

บทที่ 2

ทฤษฎี

2.1 ผลึกเชิงเดี่ยวและการปลูกผลึกเชิงเดี่ยว⁽¹²⁾

ผลึกเชิงเดี่ยว (single crystal) คือผลึกที่ประกอบด้วยหน่วยเซลล์ (unit cell) ที่มีการเรียงตัวของอะตอมหรือโมเลกุลในลักษณะเดียวกันทั้งผลึก การปลูกผลึกเชิงเดี่ยวอาจทำได้หลายวิธีขึ้นกับธรรมชาติของสาร จะได้กล่าวถึงดังต่อไปนี้^(13,14)

2.1.1 การปลูกผลึกจากสารละลาย (crystal growth from solution)

เป็นการนำสารที่ต้องการปลูกผลึกเชิงเดี่ยวไปละลายในตัวทำละลายที่เหมาะสม แล้วปล่อยให้ตัวทำละลายระเหยไปอย่างช้าๆ เมื่อสารละลายอยู่ในสถานะอิ่มตัวยิ่งยวด (supersaturated) สารละลายจะเกิดการตกตะกอน ผลึกที่ได้มักจะเป็นผลึกเล็กๆ ที่ตกตะกอนอยู่ได้ภาชนะ อาจจะใช้ผลึกเมล็ดเล็ก (seed crystal) เป็นเหยื่อล่อ โดยแขวนเชือกบริเวณจุดกึ่งกลางของสารละลาย ผลึกจะมาเกาะอยู่รอบๆ ผลึกเมล็ดเล็กจะได้ผลึกที่มีขนาดใหญ่ขึ้น

2.1.2 การปลูกผลึกจากไอ (crystal growth from vapor)

เป็นวิธีการปลูกผลึกที่นิยมใช้กับสารที่ระเหิดได้ และไม่ต้องใช้ผลึกเมล็ดเล็กมาเป็นเหยื่อล่อ โดยการนำสารที่ต้องการปลูกผลึกเชิงเดี่ยวไปใส่ไว้ในภาชนะปิดแล้วให้ความร้อนที่เพียงพอจนทำให้สารนั้นกลายเป็นไอ แล้วไอจะไปควบแน่นเป็นผลึกภายในภาชนะในบริเวณที่มีอุณหภูมิต่ำกว่าจุดระเหิด (sublime point)

2.1.3 การปลูกผลึกจากสารหลอมเหลว (crystal growth from melt)

เป็นการทำให้สารที่จะใช้ในการปลูกผลึกเชิงเดี่ยวหลอมเหลวแล้วให้เย็นตัวลงอย่างช้าๆ เป็นอีกวิธีที่นิยมใช้กันในปัจจุบัน และมีหลายแบบเช่น การหลอมเหลวสารที่จะปลูกผลึกให้มีอุณหภูมิสูงกว่าจุดหลอมเหลวแล้วเทลงในหลอดแก้วปลายแหลม จากนั้นทำให้บริเวณปลาย

แหลมยื่นตัวลงจนทำให้เกิดการแข็งตัว ที่บริเวณปลายแหลมของหลอดแก้วซึ่งมีเนื้อที่จำกัดนี้ จะเป็นที่เกิดนิวเคลียสของผลึกอันแรกและโมเลกุลของของเหลวจะมาเกาะแล้วแข็งตัวทำให้เกิดผลึกขนาดใหญ่ขึ้นเรื่อยๆ

วิธี crystal pulling เป็นการใช้ผลึกเมล็ดเล็ก (seed crystal) จุ่มลงไปในช่วงของเหลวที่เกิดจากการหลอมละลาย (molten liquid) แล้วค่อยๆ ยกเมล็ดผลึกนี้ขึ้น แล้วรอให้ของเหลวที่ติดขึ้นมากับเมล็ดผลึกแข็งตัวติดกับเมล็ดผลึกทำให้ได้ผลึกขนาดใหญ่ขึ้น แล้วทำเช่นนี้ซ้ำต่อไปจนกว่า จะได้ผลึกเชิงเดี่ยวขนาดที่ต้องการ

วิธี zone refining เป็นการปลูกผลึกเชิงเดี่ยวจากแท่งของ polycrystalline โดยผ่านความร้อนให้กับแท่ง polycrystalline ให้หลอมเหลวเป็นบางส่วนโดยการปรับอุณหภูมิให้พอเหมาะ และอาศัยแรงดึงผิวของสารส่วนที่หลอมละลายทำให้แท่ง polycrystalline ไม่ขาดออกจากกัน แล้วค่อยๆ ดึงแท่งสารขึ้นอย่างช้าๆ เพื่อเลื่อนบริเวณที่หลอมเหลวให้แท่งสารผ่านความร้อนในช่วงแคบโดยทั่วกัน ถ้าอุณหภูมิที่ใช้หลอมเหลวและความเร็วในการดึงแท่งสารเหมาะสมจะทำให้แท่งสารกลายเป็นผลึกเดี่ยวได้

ในงานวิจัยนี้จะปลูกวิสเกอร์ MoO_3 โดยวิธีปลูกผลึกจากไอ (growth from vapor) เพราะว่า MoO_3 เป็นสารที่ระเหิดได้ที่อุณหภูมิ 700°C ⁽¹⁵⁾ จึงเหมาะสมที่จะปลูกผลึกโดยวิธีปลูกผลึกจากไอ

2.2 การเกิดผลึกเชิงเดี่ยว

ผลึกเชิงเดี่ยว⁽¹⁶⁾ เกิดจากการเปลี่ยนแปลงสถานะของสาร (phase transition) เช่น การเปลี่ยนสถานะจากของเหลวเป็นผลึกเชิงเดี่ยว หรือ การเปลี่ยนสถานะจากก๊าซเป็นผลึกเชิงเดี่ยว ในระยะแรกการเกิดผลึกเชิงเดี่ยวจะเกิดขึ้นเป็นหย่อมๆ และไม่สม่ำเสมอภายในสถานะเริ่มต้นนั้น

การเกิดผลึกเชิงเดี่ยวแบ่งเป็น 2 ขั้นตอน ขั้นแรกเรียกว่า นิวคลีเอชัน (nucleation) ในขั้นตอนนี้จะมีการเกิดผลึกเล็กๆ ที่มีขนาดที่แน่นอน (certain critical size) ขั้นตอนที่ 2 คือการเจริญเติบโต (growth) โดยที่กลุ่มผลึกขนาดเล็กที่เกิดจากระยะนิวคลีเอชัน เกิดการเจริญเติบโตต่อไปจนได้ผลึกเชิงเดี่ยวที่มีขนาดใหญ่ขึ้น

2.2.1 การเกิดนิวคลีโอชันในการเปลี่ยนสถานะ

โดยทั่วไปการเปลี่ยนสถานะ (phase transition) จะเกิดอย่างช้าๆ ที่อุณหภูมิสมดุลจะพิจารณาการเกิดนิวคลีโอชันโดยนิยามให้ T_0 เป็น อุณหภูมิของการเปลี่ยนสถานะ (transition temperature) เป็นอุณหภูมิที่ทั้งสองสถานะมีพลังงานอิสระเท่ากัน ณ อุณหภูมิ T_0 นี้อาจจะเกิดขึ้นขณะที่ให้ความร้อนแก่สารเพื่อให้สารอยู่ในสถานะที่มีอุณหภูมิสูง หรือขณะที่สารเย็นตัวลงเพื่อให้สารอยู่ในสถานะที่มีอุณหภูมิต่ำ ในช่วงก่อนที่จะเกิดสถานะใหม่นั้นตำแหน่งของอะตอมทั้งหมดจะต้องสอดคล้องกับตำแหน่งของอะตอมในสถานะเดิม การเกิดสถานะใหม่นั้นเกิดจากการการกระเพื่อมขึ้น (fluctuation) เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงความร้อนซึ่งจะทำให้อะตอมไปอยู่ ณ ตำแหน่งใหม่ ซึ่งสอดคล้องกับสถานะใหม่ การกระเพื่อมขึ้นเหล่านี้ไม่เสถียร เนื่องจากนิวคลีโอมีขนาดเล็กกว่าขนาดวิกฤต ซึ่งทำให้ค่าพลังงานอิสระเพิ่มขึ้น บริเวณที่ไม่เสถียรนี้เรียกว่า เอ็มบริโอ (embryo) ของสถานะใหม่ เมื่อเอ็มบริโอโตขึ้นเรื่อยๆ จนมีขนาดใหญ่กว่าขนาดวิกฤต จะเรียกว่า นิวคลีโอไอ (nuclei) ขบวนการเกิดนิวคลีโอไอเรียกว่า นิวคลีโอชัน (nucleation) การเจริญเติบโต (growth) ของนิวคลีโอไอเป็นการทำให้อะตอมของสถานะเดิมที่บริเวณรอยต่อสถานะ (interface) ไปอยู่บนนิวคลีโอไอของสถานะใหม่

2.2.2 ขนาดวิกฤติของนิวคลีโอไอ (critical size of nuclei)

ขนาดวิกฤติของนิวคลีโอไอ คือขนาดของนิวคลีโอไอที่เล็กที่สุดที่จะสามารถเจริญเติบโตเป็นผลึกได้ การเกิดนิวคลีโอไอในของแข็งที่อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะ (transition temperature) เกิดจากการการกระเพื่อมของความร้อน สมมุติว่าค่าปริมาตรเฉพาะ (specific volume) ของสถานะเดิมและสถานะใหม่ไม่แตกต่างกัน จะทำให้ไม่มีความเครียด (no strain) ที่ระหว่างรอยต่อสถานะ ถ้าให้ γ เป็นพลังงานระหว่างรอยต่อสถานะซึ่งไม่ขึ้นกับทิศทางของผลึก เราจะหาอัตราการเกิดนิวคลีโอชันจากการเปลี่ยนแปลงของพลังงานอิสระ (ΔG) เนื่องจากการเกิดนิวคลีโอไอทรงกลม (spherical nuclei) มีค่าพลังงานอิสระตามสมการ

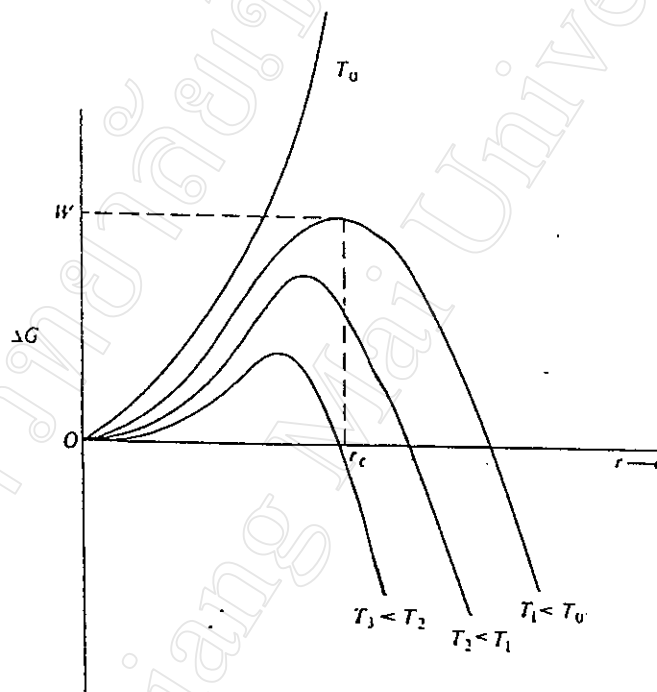
$$\Delta G = -\frac{4\pi r^3 \Delta G_v}{3} + 4\pi r^2 \gamma \quad (2.1)$$

ΔG_v คือการลดลงของพลังงานอิสระของก๊อสนสารต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร

γ คือการเพิ่มของพลังงานอิสระต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่

r คือรัศมีของนิวคลีโอไอ

ถ้าค่า r มีค่าน้อยๆแล้วเทอมที่ 2 จะมีความสำคัญทำให้การเปลี่ยนแปลงของพลังงานอิสระมีค่าสูงขึ้นตามรัศมี r ทำให้นิวคลีโอไมเสถียร ถ้านิวคลีโอเจริญเติบโตจนมีขนาดวิกฤติด้วยรัศมี r_c คือค่ารัศมีน้อยที่สุดที่เอ็มบริโอจะสามารถเจริญเติบโตเป็นผลึกได้แล้ว ค่า ΔG จะเริ่มลดลงทำให้เกิดการเปลี่ยนสถานะ นิวคลีโอจะเจริญเติบโตต่อไปได้ ดังแสดงในรูปที่ 2.1 พิจารณาที่ transition temperature(T_0) การเปลี่ยนแปลงของพลังงานอิสระจะเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องและไม่ลดลงทำให้นิวคลีโอมีรัศมีน้อยกว่ารัศมีวิกฤติ ดังนั้นที่ transition temperature เอ็มบริโอจะไม่สามารถเจริญเติบโตเป็นผลึกได้ และไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะ แต่ถ้ามีการลดหรือเพิ่มของอุณหภูมิเล็กน้อยจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะได้



รูปที่ 2.1 ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานอิสระกับรัศมีของนิวคลีโอ

ถ้าให้ r_c เป็นรัศมีวิกฤต (critical radius) ซึ่งเรียกว่า ขนาดวิกฤติของนิวเคลียส (critical nucleus size) และ ΔG_c เป็นพลังงานอิสระส่วนเกินวิกฤต (critical excess free energy) ที่อุณหภูมิ transition temperature ไม่มีการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระจะหา r_c และ ΔG_c ได้จากการให้

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 0 \quad (2.2)$$

ดังนั้น
$$\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = -4\pi r^2 \Delta G_v + 8\pi r\gamma = 0$$

จะได้
$$r_c = \frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad (2.3)$$

แทนค่า r ในสมการที่ (2.1) ด้วย r_c ในสมการที่ 2.3 จะได้

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta G_v^2} \quad (2.4)$$

จากกราฟเมื่อ $T = T_0$ และ $r = r_c$ จะเห็นว่า $\Delta G_c = \infty$ ดังนั้นเมื่อ $T = T_0$ จึงไม่เกิดนิวเคลียสที่เสถียร แต่ถ้าอุณหภูมิลดลงจาก T_0 เล็กน้อยจะทำให้เกิดนิวเคลียสที่เสถียรได้

2.3 การวิเคราะห์โครงสร้างโดยวิธี X-ray diffraction (XRD) ⁽¹³⁾

การวิเคราะห์โครงสร้างของวัสดุ MoO_3 ที่ได้จากการทดลองโดยวิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ทำได้โดยการนำวัสดุที่เตรียมได้มาบดให้ละเอียด แล้วนำไปวิเคราะห์โดยใช้เครื่อง x-ray diffractometer ที่ใช้รังสีเอกซ์ที่เกิดจากเป้าทองแดงชนิด $\text{Cu-K}\alpha$ ความยาวคลื่น $1.540 \text{ \AA}$ ซึ่งทำมุมแบรกก์ (Bragg's angle) กับผิวของ sample แล้ววัดความเข้มของรังสีเอกซ์ที่เลี้ยวเบนออกจาก sample ณ ตำแหน่งมุมแบรกก์ค่าต่างๆ จะได้กราฟระหว่างความเข้มของรังสีเลี้ยวเบนกับมุมแบรกก์ เราจะนำตำแหน่งของมุมแบรกก์ที่ก่อให้เกิด diffraction peak ไปคำนวณค่าระยะระหว่างระนาบ (d) และ lattice parameter (a, b, c) และ โครงสร้างของผลึก โดยใช้กฎของแบรกก์ (Bragg's law) คือ

$$2d_{hk} \sin \theta = \lambda$$

$$d_{hk} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (2.5)$$

เมื่อ λ คือความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์มีค่าเท่ากับ $1.540 \text{ \AA}$

θ คือมุมแบรกก์ (Bragg's angle)

และความสัมพันธ์ระหว่างระยะห่างระหว่างระนาบ กับ พารามิเตอร์แลตทิซ เมื่อโครงสร้างเป็นแบบออร์โธโรมบิกคือ

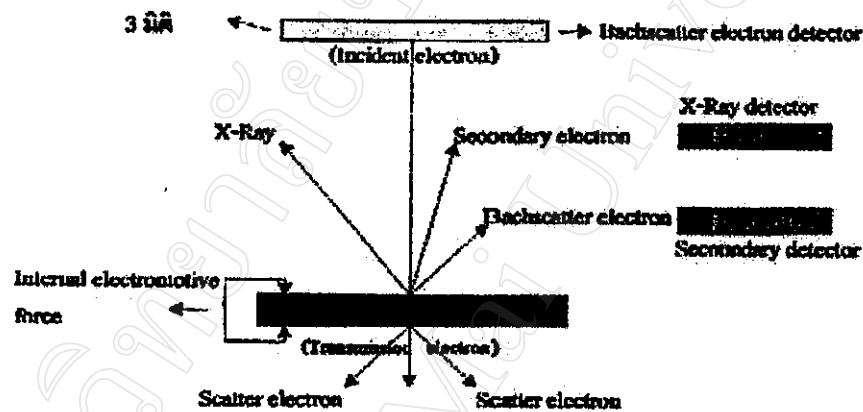
$$d_{hk} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (2.6)$$

เมื่อ h, k, l คือ ดัชนีมิลเลอร์ของระนาบ (Miller's indices)

a,b,c คือ ค่าคงที่แลตทิซ (lattice parameter)

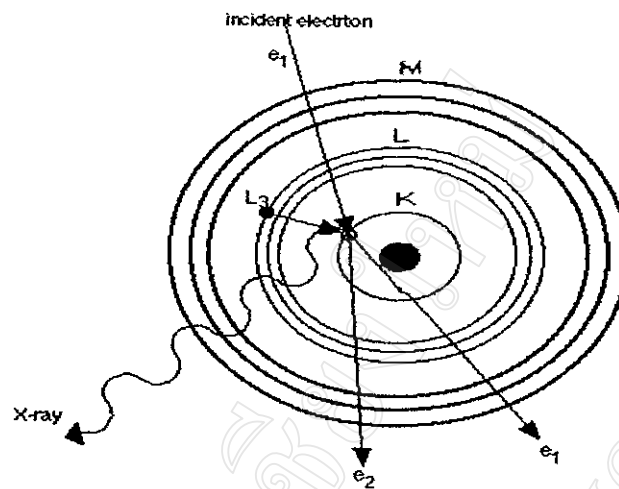
2.4 การวิเคราะห์องค์ประกอบโดยวิธี Energy dispersive spectrometry (EDS)⁽¹⁷⁾

วิธี Energy dispersive spectrometry (EDS) เป็นวิธีการวิเคราะห์ชนิดของธาตุที่เป็นองค์ประกอบของสสารจากสเปกตรัมการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์จากธาตุที่เป็นองค์ประกอบในสสาร การกระตุ้นให้เกิดรังสีเอกซ์ทำได้โดยการยิงลำอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงให้ตกกระทบพื้นผิวของสสารดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 แสดงการวิเคราะห์ธาตุที่เป็นองค์ประกอบของสสาร โดยวิธี EDS

อิเล็กตรอนเหล่านี้จะพุ่งชนอิเล็กตรอนที่อยู่ในวงโคจรของอะตอมที่เป็นองค์ประกอบ ทำให้อิเล็กตรอนที่อยู่ในวงโคจรหลุดจากวงโคจรออกไป แล้วอิเล็กตรอนที่อยู่ในวงโคจรที่ถัดออกไปจะเข้ามาแทนที่อิเล็กตรอนที่หลุดจากวงโคจร โดยจะคายพลังงานออกมาในรูปของรังสีเอกซ์ ดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 แสดงการเกิดรังสีเอกซ์จากอะตอมของธาตุที่เป็นองค์ประกอบของสสาร

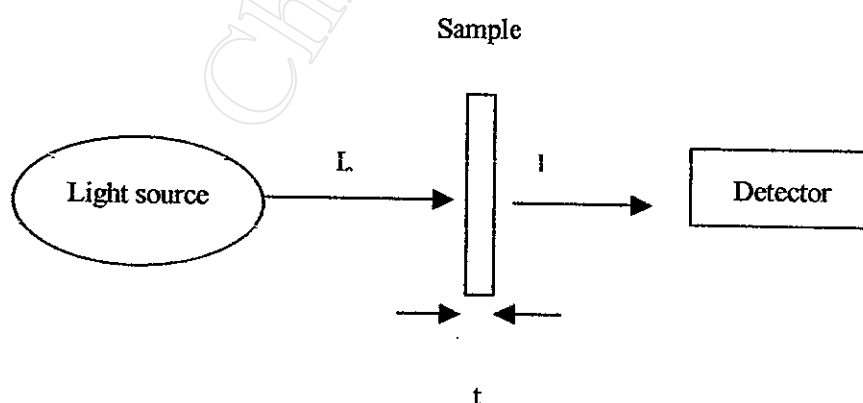
เมื่อนำเอาหัววัดความเข้มและพลังงานของรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้นดังรูปที่ 2.2 แล้วเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์กับพลังงานของรังสีเอกซ์จะได้สเปกตรัมการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ การแยกแยะชนิดของธาตุต่างๆทำได้โดยการพิจารณาค่าพลังงานของพีคการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ว่าเป็นรังสีเอกซ์ชนิดใดและเกิดจากธาตุอะไร เพราะพลังงานของรังสีเอกซ์แต่ละชนิดของแต่ละธาตุจะมีค่าที่แน่นอนเพียงค่าเดียวเท่านั้น เช่น โมลิบดีนัมและออกซิเจน จะมีค่าพลังงานของรังสีเอกซ์แต่ละชนิดดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 แสดงค่าพลังงานของรังสีเอ็กซ์ที่ได้จากออกซิเจนและ โมลิบดีนัม ⁽¹⁷⁾

ธาตุ	ชนิด	พลังงาน (KeV)
O	K_{α_1}	0.525
Mo	K_{α_1}	17.479
	K_{α_2}	17.374
	K_{β}	19.608
	L_{α_1}	2.293
	L_{α_2}	2.289
	L_{β_1}	2.395
	L_{β_2}	2.518
	L_{γ}	2.623

2.5 การหาค่าของ energy gap โดยวิธี UV- visible transmission spectrometry

การหาค่าของ energy gap โดยวิธี UV- visible transmission spectrometry ^(18,19) ทำได้โดยใช้เครื่องมือ UV-visible spectrophotometer โดยการให้แสงที่มีค่าความยาวคลื่นต่างๆในช่วง UV ถึง visible ตกกระทบบ sample ที่มีลักษณะ โปร่งแสง แล้ววัดความเข้มแสงที่ทะลุผ่าน sample เทียบกับความเข้มของแสงตกกระทบบดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 แสดงแผนผังระบบที่ใช้ในการวัดสเปกตรัมของการส่งผ่าน

2.5.1 UV-visible transmission spectrum

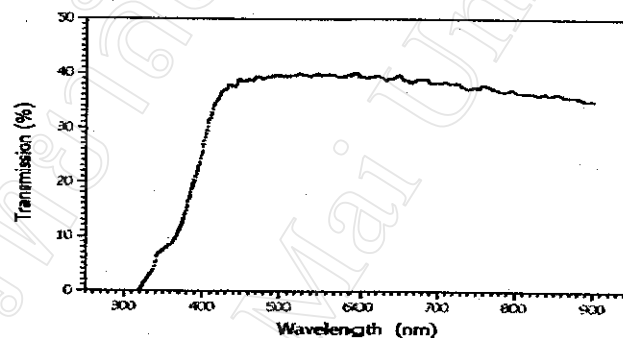
UV-visible transmission spectrum คือความสัมพันธ์ระหว่าง transmission % กับ ความยาวคลื่นของแสงดังรูป ที่ 2.5 ซึ่งคิดจากอัตราส่วนระหว่างความเข้มแสงส่งผ่านกับความเข้มแสงตกกระทบบดังสมการ

$$T(\%) = \frac{I}{I_0} \times 100 \% \quad (2.7)$$

เมื่อ I คือความเข้มแสงส่งผ่าน

I_0 คือความเข้มแสงตกกระทบ

แล้วสร้างกราฟระหว่าง transmission % กับความยาวคลื่นดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 กราฟระหว่าง transmission (%) กับ ความยาวคลื่นของวิสเกอร์ MoO_3

ความเข้มของแสงส่งผ่าน(I) มีความสัมพันธ์กับความเข้มแสงที่ตกกระทบ(I_0) ดังสมการ

$$I = I_0 e^{-\alpha t} \quad (2.8)$$

เมื่อ α คือ สัมประสิทธิ์การดูดกลืน(absorption coefficient)

t คือความหนาของ sample

การส่งผ่าน (transmission, T) คืออัตราส่วนระหว่างความเข้มแสงส่งผ่านกับความเข้มแสงตกกระทบบดังสมการ

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha t} \quad (2.9)$$

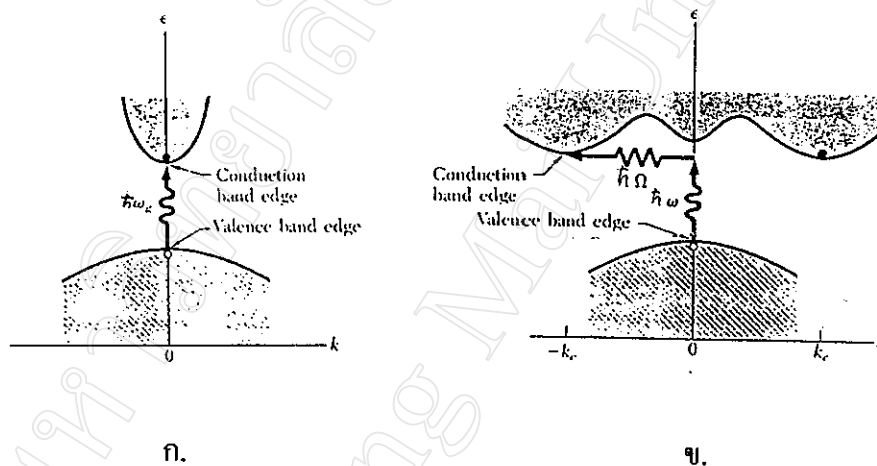
จะให้ความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์การดูดกลืนกับ การส่งผ่านดังนี้

$$\alpha = \frac{1}{t} \left(\ln \frac{1}{T} \right) \quad (2.10)$$

ซึ่งสัมประสิทธิ์การดูดกลืนมีความสัมพันธ์กับ Energy gap ของสารกึ่งตัวนำดังจะได้กล่าวถึงในหัวข้อต่อไปใน 2.5.2

2.5.2 ความสัมพันธ์ระหว่าง absorption coefficient กับ energy gap ของสารกึ่งตัวนำ

สารกึ่งตัวนำแบ่งได้ 2 ชนิดตามลักษณะของแถบพลังงานคือ สารกึ่งตัวนำชนิด direct band gap และสารกึ่งตัวนำชนิด indirect band gap semiconductor ดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 แสดงลักษณะของแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ

ก. Direct band gap ข. Indirect band gap

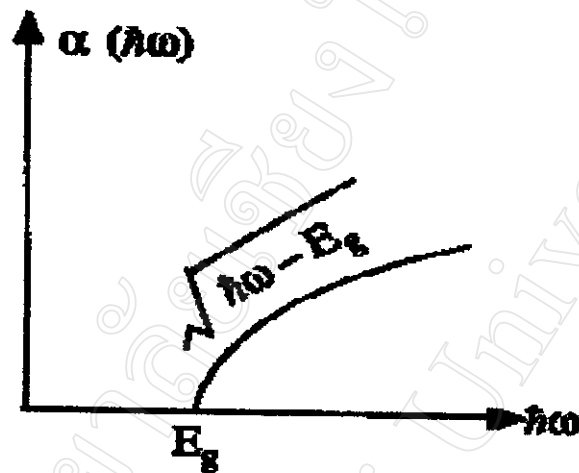
ในสารกึ่งตัวนำแบบ direct band gap จุดสูงสุดของแถบเวเลนซ์ตรงกับจุดต่ำสุดของแถบการนำพอดังนั้นมีโฟตอนที่มีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับ energy gap ตกกระทบพื้นผิว อิเล็กตรอนในแถบเวเลนซ์จะดูดกลืนพลังงานจากโฟตอนแล้วเปลี่ยนสถานะไปอยู่ในแถบการนำได้โดยตรงดังรูปที่ 2.6 ก. ความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์การดูดกลืนกับแถบพลังงานจะมีความสัมพันธ์เป็นรูปพาราโบลา ดังรูปที่ 2.7 ความสมการ

$$\alpha h\nu = A\sqrt{h\nu - E_g} \quad (2.11)$$

เมื่อ h คือ ค่าคงที่ของพลังค์

ν คือ ความถี่ของคลื่นแสง

A คือ ค่าคงที่



รูปที่ 2.7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานของโฟตอนกับสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของสารกึ่งตัวนำชนิด direct band gap

สำหรับสารกึ่งตัวนำชนิด indirect band gap จุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์ไม่ตรงกันกับจุดต่ำสุดของแถบการนำ เมื่อมีโฟตอนที่มีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับ energy gap ตกกระทบพื้นผิวเมื่ออิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์จะดูดกลืนพลังงานจากโฟตอนแล้วจะไม่สามารถเปลี่ยนสถานะไปอยู่ในที่จุดต่ำสุดของแถบการนำได้โดยตรง จึงต้องดูดกลืนพลังงานจากโฟนอนควบคู่กันไปด้วยกับการดูดกลืนพลังงานจากโฟตอนเพื่อให้สามารถเปลี่ยนสถานะไปสู่แถบการนำได้ดังรูปที่ 2.6 ข. ซึ่งพบว่าความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์การดูดกลืนกับ energy gap (E_g) ณ บริเวณ absorption edge (พลังงานของโฟตอนเท่ากับ energy gap⁽¹⁾) มีลักษณะดังรูปที่ 2.8 ซึ่งเป็นไปตามสมการ

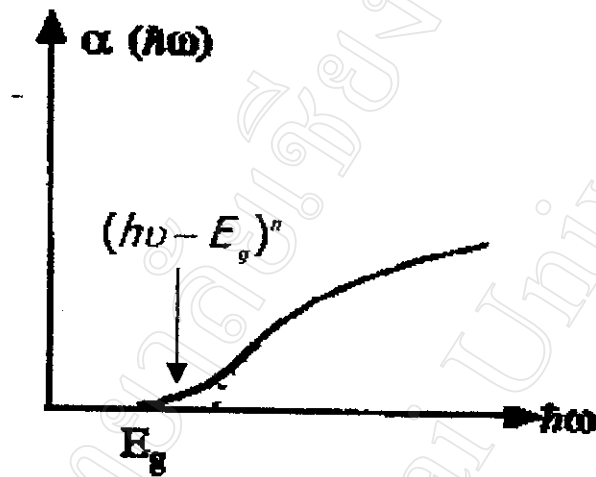
$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^n \quad (2.12)$$

เมื่อ h คือ ค่าคงที่ของแพลงค์

ν คือ ความถี่ของคลื่นแสง

B คือ ค่าคงที่

n คือ characteristic number ของการส่งผ่าน



รูปที่ 2.8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานของโฟตอนกับสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของสารกึ่งตัวนำชนิด indirect band gap

ให้ $Y = \alpha h\nu$ และ $Y' = \frac{dY}{dh\nu}$

จะได้ $\frac{Y}{Y'} = \frac{(h\nu - E_g)}{n} \quad (2.13)$

จากความสัมพันธ์นี้เราสามารถนำไปหาค่า energy gap จากจุดตัดแกน x ของกราฟระหว่าง $\frac{Y}{Y'}$ กับ $h\nu$ ได้

2.6 สมบัติการตรวจวัดก๊าซของสารประกอบโลหะออกไซด์

หัววัดก๊าซที่มีตัวตรวจวัดทำด้วยสารประกอบ โลหะออกไซด์⁽⁶⁾ เช่น SnO_2 , TiO_2 , ZnO , Ta_2O_5 , WO_3 , NiO_2 และ MoO_3 มีลักษณะเป็นเป็น surface defect effect conductometric sensor มักจะอยู่ในรูปของ ฟิล์มบาง ผลึกเชิงเดี่ยว และ เซรามิก ซึ่งมีการเปลี่ยนแปลงของสภาพนำไฟฟ้าตามความเข้มข้นก๊าซที่ตรวจวัด

ปัจจัยสำคัญที่ทำให้เกิดการตรวจวัดก๊าซคือการทำปฏิกิริยาระหว่างก๊าซที่ผ่านเข้ามา กับ oxygen vacancies ในหัววัด โดยเฉพาะที่บริเวณ grain boundary และพื้นผิวของหัววัด ตัวที่จะช่วยเร่งให้เกิดปฏิกิริยาได้ง่ายคืออุณหภูมิที่สูงขึ้นของหัววัด

เมื่อสารประกอบโลหะออกไซด์มี surface defect เช่น oxygen vacancies จะทำให้เกิดกำแพงศักย์ ขัดขวางการนำไฟฟ้าที่ผิวหน้าของสารประกอบ โลหะออกไซด์ ส่งผลให้สภาพนำไฟฟ้าขึ้นกับขนาดของกำแพงศักย์ดังสมการ^(6,20-21)

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{qV_s}{k_B T}\right) \quad (2.14)$$

เมื่อ σ คือ สภาพนำไฟฟ้า

σ_0 คือ ค่าคงที่

V_s คือ ขนาดของกำแพงศักย์

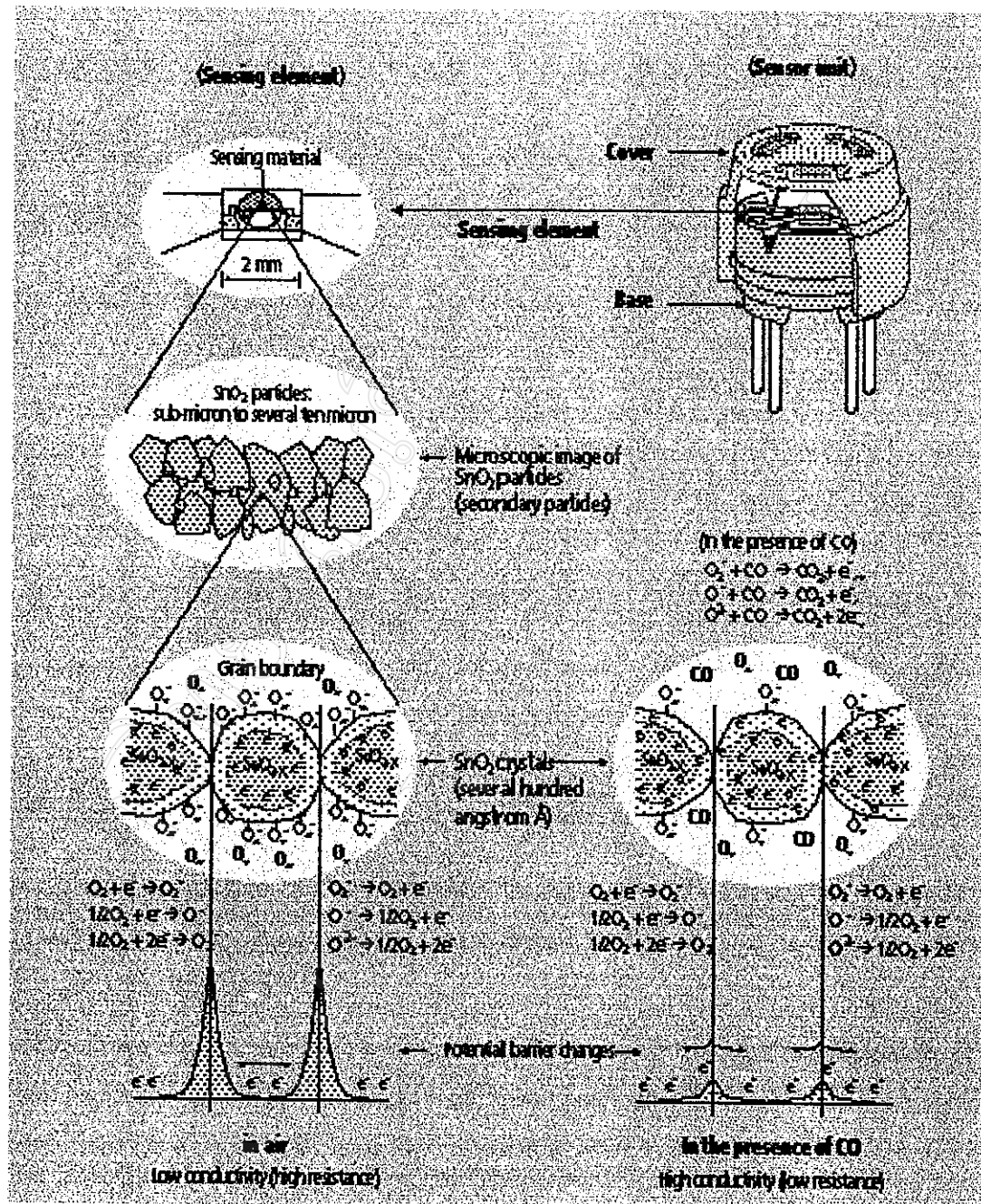
q คือ ประจุไฟฟ้าของพาหะ

การตรวจวัดก๊าซของสารประกอบโลหะออกไซด์ เกิดขึ้นจากการมี oxygen vacancies ในโครงผลึกเมื่อสารประกอบโลหะออกไซด์มีอุณหภูมิสูงขึ้นก๊าซออกซิเจน(O_2)ในอากาศจะเข้ามายึดติดกับ oxygen vacancies โดยการดึงเอาอิเล็กตรอนจากบริเวณที่พื้นผิวของสารประกอบโลหะออกไซด์แล้วแตกตัวเป็นไอออนลบ (O^- หรือ O^{2-}) ดังสมการ^(6,20-21)



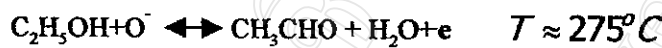
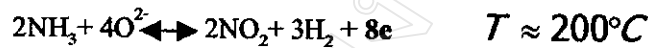
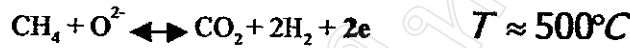
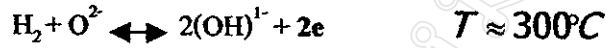
จากนั้นไอออนลบจะเข้ามายึดติดที่ผิวหน้าของสารประกอบโลหะออกไซด์ในบริเวณที่มี oxygen vacancies

การดึงเอาอิเล็กตรอนนี้จะทำให้เกิดบริเวณปลอดประจุ (depletion region) ขึ้นบนพื้นผิวของสารประกอบโลหะออกไซด์ทำให้เกิดกำแพงศักย์บริเวณผิวหน้าสูงขึ้นซึ่งจะขัดขวางการนำไฟฟ้า ดังรูปที่ 2.9 ทำให้ สภาพนำไฟฟ้ามีค่าต่ำลงเป็น σ_s (สภาพนำไฟฟ้าของสารประกอบโลหะออกไซด์เมื่อเกิดการยึดติดของออกซิเจนจากบรรยากาศ)



รูปที่ 2.9 แสดงลักษณะของกำแพงศักย์บริเวณ grain boundary และพื้นผิว เมื่อเกิดการยึดติดของ ออกซิเจน และหลังจากที่ก๊าซเข้ามาทำปฏิกิริยากับออกซิเจนอิสระแล้ว ⁽²⁰⁾

เมื่อมีก๊าซเข้ามาบริเวณพื้นผิวของสารประกอบโลหะออกไซด์ ก๊าซจะแทรกซึมเข้าไปรวมตัวกับ ออกซิเจนไอออนที่ยึดติดอยู่ที่บนพื้นผิวของสารประกอบโลหะออกไซด์เกิดเป็นก๊าซชนิดใหม่แล้ว คายอิเล็กตรอนออกมาให้กับผิวหน้าของสารประกอบโลหะออกไซด์เช่น



โดยที่อัตราการเกิดปฏิกิริยานี้จะขึ้นกับอุณหภูมิ ก๊าซแต่ละชนิดจะเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่อุณหภูมิ ช่วงหนึ่งเท่านั้น ทำให้ depletion region แคบลง และกำแพงศักย์บริเวณพื้นผิวลดลงดังรูปที่ 2.9 ทำให้การนำไฟฟ้าที่พื้นผิวของสารประกอบโลหะออกไซด์เพิ่มขึ้นเป็น σ_g (สภาพนำไฟฟ้าเมื่อมี ก๊าซเข้ามาทำปฏิกิริยากับออกซิเจนที่ยึดติดกับพื้นผิวของสารประกอบโลหะออกไซด์) และพบว่าขนาดของกำแพงศักย์และความเข้มข้นของก๊าซมีความสัมพันธ์ดังสมการ⁽²¹⁾

$$\exp\left(-\frac{qV_s}{k_B T}\right) \propto C^m \quad (2.15)$$

เมื่อ C คือความเข้มข้นของก๊าซในหน่วยเปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร หรือ ในหน่วย ppm

m คือ characteristic parameter ของก๊าซซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของก๊าซ

ดังนั้นจากสมการที่ (2.14) และ (2.15) จะได้ความสัมพันธ์ระหว่าง σ_g กับ σ_a เป็นดังสมการ

$$\sigma_g = \sigma_a a C^m \quad (2.16)$$

เมื่อ a คือค่าคงที่ของการแปรผันซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของก๊าซ

แต่ถ้ามองในแง่ของสภาพต้านทานไฟฟ้า(ρ) จะได้

$$\rho_g = \rho_a \left(\frac{1}{a}\right) C^{-m} \quad (2.17)$$

สภาพไว (sensitivity, S) ⁽²⁰⁻²²⁾

เป็นตัวแปรที่สำคัญในการวัดความเข้มข้นของก๊าซที่แสดงถึงอัตราการเปลี่ยนแปลงของความต้านทานไฟฟ้าของสารประกอบโลหะออกไซด์เมื่อได้รับก๊าซซึ่งนิยามว่า

$$S = \frac{\sigma_g}{\sigma_a} = \frac{\rho_a}{\rho_g} \quad (2.18)$$

จากสมการที่ (2.18) และ (2.19) ความสัมพันธ์ระหว่าง ความไว กับ ความเข้มข้นของก๊าซคือ

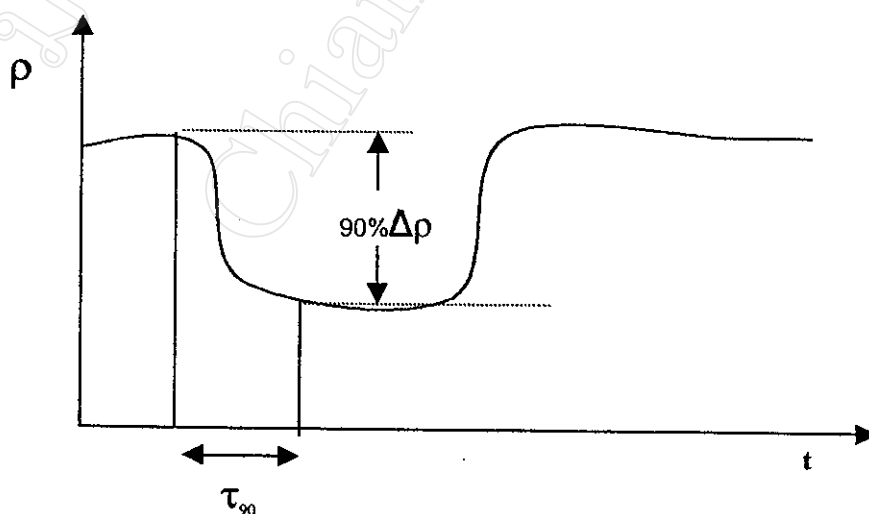
$$S = aC^m \quad (2.19)$$

เป็นสมการที่ใช้ในการแปรค่าจากความไวเป็นความเข้มข้นของก๊าซ

เวลาการตอบสนอง (response time, τ_{90}) ⁽⁵⁻⁶⁾

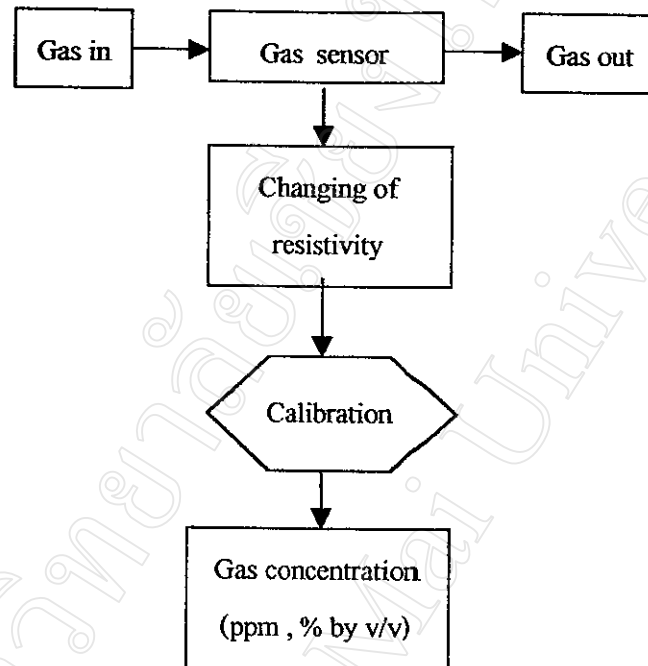
เป็นตัวแปรที่แสดงถึงความรวดเร็วในการตอบสนองกับก๊าซ

เมื่อสารประกอบโลหะออกไซด์เกิดปฏิกิริยาเคมีกับก๊าซสภาพต้านทานไฟฟ้าจะเปลี่ยนแปลงตามเวลา(transient response) อยู่ครู่หนึ่งแล้วจะคงที่กับเวลา (steady state response) เรียกเวลาที่มีการเปลี่ยนแปลงของสภาพต้านทานไฟฟ้าจนมีค่าเป็น 90 % ของผลต่างระหว่างสภาพต้านทานไฟฟ้าเดิมที่กับสภาพต้านทานไฟฟ้าที่คงที่กับเวลาว่าเวลาการตอบสนองซึ่งแสดงดังรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 แสดงการหาค่าเวลาการตอบสนอง

สามารถสรุปหลักการทำงานของหัววัดก๊าซชนิดสารประกอบโลหะออกไซด์ได้ดังแผนภาพ



รูปที่ 2.11 แผนผังแสดงหลักการทำงานของหัววัดก๊าซที่ทำจากสารประกอบโลหะออกไซด์