นัฐพิชน บุตรี : การพัฒนาสารขยายสัญญาณรามานด้วยเทคนิคการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนบนวัสดุดูดซับ (DEVELOPMENT OF SURFACE ENHANCED RAMAN MATERIALS USING Ag NPs COATED ON ABSORBENTS) อาจารย์ที่ปรึกษา : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วีระศักดิ์ เลิศสิริโยธิน, 115 หน้า.

คำสำคัญ: รามมานสเปกโตรสโกปี/ซีโอไลต์/แอโรเจล/อนุภาคเงินขนาดนาโน/ลิโธกราฟี

งานวิจัยเรื่อง การพัฒนาสารขยายสัญญาณรามานด้วยเทคนิคการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนบนวัสดุดูดซับ เพื่อใช้สำหรับตรวจวิเคราะห์ไอระเหยสารอินทรีย์ความเข้มข้นต่ำด้วยเครื่อง FT-Raman การพัฒนาสารขยายสัญญาณรามานชนิดของแข็งแบบใหม่ใช้สองเทคนิคคือ การขึ้นรูปแผ่น zeolite based-SERs จากผงซีโอไลต์สังเคราะห์ที่ดัดแปลงพื้นผิวด้วยการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนโดยการทำปฏิกิริยาเคมีอิงวิธีของ Stöber และ Tollen และการขึ้นรูปแผ่น aerogel-based-SERs ด้วยวิธีการสร้างรูปแบบอนุภาคเงินขนาดจุลภาคบนแผ่นแอโรเจลที่สังเคราะห์ขึ้นเองโดยเทคนิคลิโธกราฟี การวิเคราะห์เชิงอัตลักษณ์ของแผ่น zeolite based-SERs ชนิดของซีโอไลต์สังเคราะห์สามชนิดได้แก่ ZSM-5 Mordenite และ Y-Type มีผลต่อขนาดของอนุภาคเงินเฉลี่ย จำนวนอนุภาคเงินต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่และการเรียงตัวของอนุภาคเงินขนาดนาโนปรากฏในรูปแบบไม่เป็นระเบียบแผ่น แผ่น zeolite based-SERs ที่ถูกผลิตขึ้นจำเป็นต้องขจัดสารประกอบอันเกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันบนพื้นผิวของ SERs โดยการเผาด้วยเปลวไฟส่งผลให้โครงสร้างผลึกของซีโอไลต์เปลี่ยนเป็นอสัณฐาน แม้กระนั้นก็ตามผลการทดสอบความสามารถในการขยายสัญญาณรามานด้วยการตรวจวิเคราะห์ไอระเหย 2AT ด้วยเครื่อง FT Raman พบว่าแผ่น zeolite based-SERs สามารถดูดซับไอระเหย 2AT ที่ความเข้มข้นสารละลาย 100 ppm และสามารถขยายสัญญาณรามานของไอระเหย 2AT ซึ่งให้ค่ากำลังในการขยายสัญญาณรามานเท่ากับ 4.40×10^{14} สอดคล้องกับผลการจำลองการกระจายตัวของสนามไฟฟ้าบนแผ่น zeolite based-SERs ที่พัฒนาขึ้นซึ่งพบว่าความเข้มของสนามไฟฟ้าสะท้อนกลับเมื่อได้รับพลังงานแสงตกกระทบความถี่ 281 THz มีค่าที่เอื้อต่อการเกิดปรากฏการณ์พลาสมอนิกส์พื้นผิว ทั้งนี้ค่าความเข้มสนามไฟฟ้ามีความแปรปรวนสูงขึ้นกับการจัดเรียงตัวของอนุภาคเงินขนาดนาโนบนพื้นผิวที่ปรากฏในรูปแบบไม่เป็นระเบียบแผ่น โดยมีค่าในช่วง 15.25-243.90 V/m

ในส่วนของแผ่น aerogel-based-SERs ครอบคลุมการวิจัยและพัฒนาวิธีการสังเคราะห์แอโรเจลความยืดหยุ่นสูงเพื่อใช้เป็นวัสดุฐานด้วยเทคนิค sol gel และกรรมวิธีการเปลี่ยนเฟสจาก alcogel เป็นแอโรเจลด้วยกระบวน Supercritical fluid carbon dioxide ($SCCO_2$) และการพัฒนาวิธีการสร้างรูปแบบอนุภาคเงินขนาดจุลภาคบนแผ่นแอโรเจลที่สังเคราะห์ขึ้นเองโดยเทคนิคลิโธกราฟี การออกแบบรูปแบบและการจัดเรียงตัวของอนุภาคเงินขนาดนาโนบนแผ่นแอโรเจลอาศัยหลักการการจำลองสนามไฟฟ้าเพื่อใช้ประมาณค่ากำลังการขยายสัญญาณในระดับที่เอื้อต่อการเกิดปรากฏการณ์พลาสมอนิกส์พื้นผิว ผลการจำลองสนามไฟฟ้าพบว่ารูปแบบและการจัดเรียงอนุภาคเงินให้ความเข้ากันได้ของความยาวคลื่นจากแหล่งกำเนิดแสงตกกระทบกับขนาดของลวดลายอนุภาคเงินที่ความถี่ 281 THz โดยให้ค่าพลังงานสะท้อนจากพื้นผิวซึ่งบ่งชี้ได้จากค่า S11 ซึ่งมีค่าสูงสุดเท่ากับ -19.17 dB และในส่วนของการทดสอบความสามารถในการเกิดของสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็กบนพื้นผิวของแผ่น

SERs เมื่อได้รับพลังงานแสงจากจากแหล่งกำเนิดแสงที่ความยาวคลื่นในช่วงมิดอินฟราเรด พบว่าค่าสนามไฟฟ้ามีความเข้มสูงสุดมีค่าเท่ากับ 313.6 V/m โดยมีค่ากำลังในการขยายสัญญาณ (EF) สูงที่สุดเท่ากับ 7.67×10^5

ผลความเป็นระเบียบของการสร้างรูปแบบและการจัดเรียงตัวของอนุภาคเงินบน aerogel-based-SERs โดยประยุกต์ใช้กระบวนการ UV และ X-ray LIGA ให้ค่าการกระจายตัวของสนามไฟฟ้าที่ควบคุมรูปแบบได้สม่ำเสมอทั่วพื้นผิวแผ่น aerogel-based-SERs ที่ผลิตได้ ความสามารถในการขยายสัญญาณรามานเมื่อใช้ตรวจวิเคราะห์ไอระเหย 2AT ด้วยเครื่อง FT Raman พบว่าสามารถขยายสัญญาณรามานของ 2AT ที่ความเข้มเข้นต่ำสารละลาย 500 ppm ซึ่งให้ค่ากำลังในการขยายสัญญาณรามานสูงที่สุดเท่ากับ 1.13×10^{16}

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สาขาวิชา วิศวกรรมเกษตร ลายมือชื่อนักศึกษา ปรัชพรณ บุตรี

ปีการศึกษา 2564 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

NATPHICHON BUDTRI : DEVELOPMENT OF SURFACE ENHANCED RAMAN MATERIALS USING Ag NPs COATED ON ABSORBENTS. THESIS ADVISOR : ASST. PROF. WEERASAK LERTSIRIYOTHIN, Ph.D., 115 PP.

Keyword: Raman spectroscopy/Zeolite/Aerogel/Ag NPs/Lithography

This research entitles "Development of surface-enhanced Raman materials using AgNPs coated on absorbents" to be used for the analysis of low concentration organic vapors by using an FT-Raman spectrometer. Novel solid-state types of "surface enhance Raman substrates" were developed by two different techniques. The first technique was to fabricate the zeolite-based-SERs made of surface-modified synthetic zeolite powders by incorporating silver nanoparticles via chemical reactions based on Stöber and Tollen methods. The second technique was to fabricate aerogel-based-SERs by creating a silver micropattern on an aerogel sheet using the lithography technique. Surface characterization of the zeolite-based-SERs chips showed that types of three synthetic zeolite (ZSM-5, Mordenite, and Y-Type) had effects on mean silver particle size, a number of silver particles per unit area while the distribution of the silver nanoparticles appeared in chaotically pattern for all three types of synthetic zeolite. The zeolite-based-SERs were required to remove the oxidation compounds on the surface before being used by flame reaction resulting in a conversion of the zeolites crystal structure to amorphous structure specifically at the topmost layer. Therefore, the zeolite-based-SERs plates were proved to be able to absorb vapor of 2AT above 100 ppm (M/V) solution and enhance the Raman scattering signal. The Raman signal enhancement factor, when using zeolite-based-SERs to analyze 2AT vapor with FT-Raman spectrometer, was at 4.40×10^{14}. The results were in consistent with the electric field distribution on the surface of zeolite-based-SERs. Intensity of the reflected electric field was induced by incident light at a frequency of 281 THz, resulting in a plasmonic phenomenon on its surface. However, the high distribution of electric field intensity (15.25-243.90 V/m) was dependent on random arrangement of the silver nanoparticles on the surface.

For the aerogel-based-SERs, a high-elastic aerogel was synthesized to be used as the SERs base structure. Alcogel was firstly formulated using the sol-gel technique, followed by a phase transition of alcogel to aerogel using a drying process with supercritical fluid carbon dioxide ($SCCO_2$), and then a lithography technique was applied to generate silver microparticle patterns on a self-synthesized aerogel. The pattern and arrangement of silver nanoparticles on the aerogel surface were designed

using electric field simulation principles to achieve the enhancement factor enough to induce surface plasmonic phenomenon. According to the results of electric field simulations, the designed dimension of the silver particle pattern and arrangement provided well compatibility with the incident light wavelength of 1064 nm or at a frequency of 281 THz. Identifiable surface reflectance energy is indicated by S11 factor with a maximum value of -19.17 dB. and the highest electric field intensity and enhancement factor (EF) was 313.6 V/m and 7.67×10^5 when the aerogel-based SERs was induced by mid-infrared light source.

Precise orderly pattern and arrangement of silver particles on aerogel-based-SERs, created by UV and X-ray LIGA processes provided a uniformly controlled electric field distribution on the aerogel-based-SERs surface. The aerogel-based-SERs chip was able to enhance the Raman signal of 2AT at a low concentration of 500 ppm solution, with a maximum EF of 1.13×10^{16}.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

School of Agricultural Engineering
Academic Year 2021

Student's Signature _____
Advisor's Signature _____