บทที่ 1
บทนำ

1.1 บทนำ

สารออกไซด์กึ่งตัวนำของโลหะจำนวนมากจะแสดงลักษณะการเปลี่ยนแปลงของสภาพต้านทานไฟฟ้าในสภาวะแวดล้อมที่มีความเข้มข้นของแก๊สบางประเภทเพียงเล็กน้อย ซึ่งปัจจุบันมีการศึกษาและการพัฒนาทางด้านวัสดุ และ อุปกรณ์ทางอิเล็กทรอนิกส์ นับได้ว่ามีบทบาทอย่างมากในการประยุกต์ใช้ และพัฒนาความก้าวหน้าทางเทคโนโลยี โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ความก้าวหน้าทางด้านวัสดุนาโนนั้น มีบทบาทอย่างมากในการนำมาเป็นส่วนประกอบวัสดุทางอิเล็กทรอนิกส์ เนื่องจาก คุณสมบัติที่เด่นชัดของวัสดุนาโนนั้น มีข้อดีหลายประการ อาทิ เช่น เป็นวัสดุที่มีขนาดเล็ก มีพื้นที่ผิวสัมผัสมาก และ ยังมีประสิทธิภาพสูงในการเป็นองค์ประกอบในอุตสาหกรรมด้านต่าง ๆ เช่น เป็นองค์ประกอบที่สำคัญในการผลิตสินค้าด้านอุตสาหกรรม เช่น สีทาบ้าน, น้ำยาป้องกันเชื้อแบคทีเรีย, ใช้เป็นส่วนผสมในการผลิตเครื่องสำอาง, ครีมทาผิว, รวมไปถึงครีมป้องกันรังสียูวี หรือรังสีที่เป็นอันตรายต่อผิวหนัง เป็นต้น ส่วนในด้านการผลิตอุปกรณ์ทางอิเล็กทรอนิกส์นั้นสามารถนำมาประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง, วัสดุพิโซอิเล็กทริกส์, เซลล์แสงอาทิตย์ และ อุปกรณ์ที่ใช้เป็นตัวตรวจวัดแก๊สชนิดต่าง ๆ หรือ ที่เรียกกันว่า เซนเซอร์ เป็นต้น ซึ่งในกลุ่มของอุปกรณ์ที่ใช้เป็นตัวเซนเซอร์นั้น นับว่ามีบทบาทที่สำคัญมากในปัจจุบัน มากไปกว่านั้น การพัฒนาทางด้านวัสดุนาโนมาใช้เป็นองค์ประกอบที่สำคัญ ในการผลิตเพื่อตรวจสอบความไวของแก๊สชนิดต่าง ๆ นั้น นับได้ว่า มีการพัฒนาอย่างต่อเนื่องมาเป็นเวลานาน โดยในวิทยานิพนธ์นี้จะกล่าวถึง วิธีการสังเคราะห์ลวดนาโนทินไดออกไซด์ด้วยวิธีเทคนิคการให้ความร้อนด้วยกระแสไฟฟ้า และการหาลักษณะเฉพาะของสารโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction), กล้องจุลทรรศนอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy; SEM), กล้องจุลทรรศนอิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy; TEM), การกระจายตัวของพลังงานรังสีเอกซ์ (Energy Dispersive X-ray Spectrometry; EDS), กล้องจุลทรรศนแรงอะตอม (Atomic Force microscope: AFM), การวิเคราะห์ด้วยเครื่องเครื่องมือรามาน (Raman spectroscopy), การวิเคราะห์ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและการคำนวณขนาดโดยวิธีการดูดซับและคายแก๊สไนโตรเจนโดยวิธีการบีอีที (BET), เครื่องสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์(X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS), เครื่องมือตรวจวัดการกระเจิงชนิดรามาน (Raman Spectroscopy), เครื่องตรวจวัดปริมาณแสงและค่า ความเข้มของแสงในช่วงรังสียูวีและช่วงแสงขาว

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

(UV-Visible Spectrophotometer) และทดสอบการตอบสนองต่อแก๊สสภาวะแวดล้อมของเซนเซอร์ทินไดออกไซด์บริสุทธิ์แต่ละประเภท

เนื่องจากสารกึ่งตัวนำเป็นวัสดุที่มีสมบัติเป็นตัวนำ หรือ สื่อไฟฟ้าก้ำกึ่งระหว่างโลหะ กับอโลหะ โดยที่ความเป็นตัวนำไฟฟ้าจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ซึ่งโลหะออกไซด์จะมีพฤติกรรมเหมือนสารกึ่งตัวนำแบบปกติจะมีแถบพลังงานที่กว้างกว่า จำเป็นต้องให้อุณหภูมิกับสารกึ่งตัวนำของโลหะออกไซด์สูงถึง 100-600°C เพื่อให้โลหะออกไซด์พวกนี้นำไฟฟ้าได้ หลักการทำงานพื้นฐาน คือ เมื่อมีโมเลกุลของแก๊สเข้ามายึดเกาะ ที่ผิวของสารกึ่งตัวนำออกไซด์จะทำให้เกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนระหว่างโมเลกุลของแก๊สกับสารกึ่งตัวนำออกไซด์ ซึ่งจะมีผลทำให้ความต้านทานของสารกึ่งตัวนำออกไซด์เปลี่ยนไป ดังนั้นโดยการวัดการนำไฟฟ้าจะทำให้เราทราบความเข้มข้นของแก๊สได้ ลักษณะการตอบสนองของแก๊สเซนเซอร์ต่อชนิดของแก๊สนั้นจะขึ้นอยู่กับองค์ประกอบวัสดุที่ใช้ ประดิษฐ์และอุณหภูมิของการทำงาน โลหะออกไซด์นิยมนำมาทำเป็นตัวตรวจจับสารพิษ หรือ แก๊ส ซึ่งจะมีสภาพความนำไฟฟ้าต่ำในอากาศแต่จะมีสภาพนำไฟฟ้าที่สูงขึ้นเมื่อมีแก๊สอื่น

สำหรับวัสดุทินไดออกไซด์ นั้นในปัจจุบันถือว่ามีบทบาทอย่างมากในระดับอุตสาหกรรม โดยทั่วไปแล้วสามารถนำมาประยุกต์ใช้อย่างกว้างขวาง เพื่อใช้เป็นตัวเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีความไวสูง (sentisizer solar cell) [1-3], แบตเตอรี่ชนิดลิเทียม (Li-ion batteries) [1-3], ตัวนำอิเล็กโทรดที่มีความโปร่งใส (transparent conductive electrode) [1], ใช้เป็นอุปกรณ์ทางด้านไฟฟ้า-แสง (electro-optical equipment) [1,2], ใช้ในอุตสาหกรรมการทำแก้ว (glass industry) [1], ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) [1-3], วาริสเตอร์ (varistor) [1] และ แก๊สเซนเซอร์ (gas sensor) [4-40] เป็นต้น ในการเตรียมผงละเอียดนาโนทินไดออกไซด์นั้น สามารถเตรียมได้หลายวิธีการ ซึ่งแต่ละวิธีการจะมีความแตกต่างกัน [41-56] โดยจะสามารถควบคุมปัจจัยหลายอย่างได้ เช่น สามารถควบคุมขนาดอนุภาคได้ สามารถควบคุมลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาคได้ และสามารถควบคุมความบริสุทธิ์ หรือความเป็นผลึกที่สูง ของอนุภาคได้นั่นเอง วิธีการที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนทินไดออกไซด์ เช่น วิธีการตกตะกอน (precipitation) [49], ไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal) [41, 51], โซล-เจล (sol-gel) [45], สเปรย์ไพโรลิซีส (spray pyrolysis) [1], วิธีการเข้าร่วมทำปฏิกิริยาของสารลดแรงตึงผิว (surfactant-madiated synthesis) [1], วิธีการเคลือบไอทางเคมี (chemical vapor deposition) [1], แมกนิตรอนสปัตเตอร์ริง (magnetron sputtering) [1] ซึ่งในรายงานการวิจัยครั้งนี้จะมุ่งเน้นถึงการสังเคราะห์เส้นใยนาโนทินไดออกไซด์ด้วยวิธีเทคนิคการให้ความร้อนด้วยกระแสไฟฟ้า เพื่อนำไปใช้เป็นตัวเซนเซอร์เพื่อตรวจจับก๊าซชนิดต่าง ๆ ต่อไป

วัสดุที่ใช้เพื่อเป็นองค์ประกอบที่สำคัญในการผลิตเซนเซอร์นั้น มีมากมายหลายชนิด [8] เช่น วัสดุซิงก์ออกไซด์ (ZnO), อินเดียมออกไซด์ (In_2O_3), ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2),

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (ZrO_2), ทังสเตนออกไซด์ (WO_3), โมลิบดินัมออกไซด์ (MoO_3), คอปเปอร์ไดออกไซด์ (CuO_2) [8] และ ทินไดออกไซด์ (SnO_2) [4-40] เป็นต้น ซึ่งสารแต่ละชนิดนั้น จะมีความสามารถในการตอบสนองต่อแก๊สแต่ละชนิด (selectivity) ไม่เท่ากัน แก๊สที่นิยมทำการวิเคราะห์ในปัจจุบันมีมากมายหลายชนิด โดยจะแยกออกได้เป็น 2 ประเภทหลัก ๆ คือ แก๊สชนิดรีดิวซิง (reducing gas) เช่น เอทานอล (ethanol; C_2H_5OH) [1, 4-7, 37], คาร์บอนมอนอกไซด์ (carbonmonoxide; CO) [8-17, 55, 56], แอมโมเนีย (ammonia; NH_3) [20, 21], ไฮโดรเจนซัลไฟล์ (hydrogensulfide; H_2S) [22-25], ไฮโดรเจน (hydrogen; H_2) [37-40], โพรนานอล (propanol) [54] เป็นต้น และ ชนิดออกซิไดซ์ซิง (oxidizing gas) เช่น ออกซิเจน (oxygen; O_2) [18, 19], ไนโตรเจนไดออกไซด์ (nitrogendioxide; NO_2) [26-36, 54] เป็นต้น สารบางชนิดอาจจะจะมีการตอบสนองต่อแก๊สทุกชนิดได้ดี (selectivity) ในขณะเดียวกันสารบางชนิดอาจจะมีการตอบสนองเพียงแก๊สบางชนิดเท่านั้น (non-selectivity) ดังนั้นคุณสมบัติที่ดีของตัวตรวจจับแก๊สนั้น จะต้องมีการตอบสนองต่อแก๊สที่เข้ามาทำปฏิกิริยาได้ทุกชนิด และ จะต้องแสดงปัจจัยทางด้านการตรวจจับ (sensor factors) ได้ในระดับที่ดีด้วย นั่นคือ จะต้องแสดงค่าความไวต่อแก๊สนั้น ๆ (sensitivity, sensor signal) ได้ในระดับที่สูง, เวลาในการตอบสนอง (response time) และ เวลาการคืนกลับสู่สภาวะเดิม (recovery time) ก็ต้องมีค่าที่เร็วมากด้วยในระดับวินาที ซึ่ง ตัวเซนเซอร์ที่ดีนั้นควรจะใช้เวลาในการตอบสนองไม่เกิน 1 นาที [57] และ เวลาการคืนกลับสู่สภาวะเดิมนั้นไม่ควรจะเกิน 5 นาที [57] โดยทั่วไปแล้วเวลาการคืนกลับสู่สภาวะเดิม มักจะมีค่าที่ยาวนานกว่าเวลาในการตอบสนอง

โดยเฉพาะอย่างยิ่งวัสดุทินไดออกไซด์นั้น นับได้ว่าเป็นวัสดุที่ใช้กันอย่างแพร่หลายมายาวนาน เป็นวัสดุที่มีประสิทธิภาพสูงในการนำมาใช้เป็นตัวเซนเซอร์ต่อแก๊สชนิดต่าง ๆ ในการพัฒนาอุปกรณ์สารกึ่งตัวนำที่ใช้เป็นตัวตรวจวัดแก๊สนั้น ได้มีการทดสอบและรายงานเป็นครั้งแรกในปี ค.ศ. 1962 [3] โดยการทดสอบในครั้งนั้น ได้ทำการทดสอบและค้นคว้าประสิทธิภาพของตัวเซนเซอร์ในระดับพื้นฐาน โดยจะใช้เป็นตัวตรวจจับแก๊สในปริมาณน้อยของแก๊สชนิดที่ไม่ติดไฟ (inflammable gas) และ แก๊สพิษ (toxic gas) ภายใต้สภาวะอากาศ ในการนำวัสดุทินไดออกไซด์มาใช้เป็นตัวเซนเซอร์นั้น เนื่องจากว่า คุณสมบัติของทินไดออกไซด์นั้น จะมีสภาพการนำของอิเล็กตรอนพื้นฐานที่เกิดขึ้นจากความบกพร่องหรือความไม่สมบูรณ์ของผลึกแบบจุด (point defect) เช่น oxygen vacancies และ interstitial tin atoms ซึ่งจะเป็นตัวการที่สำคัญในการทดสอบและตรวจจับแก๊สชนิดต่าง ๆ ของเซนเซอร์ ในแง่ของปฏิกิริยา ถ้าอนุภาคทินไดออกไซด์มีการสัมผัสกับโมเลกุลของแก๊สบางชนิด เช่น แก๊สที่สามารถติดไฟ (flammable gas) และ แก๊สพิษ (toxic gas) สภาพการนำที่พื้นผิวของสารจะมีการเปลี่ยนแปลง ซึ่งจะเป็นการแสดงถึงมีการเข้าร่วมทำปฏิกิริยาของแก๊สนั่นเอง

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ในประเทศญี่ปุ่นมีการบังคับให้ติดตั้งเครื่องตรวจวัดแก๊สในทุกบ้าน [58] เพื่อเตือนการรั่วของแก๊ส ซึ่งนำไปสู่การระเบิดได้ ในประเทศสหรัฐอเมริกา ได้เริ่มมีการใช้เครื่องตรวจวัดแก๊สมากขึ้น โดยเฉพาะเมื่อมีถังแก๊สถูกเก็บไว้ในเรือ เครื่องตรวจวัดแก๊สจะใช้ในการควบคุมพัดลมระบายอากาศโดยการตอบสนองต่อควันในบริเวณทำอาหาร ที่จอดรถ ห้องปฏิบัติการหรือที่อื่น ๆ ในทางอุตสาหกรรม เครื่องตรวจวัดแก๊สสามารถใช้ติดตามความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แอมโมเนีย ไอของสารทำละลายแก๊สไฮโดรคาร์บอน และอื่น ๆ ได้ และเนื่องจากทางภาคอุตสาหกรรม ได้หันมาให้ความสนใจกับสิ่งแวดล้อมมากขึ้น รวมทั้งเรื่องของความปลอดภัยในกระบวนการทางอุตสาหกรรม จะทำให้การใช้งานของเครื่องตรวจวัดแก๊สมีความต้องการมากขึ้นเป็นทวีคูณ

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. ทำการสังเคราะห์ลวดนาโนทินไดออกไซด์ด้วยวิธีเทคนิคการให้ความร้อนด้วยกระแสไฟฟ้า
2. ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนทินไดออกไซด์ด้วยเทคนิคเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส
3. ทำการหาลักษณะเฉพาะของลวดนาโนทินไดออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยวิธีเทคนิคการให้ความร้อนด้วยกระแสไฟฟ้า,อนุภาคนาโนทินไดออกไซด์ด้วยเทคนิคเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิสและอนุภาคนาโนทินไดออกไซด์ที่มีการจำหน่ายทางการค้าของบริษัท Aldrich หมายเลข 549657
4. เพื่อศึกษาความแตกต่างสมบัติเชิงแสงของลวดนาโนทินไดออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยวิธีเทคนิคการให้ความร้อนด้วยกระแสไฟฟ้า,อนุภาคนาโนทินไดออกไซด์ด้วยเทคนิคเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิสและอนุภาคนาโนทินไดออกไซด์ที่มีการจำหน่ายทางการค้าของบริษัท Aldrich หมายเลข 549657
5. เพื่อศึกษาการเตรียมฟิลม์ตอบสนองเซนเซอร์จากลวดนาโนทินไดออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยวิธีเทคนิคการให้ความร้อนด้วยกระแสไฟฟ้า,อนุภาคนาโนทินไดออกไซด์ด้วยเทคนิคเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิสและอนุภาคนาโนทินไดออกไซด์ที่มีการจำหน่ายทางการค้าของบริษัท Aldrich หมายเลข 549657 ด้วยวิธีสปินโคตติง
6. เพื่อศึกษาประสิทธิภาพการตอบสนองต่อแก๊สสภาวะแวดล้อมจากทินไดออกไซด์โครงสร้างแตกต่างกัน

1.3 ขอบเขตการศึกษา

ทำการสืบค้นและรวบรวมข้อมูลผลงานวิจัยที่มีมาก่อน จัดเตรียมและวางแผนการทดลองเพื่อทำการสังเคราะห์ลวดนาโนทินไดออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยวิธีเทคนิคการให้ความร้อนด้วย

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

กระแสไฟฟ้า,อนุภาคนาโนทินไดออกไซด์ด้วยเทคนิคเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิสและอนุภาคนาโนทินไดออกไซด์ที่มีการจำหน่ายทางการค้าของบริษัท Aldrich หมายเลข 549657 เพื่อใช้เป็นวัสดุหลักในการประดิษฐ์เป็นเซนเซอร์ที่มีการตอบสนองต่อแก๊สเสียได้สูงโดยวิธีวิธีสปินโคตติง อีกทั้งยังจะทำการหาลักษณะเฉพาะของสารโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction), กล้องจุลทรรศนอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy; SEM), กล้องจุลทรรศนอิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy; TEM), การกระจายตัวของพลังงานรังสีเอกซ์ (Energy Dispersive X-ray Spectrometry; EDS), กล้องจุลทรรศนแรงอะตอม(Atomic Force microscope: AFM), การวิเคราะห์ด้วยเครื่องเครื่องมือรามาน (Raman spectroscopy), การวิเคราะห์ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและการคำนวณขนาดโดยวิธีการดูดซับและคายแก๊สไนโตรเจนโดยวิธีการบีอีที(BET), เครื่องสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS), เครื่องมือตรวจวัดการกระเจิงชนิดรามาน (Raman Spectroscopy), เครื่องตรวจวัดปริมาณแสงและค่า ความเข้มของแสงในช่วงรังสียูวีและช่วงแสงขาว (UV-Visible Spectrophotometer) และทดสอบการตอบสนองต่อแก๊สสภาวะแวดล้อมของเซนเซอร์ทินไดออกไซด์บริสุทธิ์แต่ละประเภท หลังจากประดิษฐ์เซนเซอร์แล้วจะนำเซนเซอร์ที่เตรียมได้ไปทดสอบการตอบสนองต่อแก๊สเสียจากกระบวนการผลิตของฟิลม์ตอบสนองนาโนของทินไดออกไซด์บริสุทธิ์ ภายหลังการทดสอบจะมีการวิเคราะห์ทั้งในส่วนของสัณฐานวิทยาภายหลังการทดสอบ ในส่วนของการศึกษาสัณฐานวิทยาของเซนเซอร์ภายหลังการทดสอนนั้น จะนำเซนเซอร์ที่ได้รับการทดสอบกับแก๊สเสียแต่ละชนิด มาทำการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์ชั้นสูง ได้แก่ การหาองค์ประกอบของเซนเซอร์โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction), กล้องจุลทรรศนอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และการวิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุที่ทำการสังเคราะห์ โดยการวิเคราะห์แบบเส้นประสิทธิภาพในการตรวจวัดแก๊สเสียแต่ละชนิด เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการตอบสนองต่อแก๊สแต่ละชนิดสเปกตรัม (EDS) ตามลำดับ

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved