ทฤษฏิ์

2.1 โครงสร้างนาโน มิติ และผลกระทบทางควอนตัม

สสารที่มีขนาดความกว้าง ความยาว และความสูง โดยทั่วไปแล้วเราเรียกสสารนั้นว่ามี มิติเท่ากับ 3 มิติ ในการลดจำนวนมิติของสสารให้เหลือ 2 1 หรือ 0 มิตินั้น ทำได้โดยการลดขนาด ด้านใดด้านหนึ่งของสสาร เช่น การลดขนาดความกว้าง และความยาวลง สสารก็จะเหลือแต่มิติ กวามสูงเพียงอย่างเดียวนั้น ดังนั้นสสารนี้จึงมี 1 มิติ เป็นต้น แต่ในทางทฤษฎีแล้วขนาดที่ลดลงใน แต่ละด้านจะต้องเหลือก่าเท่ากับศูนย์ ซึ่งในความเป็นจริงแล้วเราไม่สามารถลดขนาดด้านใดด้าน หนึ่งให้เหลือศูนย์ได้ ทำให้เกิดข้อสงสัยว่าจะต้องลดขนาดลงไปจนถึงเท่าใดจึงจะถือว่าลดจำนวน มิติลงไปแล้ว

แต่เมื่อเราพิจารณาที่สมบัติของสสาร คือเมื่อเราลดขนาดของสสารไปถึงจุดจุดหนึ่ง สมบัติบางอย่างของสสารก็จะเริ่มเปลี่ยนแปลงไป ซึ่งขนาดที่ว่านั้นอยู่ในระดับนาโนเมตรลงไป คือ น้อยกว่า 100 นาโนเมตร ยกตัวอย่างเช่น สารชนิดหนึ่งมีขนาดเท่ากับ 1x1x1 ลูกบาศก์เมตร ถูกลด ปริมาตรลงเหลือ 1x1x1 ลูกบาศก์มิลิเมตร สมบัติของสารจะยังไม่เปลี่ยนแปลงไป แต่เมื่อลดขนาด ของสารลงให้อยู่ในระดับของนาโนเมตร เช่น 1x1x1 ลูกบาศก์นาโนเมตร (อนุภาคนาโน) สมบัติ ของมันจะเปลี่ยนไป⁽⁵⁾ จากตัวอย่างที่กล่าวมาจึงถือว่ามิติของสารลดลงจาก 3 มิติเป็น 0 มิติ ซึ่งเรา เรียกสมบัติที่เปลี่ยนแปลงนี้ว่าเป็นผลที่มาจากผลกระทบทางควอนตัม (Quantum effect) ซึ่งการ เปลี่ยนแปลงที่เห็นได้ชัดเจนคือ การเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นของสถานะของสาร⁽¹⁹⁾ และการ เปลี่ยนแปลงปริมาณพื้นที่ผิวต่อปริมาตร ดังที่กล่าวแล้วในบทที่ 1

ความหนาแน่นของสถานะของสาร คือจำนวนสถานะที่อนุภาคจะครอบครองได้ต่อ หนึ่งหน่วยปริมาตร และอนุภาคที่ครอบครองสถานะใดๆ ก็จะแสดงสมบัติของสถานะนั้นๆ ออกมา ดังนั้นเมื่อความหนาแน่นของสถานะเปลี่ยนแปลงไป สมบัติของสารจะเปลี่ยนแปลงตามไปด้วย เช่น การเปลี่ยนแปลงความนำไฟฟ้า การเปลี่ยนแปลงจุดหลอมเหลว การเปลี่ยนแปลงสมบัติการ เป็นสารแม่เหล็ก ฯลฯ เป็นต้น ซึ่งดังที่กล่าวมาความหนาแน่นสถานะจะเปลี่ยนแปลงตามมิติ หรือ ขนาดของสาร ในรูป 2.1 แสดงกราฟความหนาแน่นสถานะของสารในแต่ละมิติ จากกราฟจะเห็น ได้ชัดเจนว่าเมื่อสารมีขนาดลดลงเป็น 0 มิติ ความหนาแน่นสถานะจะเหลือเฉพาะเป็นบางค่าเท่านั้น ซึ่งจะแสดงถึง Quantum effect ที่ชัดเจน



รูป 2.1 กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นสถานะของสาร⁽²⁴⁾

ยกตัวอย่างสารที่มีขนาด 0 มิติ เช่น nanodot, nanoparticle เป็นต้น นอกจากสารที่มี ขนาด 1 และ 2 มิติ เช่น nanowire, nanorod, nanofiber และ nanobelt, nanoribbon ตามลำคับ เป็น ต้น ซึ่งจากกราฟในรูป 2.1 สมการที่ใช้อธิบายคือ

$$\begin{split}
\rho(E) &\propto \sqrt{E} & 3\,\hat{\mathfrak{y}}\hat{\mathfrak{n}} \\
\rho(E) &= \text{Constant.} & 2\,\hat{\mathfrak{y}}\hat{\mathfrak{n}} \\
\rho(E) &\propto \frac{1}{\sqrt{E - E_n}} & 1\,\hat{\mathfrak{y}}\hat{\mathfrak{n}} \\
\rho(E) &\propto \delta(E - E_n) & 0\,\hat{\mathfrak{y}}\hat{\mathfrak{n}}
\end{split}$$
(2.1)

มือ

 $\rho(E)$

E และ *E*_n

แทน ความหนาแน่นสถานะ ใแทน ค่าพลังงาน

ยกตัวอย่างสารที่มีสมบัติเปลี่ยนแปลงไป เมื่อมิติของสารเปลี่ยนแปลงเช่น อนุภาค ทองคำที่มีขนาดเล็กมากในระดับนาโนเมตร⁽¹⁰⁾ หรือเรียกว่า อนุภาคนาโน Nanodot / Nanoparticle สีของทองคำจะเปลี่ยนแปลงแสดงดังรูป 2.2 ซึ่งจากเดิมทองคำที่เห็นตามธรรมดาจะมีสีทอง แต่เมื่อ ขนาดอนุภาคเล็กลงสีที่สังเกตเห็นจะเปลี่ยนไป เช่น สีแดง สีม่วง หรือ สีฟ้า เป็นต้น



รูป 2.2 การเปลี่ยนแปลงสีของอนุภาคทองคำเมื่อมีขนาคเล็กในระคับนาโนเมตร⁽¹⁰⁾

นอกจากนั้น ในขณะที่ขนาดของอนุภาคทองคำเล็กลง โครงสร้างของทองคำก็จะ เปลี่ยนไปด้วย ซึ่งจากเดิมทองคำจะมีโครงสร้างเป็นแบบ FCC แต่เมื่ออยู่ในสถานะ อนุภาคนาโน โครงสร้างจะเปลี่ยนไปเป็น truncated octahedron, icosahedrons, marks decahedron หรือ cub octahedron ดังแสดงในรูป 2.3 a, b, c และ d ตามลำดับ



รูป 2.3 การเปลี่ยนแปลงโครงของอนุภาคทองคำเมื่อมีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร⁽¹⁰⁾

2.2 คุณสมบัติของสารซิงค์ออกไซด์

สารซิงค์ออกไซค์เป็นสารกึ่งตัวนำประเภทหนึ่ง ซึ่งในทางฟิสิกส์จะนิยามสารกึ่งตัวนำ ว่าเป็นฉนวนไฟฟ้า ที่อุณหภูมิศูนย์องศาสัมบูรณ์ (T = 0 K) เนื่องจากประจุทั้งหมดจะอยู่ในแถบวา เลนซ์ (Valence band) ดังนั้นจึงไม่มีอิเล็กตรอน อยู่ในแถบการนำ (Conduction band) เลย แต่ที่ อุณหภูมิ T > 0 K อิเล็กตรอนจะถูกกระตุ้น จากแถบวาเลนซ์ให้ขึ้นไปอยู่ยังแถบการนำได้ ทำให้เกิด การนำไฟฟ้าได้ในสาร ซึ่งสามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้ที่อุณหภูมิห้อง



รูป 2.4 แสดงแผนภาพแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ

สารซิงค์ออกไซด์มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล (Hexagonal structure) โดยมีสมบัติ ทางกายภาพบางประการแสดงในตาราง 2.1

ตาราง 2.1 สมบัติกายภาพบางประการของสารซิงค์ออกไซค์⁽¹⁷⁾

	น้ำหนักโมเลกุล	81.7				
	สัดส่วนน้ำหนักอะตอมของสังกะสี	65.7 %				
	สัดส่วนน้ำหนักอะตอมของออกซิเจน	34.3 %				
	ความหนาแน่น	5.6803 กรัม/ ลบ.ซม.				
bf	สิทธิ จุดหลอมเหลว อากร	13312248101K1				
Cor	vnight จุดเดือด Chia	ng Mai University				
	ช่องว่างแถบพลังงาน	3.3 eV (~300 K)				
	โครงสร้าง	Hexagonal a=b=3.24				
	Enthalpy of fusion	52.30 kJ/ mol				



รูป 2.5 โครงสร้างสารซิงค์ออกไซด์

2.3 เทคนิคโกลวดิสชาร์จ (Glow Discharge Technique)^(2,4)

เทคนิคโกลวดิสชาร์จประกอบด้วย 3 กระบวนการดังนี้ 1. กระบวนการก๊าซดิสชาร์จ (Gas Discharge Process)

- 1. 112 D JUIT 1311 BARG B 13 V (Gas Discharge Process
- 2. กระบวนการสปัตเตอริง (Sputtering Process)
- 3. การสปัตเตอร์แบบ ดีซี สปัตเตอริง (DC Sputtering)

โดยมีรายละเอียดในหัวข้อต่างๆ ดังต่อไปนี้

2.3.1 กระบวนการก๊าซดิสชาร์จ (Gas Discharge Process)

ภายใต้ความดันบรรยากาศต่ำๆ ประมาณ 75 mtorr ก๊าซจะเกิดการแตกตัวเป็นไอออน บวกกับอิเล็กตรอน เมื่อจ่ายแรงดันไฟฟ้ากระแสตรง ให้กับขั้วอิเล็กโทรดสองขั้วที่วางห่างกัน อิเล็กตรอนจะถูกกวาดด้วยสนามไฟฟ้า วิ่งเข้าหาขั้วบวก ทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าไหลระหว่าง ขั้วไฟฟ้าทั้งสอง แต่กระแสที่เกิดขึ้นจะมีค่าต่ำมาก ถ้าความต่างศักย์ระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้งสองต่ำกว่า แรงดันไฟฟ้าทะลาย (Break down voltage) เมื่อเพิ่มแรงดันไฟฟ้า ระหว่างขั้วไฟฟ้าจนถึง แรงดันไฟฟ้าทะลาย จะเกิดปรากฏการณ์ดังนี้

- สนามไฟฟ้าที่แรงคันไฟฟ้าทะลาย จะเร่งอิเล็กตรอนให้มีพลังงานสูงมากพอ ที่จะไอออน ในซ์ (Ionize) โมเลกุลของก๊าซ เมื่อเกิดการชนกันทำให้อิเล็กตรอนมีจำนวนเพิ่มมากขึ้น และถูกเร่งเข้าสู่ขั้วบวก ส่วนอนุภาคไอออนจากอะตอมหรือโมเลกุลของก๊าซจะวิ่งเข้าสู่ขั้ว ลบ
- อนุภาคไอออนที่วิ่งเข้าชนขั้วลบ จะทำให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สองออกมา และถูกเร่งภายใต้สนามไฟฟ้าเข้าสู่ขั้วบวก ทำให้เกิดการไอออนไนซ์โมเลกุลของก๊าซอย่าง ต่อเนื่อง และรักษาสภาวะโกลวดิสชาร์จไว้ได้ พร้อมกันนี้อะตอมของขั้วลบที่ถูกชน จะ

หลุดออกมาและฟุ้งกระจายภายในบรรยากาศต่ำๆ ซึ่งพร้อมที่จะเคลื่อนที่ภายใต้ สนามไฟฟ้า ตกลงบนแผ่นรองรับ อะตอมที่หลุดออกมาส่วนใหญ่จะอยู่ในสภาวะเป็นกลาง ทางไฟฟ้า

3. หลังการชนกันระหว่างโมเลกุลของก๊าซกับอิเล็กตรอน งนเกิดการไอออนในซ์เซชัน ไอออนที่เกิดขึ้นเคลื่อนที่ช้ากว่าอิเล็กตรอนมาก ทำให้ที่บริเวณใกล้ขั้วบวกมี โพสสิทีพ สเปซชาร์ท (Positive space charge) เกิดขึ้นสูง ส่วนอิเล็กตรอนถูกกวาดด้วยสนามไฟฟ้า เข้าสู่ขั้วบวกอย่างรวดเร็ว การเกิดโพสสิทีพ สเปซชาร์ท ใกล้ขั้วลบ ทำให้สนามไฟฟ้า บริเวณใกล้ขั้วลบมีค่าสูง สักดาไฟฟ้าส่วนใหญ่ตกกร่อมบริเวณนี้เกือบทั้งหมด พ้นจาก บริเวณนี้สนามไฟฟ้ามีค่าต่ำ หลังการไอออนในซ์อิเล็กตรอนสูญเสียพลังงานไปมาก และ ไม่สามารถเพิ่มพลังงาน ให้กับตัวมันเองได้ภายใต้สนามไฟฟ้าต่ำนี้ ดังนั้นอิเล็กตรอนจึงไม่ มีพลังงานสูงพอ ที่จะไอออนในซ์ก๊าซในการชนครั้งต่อไปโอกาสที่เป็นไปได้คือ ผลจาก การชนจะทำให้เกิดก๊าซในสภาวะกระตุ้น (Excited state) เป็นส่วนใหญ่

4. อนุภาคเมื่อรวมตัวกับอิเล็กตรอนแล้วจะเป็นกลางทางไฟฟ้า และกลับสู่สถานะพื้น (Ground state)หรือตกจากสภาวะกระตุ้นของอะตอมสู่สถานะพื้น จะมีการปล่อยคลื่น แม่เหล็กไฟฟ้าออกมา ส่วนใหญ่จะอยู่ในช่วงความถี่แสง ทำให้บริเวณนั้นเกิดการเรืองแสง หรือที่เรียกว่า โกลวดิสชาร์จ ส่วนการรวมตัวกันของไอออนกับอิเล็กตรอนจะคายพลังงาน คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า ซึ่งมีความถื่อยู่ในช่วงอัลตราไวโอเลต (Ultraviolet) และเกิดได้ยากกว่า มากทำให้บริเวณนั้นมืด (Dark space region) ซึ่งเป็นบริเวณระหว่างขั้วลบกับโพสสิทีพส เปซชาร์ท

ก๊าซที่ใช้ในกระบวนการสปัตเตอริงนิยมใช้ก๊าซอาร์กอน เนื่องจากเป็นก๊าซเฉื่อยซึ่งมี atomic mass สูงปานกลาง และไม่ทำปฏิกิริยากับสารที่ต้องการเตรียมเป็นแผ่นฟิล์มในระหว่างการ สปัตเตอร์ ราคาไม่แพงและหาง่าย

2.3.2 กระบวนการสปัตเตอริง (Sputtering Process)

ในการวิจัยนี้ใช้เทคนิคการสปัตเตอริง เตรียมฟิล์มบางของซิงค์ออกไซด์ ซึ่งในทาง ทฤษฎีการสปัตเตอริงเป็นการถ่ายเทพลังงาน และโมเมนตัมของก๊าซไอออนกับเป้าสาร ทำให้เกิด ฟิล์มบางบนแผ่นรองรับ ซึ่งมีรายละเอียดของกระบวนการสปัตเตอริงคังต่อไปนี้

วิธีการสปัตเตอริง เป็นกระบวนการที่อะตอมผิวหน้าของเป้าเม็คสาร (Target) หลุด ออกมาเนื่องจากการชนของอนุภาคที่มีพลังงานสูง ในระหว่างการชนหรือการกระทบกันจะเกิดการ ถ่ายเทพลังงานและโมเมนตัมให้กับอะตอมที่ถูกชนและอะตอมใกล้เคียง การที่อะตอมที่บริเวณ ผิวหน้าของสารสามารถเคลื่อนที่หลุดออกมาจากพื้นผิวของสารได้นั้น จะต้องมีพลังงานที่เพียง



พอที่จะชนะแรงยึดเหนี่ยวทางเคมีกับอะตอมใกล้เคียง และเป็นพลังงานจลน์ให้กับอะตอมที่หลุด ออกมาจากผิวสาร

รูป 2.6 แสดงกระบวนการสปัตเตอริงภายในแชมเบอร์

เนื่องจากเคลื่อนที่ภายใต้สนามไฟฟ้าอะตอมที่หลุดออกมาจะมีสถานะเป็นไอออน หรือ บางครั้งการชนของอนุภาคพลังงานสูง อาจเป็นกลางทางทางไฟฟ้าก็ได้ ดังนั้นในการสปัตเตอริง จำเป็นที่ต้องมีกระบวนการดังนี้ คือ

- มีเป้าเม็คสาร (Target) เพื่อให้อนุภาคพลังงานสูงเคลื่อนที่เข้าชนจนมีการปลคปล่อยอะตอม ของสารเคลือบลงบนแผ่นรองรับ (Substrate) เช่น ในการวิจัยนี้ต้องการฟิล์มบางของซิงค์ ดังนั้นจึงได้ใช้โลหะซิงค์เป็นเป้าเม็คสาร
 - อนุภาคพลังงานสูงที่สามารถเคลื่อนที่เข้าชนเป้าเม็คสาร จะเกิดการถ่ายเทพลังงานและ โมเมนตัมให้กับอะตอมที่ผิวหน้าของเป้าเม็คสาร ได้อย่างมีประสิทธิภาพ และที่สำคัญ อนุภาคพลังงานสูงนี้ต้องไม่ทำปฏิกิริยาเคมีใดๆ กับเป้าเม็คสาร อนุภาคอิเล็กตรอนเป็น อนุภาคที่มีประจุลบ เป็นอนุภาคที่ง่ายต่อการผลิตและสามารถเร่งให้เกิดพลังงานสูงภายใต้ สนามไฟฟ้าได้ง่าย แต่ว่ามวลของอิเล็กตรอนมีค่าน้อยมาก เมื่อเทียบกับอะตอมที่ผิวหน้า ของเป้าเม็คสาร ซึ่งทำให้การถ่ายเทพลังงานและการถ่ายเทโมเมนตัม ระหว่างอิเล็กตรอน กับอะตอมที่ถูกชน เป็นไปอย่างไม่มีประสิทธิภาพ ตามทฤษฎีทางฟิสิกส์การถ่ายเท

พลังงานและ โมเมนตัม จะมีประสิทธิภาพสูงสุดเมื่อมวลของอนุภาคที่ชนและอนุภาคที่ถูก ชนมีค่าเท่ากัน ดังนั้นจำเป็นต้องเลือกอะตอมและสามารถเร่งอนุภาคไอออนของอะตอม นั้นในสนามไฟฟ้าได้ ซึ่งโดยส่วนมากจะใช้อะตอมของก๊าซเฉื่อย เช่น ก๊าซอาร์กอน เป็น ต้น ซึ่งทำให้อัตราการหลุดของอะตอมที่ผิวหน้าของเป้าเม็ดสาร สูงเพียงพอตามที่ต้องการ

 อนุภาคพลังงานสูงนี้ ต้องถูกผลิตอย่างต่อเนื่อง เพื่อให้กระบวนการเคลือบสาร เกิดขึ้นได้ อย่างต่อเนื่องตามความต้องการ ซึ่งจะสามารถผลิตอนุภาคพลังงานสูง ได้จากกระบวนการ ก๊าซดิสชาร์จ (Gas discharge process)

เมื่อไอออนพลังงานสูง วิ่งเข้าชนผิวหน้าของเป้าเม็ดสาร ปฏิกิริยาระหว่างอนุภาค ไอออนที่วิ่งเข้าชนกับอะตอม ที่ผิวหน้าของเป้าเม็ดสาร และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นภายหลังการชน สามารถอธิบายได้ง่ายๆ ด้วยการชนกันของลูกบิลเลียด โดยการยิงลูกบิลเลียดลูกหนึ่งเข้าไปชนกับ กลุ่มของลูกบิลเลียดที่วางอยู่กับที่ ภายหลังการชนจะเกิดการกระเจิงของลูกบิลเลียดไปในทิศทาง ต่างๆ กัน บางลูกก็จะสะท้อนกลับออกมา นั่นคือการหลุดออกมาของอะตอมที่ผิวหน้าของเป้า เม็ดสาร แต่ในกระบวนการสปัตเตอริงจริงๆ นั้น พลังงานระหว่างการชนกันของอะตอมแตกต่างไป จากพลังงานระหว่างการชนของลูกบิลเลียด รูป 2.7 เป็นรูปแบบการชนของลูกบิลเลียดซึ่งเป็นการ ยกตัวอย่างให้เข้าใจถึงกลไกของการสปัตเตอร์เท่านั้น



รูป 2.7 แสดงการชนกันของอะตอมในลักษณะของลูกบิลเลียด

เมื่อไอออนพลังงานสูงวิ่งเข้าชนผิวหน้าเป้าสารเคลือบ ปฏิกิริยาระหว่างอนุภาคไอออน ที่วิ่งเข้าชนกับอะตอมที่ผิวหน้าของเป้าเม็คสารเกิดขึ้นดังนี้

- ไอออนอาจจะสะท้อนกลับจากผิวหน้าของเป้าเม็คสาร ซึ่งส่วนใหญ่จะสะท้อนออกมาใน รูปของอะตอมที่เป็นกลางทางไฟฟ้าซึ่งเกิดจากการรวมตัวกับอิเล็กตรอนที่ผิวของเป้า เม็คสาร
- การชนกันของไอออนอาจทำให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สอง (Secondary electron) ออกจากเป้าเม็ดสาร เมื่อไอออนมีพลังงานสูงมากพอ
- ไอออนอาจฝังตัวลงไปในผิวของเป้าเม็คสาร (Ion implantation) ซึ่งระคับความลึกของการ ฝังตัวจะแปรผันโดยตรงกับพลังงานของไอออน
- การชนของไอออนบนผิวเป้าเม็ดสาร ทำให้เกิดการเรียงตัวของอะตอมที่ผิวของเป้าเม็ดสาร ใหม่ และเกิดความบกพร่องของโครงสร้างผลึก (Lattice defect) เรียกการจัดเรียงตัวใหม่ ของโครงสร้างผิวหน้านี้ว่า altered surface layers
- การชนกันของไอออน อาจทำให้เกิดกระบวนการชนแบบต่อเนื่อง ระหว่างอะตอมของเป้า เม็ดสาร ทำให้เกิดการปลดปล่อยอะตอมจากเป้าเม็ดสาร ซึ่งเรียกว่ากระบวนการสปัตเตอริง

2.3.3 การสปัตเตอร์แบบ ดีซี สปัตเตอริง (DC Sputtering)

ระบบ ดีซี สปัตเตอริง ใช้กับเป้าเม็ดสาร (Target) ที่เป็นตัวนำไฟฟ้า วางไว้ที่ขั้วคาโทด (Cathode) และแผ่นรองรับ (Substrate) วางไว้ที่ขั้วอาโนค (Anode) โดยปกติระยะระหว่างคาโทค ้และอาโนคจะมีค่าอย่ระหว่าง 4-10 เซนติเมตร ทั้งนี้เพื่อให้การสณเสียอะตอมของสารเคลือบออกส่ ด้านข้างหรือผนังของแชมเบอร์มีค่าต่ำ ระยะ dark space ในระบบโดยทั่วไปจะมีค่าระหว่าง 1-4 เซนติเมตร โดยตำแหน่งของอาโนดอยู่ในบริเวณ negative glow อุปกรณ์ทำงานอยู่ในช่วง abnormal glow discharge ก๊าซที่ใช้ในระบบนิยมใช้ก๊าซเฉื่อย ซึ่งให้ก่ายีลค์สูงและไม่ทำปฏิกิริยากับสาร เคลือบ ซึ่งในการทดลองนี้ได้ใช้ก๊าซอาร์กอน เนื่องจากมีราคาถูกกว่าก๊าซเฉื่อยชนิดอื่นๆ ในขณะ การเกิดกระบวนการ โกลว์ดิสชาร์จที่ความดันของก๊าซค่าหนึ่ง กระบวนการไอออนในเซชันจะ รักษาสภาพโกลว์ดิสชาร์ตไว้ ตราบใดที่ระยะ dark space ไม่มากกว่าระยะทางระหว่างกาโทดกับอา ์ โนด เมื่อความดันของก๊าซลดลงหรือแรงดันไฟฟ้า ระหว่างอิเล็กโทรดมีค่าสูงขึ้น ระยะปลดการชน ้ของอิเล็กตรอนจะสูงขึ้น ทำให้ระยะ dark space ขยายตัวออก และแหล่งผลิตไอออนในระบบมี ้ปริมาณน้อย กระแสลคลงและอะตอมที่ถูกสปัตเตอริงมีปริมาณไอออนและกระแสไฟฟ้าในระบบที่ ความดันก๊าซต่ำกว่า 10⁻² ทอร์ ระยะ dark space ยาวกว่าระยะระหว่างขั้วอิเล็กโทรดและกระแส ้ถุดลงสู่ศูนย์ กระบวนการผลิตไอออนสิ้นสุดและไม่มีอะตอมหลุดออกจากเป้าเม็ดสาร เนื่องจากการ สปัตเตอร์ขณะความคันก๊าซสูงขึ้น ระยะ dark space หคสั้นลง บริเวณการผลิตไอออนมีปริมาณ ้สูงขึ้น กระแสไฟฟ้าที่ไหลในวงจรเพิ่มขึ้น และกระบวนการสปัตเตอร์เกิดขึ้นในอัตราสูงขึ้นตาม ความคันก๊าซ

âð Coj A อัตราการเกิดสปัตเตอริง ขึ้นกับอัตราการวิ่งชนเป้าเม็ดสาร ของอนุภาคไอออน ดังนั้น ถ้าสามารถเพิ่มอัตราการสร้างอนุภาคไอออน ก็สามารถเพิ่มอัตราการเกิดสปัตเตอริงได้ วิธีหนึ่งที่ นิยมกันคือ แมกนิตรอน สปัตเตอริง หมายถึง การเพิ่มปริมาณไอออน โดยที่เพิ่มระยะทางการ เคลื่อนที่ของอนุภาคที่มีประจุ เนื่องจากแรงลอร์เลนซ์ทำให้อนุภาคเคลื่อนที่เป็นเกลียว หรือเป็น วงกลม เมื่อ การเคลื่อนที่ของอนุภาคทำมุมกับสนามแม่เหล็ก ทำให้โอกาสที่อนุภาคที่มีประจุเหล่านี้ จะไปชนกับอนุภาคอื่นๆมีมากขึ้น ทำให้ปริมาณไอออนที่เกิดขึ้นในระบบมีปริมาณมากเพียงพอกับ ความต้องการ นอกจากนั้นสนามแม่เหล็ก ก็สามารถกักอิเล็กตรอน และอนุภาคที่มีประจุไว้ไม่ให้ เคลื่อนที่ออกไป แสดงดังรูป



รูป 2.8 การเคลื่อนที่ของอนุภาคประจุในสนามแม่เหล็ก

ระบบสปัตเตอริง ที่ใช้สนามแม่เหล็กในการเพิ่มปริมาณไอออนนั้น ถ้าสนามแม่เหล็กมี ทิศทางขนานกับสนามไฟฟ้าเรียกว่า Longitudinal field จะทำให้ประสิทธิภาพของการเพิ่มปริมาณ ไอออนไม่สูงมากนัก แต่สามารถรักษาความสม่ำเสมอของฟิล์มไว้ได้ดี ในกรณีที่สนามแม่เหล็กตั้ง ฉากกับสนามไฟฟ้า เรียกว่า Transverse field เป็นขบวนการเพิ่มปริมาณไอออนที่ให้ประสิทธิภาพที่ ดีกว่าการวางทิศทางของสนามแม่เหล็กขนานกับสนามไฟฟ้า

ในงานวิจัยนี้ ใช้เป้าเม็คสารซิงค์ ซึ่งเป็นโลหะ ดังนั้นจึงเป็นเหตุผล ที่ทำให้เลือกใช้ ระบบการสปัตเตอริง แบบ ดีซี สปัตเตอริง ในการเตรียมฟิล์มบางของซิงค์

2.4 แบบจำลองการเกิดโครงสร้างนาโน

เนื่องจากการเตรียมโครงสร้างนาโนซิงค์ออกไซค์ ด้วยวิธีการออกซิเดชันฟิล์มบางของ สังกะสี ยังมีกลุ่มนักวิทยาศาสตร์จำนวนน้อยที่ศึกษาเกี่ยวกับการเกิดโครงสร้างนาโนซิงค์ออกไซด์ แบบนี้ ดังนั้นจึงมีสมมุติฐานว่าน่าจะเกิดในลักษณะเดียวกันกับการเกิดผลึกโดยทั่วไป ซึ่งสมมุติฐาน ของการเกิดโครงสร้างนาโนซิงก์ออกไซด์มี 2 แบบ ดังนี้กือ

2.4.1 Vapour-solid phase (VS) mechanism⁽¹⁵⁾

โครงสร้างนาโนซิงค์ออกไซด์เกิดจากไอของสาร (Vapour phase) จากนั้นไอของสาร เหล่านั้นจะเกิดการควบแน่น และตกตะกอนลงบนผิวภายนอกของสาร โดยการควบแน่นจะเกิดขึ้น ส่วนบนสุดและทับถมกันสูงขึ้นเรื่อยๆ จนทำให้โครงสร้างนาโนซิงก์ออกไซด์ มีความยาวเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูป 2.9



รูป 2.9 แผนภาพการเกิดโครงสร้างนาโนซิงค์ออกไซด์ตามสมมุติฐาน VS mechanism

2.4.2 Vapour-liquid-solid phase (VLS) mechanism⁽¹⁵⁾

โครงสร้างนาโนซิงค์ออกไซด์ เกิดจากบางส่วนของสารหลอมเหลว แล้วระเหยไปเป็น lo (Vapour phase) จากนั้นเกิดการควบแน่น และตกตะกอนลงบนผิวภายนอกของสาร ซึ่งอยู่ใน สถานะระหว่างของแข็งและของเหลว โดยการระเหย จะเกิดขึ้นส่วนบนสุด และทับถมกันสูงขึ้น เรื่อยๆ จนทำให้โครงสร้างนาโนซิงค์ออกไซด์มีความยาวเพิ่มขึ้น ดังรูป 2.10

Copyright © by Chiang Mai University All rights reserved



All rights reserved

2.5 กระบวนการสังเคราะห์โครงสร้างนาโนของซิงค์ออกไซด์โดยวิธีออกซิเดชัน

การสังเคราะห์โครงสร้างนาโนของสาร ZnO มีด้วยกันหลายวิธี ซึ่งวิธีหนึ่งที่น่าสนใจ และได้รับความนิยมอย่างมาก คือ การออกซิเดชัน (Oxidation) เพราะเป็นวิธีที่ง่ายและมีราคาถูกใน การเตรียม ซึ่งมีหลักการง่ายๆ คือ เมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิให้ Zn จะเกิดการออกซิเดชันที่บริเวณผิว ของ Zn กลายเป็น ZnO ดังสมการ 2.2 และแบบจำลองการเกิดโครงสร้างนาโนซิงค์ออกไซด์โดย เทคนิคออกซิเดชันฟิล์มบาง แสดงดังรูป 2.11



รูป 2.11 แบบจำลองการเกิดโครงสร้างนาโนซิงค์ออกไซด์โดยเทคนิคการออกซิเดชันฟิล์มบาง⁽¹⁸⁾

จากรูป 2.11 เมื่อให้ความร้อนแก่ผงของสังกะสี ที่เคลือบอยู่บนผิวของแผ่นรองรับ ซิลิกอน จะมีผลทำให้เกิดการหลอมรวมกัน ของโลหะสังกะสีเป็นกลุ่มก้อน หลังจากผ่านก๊าซ ออกซิเจนเข้าไป พบว่าก๊าซออกซิเจนจะเข้าไปทำปฏิกิริยา กับบริเวณผิวของกลุ่มก้อนโลหะสังกะสี แล้วรวมกันเป็น ZnO nuclei ซึ่งจะเปลี่ยนสภาพเป็น เส้นลวดนาโนซิงค์ออกไซด์ต่อไป

2.6 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning Electron

Microscope : FE-SEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราคประกอบด้วยโครงสร้างที่สำคัญ 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)



รูป 2.12 แสดงองค์ประกอบภายในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เหมาะสำหรับการสร้างภาพของกลุ่มสัญญาณ ในการศึกษาโครงสร้างของพื้นผิวของชิ้นตัวอย่าง การสร้างภาพจะต้องบีบลำอิเล็กตรอนด้วยเลนส์ ออพเจกทีฟจนมีลักษณะเป็น electron probe โฟกัสลงบนชิ้นตัวอย่าง สัญญาณอิเล็กตรอนจึงเกิด เฉพาะจุดที่ปลาย electron probe ตกกระทบ การสร้างภาพไมโครไม่สามารถฉายไปบนฉากเรื่อง แสงจึงจำเป็นต้องอาศัยระบบส่องกราด บนที่กำหนดบนชิ้นตัวอย่าง และเลือกรับสัญญาณ อิเล็กตรอนชนิดใดๆ จุดต่อจุดที่ปลาย electron probe เลื่อนไป เพื่อนำไปสร้างภาพขยายที่เข้าจังหวะ กัน (synchronize) บนพื้นที่ของจอภาพแคโทดเรย์

ในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จึงต้องมีชุดขดลวดแม่เหล็กไฟฟ้าควบคุม การส่องกราด (scanning coil)และชุดกำเนิดภาพเพิ่มขึ้น ชุดควบคุมการส่องกราดจะทำหน้าที่บังคับ ให้ electron probe เคลื่อนในแนวแกนนอน และแกนตั้งบนระนาบของตัวอย่าง เป็นพื้นที่ สี่เหลี่ยมผืนผ้าคล้ายระบบสแกนของโทรทัศน์ ดังแสดงในรูป 2.13



รูป 2.13 แสดงโพรบอิเล็กตรอนเคลื่อนในแนวแกนนอนและแกนตั้งบนระนาบของตัวอย่าง

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงไหม Copyright © by Chiang Mai University All rights reserved

2.7 เทคนิคการวิเคราะห์ด้วย Energy Dispersive Spectroscopy: EDS

เครื่องเอกซ์เรย์แบบกระจายพลังงาน โดยทั่วไปแล้ว ได้ถูกติดตั้งคู่กับกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราด หรือกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ที่ใช้วิเคราะห์ องก์ประกอบทางเกมีของตัวอย่าง โดย EDS เป็นเทกนิกในระดับไมโคร ที่มีพื้นฐานมาจาก ลักษณะเฉพาะของเอกซ์เรย์ ซึ่งก่อให้เกิดยอดกลิ่นเมื่อถำอิเล็กตรอนพลังงานสูงกระทบกับตัวอย่าง เนื่องจากธาตุแต่ละชนิดจะให้ลายพิมพ์ของสเปกตรัมที่มีลักษณะเฉพาะ จึงใช้ระบุชนิดของธาตุที่มี อยู่ในตัวอย่างได้ ความหนาแน่นของยอดสเปกตรัมอาจใช้หากวามเข้มข้นของธาตุแต่ละชนิดใน ตัวอย่าง สัญญาณเอกซ์เรย์จะถูกตรวจจับโดยหัววัด silicon-lithium ในการสร้างให้มีประสิทธิภาพ ต้องตั้งก่าหัววัดในระดับต่ำกว่าเลขอะตอมของธาตุที่จะนำมาวัด โดยทั่วไปธาตุที่หนักกว่าการ์บอน (Z=5) จะสามารถตรวจวัดได้ รูป 2.14 แสดงผลจากการที่อิเล็กตรอนพลังงานสูงตกกระทบพื้นผิว ของสารตัวอย่าง



รูป 2.14 แสดงการวิเคราะห์ธาตุที่เป็นองค์ประกอบของสสาร โดยวิธี EDS

หลักการทำงานของเครื่องนี้ คือเมื่ออิเล็กตรอนชนกับตัวอย่างจะเกิดการถ่ายเทพลังงาน ทำให้อิเล็กตรอนในอะตอมมีพลังงานสูงขึ้น หากพลังงานนั้นมากพอ จนสามารถเอาชนะแรงยึด เหนี่ยวของนิวเคลียสได้ อิเล็กตรอนจะหลุดออกจากอะตอมกลายเป็นอิเล็กตรอนอิสระ อิเล็กตรอน ในระดับพลังงานที่สูงกว่า จะเข้ามาแทนที่และปลดปล่อยพลังงานส่วนเกิน ออกมาในรูปของรังสื แม่เหล็กไฟฟ้า เรียกว่า รังสีเอ็กซ์ ดังแสดงในรูป 2.15



รูป 2.15 การเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานของอิเล็กตรอนภายในอะตอมส่งผลให้เกิดรังสีเอ็กซ์

ดังนั้นเมื่อนำหัววัดมาวัดความเข้มและพลังงานของรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้น แล้วเขียนกราฟ ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์ และพลังงานของรังสีเอกซ์ ก็จะได้สเปกตรัมการ กระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ การแยกแยะชนิดของธาตุต่างๆ ทำได้โดยการพิจารณาค่าพลังงาน ของพีคการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ แล้วระบุว่าค่าพลังงานของรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้นเป็นของ ธาตุอะไร เพราะว่าในแต่ละค่าพลังงานของรังสีเอกซ์ในแต่ละธาตุมีก่าที่แน่นอน

2.8 กระบวนการตอบสนองไอเอทานอลของสารซิงค์ออกไซด์

สารซิงค์ออกไซด์ เป็นสารประกอบโลหะออกไซด์ประเภทหนึ่ง ซึ่งกระบวนการ ตอบสนองต่อก๊าซของสารประกอบออกไซด์ สามารถใช้อธิบายกับสารซิงค์ออกไซด์ได้⁽²⁰⁾ โดยมี รายละเอียดดังนี้ เมื่อสารซิงค์ออกไซด์ร้อนขึ้นโมเลกุลออกซิเจน O₂ ในอากาศจะเกาะติดบริเวณ พื้นผิวของสารซิงค์ออกไซด์ โดยที่โมเลกุลของออกซิเจนจะดึงอิเล็กตรอนพาหะหรืออิเล็กตรอนใน แถบนำ (Conduction band) จากผิวหน้าของสารซิงค์ออกไซด์ แล้วเปลี่ยนสภาพเป็นไอออน แล้วไป ยึดติดที่พื้นผิว ตามสมการ

		$O_2 + 2e \rightarrow O_2^{2-}$				(2.3)
หรือ		$O_2 + 1e \rightarrow O_2^-$				(2.4)

จากสมการเคมีจะทำให้อิเล็กตรอนพาหะที่นำไฟฟ้าได้ของสารซิงก์ออกไซด์มีจำนวนลดลง ทำให้สภาพต้านทานของสารประกอบออกไซด์มีค่าสูง เมื่อปล่อยไอเอทานอลเข้าไป โมเลกุลของออกซิเจนไอออนที่เกาะอยู่ที่ผิวของสารซิงค์ออก ไซค์จะทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของเอทานอล ตามสมการ

$$2C_2H_5OH + O_2^{2-} \rightarrow 2CH_3CHO + 2H_2O + 2e$$
 (2.5)

$$2C_2H_5OH + O_2^{-} \rightarrow 2CH_3CHO + 2H_2O + 1e$$
(2.6)

จากปฏิกิริยาดังกล่าว ทำให้สภาพต้านทานของสารซิงก์ออกไซด์ มีก่าลดลงอย่างรวดเร็ว ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของไอเอทานอล และอุณหภูมิของสารซิงก์ออกไซด์ และเมื่อหยุดให้ไอเอทา นอลกับสารซิงก์ออกไซด์ สภาพความต้านทานก็จะกลับไปสู่สภาวะเดิมอีกครั้ง ดังนั้นเมื่อเขียน กราฟก่าความต้านทาน เทียบกับเวลาที่สารซิงก์ออกไซด์อยู่ในอากาศ และบรรยากาศไอเอทานอล จะได้กราฟดังรูป 2.16



รูป 2.16 แสดงกราฟกวามไวในการตอบสนอง และการคืนตัวของหัวตรวจจับก๊าซ

2.8.1 สภาพไว (Sensitivity, S)

หรือ

สภาพไวเป็นตัวแปรที่สำคัญ ในการวัดความเข้มข้นของไอเอทานอล ที่แสดงถึงอัตรา การเปลี่ยนแปลงของความต้านทานไฟฟ้า ของเส้นเข็มขัดนาโนซิงค์ออกไซด์ เมื่อได้รับไอเอทา นอลซึ่งมีนิยามตามสมการ

Sensitivity =
$$R_a / R_g$$

(2.7)

เมื่อ R_a คือค่าความต้านทานของเส้นเข็มขัดนาโนซิงออกไซด์ในอากาศ

 R_{g} คือค่าความด้านทานของเส้นเข็มขัดนาโนซิงออกไซด์ในบรรยากาศของไอเอทานอล

้โดยทั่วไปแล้วความสัมพันธ์ระหว่างสภาพไว จะแปรผันตรงกับค่าความเข้มข้นของไอ เอทานอล ซึ่งอาจนิยามได้ว่า

Sensitivity $\propto C^b$

เมื่อ b คือ ตัวเลขกำลัง โดยทั่วไปแล้วมีค่าเป็น 1 หรือ 0.5 [6] ขึ้นอยู่กับพื้นผิวในการเกิดปฏิกิริยา C คือ ความเข้มข้นของไอเอทานอลในหน่วย ppm

สมการนี้เป็นสมการที่สามารถแปรค่าสภาพไวเป็นความเข้มข้นได้

2.8.2 เวลาการตอบสนอง (Response time, $\tau_{_{90}}$ down)

เวลาการตอบสนอง เป็นตัวแปรที่แสดงถึงความไว หรือความรวดเร็วในการตอบสนอง ต่อไอเอทานอลของหัววัคเส้นเข็มขัคนาโนซิงค์ออกไซด์ โดยที่ค่าความต้านทานไฟฟ้าของหัววัคจะ เปลี่ยนแปลงไปตามเวลา (Transient response) แล้วจะมีค่าคงที่ค่าหนึ่ง (steady state response) เวลา ้ที่ค่าความต้านทานไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงไปเท่ากับ 90 เปอร์เซ็นต์ ของผลต่างของค่าความต้านทานเคิม ้กับค่าความต้านทานไฟฟ้าที่คงที่แล้วในบรรยากาศของไอเอทานอล แสดงตามสมการหาได้จาก

$$\tau_{90}down = t_s - t_{0.9(R_a - R_g)}$$
(2.9)

(2.8)

เมื่อ

t_s คือ เวลาที่เริ่มต้นปล่อยไอเอทานอล t_{0.9(R₄ – R₂)} คือ เวลาที่ก่าความต้านทานลคลงไป 90 เปอร์เซ็นต์ ของก่าความต้านทานที่ เปลี่ยนแปลงไป

2.8.3 เวลาการคืนตัว (Recovery time, τ_{00} up)

เวลาการตอบสนอง เป็นตัวแปรที่แสดงถึงความไว หรือความรวดเร็วในการตอบสนอง ต่อใอเอทานอลของหัววัดเส้นเข็มขัดนาโนซิงค์ออกไซด์ โดยที่ก่ากวามต้านทานไฟฟ้าของหัววัคจะ เปลี่ยนแปลงไปตามเวลา (Transient response) แล้วจะมีค่าคงที่ค่าหนึ่ง (steady state response) เวลา ที่ค่าความต้านทานไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงไปเท่ากับ 90 เปอร์เซ็นต์ ของผลต่างของค่าความต้านทานเดิม ้กับค่าความต้านทานไฟฟ้าที่คงที่แล้วในบรรยากาศของไอเอทานอล แสดงตามสมการหาได้จาก

$$\tau_{90}up = t_{R\min} - t_{0.9(R_a - R_a)} \tag{2.10}$$

เมื่อ

t_{Rmin} คือ เวลาที่เริ่มต้นปิคไอเอทานอล

 $t_{0.9(R_{q}-R_{q})}$ คือ เวลาที่ก่ากวามต้านทานลดลงไป 90 เปอร์เซ็นต์ ของก่ากวามต้านทานที่ เปลี่ยนแปลงไป