

สาร:

การวัดขนาดอนุภาคนาโนเมตร ด้วยเทคนิค X-Ray Diffraction

คันฉิมย์ รักไทยเจริญชีพ*

ปัจจุบัน การวัดขนาดอนุภาค (Crystallite size หรือ Particle size) ระดับนาโนของวัสดุทำได้หลายวิธี เช่น ใช้เทคนิคการกระเจิงแสง (Light scattering) การถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกวาด (Scanning Electron Microscopy : SEM) โดยวัดขนาดอนุภาคเทียบกับสเกลจากกล้องจุลทรรศน์ ทั้งสองเทคนิคดังกล่าวสามารถวัดขนาดอนุภาคได้ทั้งแบบผงและแบบฟิล์มบาง ซึ่งใช้กันมากในงานวัสดุศาสตร์ อย่างไรก็ตาม เมื่ออนุภาคมีขนาดเล็กมากๆ ในระดับต่ำกว่า 100 นาโนเมตร เทคนิคทั้งสองกลับมีข้อจำกัด กล่าวคือ เทคนิคการกระเจิงแสงในการวัดขนาดอนุภาคระดับนาโนต้องใช้เทคโนโลยีที่แตกต่างจากการวัดขนาดอนุภาคระดับไมครอน นักวิจัยจึงต้องลงทุนซื้อเครื่องมือมากกว่าหนึ่งเครื่องเพื่อให้สามารถวัดขนาดอนุภาคทั้งระดับนาโนและระดับไมครอนได้ ส่วนการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์มักใช้ไม่ได้ผลเนื่องจากภาพที่ได้จากกล้องจะไม่ชัดเจน อีกทั้งวิธีนี้ยังใช้เวลานานเพราะต้องวัดขนาดอนุภาคหลายๆ อนุภาครวมทั้งเปลี่ยนตำแหน่งของตัวอย่างในการวัดเพื่อให้ได้จำนวนอนุภาคเพียงพอ และยังต้องตรวจสอบลักษณะของอนุภาคให้มีขนาดใกล้เคียงกันในการคำนวณ อีกวิธีการหนึ่งในการวัดอนุภาคในระดับนาโน คือ การใช้ข้อมูลจากเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน ซึ่งเป็นเครื่องมือพื้นฐานในการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวอย่างในงานวัสดุศาสตร์

เอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (X-Ray Diffraction : XRD) เป็นเทคนิควิเคราะห์เชิงคุณภาพ ใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ซึ่งจัดเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นสั้น อยู่ระหว่าง 0.01 ถึง 10 นาโนเมตร จึงเป็นคลื่นที่มีพลังงานมาก มีอำนาจทะลุทะลวงสูง ใช้วิเคราะห์

หาลักษณะประกอบของธาตุต่างๆในสารตัวอย่างเพื่อศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างหรือเฟสของผลึก ดังนั้น สารตัวอย่างต้องมีโครงสร้างที่มีรูปผลึกหรือโครงสร้างแบบสัณฐาน (crystalline) เช่น ดิน หิน แร่ ปูนซีเมนต์ เซรามิก โลหะ ยา โพลีเมอร์บางชนิด มีข้อดีคือ เป็นเทคนิคที่ใช้ตัวอย่างปริมาณน้อยและไม่ยุ่งยากในการเตรียม สามารถวิเคราะห์ได้รวดเร็ว สามารถบ่งชี้องค์ประกอบของธาตุในตัวอย่างวิเคราะห์ได้ถึงแม้จะมีสูตรเคมีเดียวกันแต่โครงสร้างต่างกัน (polymorphs) เช่น ซิลิกา (SiO_2) ซึ่งมีโครงสร้างต่างกันถึง 14 ชนิด เช่น ในช่วงอุณหภูมิ 573 - 867 องศาเซลเซียส อัลฟาควอร์ตซ์ ($\alpha\text{-SiO}_2$) จะเปลี่ยนรูปเป็น เบต้าควอร์ตซ์ ($\beta\text{-SiO}_2$) และในช่วงอุณหภูมิ 867 - 1470 องศาเซลเซียสสามารถเปลี่ยนรูปเป็น high tridymite เทคนิค XRD มีประโยชน์มากในอุตสาหกรรมการผลิตยาและอุตสาหกรรมการผลิตปูนซีเมนต์ เนื่องจากทั้งสองอุตสาหกรรมจำเป็นต้องควบคุมกระบวนการ

การผลิตทุกขั้นตอนให้ผลิตภัณฑ์มีสัดส่วนโครงสร้างของผลึกตามต้องการ เนื่องจากหากสารเปลี่ยนโครงสร้างจะมีผลต่อสมบัติการนำไปใช้งาน เช่น ยาที่เปลี่ยนโครงสร้างถึงแม้จะมีสูตรโมเลกุลเดียวกันแต่คุณสมบัติในการรักษาโรคไม่เหมือนกัน หรือปูนซีเมนต์ที่ต้องใช้อุณหภูมิสูงในการเผา หากมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง อาจทำให้สมบัติด้านความแข็งแรงของปูนเปลี่ยนไป การวิเคราะห์โดยเทคนิค XRD จึงมีประโยชน์มากในการระบุโครงสร้างต่างๆ ของสารได้ ตัวอย่างการวิเคราะห์โครงสร้างดังเช่นในรูปที่ 1 แสดงให้เห็นว่า ตัวอย่างเป็น Hydroxylapatite ซึ่งเป็นสารประกอบแคลเซียม

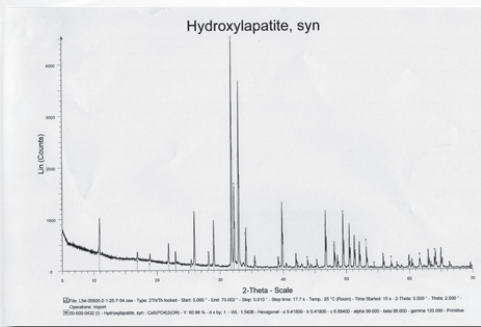
* นักวิทยาศาสตร์ปฏิบัติการ สำนักเทคโนโลยีชุมชน

ฟอสเฟตที่พบในกระดูก

นอกจากประโยชน์ในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพแล้ว XRD ยังสามารถใช้วิเคราะห์เชิงปริมาณ นั่นคือ ใช้ในการวัดขนาดอนุภาคของวัสดุที่มีขนาดเล็กระดับนาโนเมตร โดยใช้สมการเชอร์เรอร์ (Scherrer equation) ดังนี้

$$t = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta}$$

เมื่อ t คือ ขนาดอนุภาค λ คือค่าความยาวคลื่นของแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ เช่น ถ้าใช้คอปเปอร์จะมีค่า 0.154 นาโนเมตร β คือ ความกว้างที่ความสูงเป็นครึ่งหนึ่งของความสูงสูงสุดของกราฟพระซัง หรือ full width half maximum (FWHM) และ θ คือ มุมของแบร็ก (Bragg's angle) ซึ่งการคำนวณโดยใช้สมการเชอร์เรอร์เป็นวิธีการคำนวณที่ทอนลงมาจากวิธีวิลเลียมสัน-ฮอลล์ (Williamson-Hall Method) โดยไม่นำอิทธิพลที่เกิดจากความเครียดของตัวอย่างมาคำนวณ คงใช้แต่ขนาดอนุภาคเพียงอย่างเดียว สมการเชอร์เรอร์มีประโยชน์มาก



กราฟ XRD แสดงตัวอย่างเป็น Hydroxylapatite

ในการคำนวณขนาดอนุภาคเนื่องจากให้ค่าการวัดที่ใกล้เคียงกับขนาดอนุภาคจริง แต่มีข้อสังเกตคือ สมการนี้จะใช้เมื่ออนุภาคมีขนาดไม่เกิน 100-200 นาโนเมตร และการคำนวณจะไม่รวมองค์ประกอบอื่นที่ส่งผลต่อขนาดความกว้างของกราฟ เช่น จากเครื่องมือ (instrumental broadening) หรือจากความเครียดของตัวอย่าง (strain broadening) อย่างไรก็ตาม การวัดขนาดอนุภาคด้วยวิธีนี้ยังจำกัดอยู่เฉพาะในงานวิจัยด้านวัสดุศาสตร์ พลังงาน และนาโนเทคโนโลยี

กรมวิทยาศาสตร์บริการ กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี พร้อมให้บริการวิเคราะห์ทั้งเชิงคุณภาพและปริมาณด้วยเครื่อง XRD (รูปที่ 2) ของตัวอย่างดิน หิน แร่ ปูนซีเมนต์ เซรามิก และวัสดุเหลือทิ้ง อาทิ แก้วลอย แก้วชานอ้อย แก้วกะลาปาล์ม แก้วกลบ ตะกรันของโลหะ ตะกอนน้ำทิ้ง และบริการให้คำปรึกษางานวิจัยด้านวัสดุศาสตร์และเซรามิก



การวิเคราะห์โครงสร้างของตัวอย่างด้วยเทคนิค XRD

เอกสารอ้างอิง

- Bohannon, E.W., et al. In situ electrochemical quartz crystal microbalance study of potential oscillations during the electrodeposition of Cu/Cu₂O layered nanostructures. *Langmuir*, 1999, vol 15, 813-818
- Cullity, B.D. and Stock, S.R. *Elements of X-Ray Diffraction*. 3rd ed. Prentice Hall, 2001.
- Determination of size and strain. [online]. [viewed 22 October 2013]. Available from : <http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/peaks/sizedet.htm>.
- Kingery, W.D., et al. *Introduction to ceramic*. 2nd ed. New York : John Wiley & Sons, Inc., 1976.
- Scherrer equation. [online]. [viewed 22 October 2013]. Available from : http://en.wikipedia.org/wiki/Scherrer_equation.