

## บทที่ 2

### เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 สารกึ่งตัวนำ (semiconductors) [5]

สารกึ่งตัวนำ (semiconductors) ที่มีสมบัติเป็นตัวนำหรือสื่อไฟฟ้าก้ำกึ่งระหว่างโลหะกับอโลหะหรือฉนวน ความเป็น ตัวนำไฟฟ้าขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ และสิ่งไม่บริสุทธิ์ที่มีเจือปนอยู่ในวัสดุพวกนี้ ซึ่งอาจเป็นธาตุหรือสารประกอบ เช่น ธาตุเจอร์เมเนียมซิลิกอน ซีลีเนียม และตะกั่วเทลลูไรด์ เป็นต้น วัสดุกึ่งตัวนำพวกนี้มีความต้านทานไฟฟ้าลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งเป็นลักษณะตรงข้ามกับโลหะ

ที่อุณหภูมิสัมบูรณ์สมบูรณ์ วัสดุพวกนี้จะไม่ยอมให้ไฟฟ้าไหลผ่านเลย เพราะเนื้อวัสดุเป็นผลึกโควาเลนต์ ซึ่งอิเล็กตรอนทั้งหลายจะถูกตรึงอยู่ในพันธะโควาเลนต์หมด (พันธะที่ยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอม) แต่ในอุณหภูมิห้อง อิเล็กตรอนบางส่วนมีพลังงาน เนื่องจากความร้อนมากพอที่จะหลุดไปจากพันธะ ทำให้เกิดที่ว่างขึ้น อิเล็กตรอนที่หลุดออกมาเป็นสาเหตุให้สารกึ่งตัวนำสามารถนำไฟฟ้าได้เมื่อมีมีสนามไฟฟ้ามาต่อเข้ากับสารนี้

ส่วนสารกึ่งตัวนำของโลหะออกไซด์ ก็จะมีพฤติกรรมเหมือนกับสารกึ่งตัวนำทั่วไปแต่จะมีแถบพลังงาน (energy gap) ที่กว้างกว่า คือประมาณ 2 eV ขึ้นไป จึงต้องให้อุณหภูมิกับสารกึ่งตัวนำของโลหะออกไซด์สูงถึง 100 – 600°C เพื่อให้โลหะออกไซด์พวกนี้นำไฟฟ้าได้ ตัวอย่างของสารกึ่งตัวนำของโลหะออกไซด์ที่มีแถบพลังงานกว้าง พวกนี้คือ  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  และ  $\text{SnO}_2$

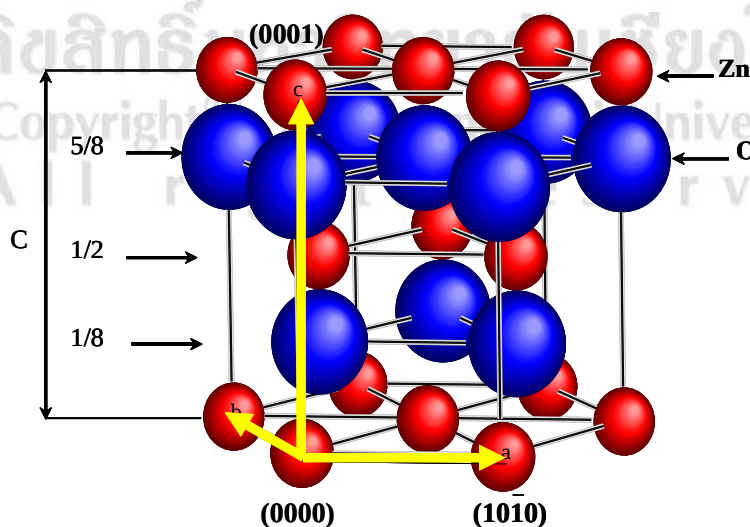
โลหะออกไซด์ของสารกึ่งตัวนำ (metal oxide semiconductor, MOS) เช่น  $\text{ZnO}$  นิยมนำมาทำเป็นหัวตรวจจับสารพิษหรือก๊าซได้ หัวตรวจจับนี้จะมีสภาพความนำไฟฟ้าต่ำในอากาศแต่จะมีสภาพความนำไฟฟ้าสูงเมื่อมีก๊าซอื่น เช่น ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์หรือไอเอทานอลมาสัมผัส เป็นต้น

## 2.2 สมบัติของซิงก์ออกไซด์ (ZnO) [19]

ZnO เป็นสารที่น่าสนใจเป็นอย่างมากในปัจจุบัน เนื่องจาก ZnO เป็นสารที่ถูกใช้ใน ชีวิตประจำวันของใครหลายคน โดยไม่เป็นอันตรายต่อร่างกายไม่ว่าจะเป็นแปรงทาสีหรือครีมกันแดด ซึ่งล้วนแล้วแต่มี ZnO เป็นส่วนประกอบที่สำคัญ

ZnO เป็นสารกึ่งตัวนำ ซึ่งในทางฟิสิกส์นิยามสารกึ่งตัวนำว่าเป็นฉนวนไฟฟ้าที่อุณหภูมิศูนย์องศาสัมบูรณ์ ( $T = 0\text{ K}$ ) เนื่องจากประจุทั้งหมดอยู่ในแถบวาเลนซ์ (valence band, VB) จึงไม่มีอิเล็กตรอนอยู่ในแถบการนำ (conduction band, CB) เลย แต่ที่อุณหภูมิ  $T > 0\text{ K}$  อิเล็กตรอนจะถูกกระตุ้นจาก VB ขึ้นไปอยู่ที่ชั้น CB ได้ จึงทำให้เกิดการนำไฟฟ้าได้ในสาร ซึ่งสามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้ที่อุณหภูมิห้อง

ZnO เป็นสารกึ่งตัวนำในกลุ่ม J-V ที่มีช่องว่างของแถบพลังงานกว้าง (wide band gap semiconductor) ซึ่งมีค่าช่องว่างแถบพลังงาน (band gap) ประมาณ  $3.3\text{ eV}$  ที่อุณหภูมิห้องและประมาณ  $3.44\text{ eV}$  ที่อุณหภูมิ  $4\text{ K}$  นอกจากนี้ยังมีช่องว่างแถบพลังงานเป็นแบบ direct band gap และมีโครงสร้างเป็นแบบ Wurtzite hexagonal structure ที่มีค่าแลตทิซ (lattice constant)  $a = b = 3.24982\text{ \AA}$  และ  $c = 5.20661\text{ \AA}$  ดังแสดงในรูปที่ 2.1 มีค่ามวลยังผล (effective Mass)  $0.24 m_0$  และ  $0.59 m_0$  สำหรับอิเล็กตรอนและโฮล (hole) ตามลำดับ ค่าสภาพคล่องในการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน (electron mobility) อยู่ระหว่าง  $100\text{--}200\text{ cm}^2/\text{V}$  และค่าสภาพคล่องในการเคลื่อนที่ของโฮล (hole mobility) มีค่า  $180\text{ cm}^2/\text{V}$



รูปที่ 2.1 แสดงโครงสร้าง Wurtzite hexagonal ของ ZnO

### 2.3 สมบัติของไทเทเนียมไดออกไซด์[20]

ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำแถบพลังงานกว้าง (wide band gap) มี energy gap ประมาณ 3.2 eV ลักษณะโดยทั่วไปของไทเทเนียมไดออกไซด์มีสมบัติทางแสงหลายประการ คือ เป็นสารที่มีสีขาว, สะท้อนแสงได้ดี, ทึบแสง, มีค่าดัชนีหักเหสูง นอกจากนี้รูปแบบผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ แบ่งเป็น 3 ชนิด ตามลักษณะโครงสร้างผลึกและลักษณะบางประการที่ต่างกัน ดังนี้

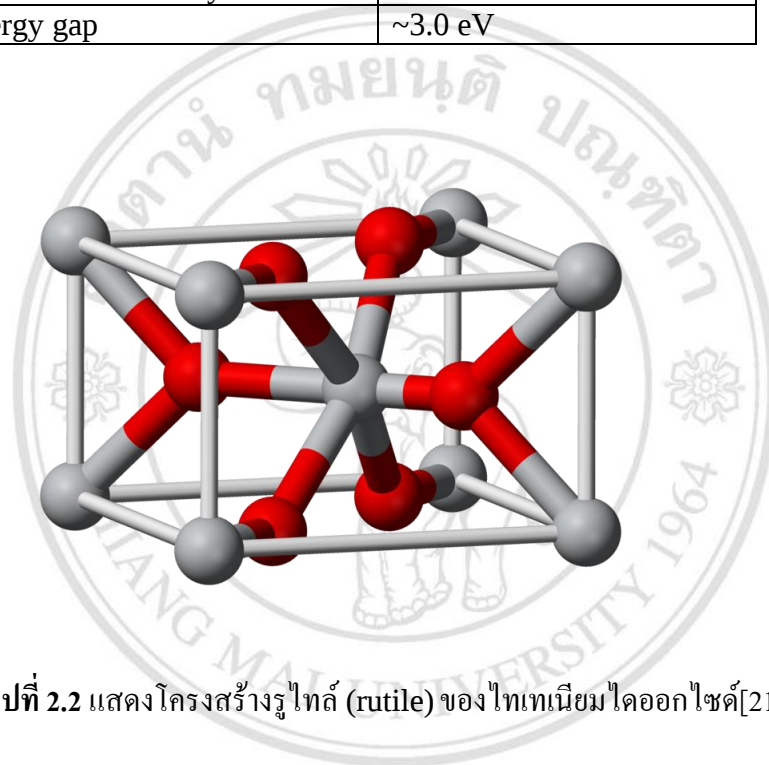
1. rutile มีโครงสร้างผลึกแบบ tetragonal เป็นชนิดที่มีความเสถียรต่ออุณหภูมิสูงที่สุด จึงนิยมใช้มากที่สุดในโรงงานอุตสาหกรรม
2. anatase มีโครงสร้างผลึกแบบ tetragonal มีความเสถียรต่ออุณหภูมิลดลงมา คือ ถ้าให้ความร้อนสูงกว่า 915 °C โครงสร้างผลึกจะเปลี่ยนเป็นแบบ rutile โดยอัตโนมัติ
3. brookite มีโครงสร้างผลึกแบบ orthorhombic มีความเสถียรต่ออุณหภูมิต่ำที่สุด เมื่อให้ความร้อนสูงกว่า 750 °C โครงสร้างผลึกจะเปลี่ยนเป็นแบบ rutile ดังนั้นจึงไม่นิยมนำไปใช้ เพราะเสถียรที่อุณหภูมิต่ำ

สารไทเทเนียมไดออกไซด์มีคุณสมบัติพิเศษหลายประการที่เหมาะสมกับการนำมาประยุกต์ใช้ นอกจากนี้ยังเป็นสารที่ไม่มีอันตรายร้ายแรงต่อมนุษย์และสิ่งแวดล้อม จึงมักถูกนำไปใช้งานเกี่ยวกับชีวิตประจำวันของมนุษย์ เช่น อุตสาหกรรมเกี่ยวกับสีเนื่องจากเป็นสารที่ให้ความขาว สะท้อนแสงได้ดี แต่มีความทึบแสงที่ให้สีขาวและความสว่างกว่าปกติ นอกจากนี้ยังเป็นส่วนผสมในการทำกระดาษ ทำให้กระดาษมีความขาวสว่าง ใช้เป็นส่วนผสมของเครื่องสำอาง ครีมกันแดด รวมไปถึงใช้ในการแก้ปัญหาสิ่งแวดล้อม เช่น มลพิษทางน้ำ ทางอากาศ เป็นต้น เนื่องจากเป็นสารที่สามารถเกิดปฏิกิริยา photocatalysis ทำให้สามารถกำจัดสารพิษ โลหะหนัก ยาฆ่าแมลง รวมถึงเชื้อโรคได้ ไทเทเนียมไดออกไซด์มีสมบัติบางประการแสดงดังตารางที่ 2.1[21]

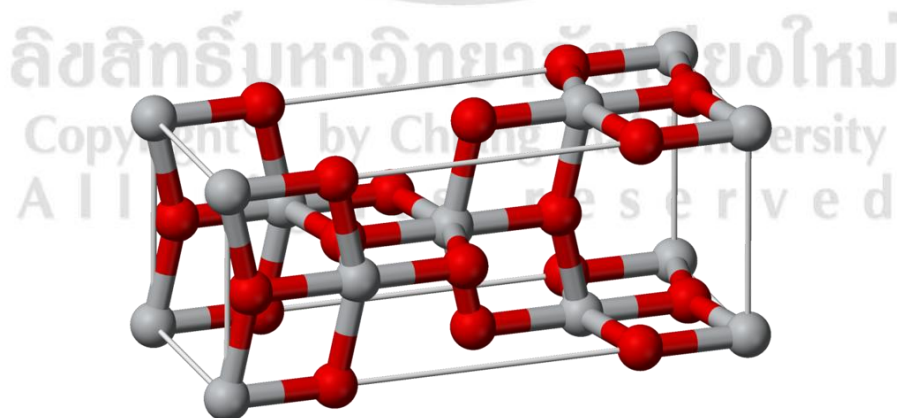
Copyright© by Chiang Mai University  
All rights reserved

ตารางที่ 2.1 แสดงสมบัติกายภาพบางประการของสารไทเทเนียมไดออกไซด์

| Properties           | Value                  |
|----------------------|------------------------|
| chemical formula     | TiO <sub>2</sub>       |
| molecular mass       | 79.866 g/mol           |
| density              | 4.23 g/cm <sup>3</sup> |
| melting point        | 1870 °C                |
| boiling point        | 2972 °C                |
| dielectric constant  | 80-110                 |
| thermal conductivity | 6.531 W/m.K            |
| energy gap           | ~3.0 eV                |



รูปที่ 2.2 แสดงโครงสร้างรูไทล์ (rutile) ของไทเทเนียมไดออกไซด์[21]



รูปที่ 2.3 แสดงโครงสร้างอนาเทส (anatase) ของไทเทเนียมไดออกไซด์[21]

## 2.4 สารประกอบซิงก์ไทเทเนต (Zinc titanate compounds)

สารประกอบซิงก์ไทเทเนตได้ถูกนำไปใช้งานอย่างแพร่หลาย โดยเฉพาะในด้านอุตสาหกรรมสีทาบ้าน ในช่วงแรกสารนี้ได้ถูกนำไปใช้เกี่ยวกับสารที่ดั่งซัลเฟอร์ (sulfur) ในอุตสาหกรรมถ่านหิน ปัจจุบันได้ถูกนำไปประยุกต์ใช้เป็นไดอิเล็กทริกเรโซเนเตอร์ (dielectric resonator) และตัวกรอง (filter) ในอุปกรณ์ไมโครเวฟ [21]

มีรายงานเกี่ยวกับโครงสร้างสารประกอบซิงก์ไทเทเนตและจากเฟสไดอะแกรมที่ได้พบว่าเฟสของสารประกอบซิงก์ไทเทเนตมีอยู่ 3 ชนิด แบ่งตามลักษณะโครงสร้าง คือ Perovskite type  $\text{ZnTiO}_3$  (hexagonal), spinel type  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  (cubic) และ  $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$  (cubic)

## 2.5 สมบัติการตรวจวัดก๊าซของสารประกอบโลหะออกไซด์

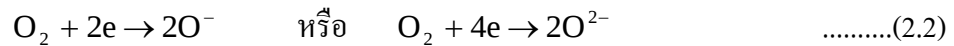
เซนเซอร์ก๊าซที่มีตัวตรวจวัดทำด้วยสารประกอบโลหะออกไซด์ [23] เช่น  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{NiO}_2$  และ  $\text{MoO}_3$  มีลักษณะเป็น surface defect effect conductometric sensor มักจะอยู่ในรูปของฟิล์มบาง ผลึกเชิงเดี่ยว และ เซรามิก ซึ่งมีการเปลี่ยนแปลงของสภาพนำไฟฟ้าตามความเข้มข้นก๊าซที่ตรวจวัด โดยปัจจัยสำคัญที่ทำให้เกิดการตรวจวัดก๊าซคือการทำปฏิกิริยาระหว่างก๊าซที่ผ่านเข้ามา กับ Oxygen vacancies ในเซนเซอร์ก๊าซ โดยเฉพาะที่บริเวณ grain boundary และพื้นผิวของเซนเซอร์ก๊าซ โดยมีตัวช่วยเร่งให้เกิดปฏิกิริยาได้ง่ายคืออุณหภูมิที่สูงขึ้นของเซนเซอร์ก๊าซ

เมื่อสารประกอบโลหะออกไซด์มี surface defect เช่น Oxygen vacancies จะทำให้เกิดกำแพงศักย์ขัดขวางการนำไฟฟ้าที่ผิวหน้าของสารประกอบโลหะออกไซด์ ส่งผลให้สภาพนำไฟฟ้าขึ้นกับขนาดของกำแพงศักย์ดังกล่าว [23]

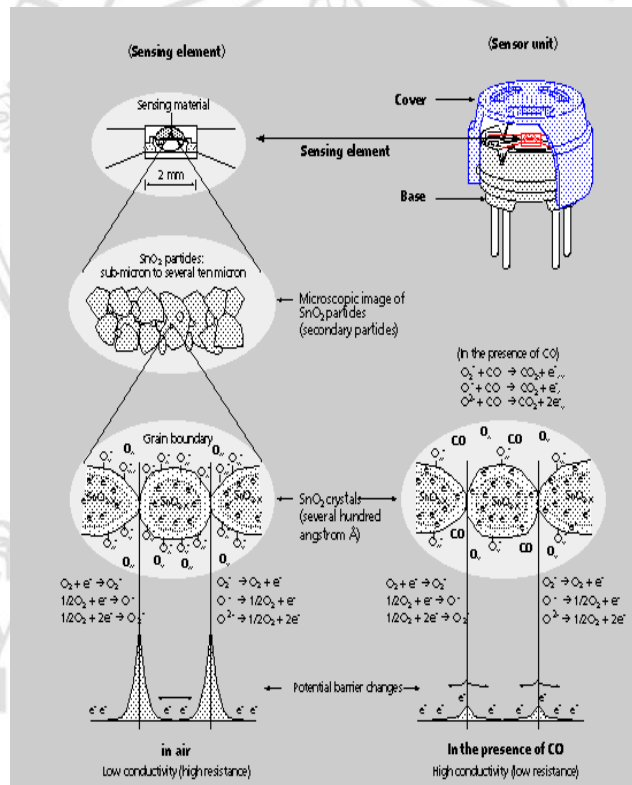
$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{qV_s}{k_B T}\right) \dots\dots\dots (2.1)$$

|       |            |                       |
|-------|------------|-----------------------|
| เมื่อ | $\sigma$   | คือ สภาพนำไฟฟ้า       |
|       | $\sigma_0$ | คือ ค่าคงที่          |
|       | $V_s$      | คือ ขนาดของกำแพงศักย์ |
|       | $q$        | คือ ประจุไฟฟ้าของพาหะ |

การตรวจวัดก๊าซของสารประกอบโลหะออกไซด์ เกิดขึ้นจากการมี Oxygen vacancies ในโครงสร้างผลึก และเมื่อสารประกอบโลหะออกไซด์มีอุณหภูมิสูงขึ้น ทำให้ก๊าซออกซิเจน ( $O_2$ ) ในอากาศเข้ามามีปฏิกิริยากับ Oxygen vacancies โดยการดึงเอาอิเล็กตรอนจากบริเวณที่พื้นผิวของสารประกอบโลหะออกไซด์แล้วแตกตัวเป็นไอออนลบ ( $O^-$  หรือ  $O^{2-}$ ) ดังสมการ[23]

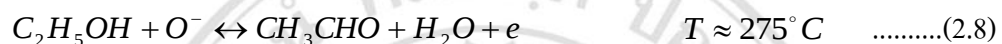


จากนั้นไอออนลบจะเข้ามามีปฏิกิริยากับพื้นผิวของสารประกอบโลหะออกไซด์ในบริเวณที่มี Oxygen vacancies โดยที่การดึงเอาอิเล็กตรอนนี้จะทำให้เกิดบริเวณปลดประจุ (depletion region) ขึ้นบนพื้นผิวของสารประกอบโลหะออกไซด์ทำให้ค่าแรงศักย์บริเวณพื้นผิวสูงขึ้น ซึ่งจะขัดขวางการนำไฟฟ้า ดังรูปที่ 2.4 ทำให้สภาพนำไฟฟ้ามีค่าต่ำลงเป็น  $\sigma_a$  (สภาพนำไฟฟ้าของสารประกอบโลหะออกไซด์เมื่อเกิดการยึดติดของออกซิเจนจากบรรยากาศ)



รูปที่ 2.4 แสดงลักษณะของกำแพงศักย์บริเวณ grain boundary และพื้นผิว เมื่อเกิดการยึดติดของออกซิเจน และหลังจากที่ก๊าซเข้ามาทำปฏิกิริยากับออกซิเจนไอออนแล้ว[24]

เมื่อก๊าซเข้ามาบริเวณพื้นผิวของสารประกอบโลหะออกไซด์ก๊าซจะแทรกซึมเข้าไปรวมตัวกับออกซิเจนที่ติดอยู่ที่บนพื้นผิวของสารประกอบโลหะออกไซด์เกิดเป็นก๊าซชนิดใหม่แล้วปลดปล่อยอิเล็กตรอนออกมาให้กับผิวหน้าของสารประกอบโลหะออกไซด์เช่นปฏิกิริยาต่อไปนี้



โดยที่อัตราการเกิดปฏิกิริยานี้จะขึ้นกับอุณหภูมิก๊าซแต่ละชนิดจะเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่อุณหภูมิช่วงหนึ่งเท่านั้นทำให้ depletion region แคบลง และค่าพารามิเตอร์บริเวณพื้นผิวลดลงดังรูปที่ 2.2 ทำให้การนำไฟฟ้าที่พื้นผิวของสารประกอบโลหะออกไซด์เพิ่มขึ้นเป็น  $\sigma_g$  (สภาพนำไฟฟ้าเมื่อมีก๊าซเข้ามาทำปฏิกิริยากับออกซิเจนที่ติดอยู่กับพื้นผิวของสารประกอบโลหะออกไซด์) และพบว่าขนาดของค่าพารามิเตอร์และความเข้มข้นของก๊าซมีความสัมพันธ์ดังสมการ[23]

$$\exp\left(-\frac{qV_s}{k_B T}\right) \propto C^m \quad \dots\dots\dots(2.10)$$

เมื่อ C คือ ความเข้มข้นของก๊าซในหน่วยเปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร หรือ ในหน่วย ppm  
m คือ characteristic parameter ของก๊าซซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของก๊าซ  
ดังนั้นจากสมการที่ (2.1) และ (2.10) จะได้ความสัมพันธ์ระหว่าง  $\sigma_g$  กับ  $\sigma_a$  เป็นดังสมการ

$$\sigma_g = \sigma_a a C^m \quad \dots\dots\dots(2.11)$$

เมื่อ a คือ ค่าคงที่ของการแปรผันซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของก๊าซ

แต่ถ้ามองในแง่ของสภาพต้านทานไฟฟ้า ( $\sigma$ ) จะได้

$$\rho_g = \rho_a \left(\frac{1}{a}\right) C^{-m} \quad \dots\dots\dots(2.12)$$

## 2.6 สภาพไว (sensor response, S) [25]

สภาพไวเป็นตัวแปรที่สำคัญในการวัดความเข้มข้นของไอเอทานอล ที่แสดงถึงอัตราการเปลี่ยนแปลงของความต้านทานไฟฟ้าของโครงสร้างนาโนซิงก์ออกไซด์เมื่อได้รับไอเอทานอลซึ่งมีนิยามดังสมการ

$$S_g = \frac{R_a}{R_g} = \frac{\tau_i k_{Eth}(T) [O_{ads}^{ion}]^p [CH_3CH_2OH]^p}{n_0} + 1 \quad \dots\dots\dots(2.13)$$

เมื่อ  $R_a$  คือ ค่า electrical resistance ของเอทานอลเซนเซอร์ในอากาศ

$R_g$  คือ ค่า electrical resistance ของเอทานอลเซนเซอร์ในก๊าซผสมระหว่าง ไอเอทานอลกับอากาศ

$\tau_i$  คือ ค่า time constant

$k_{Eth}(T) = A \exp(-E_a/k_B T)$  คือค่า reaction rate constant หรือ reaction rate coefficient

เมื่อ  $E_a$  คือ ค่า activation energy ของปฏิกิริยา  $k_B$  คือ ค่า Boltzmann constant ( $1.3806503 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$ ) ส่วน  $T$  คือ ค่า absolute temperature

$n_0$  คือ ค่า electron density ของเซนเซอร์

โดยทั่วไปแล้ว ความไวในการตอบสนองต่อไอเอทานอลขึ้นกับอุณหภูมิ ดังนั้นอาจ พิจารณาได้จาก 2 ตัวแปรดังนี้คือ

1. ค่า reaction rate constant ( $k_{Eth}(T)$ ) ระหว่าง adsorbed oxygen ions กับ ethanol molecules
2. ค่าความหนาแน่นอิเล็กตรอนของเซนเซอร์( $n_0$ )

โดยทั้งสองค่าดังกล่าวเพิ่มขึ้นมีความสัมพันธ์กันแบบเอ็กซ์โพเนนเชียลเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นอย่างไร ก็ตาม ความไวในการตอบสนองต่อไอเอทานอลของเอทานอลเซนเซอร์แปรผันตรงกับค่า  $k_{Eth}(T)$  แต่แปรผกผันกลับกับค่า  $n_0$  สำหรับ เอทานอลเซนเซอร์ที่ทำจากซิงก์ออกไซด์เป็นฐานมีค่าอุณหภูมิ ทดสอบที่ดีที่สุดประมาณที่  $300^\circ \text{C}$  ความสัมพันธ์ของค่าความเข้มข้นไอเอทานอลเขียนใหม่ได้ดังนี้

$$S_g = aC_g^b + 1 \quad \text{.....(2.14)}$$

เมื่อ  $a$  คือ ตัวแปรควบคุม

$b$  คือ ตัวเลขกำลัง โดยทั่วไปแล้วมีค่าเป็น 1 หรือ 0.5 ขึ้นอยู่กับประจุบนพื้นผิวของการเกิดปฏิกิริยา

ถ้ามีค่าเป็น 1 ออกซิเจนบนพื้นผิวจะแตกตัวมีประจุเป็น  $-1$  คือ  $O^-$

ถ้ามีค่าเป็น 0.5 ออกซิเจนบนพื้นผิวจะแตกตัวมีประจุเป็น  $-2$  คือ  $O^{2-}$

$C_g$  คือ ความเข้มข้นของไอเอทานอลในหน่วย ppm

ที่อุณหภูมิทดสอบที่เหมาะสมที่สุดจากสมการ 2.9 เขียนสมการได้ใหม่ดังนี้

$$\log(s_g - 1) = \log a + b \log c_g \quad \text{.....(2.15)}$$

จากสมการที่ 2.10 ความสัมพันธ์ระหว่าง  $\log(S_g - 1)$  กับ  $\log C_g$  เป็นแบบเชิงเส้น โดยค่าความชัน ของกราฟจะเป็นค่า  $b$  ซึ่งค่า  $b$  จะเป็นค่าที่บ่งบอกถึง oxygen ion species ที่พื้นผิวของเอทานอล เซนเซอร์ที่ทำจากซิงกออกไซด์เป็นฐาน

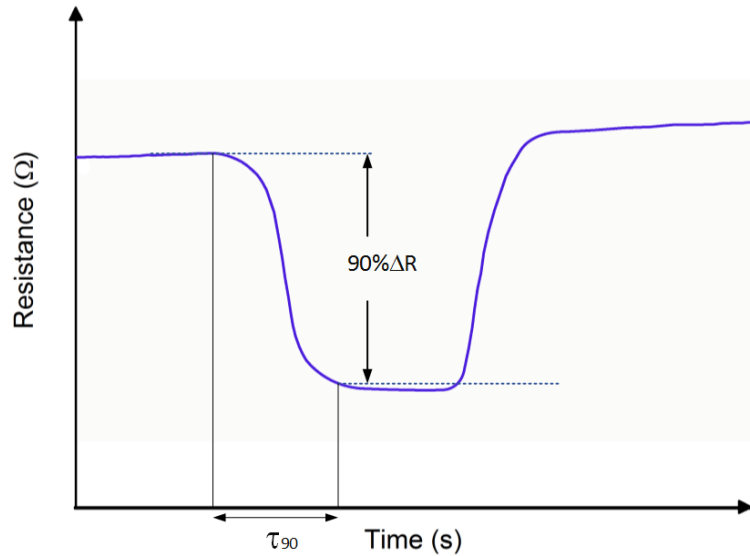
## 2.7 เวลาการตอบสนอง (response time, $\tau_{90}^-$ )

เวลาการตอบสนองเป็นตัวแปรที่แสดงถึงความไวหรือความรวดเร็วในการตอบสนองต่อ ไอเอทานอลของหัววัดโครงสร้างนาโนซิงกออกไซด์ โดยที่ค่าความต้านทานไฟฟ้าของหัววัดจะเปลี่ยนแปลงไปตามเวลา (transient response) แล้วจะมีค่าคงที่ค่าหนึ่ง (steady state response) เวลาที่ค่าความต้านทานไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงไปเท่ากับ 90 เปอร์เซ็นต์ ของผลต่างของค่าความต้านทานเดิมกับค่าความต้านทานไฟฟ้าที่คงที่แล้วในบรรยากาศของไอเอทานอล ดังสมการ

$$\tau_{90}^- = t_s - t_{0.9(R_0 - R_g)} \quad \text{.....(2.16)}$$

เมื่อ  $t_s$  คือ เวลาที่เริ่มต้นปล่อยไอเอทานอล

$t_{0.9(R_0 - R_g)}$  คือ เวลาที่ค่าความต้านทานลดลงไป 90 เปอร์เซ็นต์ของค่าความต้านทานที่เปลี่ยนแปลงไป



รูปที่ 2.5 แสดงการหาค่าเวลาการตอบสนอง

## 2.8 เวลาการคืนตัว (recovery time, $\tau_{90}^+$ )

เวลาการคืนตัวเป็นตัวแปรที่แสดงถึงความไวหรือความรวดเร็วในการคืนตัวของหัววัดของโครงสร้างนาโนซิงก์ออกไซด์โดยที่ค่าความต้านทานไฟฟ้าของหัววัดจะเปลี่ยนแปลงไปตามเวลา จนมีค่าคงที่ที่เท่ากับค่าความต้านทานเริ่มต้นก่อนการปล่อยไอเอทานอล ดังสมการ

$$\tau_{90}^+ = t_{R_{\min}} - t_{0.9(R_d - R_g)} \quad \text{.....(2.17)}$$

เมื่อ  $t_{R_{\min}}$  คือ เวลาที่เริ่มต้นปิดไอเอทานอล

$t_{0.9(R_d - R_g)}$  คือ เวลาที่ค่าความต้านทานเพิ่มขึ้นไป 90 เปอร์เซ็นต์ของค่าความต้านทานที่เปลี่ยนแปลงไป

## 2.9 ปริมาณการตอบสนองของเซนเซอร์ก๊าซ (response %)[24]

เมื่อทราบค่าความต้านทานเริ่มต้นซึ่งเป็นความต้านทานในอากาศและค่าความต้านทานสุดท้ายในบรรยากาศของไอเอทานอล สามารถหาปริมาณการตอบสนองของหัววัดได้จากสมการ

$$\frac{R_d - R_g}{R_d} \times 100\% \quad \text{.....(2.18)}$$

ซึ่งปริมาณการตอบสนองนี้จะคำนวณออกมาในรูปเปอร์เซ็นต์ โดยปริมาณการตอบสนองของ เซนเซอร์ก๊าซจะแปรผันตรงกับอุณหภูมิของเซนเซอร์ก๊าซและความเข้มข้นของไอเอทานอล ซึ่งมีความเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงของออกซิเจนอิสระจาก  $O_2$  ไปเป็น  $O_2^-$  และ  $O^-$

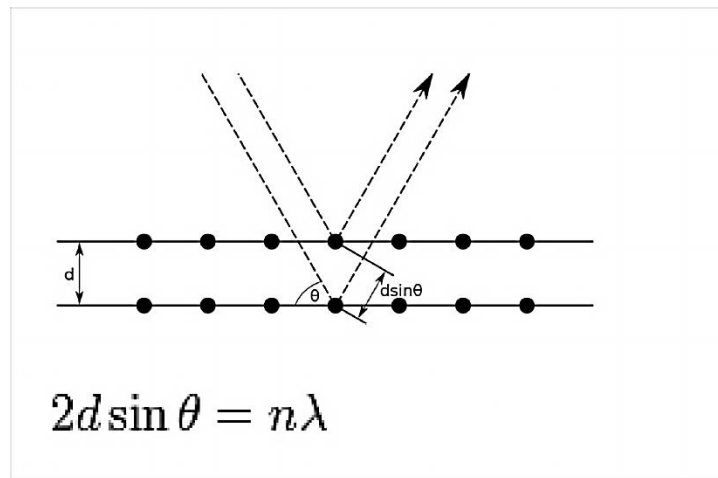
## 2.10 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยใช้การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD)

ในปี ค.ศ.1895 W.C. Rontgen ได้ค้นพบรังสีเอกซ์ (x-ray) ซึ่งเป็นสเปกตรัมของการแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าช่วงหนึ่ง มีความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 0.1 – 100 Å หรือ 0.01 – 10 nm รังสีเอกซ์ จัดว่าเป็นแหล่งพลังงานที่สำคัญในการศึกษาทางวิทยาศาสตร์หลายๆ อย่าง ดังที่มีผู้ได้รับรางวัล โนเบลไปแล้วหลายท่าน ซึ่งล้วนแล้วแต่ศึกษาเกี่ยวกับสมบัติและการเกิดอันตรกิริยาของรังสีเอกซ์กับสสารทั้งสิ้น การเกิดอันตรกิริยาของรังสีเอกซ์กับสสารนั้นก่อให้เกิดปรากฏการณ์ต่างๆ เช่น เกิดการเปล่งแสงบางชนิด (emission) การดูดกลืน (absorption) การกระเจิง (scattering) หรือเกิด การเลี้ยวเบน (diffraction) เป็นต้น ปรากฏการณ์เหล่านี้เป็นลักษณะเฉพาะ (characteristic) ของ แต่ละสารที่เราสามารถนำมาวิเคราะห์ทางเคมีได้ดังนี้คือ

1. ใช้วิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุต่าง ๆ ใน (elemental analysis) ทั้งในเชิงคุณภาพ (qualitative) และปริมาณ (quantitative)
2. ใช้ศึกษาหาโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ (electronic structure) ซึ่งสามารถให้ข้อมูล เกี่ยวกับการเกิดพันธะเคมี (chemical bonding)
3. ใช้ศึกษาโครงสร้างผลึก (crystal structure) หรือโมเลกุลของสารด้วยเทคนิคการ เลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (x-ray diffraction)

ในการศึกษาครั้งนี้ได้ใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึกของ ซิงก์ออกไซด์เตตระพอด การวิเคราะห์สารตัวอย่างโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เป็นวิธีที่ รวดเร็วและตรวจสอบได้ง่าย ใช้สารปริมาณน้อย สะดวกและรวดเร็ว เมื่อฉายรังสีเอกซ์ลงไปยัง สารตัวอย่างโดยมีค่าความยาวคลื่นที่แน่นอน โดยกำหนดมุมที่รังสีตกกระทบกับสารตัวอย่าง พบว่ามุมที่รังสีสะท้อนออกมาจะเกิดการแทรกสอดเกิดขึ้นที่มุมสะท้อนค่าหนึ่ง ซึ่งสามารถวัด ออกมาโดยใช้ฟิล์มถ่ายภาพหรือต่อกับเครื่อง diffractometer นำมาเขียนเป็นกราฟความสัมพันธ์ ระหว่างความเข้มของรังสีที่สะท้อนออกมาและมุมที่เลี้ยวเบนจากแนวเดิม ซึ่งจะได้สเปกตรัมของ สารตัวอย่างมา จากค่าความเข้มของรังสีที่สะท้อนออกมา ค่าความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ และค่ามุมที่เลี้ยวเบนนำมาคำนวณหาค่าความหนาของชั้นผลึกของสารที่รังสีเอกซ์ไปตกกระทบแล้ว สะท้อนกลับหรือค่า d-spacing ได้

Bragg ได้แสดงการเกิดดิฟแฟรกชันอันเนื่องจากการสะท้อนด้วยระนาบ (hkl) ซึ่งมีระยะห่างของระนาบเท่ากับ  $d$  ดังแสดงในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 การสะท้อนของรังสีเอ็กซ์จากระนาบผลึกที่ขนานกันและระยะห่างของระนาบ เท่ากับ  $d$

จากรูปที่ 2.6 ถ้าให้มุมตกกระทบ และมุมดิฟแฟรกชันเท่ากับ  $\theta$  รังสีดิฟแฟรกชันจะเกิด การแทรกสอดแบบเสริมสร้างได้ในกรณีที่ความแตกต่างของระยะทางการเดินทางของรังสีทั้ง 2 เส้น (เส้น 1 และ 2) มีค่าเป็นจำนวนเต็มเท่าของความยาวคลื่น นั่นคือ

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad \text{.....(2.19)}$$

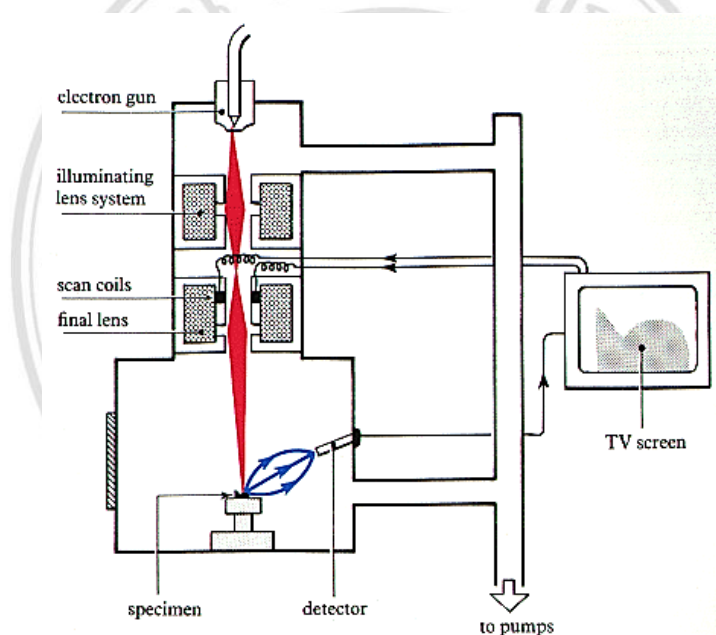
สมการนี้เรียกว่า เงื่อนไขการดิฟแฟรกชันของ Bragg โดยที่สมการนี้จะเกิดขึ้นได้เมื่อ  $\lambda \leq 2d$  ซึ่งในการทดลองจะวัดมุมที่กระเจิงออกจากแนวรังสีเดิม ซึ่งจะมีค่าเท่ากับ  $2\theta$

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่  
Copyright© by Chiang Mai University  
All rights reserved

## 2.11 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดประกอบด้วยโครงสร้างที่สำคัญ 5 ส่วนคือ

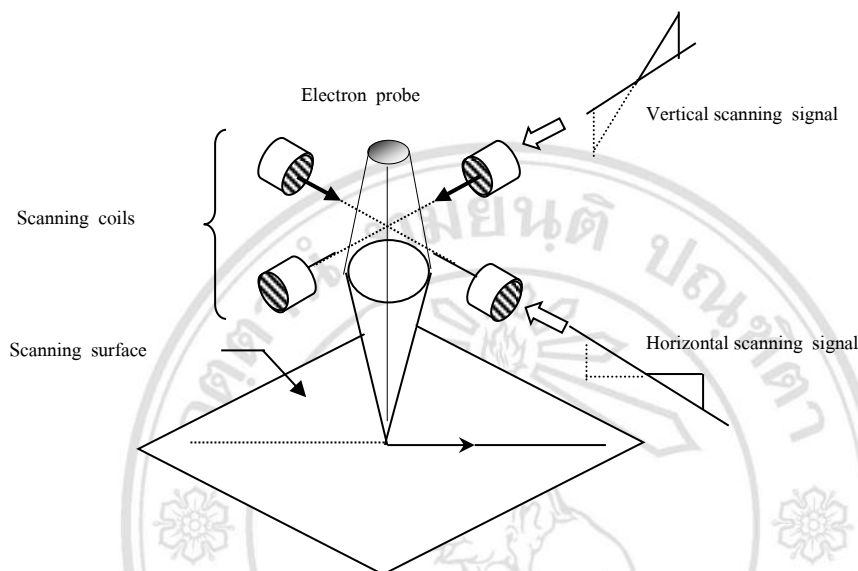
1. ระบบอิเล็กตรอนออปติก (electron optics system)
2. ระบบสุญญากาศ (vacuum system)
3. ระบบระบายความร้อน (cooling system)
4. ระบบจ่ายกำลังไฟฟ้า (power supply system)
5. ระบบสร้างและบันทึกภาพ (image translating and photo recording)



รูปที่ 2.7 แสดงองค์ประกอบภายในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเหมาะกับการสร้างภาพของกลุ่มสัญญาณ ในการศึกษาโครงสร้างของพื้นผิวของชิ้นตัวอย่าง การสร้างภาพจะต้องบีบลำอิเล็กตรอนด้วยเลนส์ออฟเฟกที่ฟจนมีลักษณะเป็น electron probe โฟกัสลงบนชิ้นตัวอย่าง สัญญาณอิเล็กตรอนจึงเกิดเฉพาะจุดที่ปลาย electron probe ตกกระทบ การสร้างภาพไมโครไม่สามารถฉายไปบนฉากเรืองแสง จึงจำเป็นต้องอาศัยระบบส่องกราดบนที่กำหนดบนชิ้นตัวอย่าง และเลือกรับสัญญาณอิเล็กตรอนชนิดใด ๆ จุดต่อจุดที่ปลาย electron probe เลื่อนไป เพื่อนำไปสร้างภาพขยายที่เข้าจังหวะกัน (synchronize) บนพื้นที่ของจอภาพแคโทดเรย์

ในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดจึงต้องมีชุดขดลวดแม่เหล็กไฟฟ้าควบคุมการส่องกราด (scanning coil) และชุดกำเนิดภาพเพิ่มขึ้น ชุดควบคุมการส่องกราดจะทำหน้าที่บังคับให้ electron probe เคลื่อนในแนวแกนนอนและแกนตั้งบนระนาบของตัวอย่างเป็นพื้นที่สี่เหลี่ยมผืนผ้าคล้ายระบบสแกนของโทรทัศน์ ดังแสดงในรูปที่ 2.10



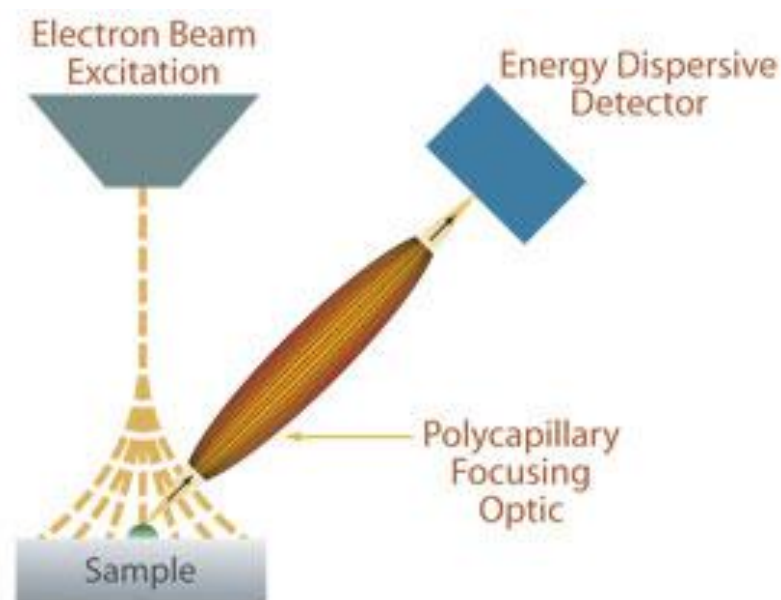
รูปที่ 2.8 แสดงโพรบอิเล็กตรอนเคลื่อนในแนวแกนนอนและแกนตั้งบนระนาบของตัวอย่าง

## 2.12 เครื่องสเปกโทรสโกปีพลังงานกระจาย (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS)

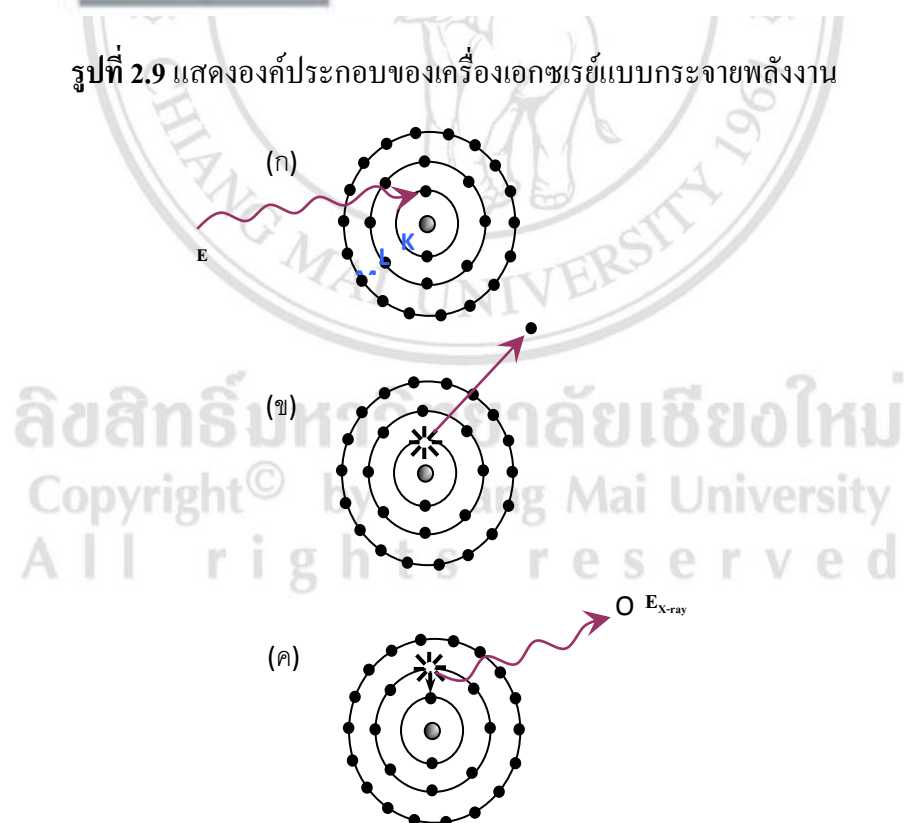
เครื่องสเปกโทรสโกปีพลังงานกระจาย (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS) ติดตั้งคู่กับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) ใช้วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของตัวอย่าง โดย EDS เป็นเทคนิคในระดับ microstructure ที่มีพื้นฐานมาจากลักษณะเฉพาะของเอ็กซ์เรย์ซึ่งก่อให้เกิดขดคลื่นเมื่อลำอิเล็กตรอนพลังงานสูงกระทบกับตัวอย่าง เนื่องจากธาตุแต่ละชนิดจะให้ลายพิมพ์ของสเปกตรัมที่มีลักษณะเฉพาะจึงใช้ระบุชนิดของธาตุที่มีอยู่ในตัวอย่างได้ ความหนาแน่นของยอดสเปกตรัมอาจใช้หาความเข้มข้นของธาตุแต่ละชนิดในตัวอย่าง สัญญาณเอ็กซ์เรย์จะถูกตรวจจับโดยหัววัด Silicon-lithium ในการสร้างให้มีประสิทธิภาพต้องตั้งค่าหัววัดในระดับต่ำกว่าเลขอะตอมของธาตุที่จะนำมาวัด โดยทั่วไปธาตุที่หนักกว่าคาร์บอน ( $Z=5$ ) จะสามารถตรวจวัดได้ รูปที่ 2.9 แสดงองค์ประกอบของเครื่องเอกซเรย์แบบกระจายพลังงาน

หลักการทำงานของเครื่องนี้คือเมื่ออิเล็กตรอนชนกับตัวอย่างจะเกิดการถ่ายเทพลังงานทำให้อิเล็กตรอนมีระดับพลังงานสูงขึ้น หากพลังงานนั้นมากพอจนสามารถเอาชนะแรงยึดเหนี่ยวของ

นิวเคลียสได้ อิเล็กตรอนจะหลุดออกจากอะตอมกลายเป็นอิเล็กตรอนอิสระ อิเล็กตรอนในระดับพลังงานสูงกว่าจะเข้ามาแทนที่และปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า เรียกว่า รังสีเอ็กซ์ ดังแสดงในรูป 2.10



รูปที่ 2.9 แสดงองค์ประกอบของเครื่องเอกซเรย์แบบกระจายพลังงาน



รูปที่ 2.10 แสดงการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานส่งผลให้เกิดรังสีเอ็กซ์