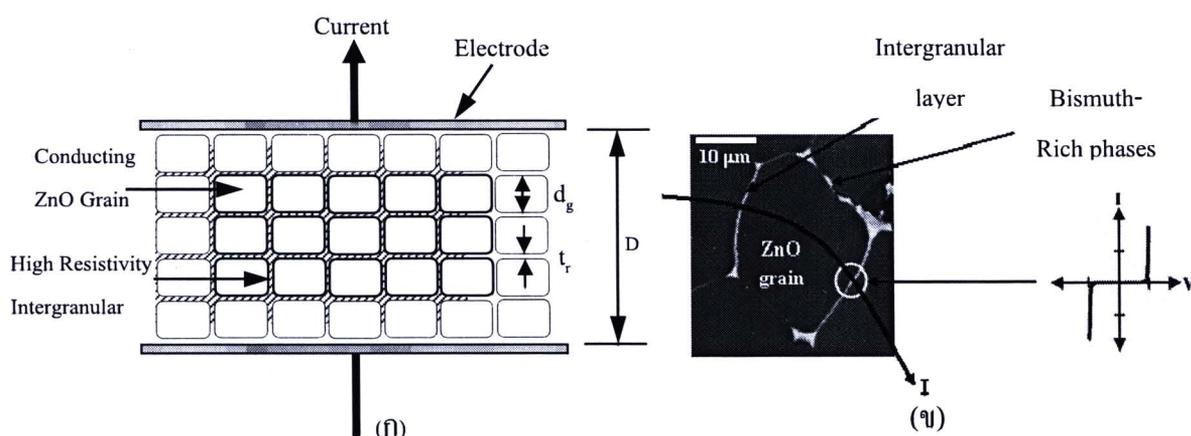
2.2 โครงสร้างของเกรน (Grains Microstructure)

เกรนเป็นโครงสร้างผลึกที่มีรูปร่างไม่เป็นระเบียบนัก เพราะขึ้นอยู่กับเกรนอื่นๆ ที่อยู่ข้างเคียง จึงทำให้มีเส้นแบ่งเกรนที่เรียกว่า ขอบเกรน เกิดขึ้นระหว่างเกรนที่อยู่ติดกัน ลักษณะของเกรนของสังกะสีออกไซด์วาริสเตอร์จากงานวิจัยที่ผ่านๆ มาพบว่า มีโครงสร้างผลึกเป็นของสังกะสีออกไซด์ และมีขอบเกรนเป็นเส้นแบ่งเกรนแต่ละเกรนออกจากกัน โดยที่ขนาดของเกรนจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ใช้เผาซินเตอร์ ดังแสดงในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 ภาพแสดงลักษณะเกรนของสารตัวอย่างจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ที่กำลังขยาย 500 เท่า

จากรูปที่ 2.3 เมื่อพิจารณาผิวของสังกะสีออกไซด์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จะสามารถเห็นลักษณะของเกรน โดยมีเส้นแบ่งเกรนที่ชัดเจน ซึ่งที่บริเวณขอบเกรนจะมีบิสมีทออกไซด์แทรกตัวอยู่ และจากลักษณะของเกรนที่ปรากฏ เมื่อทำการสร้างแบบจำลอง สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.4 เพื่อทำการวิเคราะห์หาขนาดของเกรนเฉลี่ย และความต่างศักย์ไฟฟ้าแบรคคาวน์ต่อเกรนต่อไป



รูปที่ 2.4 (ก) แบบจำลองแสดงลักษณะเกรนและค่าความต่างศักย์แบรคคาวน์ต่อเกรน และ (ข) โครงสร้างทางจุลภาคของสังกะสีออกไซด์วาริสเตอร์ [5]

จากรูปที่ 2.4 สามารถหาขนาดของเกรนเฉลี่ยจากความสัมพันธ์ของสมการที่ 2.1 ดังนี้

$$V_g = E_b \cdot d_g \quad (2.1)$$

คำนวณหาจำนวนเกรนต่อความหนาของวาริสเตอร์ (n) และความต่างศักย์ไฟฟ้าเบรกดาวน์ (V_b) ได้จากความสัมพันธ์ตามสมการที่ 2.2

$$V_b \cong n \cdot V_g \quad (2.2)$$

จากรูปที่ 2.4 ระยะขอบเกรนมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับความหนา ($t_r \ll D$) ดังนั้น จำนวนเกรนจึงเท่ากับ

$$n \cong \frac{D}{d_g} \quad (2.3)$$

คำนวณหาความต่างศักย์ไฟฟ้าเบรกดาวน์ได้ดังนี้

$$V_b \cong \frac{D}{d_g} \cdot V_g \quad (2.4)$$

2.2.1 ขอบเกรน (Grains boundary)

ขอบเกรนเป็นเขตของการเปลี่ยนแปลงการวางตัวของผลึกระหว่างเกรนสองเกรนที่อยู่ติดกัน มีความหนาอยู่ในระดับอังสตรอมถึงไมครอน แต่มีอิทธิพลต่อคุณสมบัติของสารได้แก่

- ก.) เกี่ยวกับการซึมซาบในภาวะของแข็ง เป็นเขตที่มีการถ่ายเทอะตอมได้รวดเร็ว เพราะอะตอมถูกจัดไม่ค้ำยแน่นเท่ากับอะตอมในเกรน
- ข.) อะตอมในบริเวณขอบเกรนมีพลังงานสูงกว่าอะตอมในเกรน ดังนั้นเมื่ออยู่ในสิ่งแวดล้อมที่มีการกักร้อนสูง บริเวณนี้จะมีปฏิกิริยาเกิดขึ้นง่ายกว่าส่วนอื่น
- ค.) ขอบเกรนรบกวนการเคลื่อนของระนาบ เนื่องด้วยระนาบที่ดิสโลเคชันเคลื่อนอยู่จะจบลงที่ขอบเกรน ดังนั้นวัสดุที่มีขอบเกรนมากจะมีความแข็งแรงมากกว่าวัสดุชนิดเดียวกันที่มีขอบเกรนน้อยกว่า

2.2.2 การขยายของเกรน (Grains growth)

เกรนที่มีขนาดปานกลางของเซรามิกส์จะมีขนาดใหญ่ขึ้นตามเวลา ถ้ามีอุณหภูมิสูงพอที่จะทำให้มีการเคลื่อนตัวของอะตอม แรงที่มีการผลักดันให้มีการขยายตัวของเกรนคือพลังงานที่ถูกปลดปล่อยออกมาเมื่ออะตอมเคลื่อนผ่านเกรนจากผิวที่โค้ง, อนุออกไปหาผิวที่เว้าเข้า เป็นผลให้เส้นแบ่งเกรนเคลื่อนเข้าหาจุดศูนย์กลางของความโค้ง เนื่องจากเกรนเล็ก ๆ มีผิวโค้ง, อนุออกหรืออนุกว่าเกรนใหญ่ ทำให้เกรนขนาดเล็กลดขนาดลงจนเป็นผลให้เกรนขนาดใหญ่มีขนาดโตขึ้น

การเพิ่มของอุณหภูมิจะเพิ่มการสั่นสะเทือนของอะตอมทำให้เกิดการถ่ายเทอะตอมผ่านขอบเกรนจากเกรนขนาดเล็กไปหาเกรนขนาดใหญ่

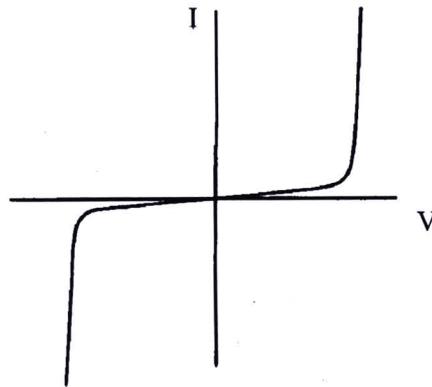
2.3 โครงสร้างของสังกะสีออกไซด์วาริสเตอร์

สังกะสีออกไซด์วาริสเตอร์เป็นสารกึ่งตัวนำประเภทหนึ่ง ซึ่งประกอบด้วยสังกะสีออกไซด์เป็นสารหลัก และผสมด้วยออกไซด์ของโลหะอื่นในปริมาณเล็กน้อย หลอมรวมกันโดยกระบวนการเผาซินเตอร์ (Sintering) ดังนั้นสังกะสีออกไซด์วาริสเตอร์จึงประกอบด้วยองค์ประกอบหลัก (Grains) เป็นผลึกของสังกะสีออกไซด์ และมีสารเจือ (Intergranular) เคลือบอยู่หรือแทรกอยู่ระหว่างเกรนของสังกะสีออกไซด์เป็นออกไซด์ของโลหะอื่น ความต้านทานของสังกะสีออกไซด์วาริสเตอร์มีค่าสูงสำหรับความต่างศักย์ไฟฟ้าช่วงหนึ่ง แต่เมื่อความต่างศักย์ไฟฟ้าสูงขึ้นไปจากช่วงดังกล่าว สภาพความต้านทานไฟฟ้าของสังกะสีออกไซด์วาริสเตอร์จะลดต่ำลงอย่างรวดเร็ว ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้ากับความต่างศักย์ไฟฟ้าของสังกะสีออกไซด์วาริสเตอร์ต่างๆ จะอยู่ในรูปของสมการที่ 2.5

$$I = KV^\alpha \quad (2.5)$$

- เมื่อ
- I = กระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านเกรนของสังกะสีออกไซด์วาริสเตอร์
 - V = ความต่างศักย์ไฟฟ้าระหว่างขั้วของสังกะสีออกไซด์วาริสเตอร์
 - K = ค่าคงที่การแปรผัน
 - α = สัมประสิทธิ์ความไม่เป็นเชิงเส้น

เมื่อเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้ากับความต่างศักย์ไฟฟ้า จะได้กราฟดังรูปที่ 2.5

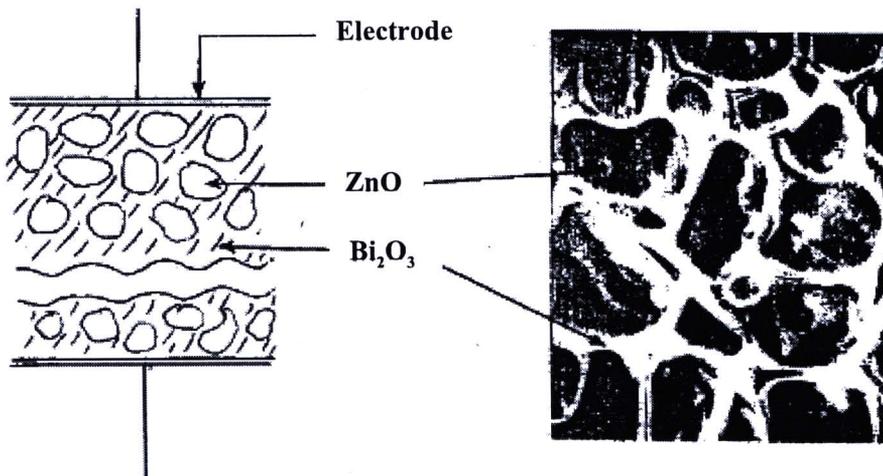


รูปที่ 2.5 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้ากับความต่างศักย์ไฟฟ้าของสังกะสีออกไซด์ วาริสเตอร์ [4]

จากรูปที่ 2.5 จะพบว่าในช่วงเบรกคาวนนั้น กระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านเกรนจะมีค่าที่สูง สำหรับวาริสเตอร์ที่ดีจะต้องมีค่าสูงๆ และในช่วงก่อนเบรกคาวนนั้น จะต้องมีการไหลผ่านน้อยๆ ซึ่งกระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านช่วงนี้เรียกว่า กระแสรั่วไหล

2.4 โครงสร้างของ ZnO-Bi₂O₃-CoO วาริสเตอร์

ZnO-Bi₂O₃-CoO วาริสเตอร์ เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดหนึ่งซึ่งประกอบด้วยสารหลักคือ สังกะสีออกไซด์และมีส่วนผสมของบิสมัทออกไซด์ และโคบอลต์ออกไซด์เพียงเล็กน้อย แล้วผ่านกระบวนการเผาซินเตอร์ ซึ่งกระบวนการนี้ไม่ได้ทำให้โครงสร้างของสังกะสีออกไซด์เปลี่ยนแปลง แต่จะทำให้บิสมัทออกไซด์ แทรกอยู่ระหว่างเกรนของสังกะสีออกไซด์ ดังรูปที่ 2.6

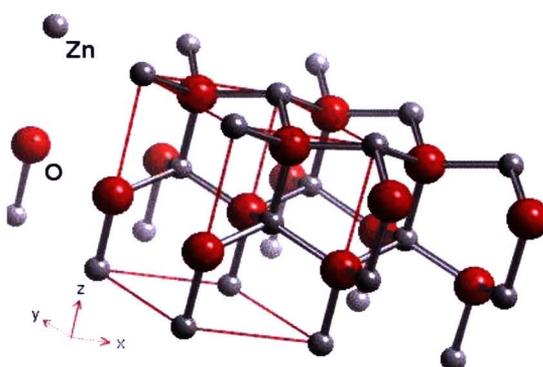


รูปที่ 2.6 โครงสร้างของ ZnO - Bi₂O₃ วาริสเตอร์ [7]

วาริสเตอร์เป็นสิ่งประดิษฐ์สารกึ่งตัวนำชนิดหนึ่งไม่มีรอยต่อพีเอ็น (P-N junction) มีค่าสัมประสิทธิ์ความไม่เป็นเชิงเส้นที่ขึ้นอยู่กับชนิดและการรวมตัวของสารที่จะนำมาใช้ทำวาริสเตอร์ ดังนั้น กระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านจะไหลในทิศทางใดก็ได้

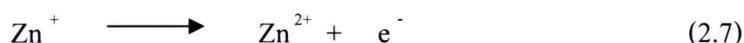
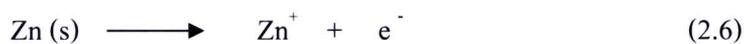
ZnO (สังกะสีออกไซด์)

สังกะสีออกไซด์เป็นสารประกอบอนินทรีย์ มีลักษณะเป็นผงสีขาวไม่มีกลิ่น ละลายน้ำได้น้อยมากประมาณ 0.6 มิลลิกรัมต่อน้ำ 100 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 30 °C มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 81.408 g/mol มีความหนาแน่นเท่ากับ 5.606 g/cm³ โครงสร้างผลึกเป็นแบบเฮกซะโกนอลแบบเวอร์ทซ์ [8] โครงสร้างทั่วไปของสังกะสีออกไซด์ แสดงดังรูปที่ 2.7

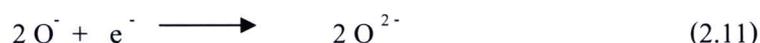


รูปที่ 2.7 แสดงโครงสร้างผลึกของสังกะสีออกไซด์ [6]

ขั้นตอนการเกิดสังกะสีออกไซด์นั้น เกิดจากการเผาสังกะสีในบรรยากาศของออกซิเจน สังกะสีจะแตกตัวเป็นไอออนดังสมการที่ 2.6

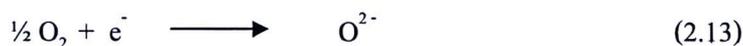


จากนั้น อิเล็กตรอน (ไอออนลบ) จะเข้าร่วมตัวกับออกซิเจน

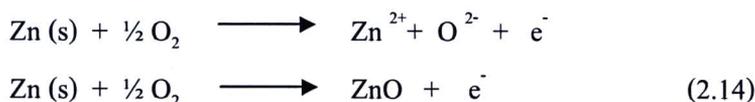




แต่การเกิดสังกะสีออกไซด์ใช้ออกซิเจนเพียง 1 อะตอม ดังนั้นสมการที่ 2.12 เขียนใหม่ได้ว่า



จากสมการที่ 2.6 และ 2.13 จะได้

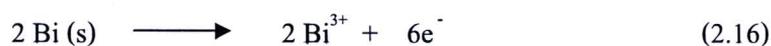
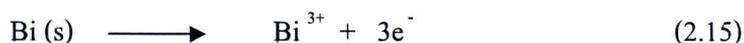


จากสมการที่ 2.14 จะเห็นว่าการเกิดสังกะสีออกไซด์ 1 โมเลกุลจะทำให้มีอิเล็กตรอนเกิดขึ้นมา 1 ตัว สังกะสีออกไซด์มีช่องว่างพลังงานเท่ากับ 3.2 อิเล็กตรอนโวลต์ มีจุดหลอมเหลวอยู่ที่ 1,975 องศาเซลเซียส ดังนั้นสังกะสีออกไซด์จึงมีคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (N-type semiconductor)

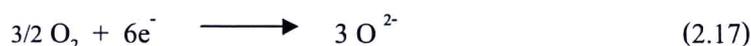
Bi₂O₃ (บิสมาทออกไซด์)

บิสมาทออกไซด์เป็นสารประกอบอนินทรีย์ มีลักษณะเป็นผงสีเหลืองไม่มีกลิ่น ไม่ละลายในน้ำ แต่ละลายในกรด มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 465.96 g/mol ความหนาแน่นเท่ากับ 8.90 g/cm³ มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบโมโนคลีนิก [8]

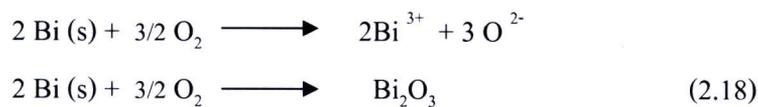
ขั้นตอนการเกิดบิสมาทออกไซด์นั้น เกิดจากการเผาไหม้บิสมาทในบรรยากาศของออกซิเจน บิสมาทจะแยกตัวเป็นไอออนดังสมการ



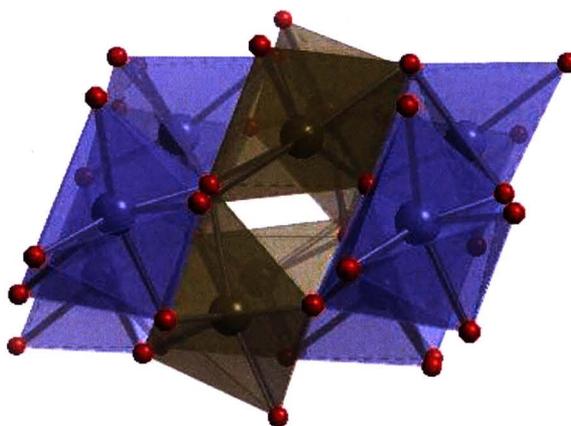
จากนั้น อิเล็กตรอน (ไอออนลบ) จะเข้าร่วมตัวกับออกซิเจน



สมการที่ 2.16 บวกกับสมการที่ 2.17 จะได้



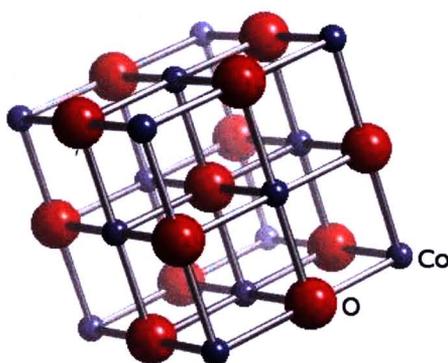
จากสมการที่ 2.18 จะเห็นว่า การเกิดบิสมัทออกไซด์จะไม่มีอิเล็กตรอนเกิดขึ้น และบิสมัทออกไซด์ไม่นำไฟฟ้า มีจุดหลอมเหลวอยู่ที่ 820 องศาเซลเซียส ดังนั้นบิสมัทออกไซด์จึงมีคุณสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้า



รูปที่ 2.8 แสดงโครงสร้างผลึกของบิสมัทออกไซด์ [9]

CoO (โคบอลต์ออกไซด์)

โคบอลต์ออกไซด์เป็นสารอนินทรีย์ ลักษณะผงเป็นสีเทาหรือดำ ไม่มีกลิ่น ใช้กันอย่างกว้างขวางในงานเซรามิกส์ มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบคิวบิก มวลโมเลกุลเท่ากับ 74.9326 g/mol ความหนาแน่นเท่ากับ 6.44 g/cm³ จุดหลอมเหลวเท่ากับ 1,933 °C ไม่ละลายน้ำ โครงสร้างผลึกเป็นแบบคิวบิก [8] ดังแสดงในรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 แสดงโครงสร้างผลึกของโคบอลต์ออกไซด์ [10]

2.5 ขบวนการเผาซินเตอร์ (Sintering Process)

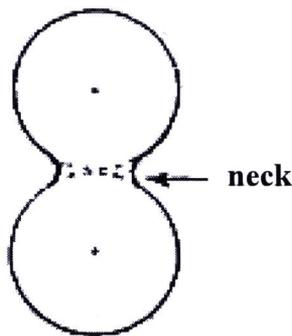
ขบวนการเผาซินเตอร์ (Sintering) เป็นขบวนการซึ่งทำให้โลหะผงมีการจับตัวกันและยึดเกาะกันอย่างแข็งแรง โดยที่โครงสร้างหลักของผลึกในผงโลหะออกไซด์นั้นไม่เปลี่ยนแปลง และผลึกอาจมีการเกาะตัวเป็นผลึกขนาดใหญ่ขึ้น แต่ทั้งนี้ขบวนการเผาซินเตอร์ไม่ใช่การหลอมเหลว ปัจจัยสำคัญซึ่งเกี่ยวข้องกับการเผาซินเตอร์ ได้แก่

2.5.1 การอัดขึ้นรูป

การอัดขึ้นรูปเป็นการทำให้สารที่อยู่ในสภาพผงเกาะตัวกันเป็นรูปร่างอย่างใดอย่างหนึ่งเสียก่อน โดยการอัดผงเหล่านี้ในแบบพิมพ์ ภายใต้แรงดันสูงที่สม่ำเสมอ การอัดยังเป็นการทำให้อะตอมของสารเคลื่อนชิดกันทำให้อะตอมมีการเกาะตัวกันในระหว่างการเผาซินเตอร์

2.5.2 อุณหภูมิ

การอัดขึ้นรูปจะทำให้อะตอมของสารเคลื่อนเข้าชิดกันได้ ทำให้สารมีการจับตัวกันแน่น แต่การยึดเกาะของอะตอมจะไม่แข็งแรงนัก เนื่องจากการอัดให้แน่นนั้น มีขีดจำกัดซึ่งไม่อาจจะอัดสารให้แน่นต่อไปได้ ดังนั้น เพื่อให้สารเกาะตัวกันอย่างแข็งแรง จึงต้องใช้อุณหภูมิกระตุ้นให้อะตอมมีการสั่นสะเทือนมากขึ้น อุณหภูมิที่เหมาะสมค่าหนึ่ง คืออุณหภูมิที่ทำให้สารนั้นเกือบหลอมเหลว จะทำให้พันธะของอะตอมที่ผิวของผลึกแตกออก อะตอมเหล่านี้จะสามารถเคลื่อนย้ายได้สะดวกกว่าเดิม พิจารณารูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 การหลอมตัวรวมกันของผลึกคู่หนึ่ง [11]

จากรูปที่ 2.10 ผลึกคู่หนึ่งซึ่งสัมผัสกัน เมื่อได้รับอุณหภูมิที่เหมาะสมแล้ว อะตอมที่ผิวของผลึกจะมีพลังงานจลน์สูงพอที่จะหลุดจากการยึดเหนี่ยวของอะตอมข้างเคียง ทำให้อะตอมเหล่านี้เคลื่อนย้ายได้สะดวก กลุ่มอะตอมเหล่านี้อยู่ในสภาพคล้ายเป็นไอ (Vapors) และมีกลุ่มอะตอมบางส่วนเคลื่อนตัวไปรวมกันในบริเวณคอคอด (Neck) แล้วยึดจับตัวกัน ทำให้ผงโลหะออกไซด์ทั้งสองถูกหลอมรวมกัน การให้อุณหภูมิในขบวนการเผาซินเตอร์จะต้องมีการควบคุมที่เหมาะสม คือการเพิ่มอุณหภูมิก่อนการเผาซินเตอร์ และการลดอุณหภูมิตั้งการเผาซินเตอร์ แล้วจะต้องเป็นไปอย่างช้าๆ อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเตอร์นี้มีผลต่อสภาพความต้านทานของสาร ถ้าใช้อุณหภูมิสูง สภาพความ

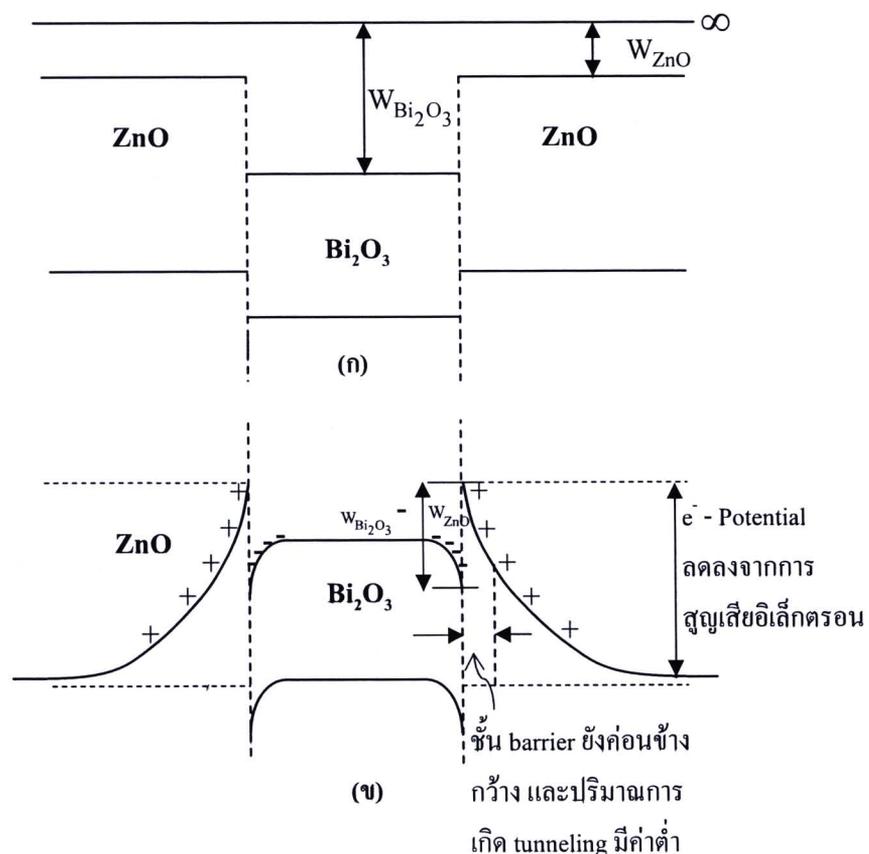
ด้านทานของสารจะมีค่าน้อย แต่เมื่อใช้อุณหภูมิต่ำแล้ว สภาพความต้านทานของสารจะมีค่ามาก ซึ่งเป็นผลมาจากขนาดเกรนและจำนวนขอบเกรน

2.5.3 เวลา

การทำให้อะตอมจับตัวกันใหม่โดยกระตุ้นด้วยอุณหภูมินั้น สิ่งที่เป็นปัจจัยสัมพันธ์กับอุณหภูมิ ก็คือเวลา ถ้าในการเผาซินเตอร์นั้นใช้อุณหภูมิสูงแล้ว (อุณหภูมิสูงมากน้อยเพียงใด ขึ้นอยู่กับสารที่ทำการเผาซินเตอร์) อะตอมสามารถจับตัวกันได้เร็ว เวลาที่ใช้ในการเผาซินเตอร์จะใช้น้อย แต่ถ้าใช้อุณหภูมิต่ำลง อะตอมต้องใช้เวลาการจับตัวกันนานขึ้น เวลาที่ใช้ในการเผาซินเตอร์ย่อมต้องใช้เวลามากขึ้น

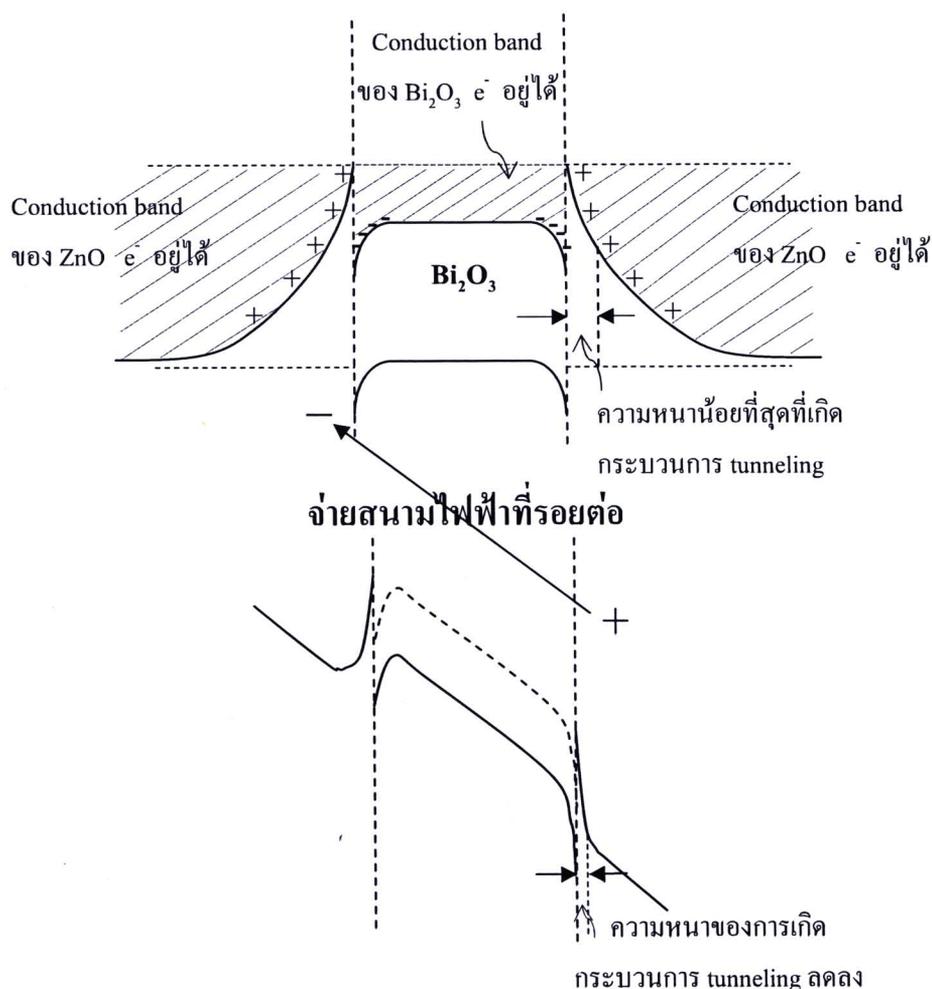
2.6 ลักษณะของบ่อศักย์ไฟฟ้า (Potential) ที่รอยต่อระหว่าง Bi_2O_3 และ ZnO

เมื่อผ่านกระบวนการเผาซินเตอร์ แล้วพบว่าบิสมัทออกไซด์จะดูดกลืนอิเล็กตรอนบางส่วนจากสังกะสีออกไซด์ โดยก่อนต่อ ZnO เข้ากับ Bi_2O_3 วัสดุทั้งสองมีค่าฟังก์ชันงาน (work function) ต่างกัน $W_{\text{ZnO}} \neq W_{\text{Bi}_2\text{O}_3}$ โดย $W_{\text{Bi}_2\text{O}_3} > W_{\text{ZnO}}$ ทำให้ energy diagram อาจเป็นดังรูป 2.11 (ก)



รูปที่ 2.11 ลักษณะของบ่อศักย์ไฟฟ้า (Potential) ที่รอยต่อระหว่าง Bi_2O_3 และ ZnO กรณีที่ยังไม่มีสนามไฟฟ้าภายนอกมากกระทำ (ก) ก่อนการเผาซินเตอร์ และ (ข) หลังการเผาซินเตอร์ [1,7]

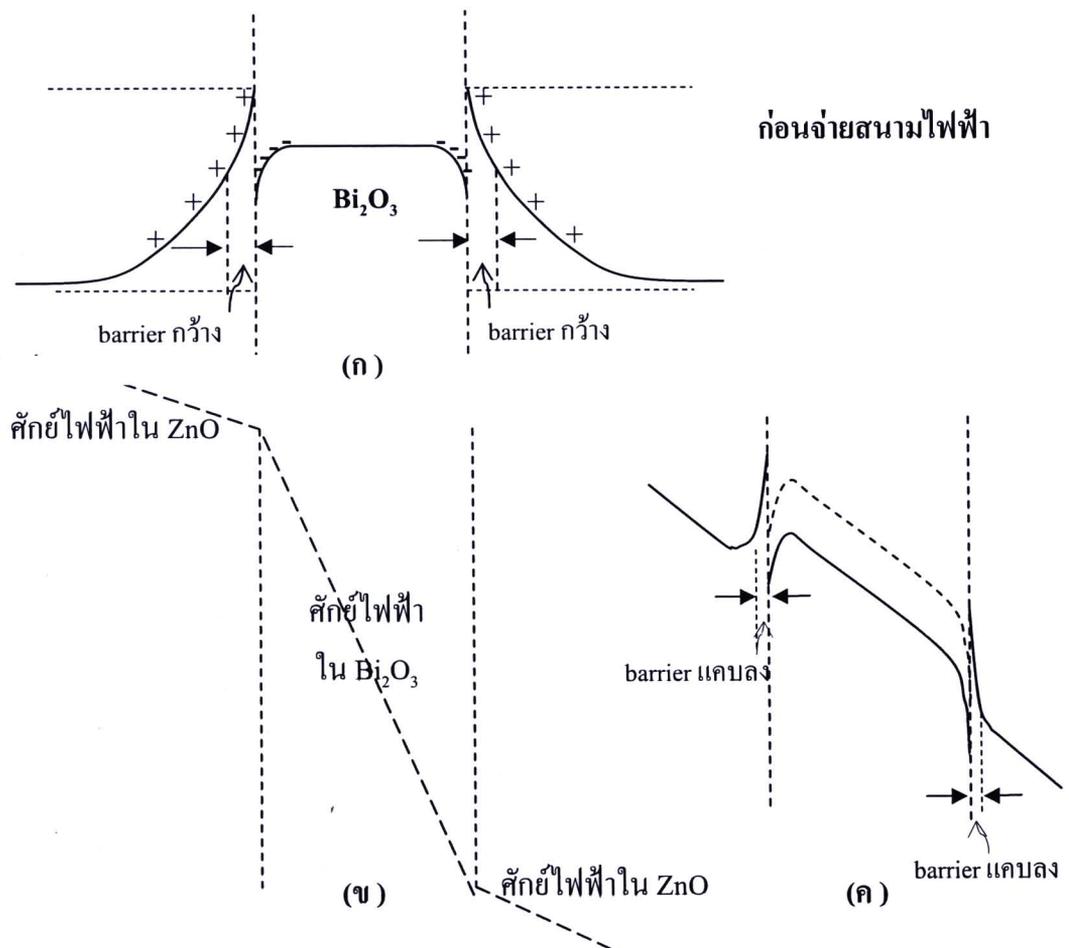
จากรูป 2.11 (ข) เมื่อ ZnO และ Bi_2O_3 มาสัมผัสกันจากการเผาซินเตอร์ อิเล็กตรอน (e^-) จาก ZnO ในแถบนำไฟฟ้า (conduction band) ซึ่งมีพลังงานสูงกว่าแถบนำไฟฟ้าใน Bi_2O_3 จะเกิดการเคลื่อนผ่าน (transfer) ที่ผิวรอยต่อ ZnO ซึ่งสูญเสียอิเล็กตรอนจะเกิดประจุบวก ซึ่งลดค่า e^- Potential ของแถบนำไฟฟ้าลง ส่วนอิเล็กตรอนจาก ZnO จะไปเกาะบนผิว Bi_2O_3 ทำให้เกิดประจุลบบนผิวของฟิล์ม Bi_2O_3 บางๆ ซึ่งอยู่รอบๆ เกรนของ ZnO ยกค่าพลังงานในแถบการนำไฟฟ้าของ Bi_2O_3 ให้มีค่าสูงขึ้น เกิดเป็น depletion layer บริเวณรอยต่อของ Bi_2O_3 กับ ZnO แต่ชั้น depletion layer ยังมีความหนาสูง กระบวนการ tunneling ยังเกิดได้ไม่สะดวก การนำไฟฟ้าจึงเกิดขึ้นน้อยมาก และอยู่ในสภาพที่มีความต้านทานสูงมาก แต่เมื่อจ่ายสนามไฟฟ้าให้กับชั้นงานจนสูงถึงจุดหนึ่ง ระดับพลังงานในแถบนำไฟฟ้า (conduction band) และแถบวาเลนซ์ (valence band) จะเกิดการบิดเบี้ยวไป ทำให้ความหนาของชั้น depletion layer ลดลง จนกระบวนการ tunneling เกิดได้สูงขึ้น และเกิดการนำไฟฟ้าที่สนามไฟฟ้าค่าสูง ดังแสดงในรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 ลักษณะของบ่อศักย์ไฟฟ้า (Potential) ที่รอยต่อระหว่าง Bi_2O_3 และ ZnO กรณีมีสนามไฟฟ้าภายนอกมากกระทำ [1,7]

จากรูปที่ 2.12 การจ่ายสนามไฟฟ้าค่าสูงพอถึงจุดหนึ่ง การเปลี่ยนรูป (deform) ของแถบพลังงาน (energy band) ในแถบนำไฟฟ้า (conduction band) ของ Bi_2O_3 และ ZnO จะทำให้ช่อง depletion layer เกิดการแคบลง อิเล็กตรอนจากผิวด้านหนึ่งของ ZnO และ Bi_2O_3 จึงเกิดการทะลุผ่านด้วยกระบวนการ tunneling ได้ด้วยปริมาณมาก และเกิดการนำกระแสไฟฟ้าได้ เมื่อสนามไฟฟ้าสูงถึงจุดหนึ่ง ดังนั้นแม้ระหว่างเกรนจะมีชั้น Bi_2O_3 หนาประมาณ 1 ไมโครเมตร แต่ชั้น depletion layer ที่เกิดกระบวนการ tunneling จะหนาเพียงไม่กี่อังสตรอม (\AA) เท่านั้น และจะเกิดเมื่อมีสนามไฟฟ้าบริเวณผิวรอยต่อนี้สูงพอ

โดยทั่วไป ZnO มีความเป็นสารกึ่งตัวนำ จึงมีศักย์ไฟฟ้าตกคร่อมเกรนของ ZnO ด้วยค่าสนามไฟฟ้าใน ZnO ที่ต่ำกว่าใน Bi_2O_3 ซึ่งมีคุณสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้าสูงกว่ามาก ดังนั้นในการป้อนแรงดันไฟฟ้าเข้าไปในชิ้นงาน จึงมีสนามไฟฟ้าใน Bi_2O_3 สูงกว่าใน ZnO มาก และสูงถึงจุดหนึ่ง การ tunneling จะเกิดสูงมากและทำให้เกิดการเบรกดาวน์ของ Bi_2O_3 ดังแสดงในรูปที่ 2.13



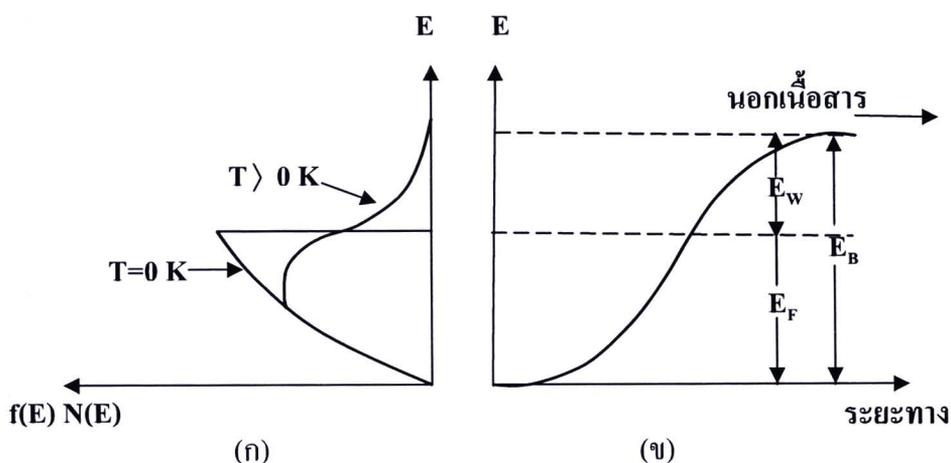
รูปที่ 2.13 ลักษณะของบ่อศักย์ไฟฟ้า (Potential) ที่รอยต่อระหว่าง Bi_2O_3 และ ZnO (ก) ก่อนจ่ายสนามไฟฟ้า (ข) ศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นเมื่อจ่ายสนามไฟฟ้า และ (ค) แสดงช่อง depletion layer เกิดการแคบลง [1,7]

จากรูปที่ 2.13 ถ้าเติม Bi_2O_3 จาก 1 เป็น 2 เปอร์เซ็นต์โดยโมล จะทำให้ชั้น Bi_2O_3 หนาขึ้น ดังนั้นแรงดันไฟฟ้าที่ตกคร่อม Bi_2O_3 ซึ่งเป็นแรงดันไฟฟ้าส่วนใหญ่จะสูงขึ้นมาก ตามความหนาของ Bi_2O_3 ทำให้ความต่างศักย์เบรกดาวน์สูงขึ้น ในขณะที่ค่าสัมประสิทธิ์ความไม่เป็นเชิงเส้นก็สูงขึ้นด้วย

การเติม CoO ลงใน ZnO ทำให้ความต้านทานของ ZnO สูงขึ้น ทำให้ศักย์ไฟฟ้าตกคร่อมสูงขึ้น และสนามไฟฟ้าในเกรนของ ZnO มีค่าสูงขึ้น ทำให้การบางลงของ depletion layer เกิดเร็วมากขึ้นและทำให้ค่าสัมประสิทธิ์ความไม่เป็นเชิงเส้นของวาริสเตอร์มีค่าสูงขึ้นเมื่อเติม CoO ลงไปมากขึ้น

2.7 การนำไฟฟ้าแบบเทอร์มิออนิก อิมิตชัน

ที่อุณหภูมิศูนย์องศาสสมบูรณ์ อิเล็กตรอนในสารจะมีการกระจายอยู่ในช่วงพลังงานที่มีค่าต่ำจนถึงค่าสูงสุดที่พลังงานเฟอร์มี (Fermi energy; E_F) และอุณหภูมิมากกว่าศูนย์องศาสสมบูรณ์ การกระจายของอิเล็กตรอนจะมีค่าเพิ่มขึ้นดังรูปที่ 2.14 (ก)



รูปที่ 2.14 ผลของอุณหภูมิต่อการกระจายของอิเล็กตรอน (ก) ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานกับจำนวนอิเล็กตรอน และ (ข) ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานกับระยะทางที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ได้ [1,7]

จากรูปที่ 2.14 (ข) จะเห็นว่าในการที่จะทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกจากสารได้นั้นจะต้องเพิ่มพลังงานให้มีขนาดเท่ากับผลต่างระหว่าง E_B และ E_F ผลต่างนี้เรียกว่าฟังก์ชันงาน (Work function; E_w) ของสาร สมมติว่าสารอยู่ในรูปแบบของไส้หลอด (Filament) ที่ถูกทำให้ร้อนด้วยการปล่อยกระแสไฟฟ้าให้ไหลผ่าน จะเกิดการถ่ายเทพลังงานความร้อนให้กับอิเล็กตรอนในสาร ทำให้การกระจายพลังงานอิเล็กตรอนเปลี่ยนแปลงเนื่องจากการเพิ่มของอุณหภูมิ อิเล็กตรอนบางตัวที่ได้รับพลังงานสูงกว่า E_B จะหลุดออกจากผิวของสารได้ ทำให้มีกระแสไฟฟ้าเกิดขึ้น เรียกว่า กระแสเทอร์มิออนิก สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 2.19

$$I_{th} = SA_0 T^2 \exp(-E_w/k_B T) \quad (2.19)$$

เมื่อ	S	=	พื้นที่ของไส้หลอด (m^2)
	A_0	=	ค่าคงที่ ($A/m^2 K^2$)
	T	=	อุณหภูมิ (K)
	k_B	=	ค่าคงที่ของโบลต์ทมาน (eV/K)
	E_w	=	ฟังก์ชันงาน (eV)

2.8 สนามไฟฟ้าทะลุผ่าน

เมื่อพลังงานภายนอก (E_{weff}) มีค่าสูงขึ้น ค่าของฟังก์ชันงาน (E_w) จะมีค่าลดลง ทำให้อิเล็กตรอนสามารถลอดทะลุ (Tunneling) จากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบนำไฟฟ้า ได้แก่ ฟังก์ชันงานที่เกิดขึ้นจากอิทธิพลของพลังงานภายนอกจะเป็นไปตามสมการ

$$E_{weff} = E_w - E \quad (2.20)$$

ดังนั้นในบริเวณนี้ กระแสไฟฟ้าจะมีค่าขึ้นอยู่กับ E_{weff}

$$I \propto \exp(-E_{weff}/k_B T)$$

$$I \propto \exp(-(-E_w - E)/k_B T)$$

$$I \propto \exp(-E_w/k_B T) \cdot \exp(E/k_B T)$$

ถ้าพิจารณาสารใดสารหนึ่งแล้ว ค่าฟังก์ชันงาน (E_w) จะมีค่าคงที่นั่นคือ

$$I \propto \exp(E/k_B T) \quad (2.21)$$

จากทฤษฎี Density of state ของอิเล็กตรอนในของแข็ง [11] จะได้ว่า

$$N(E) = 3/2 E^{1/2} \quad (2.22)$$

เมื่อ $N(E)$ = จำนวนสเตตที่อยู่ในช่วงพลังงาน E และ E + dE ต่อปริมาตร

จากสมการที่ 2.22

$$N(E) \propto E^{1/2} \quad (2.23)$$

แต่
เมื่อ

$$E \propto V \quad (2.24)$$

$V =$ ความต่างศักย์เนื่องจากสนามไฟฟ้าภายนอก

จากสมการที่ 2.23 และ 2.24 จะได้ว่า

$$N(E) \propto V^{1/2} \quad (2.25)$$

จากทฤษฎีของเลวินน์ (Levine's theory) พบว่า density of state ของอิเล็กตรอนจะมีการเปลี่ยนแปลงแบบเอกโพเนนเชียลขึ้น ดังสมการที่ 2.26

เมื่อ

$$N(E) \propto \exp(E/E_0) \quad (2.26)$$

$E_0 = k_B T$ คือ พลังงานเริ่มต้นของอิเล็กตรอน

จากสมการที่ 2.25 และ 2.26

$$\begin{aligned} V^{1/2} &\propto \exp(E/E_0) \\ V^{E_0/2k_B T} &\propto \exp(E/k_B T) \end{aligned} \quad (2.27)$$

จากสมการที่ 2.21 และ 2.27

$$\begin{aligned} I &\propto V^{E_0/2k_B T} \\ I &= kV^\alpha \end{aligned} \quad (2.28)$$

เมื่อ

$$\begin{aligned} k &= \text{ค่าคงที่} \\ \alpha &= E_0/2k_B T \\ &= \text{สัมประสิทธิ์ความไม่เป็นเชิงเส้น} \\ &\quad \text{(Nonlinear coefficient)} \end{aligned}$$

จากสมการที่ 2.28 จะได้ว่า

$$\log I = \log k + \alpha \log V$$

$$\alpha = \frac{\Delta \log I}{\Delta \log V} \quad (2.29)$$

เมื่อเปลี่ยนความสัมพันธ์ในลักษณะเฉพาะทางไฟฟ้าให้อยู่ในรูปของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (Current density; J) หรือกระไฟฟ้าต่อพื้นที่ และสนามไฟฟ้า (Electric field; E) หรือความต่างศักย์ไฟฟ้าต่อความหนา จากสมการที่ 2.29 ได้เป็น

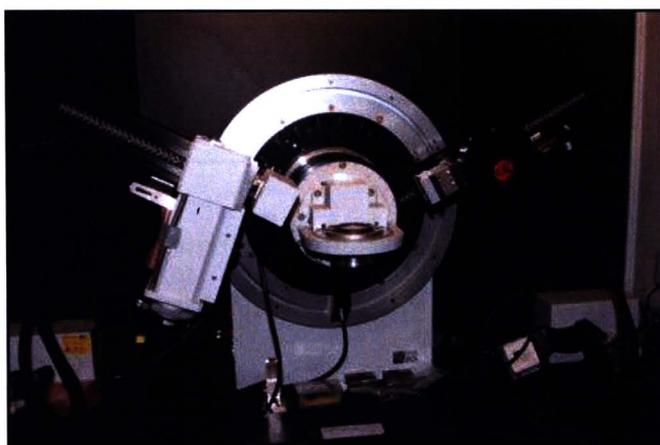
$$\alpha = \frac{\Delta \log J}{\Delta \log E}$$

หรือ

$$\alpha = \frac{\log J_2 - \log J_1}{\log E_2 - \log E_1} \quad (2.30)$$

2.9 เครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer)

เครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ที่ไม่ทำลายสารตัวอย่าง (Non-destructive method) โดยใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบระนาบผลึกของสารตัวอย่างที่มุมต่างๆกัน ผลการวิเคราะห์ที่ได้จะถูกนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน เพื่อระบุโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่าง



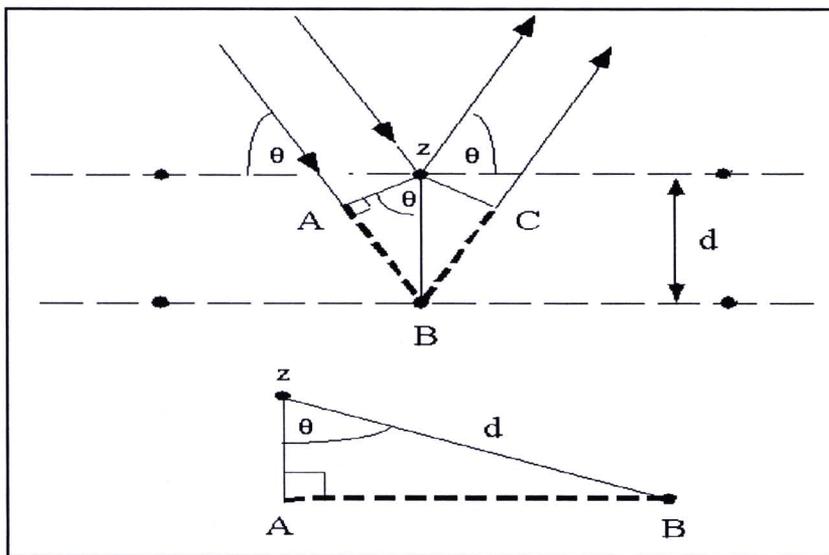
รูปที่ 2.15 เครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ [12]

2.9.1 หลักการและวิธีการวิเคราะห์

วัสดุที่เป็นผลึกคือวัสดุที่มีการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในโครงสร้างอย่างเป็นระเบียบ ซึ่งการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในผลึกจะมีลักษณะเป็นระนาบที่ขนานกัน ซึ่งแต่ละระนาบจะอยู่ห่างกันเป็นระยะ d ดังแสดงในรูปที่ 2.16 ซึ่งค่าระยะห่าง d จะมีค่าแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับธรรมชาติของผลึกของวัสดุแต่ละชนิด

ในปี ค.ศ.1912 W.H. Bragg และ W.L. Bragg ได้เสนอแนวคิดที่ว่าเมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบระนาบของอะตอมภายในผลึกที่มุมตกกระทบ θ รังสีเอกซ์บางส่วนจะเกิดการสะท้อนกลับ (เลี้ยวเบน) ที่มุมสะท้อน θ เท่ากับมุมตกกระทบ ดังแสดงในรูปที่ 2.16 ซึ่งความสัมพันธ์ของค่าตัวแปรต่างๆ ถูกเสนอในรูปสมการที่ 2.31

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.31)$$



รูปที่ 2.16 หลักการการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในโครงสร้างผลึกจากกฎของแบรกก์ (Bragg's Law) [12]

สมการที่ 2.31 เรียกว่า กฎของแบรกก์ (Bragg's Law) ซึ่งอาศัยหลักการทางฟิสิกส์ที่เรียกว่า การแทรกสอดของคลื่นรังสีเอกซ์ แต่นิยมเรียกว่า การเลี้ยวเบนโดยใช้รังสีเอกซ์ (XRD) ซึ่งเป็น

เครื่องมืออันสำคัญยิ่งของนักฟิสิกส์และนักเคมี เพื่อใช้อธิบายโครงสร้างของผลึกภายในตารางธาตุ กฎของแบรกก์สามารถพิสูจน์ได้จากรูปที่ 2.16 เมื่อให้รังสีตกกระทบทั้ง 2 ลำมีเฟสตรงกัน ทำมุม θ กับระนาบรังสีที่หนึ่ง กระทะเข้ากับระนาบบนและสะท้อนออกมาทำมุม θ กับระนาบส่วนรังสีที่สอง กระทะเข้ากับระนาบถัดไปและสะท้อนออกมาทำมุม θ กับระนาบที่สองโดยรังสีที่สองจะเคลื่อนที่เป็นระยะทางเพิ่มขึ้น $AB + BC$ แทรกสอดกับคลื่นลำที่หนึ่ง ซึ่งคลื่นทั้งสองลำอาจจะแทรกสอดแบบเสริมหักล้าง หรือแทรกสอดกันแบบไม่ตรงเฟสกันได้ แต่ถ้าจะให้มีการแทรกสอดแบบเสริมกัน ระยะทางที่คลื่นเคลื่อนที่ขึ้นมานั้นจะต้องเท่ากับจำนวนเต็ม (n) คูณกับความยาวคลื่น ดังสมการที่ 2.32

$$n\lambda = AB + BC \quad (2.32)$$

เมื่อพิจารณาสามเหลี่ยมมุมฉาก ABz จะได้

$$AB = d \sin \theta \quad (2.33)$$

และเนื่องจาก $AB = BC$ ดังนั้นสมการที่ 2.32 จะเปลี่ยนเป็น

$$n\lambda = 2AB \quad (2.34)$$

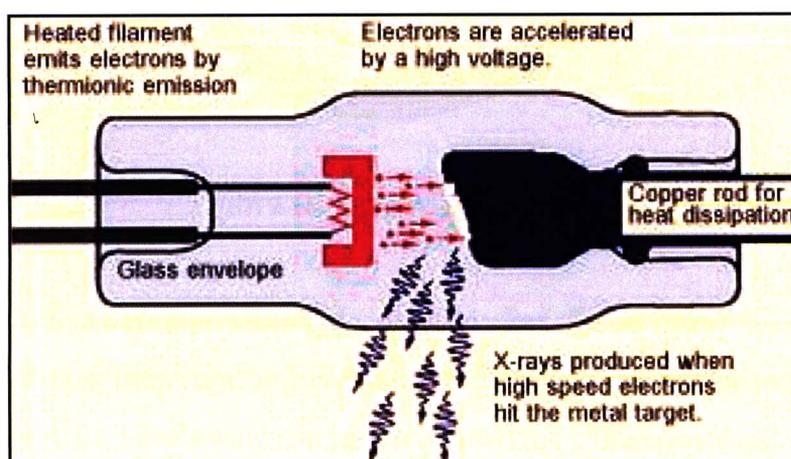
เมื่อแทนค่าจากสมการที่ 2.33 ลงในสมการที่ 2.34 จะได้สมการสอดคล้องกับสมการที่ 2.31 ซึ่งก็คือกฎของแบรกก์นั่นเอง

รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุที่เป็นผลึกจะมีลักษณะแตกต่างกันขึ้นกับการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในผลึก ดังนั้นรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ จึงสามารถใช้เป็นตัวชี้บ่งได้ว่าสารตัวอย่างนั้นประกอบด้วยวัสดุที่เป็นผลึกชนิดใดบ้าง

2.9.2 วิเคราะห์วิฤภาคองค์ประกอบในสารตัวอย่างในเชิงปริมาณ

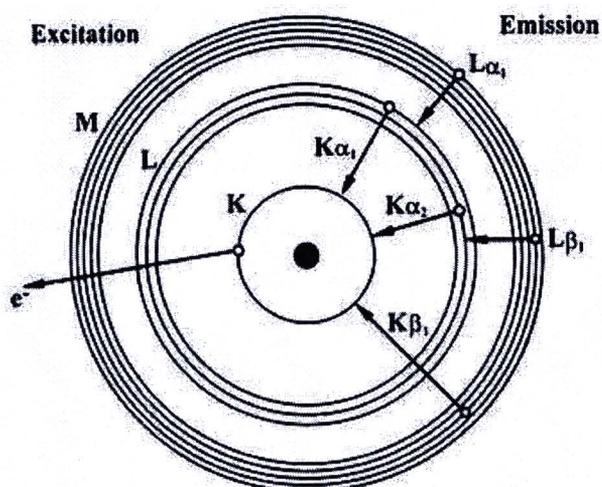
(Quantitative analysis)

ความเข้มของฟลักการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จะเป็นค่าที่แปรผันตามปริมาณของวิฤภาคที่เป็นผลึกภายในสารตัวอย่าง ดังนั้นจึงสามารถใช้ค่าความเข้มของฟลักคำนวณหาปริมาณของวิฤภาคองค์ประกอบต่างๆ ใน สารตัวอย่างได้



รูปที่ 2.17 หลอดกำเนิดรังสีเอกซ์ [12]

ภายในเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ รังสีเอกซ์จะถูกสร้างขึ้นภายในหลอดปิดซึ่งอยู่ภายใต้สภาวะสุญญากาศ (รูปที่ 2.17) โดยให้กระแสไฟฟ้าแก่เส้นลวดฟิลาเมนต์ (Filament) ที่อยู่ในหลอดกำเนิดรังสีเอกซ์ ซึ่งจะทำให้เส้นลวดร้อนขึ้นและก่อให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนออกจากเส้นลวด อิเล็กตรอนเหล่านี้จะถูกเร่งด้วยความต่างศักย์สูงทำให้เคลื่อนที่จากขั้วแคโทดด้วยความเร็วสูงเข้าชนขั้วแอโนด ซึ่งโดยทั่วไปทำจากโลหะทองแดง อิเล็กตรอนที่พุ่งเข้าชนจะทำให้อิเล็กตรอนวงในสุด (K-shell) ของอะตอมทองแดงหลุดออกไปจึงเกิดเป็นช่องว่างขึ้น เป็นผลให้อิเล็กตรอนวงนอกที่อยู่ถัดมา (L- และ M-shell) เกิดการเปลี่ยนระดับพลังงานลงมาแทนที่ช่องว่างนั้น โดยการคายรังสีเอกซ์ออกมาดังแสดงในรูปที่ 2.18 รังสีเอกซ์ที่คายออกมาจะผ่านออกจากหลอดกำเนิดรังสีเอกซ์ไปยังสารตัวอย่าง และรังสีเอกซ์ที่เลี้ยวเบนออกจากสารตัวอย่างจะถูกตรวจจับด้วยอุปกรณ์ตรวจจับรังสีเอกซ์ (detector)



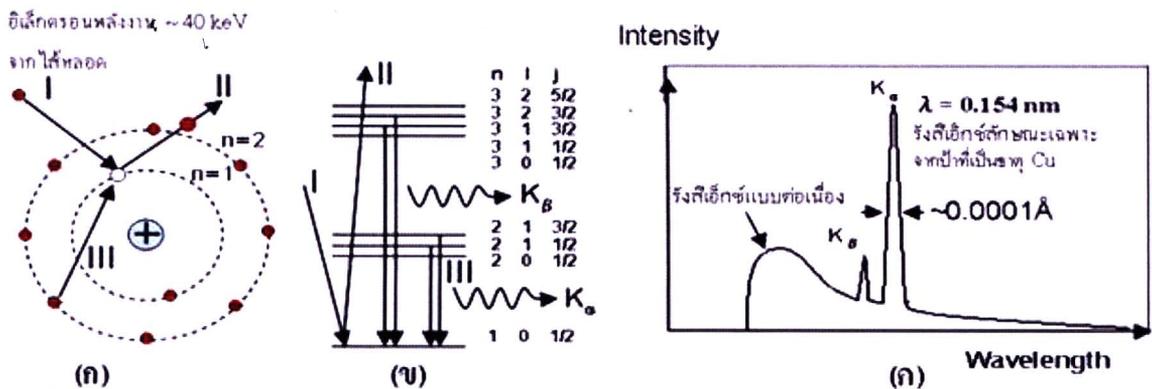
รูปที่ 2.18 การเกิดรังสีเอกซ์ [12]

ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่ผลิตได้จากแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ (X-ray source) ที่อยู่ภายในเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ โดยความยาวคลื่นรังสีเอกซ์จากแหล่งกำเนิดจะมีหลายค่าความยาวคลื่นโดยผสมกันทั้งแบบต่อเนื่อง (ซึ่งเกิดจากกระบวนการเบรมสตราลุง “Bremsstrahlung”) และแบบไม่ต่อเนื่อง ในที่นี้จะสนใจแต่รังสีเอกซ์แบบไม่ต่อเนื่อง หรือรังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะ (characteristic X-rays) ในรูปที่ 2.18 ซึ่งจะเห็นว่าความเข้มของรังสีเอกซ์ในช่วงความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ชั้น K_α มีความเข้มสูงสุดเมื่อเทียบกับ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ชั้นอื่น ดังนั้นสำหรับการทดลองการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เราจะเลือกใช้เฉพาะความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ชั้น K_α เท่านั้น แต่เนื่องจากรังสีเอกซ์ชั้น K_α ยังสามารถแยกได้เป็น $K_{\alpha 1}$ และ $K_{\alpha 2}$ ซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนที่มีสปินต่างกันจากชั้น L ทำให้ต้องใช้ความยาวคลื่นเฉลี่ยของรังสีเอกซ์ชั้น $K_{\alpha 1}$ และ $K_{\alpha 2}$ สำหรับการวิเคราะห์ผลที่ได้จากการทดลอง เมื่อพิจารณาจากความเข้มพบว่ารังสีเอกซ์ชั้น $K_{\alpha 1}$ มีความเข้มมากกว่ารังสีเอกซ์ชั้น $K_{\alpha 2}$ ประมาณ 2 เท่า ดังนั้นจะหาค่าความยาวคลื่นเฉลี่ยของรังสีเอกซ์ชั้น $K_{\alpha 1}$ และ $K_{\alpha 2}$ ได้ดังสมการที่ 2.35

$$\lambda(K_\alpha) = \frac{2}{3}\lambda(K_{\alpha 1}) + \frac{1}{3}\lambda(K_{\alpha 2}) \quad (2.35)$$

เมื่อเลือกใช้รังสีเอกซ์ชั้น K_α ซึ่งประกอบไปด้วยรังสีเอกซ์ชั้น $K_{\alpha 1}$ (สำหรับธาตุ Cu มี $\lambda_{K_{\alpha 1}} = 0.154056 \text{ nm}$) และรังสีเอกซ์ชั้น $K_{\alpha 2}$ (สำหรับธาตุ Cu มี $\lambda_{K_{\alpha 2}} = 0.154439 \text{ nm}$) ซึ่งมีความยาวคลื่นแตกต่างกันเล็กน้อย ทำการตรวจสอบโครงสร้างผลึกที่มีระยะระหว่างระนาบของผลึกที่เท่ากันหรือเกือบเท่ากัน จะปรากฏความเข้มของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ค่ามุมเลี้ยวเบนต่างกัน 2 ค่า

ซึ่งจะแยกออกจากกันอย่างชัดเจน ปรากฏการณ์นี้เกิดเนื่องมาจากการมีค่าความยาวคลื่นสองค่าที่ต่างกันเล็กน้อยในเงื่อนไขของแบรกก์ จะส่งผลให้เกิดมุมเลี้ยวเบน θ ที่มี 2 ค่าซึ่งต่างกันเล็กน้อยด้วย แต่สำหรับการทดลองจริง โครงสร้างผลึกอาจไม่สมบูรณ์เหมือนในกรณีอุดมคติ ทำให้ระยะระหว่างระนาบของผลึกที่คิดว่าควรจะเท่ากันนั้นเกิดการกระจายตัวเล็กน้อย โดยการกระจายตัวของระยะห่างระหว่างระนาบจะส่งผลให้ความเข้มของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่แยกออกจากกันด้วยค่ามุมที่แตกต่างกัน 2 ค่าดังในกรณีอุดมคติดังกล่าวเกิดรวมกันที่ค่ามุมเดียว ทำให้ระยะระหว่างระนาบของผลึกที่คำนวณได้มีความคลาดเคลื่อนสูง



รูปที่ 2.19 กระบวนการเกิดรังสีเอกซ์ (ก) การเกิดรังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะ (ข) อนุกรมของรังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะที่เป็นผลจากการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนและ (ค) ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มและความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์แบบต่อเนื่อง [12]

จากรูปที่ 2.19 (ก) แผนภาพแสดงกระบวนการเกิดรังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะในหลอดผลิตรังสีเอกซ์ ซึ่งประกอบด้วยขั้นตอนดังนี้ : (I) การใช้ความต่างศักย์สูงเร่งให้อิเล็กตรอนอิสระจากไส้หลอดให้มีพลังงานจลน์มากพอที่จะวิ่งเข้าชนอะตอมเป้าโลหะแล้วทำให้ (II) อิเล็กตรอน ที่อยู่ในวงโคจรชั้นในสุดของอะตอมเป้าโลหะหลุดออกมา (III) อิเล็กตรอนในอะตอมเป้าที่ระดับพลังงานสูงกว่าเข้าไปแทนที่ช่องว่างอิเล็กตรอนในระดับพลังงาน $n = 1$ และ ปลดปล่อยรังสีเอกซ์ โดยรังสีเอกซ์ที่เปล่งออกมาจากการแทนที่ในชั้นนี้เรียกว่า รังสีเอกซ์ชั้น K (K-shell X-ray) ซึ่งรังสีเอกซ์นี้เปล่งออกมาจากการลดระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจากชั้น L ($n = 2$) หรือ M ($n = 3$) หรือ N ($n = 4$) ฯลฯ โดยเรียกรังสีเอกซ์ชั้น K ที่เกิดจากการลดระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจากชั้น L ว่า รังสีเอกซ์ชั้น K_{α} และเรียกรังสีเอกซ์ชั้น K ที่เกิดจากการลดระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจากชั้น M และ N ว่า รังสีเอกซ์ชั้น $K_{\beta 1}$ และ $K_{\beta 2}$ ตามลำดับ รูปที่ 2.19 (ข) แสดงอนุกรมของรังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะที่เป็นผลจากการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในอะตอมเป้าที่ต้องสอดคล้องกับหลักการกีดกันของเพาลี

สำหรับ $m_1 = \pm 1$ และ $m_2 = 0, \pm 1$ และรูปที่ 2.19 (ค) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มและความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์แบบต่อเนื่อง (continuum X-rays หรือ bremsstrahlung X-rays) และรังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะ (รังสีเอกซ์ชั้น K_α และ K_β)

2.10 กล้องจุลทรรศน์แบบแสงสะท้อน

กล้องจุลทรรศน์แบบแสงสะท้อนเป็นเครื่องมือที่ช่วยในการมองวัตถุที่มีขนาดเล็ก ซึ่งเป็นเครื่องช่วยในการศึกษาลักษณะโครงสร้างของวัตถุให้ละเอียดยิ่งขึ้น ซึ่งกล้องจุลทรรศน์มีความสามารถขยาย (magnification) ได้มากหรือน้อยขึ้นอยู่กับความสามารถในการแยกแยะรายละเอียด (Resolution / Resolving power) หมายถึงความสามารถของกล้องจุลทรรศน์ในการแยกจุดสองจุด ซึ่งอยู่ใกล้กันที่สุดให้มองเห็นแยกเป็นสองจุดได้ (Two points of discrimination) ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับ

- 1) ความยาวคลื่นแสงที่ส่องผ่านเลนส์ ซึ่งถ้าแสงมีความยาวคลื่นที่สั้นจะช่วยเพิ่ม Resolving power
- 2) ความสามารถในการรวมแสงของเลนส์วัตถุ (numerical aperture of objective lens / NA) โดยที่ค่า NA ยิ่งมากภาพที่ได้ก็จะยิ่งคมชัดมากขึ้นตาม

2.10.1 หลักการทำให้เห็นภาพของกล้องจุลทรรศน์

กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง จะอาศัยเลนส์นูน 2 อัน

- 1) เลนส์ใกล้วัตถุ จะสร้างภาพจริงขนาดขยาย โดยวางวัตถุไว้ที่ระยะไกลกว่าจุดโฟกัสแต่ไม่ถึง 2 เท่าของความยาวโฟกัส ดังนั้นถ้ามีแหล่งแสงที่มีความเข้มมากพอสามารถใช้ฉากรับภาพขยายนี้ได้เลย (ได้ภาพจริง หัวกลับ ขนาดขยาย)
- 2) เลนส์ใกล้ตา จะขยายภาพที่ได้จากเลนส์ใกล้วัตถุให้มีขนาดใหญ่ขึ้นอีกที โดยขยายเหมือนกับแว่นขยาย (สุดท้ายได้ภาพเสมือนหัวกลับ ขนาดขยายมากขึ้น)

กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงมีข้อจำกัด คือขยายวัตถุที่มีขนาดเล็กกว่าความยาวคลื่นแสงไม่ได้ เพราะคลื่นจะสะท้อนได้ก็ต่อเมื่อวัตถุที่คลื่นไปกระทบมีขนาดเท่ากับหรือใหญ่กว่าความยาวคลื่นเท่านั้น



รูปที่ 2.20 กล้องจุลทรรศน์แบบแสงสะท้อน (Model : MX4300L, Japan)

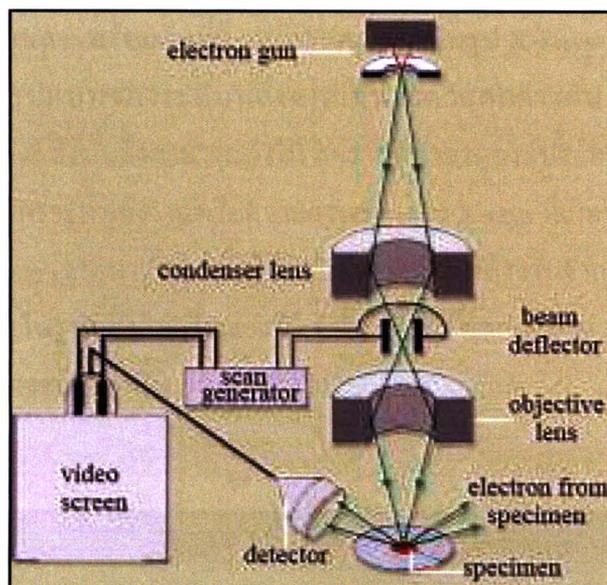
2.11 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

Scanning Electron Microscope (SEM) เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายไม่สูงเท่ากับเครื่อง TEM (เครื่อง SEM มีกำลังขยายสูงสุดประมาณ 10 นาโนเมตร) การเตรียมตัวอย่างเพื่อที่จะดูด้วยเครื่อง SEM นี้ไม่จำเป็นที่ตัวอย่างจะต้องมีขนาดบางเหมือนเมื่อดูด้วยเครื่อง TEM ก็ได้ (เพราะไม่ได้ตรวจวัดจากการที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ทะลุผ่านตัวอย่าง) การสร้างภาพทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่ปลดปล่อยจากพื้นผิวหน้าของตัวอย่างที่ทำการสำรวจ ซึ่งภาพที่ได้จากเครื่อง SEM นี้จะเป็นภาพลักษณะของ 3 มิติ ดังนั้นเครื่อง SEM จึงถูกนำมาใช้ในการศึกษาสัญญาณและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง เช่น ลักษณะพื้นผิวด้านนอกของเนื้อเยื่อและเซลล์หน้าตัดของโลหะและวัสดุ เป็นต้น

2.11.1 หลักการทำงานของ SEM

หลักการทำงานของเครื่อง SEM [13] จะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (condenser lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ หากต้องการภาพที่มีความคมชัดจะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (objective lens) ลงไปบนผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา หลังจากลำอิเล็กตรอนถูกกราดลงบนชิ้นงานจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) ขึ้น ซึ่งสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึกและแปลงไปเป็นสัญญาณทาง

อิเล็กทรอนิกส์และถูกนำไปสร้างเป็นภาพบนจอโทรทัศน์ต่อไปและสามารถบันทึกภาพจากหน้าจอโทรทัศน์ได้เลย



รูปที่ 2.21 แสดงหลักการทำงานของเครื่อง SEM [13]

2.11.2 สัญญาณที่เกิดขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนกระทบผิวตัวอย่าง

อิเล็กตรอนจาก Column ของ SEM เราเรียกว่า Primary Electron เมื่อตกกระทบผิวตัวอย่างจะมีสัญญาณหลายอย่างเกิดขึ้น สัญญาณที่นำมาใช้ประโยชน์ใน SEM มี 4 ชนิดได้แก่

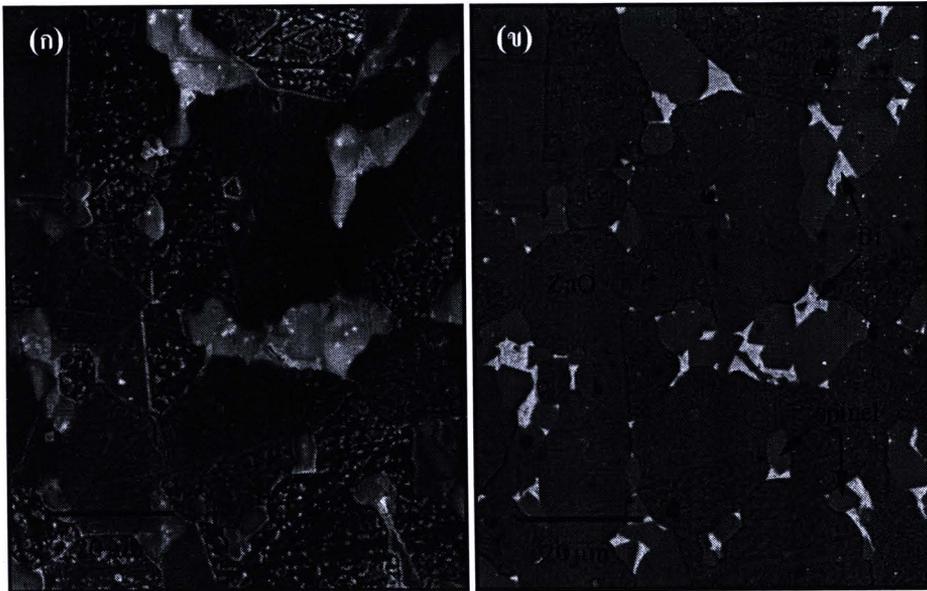
- 1) Secondary Electrons (SE) เป็นอิเล็กตรอนพลังงานต่ำที่เกิดจาก Primary Electrons ไปชนอิเล็กตรอนที่ผิวตัวอย่างหลุดออกมา โดยจะหลุดออกจากผิวตัวอย่างที่ความลึกจากพื้นผิวไม่เกิน 10 นาโนเมตร ให้ภาพที่มีรายละเอียดสูง ความเข้มของ SE จะขึ้นกับมุมที่ Primary Electrons ตกใส่และสภาพพื้นผิวตัวอย่าง ให้ภาพที่มีรายละเอียดสูง ภาพที่ได้จาก SE เรียกว่า Secondary Electron Image (SEI) ดังแสดงในรูปที่ 2.23 (ก)
- 2) Back Scattered Electrons (BSE) คือ Primary Electrons ที่กระเจิงกลับออกมาจากผิวตัวอย่าง กล่าวคือ เมื่อ Primary Electrons วิ่งเข้าใกล้หรือเข้าชนนิวเคลียสของอะตอมบนผิวตัวอย่างก็จะเกิดการเปลี่ยนทิศทางกระเจิงกลับออกมาจากผิวตัวอย่าง โดย BSE จะเกิดมากกับธาตุที่มีเลขอะตอมสูง ความเข้มของสัญญาณ BSE จะขึ้นกับมุมที่ Primary Electrons ตกใส่ตัวอย่าง และขึ้นกับเลข

อะตอมของธาตุที่ผิวตัวอย่าง ภาพที่ได้จาก BSE เรียกว่า Back Scattered Electron Image (BEI) หรือ Primary Electron Image ดังแสดงในรูปที่ 2.23 (ข)

- 3) Characteristic X-rays เกิดจากการที่เมื่ออิเล็กตรอนวงในของธาตุตัวอย่างถูกชนโดย Primary Electrons จนหลุดออกไป ก็จะเกิดเป็นระดับชั้นพลังงานที่ว่าง ทำให้อิเล็กตรอนที่ระดับพลังงานสูงกว่าลดระดับพลังงานลง พร้อมกันนี้ก็จะปล่อยพลังงานในรูป X-Rays ออกมา พลังงานของ X-Rays ที่ได้จะมีรูปแบบของระดับพลังงานเฉพาะตัวแตกต่างกันไปในแต่ละธาตุเรียกว่า Characteristic X-Rays ดังนั้นจึงสามารถทำให้วิเคราะห์หาธาตุองค์ประกอบที่ผิวตัวอย่างโดยอาศัยประโยชน์จากการวิเคราะห์พลังงานหรือความยาวคลื่นของ X-rays ที่เกิดขึ้นนี้
- 4) Cathodoluminescence ธาตุบางชนิดเมื่อได้รับการถ่ายทอดพลังงานจาก Primary Electrons ก็จะปลดปล่อยพลังงานในรูปของแสงในช่วงที่ตาเห็นหรืออาจเลยไปถึงช่วง UV ปรากฏการณ์นี้เกิดขึ้นในตัวอย่างบางชนิดเท่านั้น



รูปที่ 2.22 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [13]



รูปที่ 2.23 (ก) ตัวอย่างภาพที่ได้จาก SE เรียกว่า Secondary Electron Image (SEI) และ (ข) ตัวอย่างภาพที่ได้จาก BSE เรียกว่า Back Scattered Electron Image (BEI) หรือ Primary Electron Image [5]