

## บทที่ 2

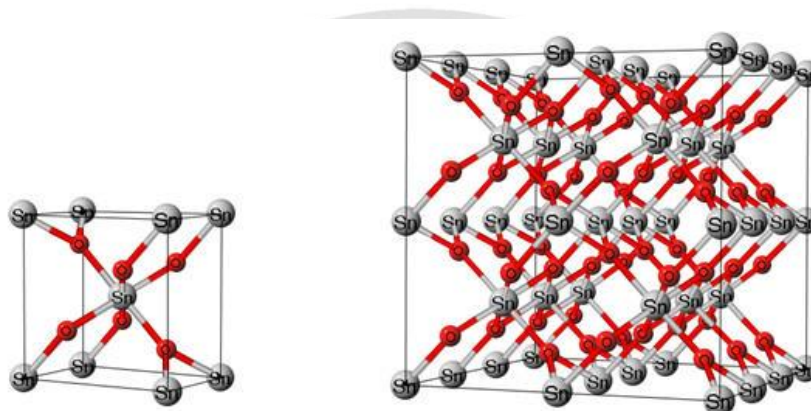
### ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 วัสดุนาโนทินออกไซด์ [23–24]

คุณสมบัติพื้นฐานโดยทั่วไปของทินไดออกไซด์ ( $\text{SnO}_2$ ) นั้น มีชื่อเรียกมากมาย เช่น ทินออกไซด์ สแตนนิกออกไซด์ (stannic oxide) ในธรรมชาติทั่วไปเราสามารถพบทินไดออกไซด์ได้ในรูปของแร่ชนิดหนึ่งชื่อว่า แคสสิเทอไรต์ (cassiterite) ทินไดออกไซด์จะเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (*n*-type semiconductor) มีค่าของช่องว่างแถบพลังงานที่กว้างประมาณ 3.6 อิเล็กตรอนโวลต์ ณ อุณหภูมิ 300 เคลวิน มีโครงสร้างแบบรูไทล์ (rutile structure) แสดงดังรูป 2.1 โดยเป็นสารประกอบไอออนิกที่มีสูตรทั่วไปเป็น  $\text{MX}_2$  หรือมีปริมาณสารสัมพันธ์เป็น 1:2 อัตราส่วนรัศมีอยู่ระหว่าง 0.732–0.414 แคตไอออน มีโคออร์ดิเนชันนัมเบอร์เท่ากับ 6 ส่วนแอนไอออนมีโคออร์ดิเนชันนัมเบอร์เท่ากับ 3 สำหรับไอออนที่มีขนาดใหญ่โดยจัดเป็นแลตทิซที่ชิดกันมากที่สุด ส่วนไอออนที่มีขนาดเล็กจะเข้าไปอยู่ในช่องว่างชนิดออกตะฮีดรอล (octahedral) เพียงครึ่งหนึ่งของจำนวนที่มีอยู่ ลักษณะและสมบัติทางกายภาพ คือ เป็นของแข็งสีขาว บางครั้งก็เห็นเป็นสีขาวนวลจนถึงสีเทา ความหนาแน่นมีค่าอยู่ในช่วง 6.9–7.0 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ค่าจุดหลอมเหลวอยู่ที่ 1,630 องศาเซลเซียส มีสภาพความโปร่งใสที่สูงในช่วงสเปกตรัมของแสงขาว สามารถเกิดปฏิกิริยาทางเคมีหรือทางฟิสิกส์ได้อย่างดีเยี่ยมในการดูดซึมออกซิเจนสปิชีส์ และมีค่าความคงตัวทางด้านความร้อนในสภาวะบรรยากาศที่มีอุณหภูมิสูงมากกว่า 500 องศาเซลเซียส มีอัตราของสภาวะการเกิดการแน่นตัวที่ต่ำเนื่องจากมีระบบการแพร่ผ่านบริเวณพื้นผิวที่สูง เมื่อมีอุณหภูมิต่ำ และค่าความดันย่อยที่สูง เมื่ออุณหภูมิมีค่าที่สูงขึ้น ทินไดออกไซด์ เป็น โลหะออกไซด์ ซึ่งมีคุณสมบัติที่น่าสนใจคือ เมื่อมีความบกพร่องเกิดขึ้นแล้วจะมีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น โดยที่ไม่จำเป็นต้องทำการเจือสารใด ๆ ในการศึกษาและคำนวณหาแถบพลังงานของเนื้อสารทินไดออกไซด์ ในกรณีที่เป็นผลึกสมบูรณ์และกรณีที่เกิดความบกพร่องแบบเกิดช่องว่างของออกซิเจนอะตอมนั้นจะทำให้เข้าใจถึงผลกระทบของออกซิเจนที่หลุดออกไปที่มีต่อคุณสมบัติทางไฟฟ้าของทินไดออกไซด์ได้ ซึ่งจะเป็นประโยชน์ในการนำทินไดออกไซด์ ไปพัฒนาเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ ต่อไป

### 2.1.1 โครงสร้างทินไดออกไซด์

ทินไดออกไซด์ มีโครงสร้างเป็นรูทีลเฟสเตตระโกนอล เป็นสารประกอบไอออนิกที่มีสูตรทั่วไปเป็น  $MX_2$  มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 6 มีเลขออกซิเดชัน+4 ทำหน้าที่เป็นแคตไอออน (ประจุบวก) และ  $O^{2-}$  ทำหน้าที่เป็นแอนไอออน (ประจุลบ) มีการจัดเรียงตัวของแลตทิซแบบซิกกันมากที่สุด และทินไดออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น มีค่าของแถบพลังงานต้องห้ามเท่ากับ 3.6 อิเล็กตรอนโวลต์

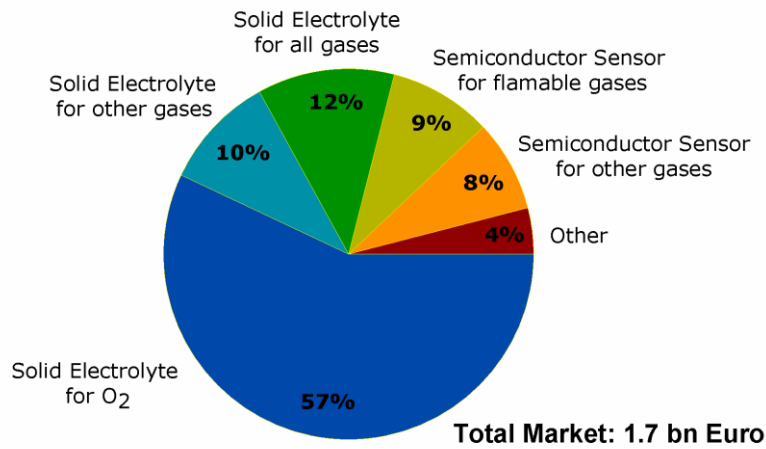


รูป 2.1 โครงสร้างในหน่วยเซลล์ และ Super cell ของทินไดออกไซด์โครงสร้างรูทีล [23]

### 2.1.2 การประยุกต์ใช้

- (1) ในอุตสาหกรรมส่วนใหญ่ทินไดออกไซด์มักจะถูกใช้ในอุตสาหกรรมการเคลือบ หรือ การเคลือบเงาภาชนะ หรือ วัสดุ ซึ่งจะทำปฏิกิริยาเป็นตัวทึบแสง ปริมาณในการใช้จะอยู่ในช่วงร้อยละ 5–10 ตัวอย่างที่เห็นได้ชัด
- (2) ในการใช้ปริมาณที่มากในการเคลือบผสมที่อุณหภูมิต่ำ จะสามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการคงทนต่อความร้อน
- (3) ทินไดออกไซด์ถูกใช้อย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมการผลิตชิ้นส่วนหรืออุปกรณ์ทางอิเล็กทรอนิกส์ เช่น ใช้เป็นตัวรับรู้แก๊ส ซึ่งอุตสาหกรรมในระดับโลกนั้น อุปกรณ์การตรวจจับแก๊สหรือใช้ทำงานเกี่ยวกับแก๊ส โดยตรงนั้นนับได้ว่ามีการใช้กันอย่างกว้างขวาง พิจารณาดังรูป 2.2 ซึ่งหนึ่งในนั้นก็ถือการใช้เป็นอุปกรณ์ตัวรับรู้นั่นเอง

**World Market for Gas Measurement in 2004\***



รูป 2.2 อุปกรณ์การตรวจจับแก๊สหรือใช้ทำงานเกี่ยวกับแก๊สโดยตรงที่พบในอุตสาหกรรมระดับโลก [25]

**2.2 ธาตุอินเดียม (Indium) [26–27]**

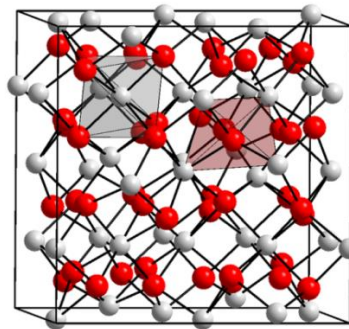
คือธาตุเคมีที่มีหมายเลขอะตอม 49 และสัญลักษณ์คือ In มีความหนาแน่น 7.31 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร มวลอะตอม  $114.818 \pm 0.003$  u จุดหลอมเหลว 156.6 องศาเซลเซียส จุดเดือด 2,072 องศาเซลเซียส มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล มีเลขออกซิเดชัน +3 (amphoteric oxide) มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีเท่ากับ 1.78 รัศมีอะตอม 155 พิโคเมตร ความต้านทานไฟฟ้าที่ (20 องศาเซลเซียส) เท่ากับ  $83.7 \text{ n}\Omega\cdot\text{m}$  การนำความร้อนที่ (300 เคลวิน) เท่ากับ  $81.8 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  การขยายตัวทางความร้อน (25 องศาเซลเซียส) เท่ากับ  $32.1 \mu\text{m}/(\text{m}\cdot\text{K})$  อินเดียมเป็นผลพลอยได้ที่เกิดจากการผลิตตะกั่วและสังกะสี โลหะอินเดียมสามารถถูกแยกออกได้โดยการอิเล็กโทรลิซิสของเกลืออินเดียมละลายน้ำได้ กระบวนการนี้ที่ทำได้ไปเรื่อยๆ ทำให้เกิดอินเดียมที่บริสุทธิ์มากๆ ซึ่งนำมาใช้เกี่ยวกับไฟฟ้า อินเดียมเป็นโลหะที่ไม่ดีสามารถหลอมเหลวได้ง่ายมีสมบัติทางเคมีที่คล้ายอะลูมิเนียมและแกลเลียมแต่มีลักษณะเหมือนสังกะสีมากกว่า ปัจจุบันใช้ทำอิเล็กโทรดโปรงแสงในรูปของสารอินเดียม ดีบุก ออกไซด์ ในจอแอลซีดีและใช้ทำสารหล่อลื่น

### 2.3 อินเดียมออกไซด์ ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) [26–27]

อินเดียมออกไซด์ มีลักษณะเป็นผงสีเหลือง มีน้ำหนักโมเลกุล 277.64 กรัมต่อโมล ไม่ละลายในน้ำ และมีการกลายเป็นไอที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส อินเดียมออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น โดยมีการใช้เป็นวงจรรออิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ ซึ่งอยู่ในรูปแบบของรอยต่ออวิวิธพันธ์ (hetero junction) p-InP, n-GaAS

#### 2.3.1 โครงสร้างอินเดียมออกไซด์ [26]

อินเดียมออกไซด์มีโครงสร้างที่เป็นอัญฐานและผลึก โครงสร้างที่เป็นอัญฐานจะไม่ละลายในน้ำแต่ละลายในกรด ส่วนอินเดียมออกไซด์ที่มีโครงสร้างเป็นผลึกจะไม่ละลายทั้งในน้ำและในกรด โดยในโครงสร้างผลึกนี้จะประกอบไปด้วย 2 เฟส คือ Bixbyite ที่อยู่ในลูกบาศก์ และเฟสคอร์รันดัม (corundum) ที่อยู่ในรอมโบฮีดรอล ซึ่งทั้ง 2 เฟสนี้จะมีแถบพลังงานประมาณ 3 อิเล็กตรอนโวลต์ เฟสของรอมโบฮีดรอลจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิและความดันสูงและเป็นกระบวนการที่ไม่ค่อยสมมูล



รูป 2.3 โครงสร้างอินเดียมออกไซด์ [26]

#### 2.3.2 คุณสมบัติของอินเดียมออกไซด์

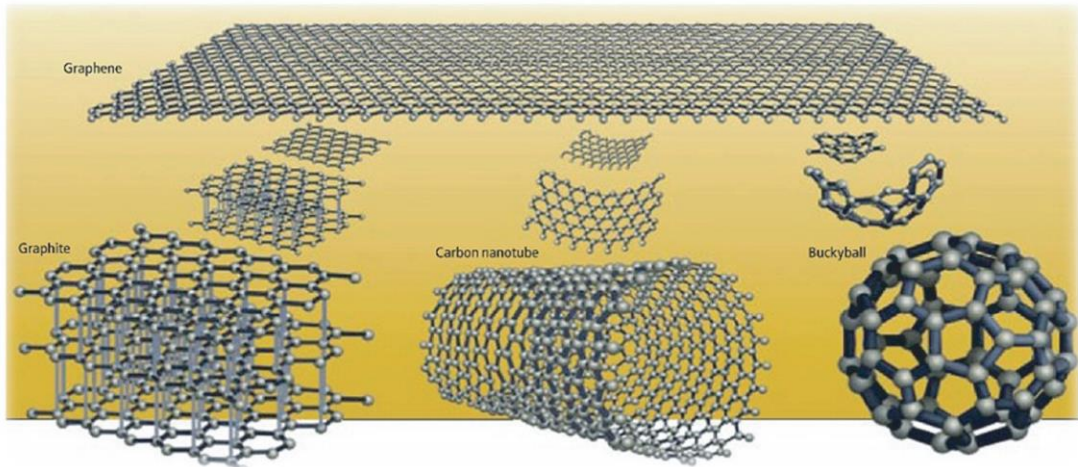
อินเดียมออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น มีแถบพลังงานประมาณ 3 อิเล็กตรอนโวลต์ จึงทำให้มีคุณสมบัติหลายอย่าง เช่น ความโปร่งแสง การนำไฟฟ้าที่สูงและการไม่ทำปฏิกิริยากับแก๊สที่พื้นผิว โดยคุณสมบัติของอินเดียมออกไซด์จึงมีการนำไปใช้ประยุกต์ใช้ในด้านต่างๆ เช่น ฟิล์มบาง โซล่าเซลล์และแบตเตอรี่ เป็นต้น

## 2.4 กราฟีน (Graphene) [28–29]

กราฟีน คือวัสดุที่มีโครงสร้างอันเกิดจากการจัดเรียงกันของคาร์บอนอะตอม แบบวงหกเหลี่ยม (hexagonal configuration) ในแนวระนาบ 2 มิติหลายๆวงต่อกันคล้ายกับตาข่ายกรงไข่เกิดเป็นแผ่นกราฟีนขนาดนาโน ปัจจุบันได้มีการศึกษาและนำกราฟีนมาใช้ประโยชน์กันอย่างกว้างขวางด้วยเพราะความสามารถทางการนำไฟฟ้าและมีความหนาแน่นต่อพื้นที่ถึง 2,630 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับหลอดคาร์บอนนาโนแบบวงเดี่ยว (single wall carbon nanotube) แล้วถือว่ามากกว่าถึงสองเท่า ดังนั้นกราฟีนจึงถูกนำมาประยุกต์ใช้กับงานทางด้านอิเล็กทรอนิกส์หลายด้าน อาทิ เช่น ทรานซิสเตอร์ อุปกรณ์บันทึกความจำ เซลล์แสงอาทิตย์ และ เซนเซอร์ทางเคมีไฟฟ้า เป็นต้น

กราฟีนถูกสังเคราะห์ขึ้นครั้งแรกด้วยวิธีการลอกผิวทางกลศาสตร์จุลภาค (micromechanical exfoliation) หรือการลอกชั้นบางๆ ของกราฟีนออกจากแกรไฟต์ วิธีนี้จะได้กราฟีนในปริมาณน้อย ซึ่งเป็นประโยชน์มากสำหรับการศึกษาสมบัติขั้นพื้นฐานแต่ในการสังเคราะห์กราฟีนส่วนใหญ่เพื่อให้ได้ปริมาณมาก และมีขนาดใหญ่ถึง 1 ตารางเซนติเมตร สามารถปลูกบนวัสดุรองรับที่เป็นโลหะ และเป็นชั้นเดียวของกราฟีนจริงๆ คือวิธีการตกสะสมทางเคมี (chemical vapor deposition :CVD) วิธีนี้มักจะใช้ในโรงงานผลิตฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำ แต่วิธีที่จะนำเสนอนี้เป็นวิธีการสังเคราะห์ทางเคมี สามารถทำได้ในระดับห้องปฏิบัติการได้ กราฟีนในปริมาณมากเป็นสารแขวนลอยและนำมาใช้ในงานได้หลากหลาย

หลักการในการสังเคราะห์กราฟีนด้วยวิธีทางเคมีเริ่มต้นด้วยการใช้กรดแก่หรือตัวออกซิแดนท์มาออกซิไดซ์แกรไฟต์ได้เป็นแกรไฟต์ออกไซด์ ซึ่งกลุ่มของออกไซด์เช่น ไฮดรอกซิล คาร์บอกซิลิกและคาร์บอนิล จะเข้าไปแทรกและเกาะเต็มระนาบพื้นผิวในแต่ละชั้นของแกรไฟต์ ทำให้แต่ละชั้นของแกรไฟต์กว้างขึ้นและลดแรงแวนเดอร์วาลส์ระหว่างชั้น หากแกรไฟต์ออกไซด์ถูกกระตุ้นด้วยแรงเพียงนิดเดียวเช่น การใช้คลื่นความถี่สูงก็สามารถหลุดลอกออกเป็นกราฟีนออกไซด์ (graphene oxide) ซึ่งมีสมบัติเป็นโมเลกุลที่ชอบน้ำ (hydrophilic) ละลายได้ดีในน้ำ แต่ไม่นำไฟฟ้าและสามารถรีดิวซ์ด้วยสารรีดักแทนซ์เช่น ไฮดราซีนไฮดรต ได้เป็นรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (reduced graphene oxide) ซึ่งสามารถรองและกระจายตัวได้ดีบนวัสดุสารรองรับ ใช้เป็นฟิล์มบางนำไฟฟ้า เช่น กระดาษนำไฟฟ้า (conducting graphene paper) เป็นต้น



รูป 2.4 โครงสร้างกราฟีนในแนวระนาบ 2 มิติ [29]

#### 2.4.1 คุณสมบัติของกราฟีน [29]

(1) เป็นวัสดุที่บางที่สุดเท่าที่มีการค้นพบถึงแม้ว่าในทางทฤษฎีเราไม่สามารถวัดความหนาของอะตอมได้แต่เราสามารถวัดระยะห่างระหว่างอะตอมได้ ทำให้สามารถประเมินคร่าวๆ ได้ว่าแผ่นกราฟีนหนาประมาณ 0.335 นาโนเมตร

(2) กราฟีนชั้นเดียวสามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่าโดยมีค่าการดูดซับแสงอยู่ที่ร้อยละ 2.3

(3) ความต้านทานไฟฟ้าต่ำมาก สามารถเป็นตัวนำไฟฟ้าได้ดีเกือบเท่าตัวนำไฟฟ้ายิ่งยวด ซึ่งมีค่ามากกว่าทองแดงหลายล้านเท่า แต่กราฟีนนำไฟฟ้าได้ดีมากที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งต่างจากตัวนำไฟฟ้ายิ่งยวดที่ต้องลดอุณหภูมิจนติดลบกว่าร้อยองศาเซลเซียส ถึงจะแสดงคุณสมบัติการนำไฟฟ้าแบบนั้นได้

(4) ในทางควอนตัมวัสดุที่มีขนาดเล็กจะมีคุณสมบัติพิเศษไม่เหมือนวัสดุชนิดเดียวกันที่มีขนาดใหญ่ สำหรับกราฟีนที่มีความหนาเพียงอะตอมเดียวในด้านความหนาจึงแสดงคุณสมบัติในทางควอนตัมออกมาแต่ในทางกว้างและยาวมีคุณสมบัติตามวัสดุปรกติกราฟีนจึงเป็นวัสดุที่มีคุณสมบัติเหมือนทั้งวัสดุธรรมดาและอนุภาคควอนตัมพร้อมๆ กัน

(5) กราฟีนมีค่าระดับความแข็งแรง (Stiffness) สูงกว่าเหล็กถึง 5 เท่า (เทียบเท่าหรือมากกว่าเพชร) แต่แม้จะแข็งแรงก็ขาดได้ยาก แผ่นกราฟีนกลับสามารถบิดงอ ม้วนหรือพับได้อย่างง่ายดายโดยไม่ทำให้โมเลกุลเสียหาย

(6) สภาพการนำทางความร้อน (Thermal conductivity) หรือความสามารถในการนำความร้อนจำเพาะซึ่งเราวัดค่าความนำความร้อนจำเพาะของกราฟีนได้สูงกว่าวัสดุประเภทอื่นๆ และยังนำความ

ร้อนได้ดีกว่าเพชร ด้วยคุณสมบัตินี้เองเราจึงสามารถนำกราฟีนไปช่วยในระบบระบายความร้อนใน CPU

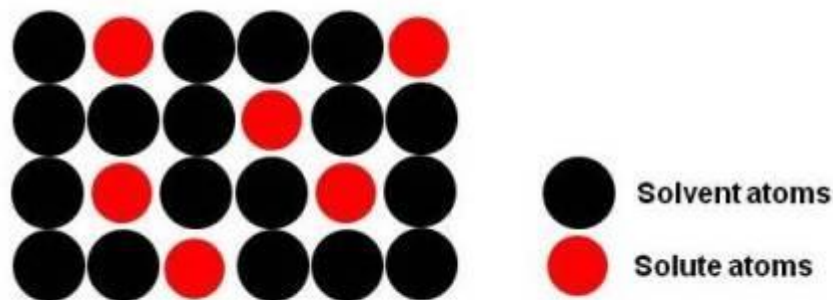
(7) กราฟีนมีค่าสภาพการเคลื่อนที่ได้ของอิเล็กตรอน (Mobility) สูงมากทำให้เราสามารถสร้างทรานซิสเตอร์ที่ทำงานเร็วมากๆ ได้

## 2.5 สารละลายของแข็งสององค์ประกอบ [30–31]

ในการกระจายตัวเข้าไปผสมกันของสารละลายของแข็งมีอยู่ด้วยกัน 2 รูปแบบ คือ

1. สารละลายของแข็งแบบแทนที่ (Substitutional solid solution)
2. สารละลายของแข็งแบบเซลล์แทรก (Interstitial solid solution)

(1) สารละลายของแข็งแบบแทนที่ เกิดจากอะตอมของธาตุ 2 ชนิด คือ อะตอมของตัวถูกละลาย สามารถเข้าไปแทนที่อะตอมของตัวทำละลาย ในโครงสร้างผลึกได้ ดังรูปที่ 2.5 โครงสร้างผลึกของโลหะผสมชนิดนี้จะไม่มีการเปลี่ยนแปลง แต่อาจจะเกิดการเสียรูปไปบ้าง โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อขนาดของอะตอมต่างกัน



Substitutional Solid Solutions

รูป 2.5 สารละลายของแข็งแบบแทนที่ อะตอมตัวถูกละลายเข้าไปแทนที่บางส่วน  
ของอะตอมตัวทำละลาย [30]

ระบบไบนารีไอโซมอร์ฟัส (Binary isomorphous system) หรือสารละลายของแข็งสององค์ประกอบ (binary solid solution) คือระบบที่ธาตุสองชนิดละลายเข้าด้วยกันอย่างสมบูรณ์ซึ่งจะเป็นไปตามกฎของฮูม-โรเธอรี (Hume-Rothery Rules) ที่กล่าวว่า

1. โครงสร้างผลึกของธาตุแต่ละชนิดต้องเหมือนกัน
2. ขนาดของอะตอมของธาตุทั้งสองต้องไม่ต่างกันเกินกว่าร้อยละ 15

3. ธาตุทั้งสองต้องมีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีไม่ต่างกันมากนัก (ไม่เกิดเป็นสารประกอบ)

4. ธาตุทั้งสองควรมีจำนวนอิเล็กตรอนวงนอกสุดเท่ากัน

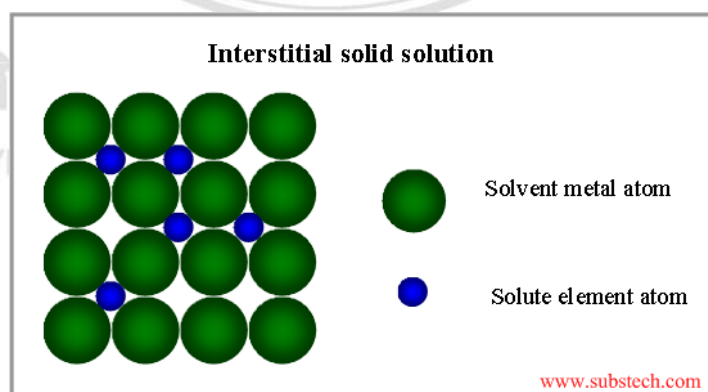
ปัจจัยที่เป็นตัวกำหนดการแทนที่ของไอออนในโครงสร้าง ได้แก่

(1) จำนวนประจุของไอออน – ไม่ควรต่างกันเกิน  $\pm 1$  เช่น  $Mg^{2+}/Fe^{2+}$  หรือ  $Al^{3+}/Si^{4+}$  ซึ่งในกรณีที่จำนวนประจุไม่เท่ากัน การแทนที่จะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อมีไอออนมาแทนที่เพิ่มเติม (ในตำแหน่งอื่นๆ ในโครงสร้างผลึก) เพื่อให้ประจุเกิดความสมดุล

(2) ขนาดของไอออน – ไม่ควรต่างกันเกินร้อยละ 15 จึงจะแทนที่ได้ทั้งหมด แต่ถ้าขนาดต่างกันอยู่ในช่วงร้อยละ 15–30 อาจแทนที่ได้บางส่วน ถ้าเกินร้อยละ 30 มักไม่ค่อยพบว่ามี การแทนที่กันได้

(3) อุณหภูมิ – ที่อุณหภูมิสูง พันธะระหว่างไอออนจะมีการสั่นมากกว่าปกติ จึงทำให้โครงสร้างขยายตัวและรองรับไอออนที่จะมาแทนที่ได้ดีกว่า ดังนั้น ไอออนขนาดใหญ่จึงสามารถเข้าไปได้ง่ายกว่าที่อุณหภูมิต่ำๆ

(2) ของแข็งแบบเซลล์แทรก เป็นสารละลายของแข็งที่เกิดขึ้น อันเนื่องมาจากอะตอมของตัวถูกละลายเข้าไปแทรกตัวอยู่ในช่องว่างของอะตอมตัวทำละลาย ระยะช่องว่างระหว่างอะตอมของตัวทำละลายกับช่องว่างระหว่างอะตอมของตัวทำละลายนี้ถูกเรียกว่า ซอก (Interstices) สารละลายของแข็งเซลล์แทรก จะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อขนาดของอะตอมของตัวทำละลายมีขนาดใหญ่กว่าขนาดของอะตอมตัวถูกละลาย



รูป 2.6 สารละลายของแข็งแบบเซลล์แทรก [31]

สารละลายของแข็งในของแข็งส่วนมากได้แก่ โลหะเจือ อาจเกิดขึ้นโดยอะตอมของตัวละลายเข้าไปแทนที่อะตอม แล้วทำละลายในแลตทิซผลึกของตัวละลาย ในกรณีเช่นนี้ขนาดของอะตอมของตัวละลายกับอะตอมของตัวทำละลายต้องใกล้เคียงกันแทนกันได้ และทำให้แลตทิซเสถียรภาพด้วย ถ้าอะตอมตัวทำละลายใหญ่เกินไป จะทำให้แลตทิซผลึกของตัวทำละลายต้องยืดขยายออก เพื่อให้ที่ทางกับอะตอมตัวละลายเข้าไปแทนที่อะตอมเดิม แต่ถ้าอะตอมตัวละลายเล็กเกินไป ก็อาจทำให้รูปร่างแลตทิซเบี้ยวได้ โดยทั่วไปแล้วจะเกิดสารละลายของแข็งได้เมื่ออะตอมมีรัศมีต่างกันไม่เกินร้อยละ 15 นอกจากนี้ สารละลายของแข็งแบบนี้จะเสถียรยิ่งขึ้นถ้าหากทั้งตัวทำละลายและตัวละลายมีแลตทิซผลึกแบบเดียวกัน ทอสมกับเงินรวมกันเป็นสารละลายได้ดี เนื่องจากโลหะทั้งสองมีแลตทิซเป็นแบบลูกบาศก์เหมือนกัน และมีขนาดรัศมีอะตอมเกือบเท่ากัน แต่โมลิบดีนัมละลายในเงินไม่ค่อยดีนักทั้งที่แลตทิซของโมลิบดีนัมเป็นแบบลูกบาศก์เหมือนกัน นอกจากขนาดของอะตอมและชนิดของแลตทิซผลึกแล้ว สารละลายของแข็งเกิดขึ้นได้ดีเมื่อธาตุทั้งสองชนิดมีสภาพไฟฟ้าลบพลังงานการแตกตัวเป็นไอออนและวาเลนซ์อิเล็กตรอนใกล้เคียงกัน โลหะเจือที่เป็นสารละลายของแข็ง มีทั้งสารละลายของแข็งแบบแทนที่กับชนิดสารละลายของแข็งแบบแทรก ซึ่งเกิดจากตัวละลายที่มีอะตอมขนาดเล็กเข้าไปแทรกในช่องว่างระหว่างอะตอมขนาดใหญ่ของตัวละลาย เช่น คาร์บอนละลายในเหล็ก ให้สารละลายของแข็งแบบแทรกชนิดหนึ่ง เกือบสองชนิดอาจตกผลึกรวมกันเป็นสารละลายของแข็งได้เหมือนกัน ถ้าหากเกลือทั้งสองชนิดมีแลตทิซผลึกแบบเดียวกัน สารละลายที่มีทั้งสารส้มโพแทสเซียม  $KAl(SO_4)_4 \cdot 12 H_2O$  และสารส้มโครม  $KCr(SO_4)_4 \cdot 12 H_2O$  ถ้าปล่อยให้ตกผลึก จะได้ผลึกเพียงชนิดเดียวออกมา ผลึกที่ได้มีทั้งไอออน  $K^+$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  และ  $SO_4^{2-}$  ในกรณีนี้ก็เช่นเดียวกับโลหะเจือ ไอออนจะต้องมีขนาดใกล้เคียงกัน ประจุเท่ากัน  $Al^{3+}$  และ  $Cr^{3+}$  มีขนาดใกล้เคียงกันและมีประจุ +3 เหมือนกัน

## 2.6 กระบวนการเฟลตสเปรียไฟโรลิซิส [32–38]

### 2.6.1 หลักการในการผลิตวัสดุนาโนโลหะออกไซด์โดยกระบวนการเฟลตสเปรียไฟโรลิซิส

ในกระบวนการของการสังเคราะห์โดยใช้เปลวไฟนั้น จะเป็นวิธีการที่ถูกนำมาใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคให้ได้ในระดับนาโน ในขั้นตอนของการสังเคราะห์นั้น สารละลายตัวอย่างจะถูกฉีดเข้าไปในระบบ แล้วเกิดลักษณะที่เป็นไอเกิดขึ้น ซึ่งจะทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง เป็นผลให้ได้ผงละเอียดระดับนาโน โดยทั่วไปแล้ว ผงที่ได้จะมีการเกาะรวมกัน (aggregate) ของอนุภาคเดี่ยว (primary particles) ขนาดของอนุภาคที่ได้โดยวิธีนี้ จะมีช่วงที่กว้างตั้งแต่ระดับ 2–3 นาโนเมตร จนถึงระดับ 100 นาโนเมตรขึ้นไป ทั้งนี้เนื่องจากองค์ประกอบเงื่อนไขและสถานะต่างๆ ในระบบการ

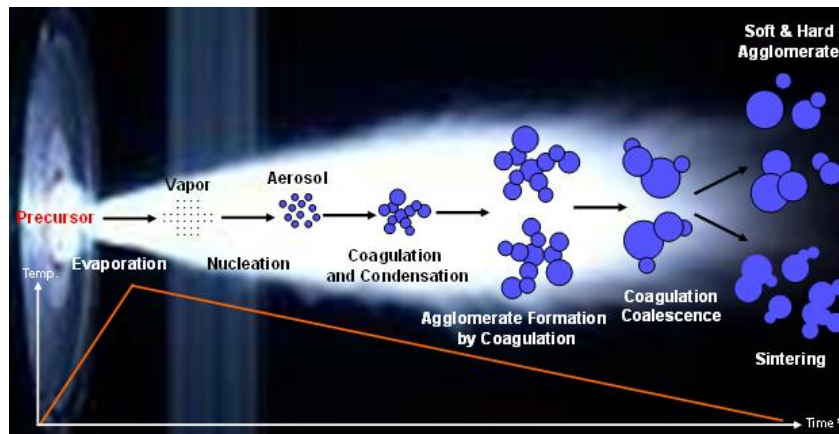
สังเคราะห์ปัจจัยต่าง ๆ ที่ใช้ในการสังเคราะห์ ล้วนแล้วแต่มีผลทำให้ได้ขนาดและสัมพันธภาพของอนุภาคที่ต่างกันออกไป ในการสังเคราะห์ได้อนุภาคที่มีความบริสุทธิ์สูงและมีการกระจายตัวของอนุภาคอยู่ในช่วงที่แคบนั้น สามารถเตรียมได้โดยขึ้นอยู่กับประสิทธิภาพของระบบเครื่องรีแอกเตอร์ ซึ่งระบบรีแอกเตอร์นี้จะถูกใช้มากในระดับอุตสาหกรรม เพื่อทำการเตรียมสารหลายชนิดโดยการเผาไหม้ของสารประกอบจำพวกเฮไลด์และไอของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน กระบวนการเผาไหม้ของสารละลายตั้งต้นให้เป็นแบบละอองหยด (liquid precursor droplets) จะสามารถใช้เป็นหลักการพื้นฐานในการเตรียมผงผสมออกไซด์ได้ หรือ นิยมเรียกกันว่า เฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส (flame spray pyrolysis; FSP) ซึ่งจุดเด่นของกระบวนการนี้ จะเป็นระบบที่จะใช้สังเคราะห์สาร โดยใช้การทำปฏิกิริยาร่วมผสมของแก๊สชนิดมีเทนและออกซิเจน ซึ่งจะใช้เป็นตัวจุดติดไฟและเป็นตัวช่วยกระจายละอองหยดของสารละลายตั้งต้นด้วย กระบวนการเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิสสามารถที่จะผลิตผงผสมโลหะออกไซด์ได้ในระดับ 1–200 นาโนเมตร โดยสามารถใช้สารตั้งต้นที่มีราคาถูกและแพงตามความเหมาะสม ซึ่งสามารถที่จะผลิตได้ในอัตราของการผลิตถึง 250 กรัมต่อชั่วโมงในอุตสาหกรรมขนาดใหญ่ ทั้งนี้อัตราของการผลิตหรือประสิทธิภาพที่ได้นั้น จะขึ้นอยู่กับสภาวะเงื่อนไขในการสังเคราะห์โดยตรง ในแง่ของกลไกในการสังเคราะห์เพื่อเปลี่ยนสภาพจากสถานะไอหรือก๊าซไปเป็นอนุภาคนั้น (gas-to-particle conversion) พิจารณารูป 2.7 หรือจากสารละลายละอองหยดไปเป็นผงอนุภาค (droplet-to-particle conversion) พิจารณารูป 2.8 นั้น สารละลายตั้งต้นจะถูกทำให้เป็นละอองภายในผนังที่มีความร้อนของรีแอกเตอร์ ซึ่งละอองหยดเหล่านี้ผ่านระบบการระเหยให้กลายเป็นไอ การทำให้แห้ง เฮอร์ไมติกของการตกตะกอนของอนุภาคที่อุณหภูมิสูง เพื่อที่จะก่อตัวเป็นอนุภาคที่มีลักษณะเป็นรูพรุนระดับไมโครเมตรและในที่สุดก็จะเกิดการแน่นตัวโดยผ่านกระบวนการการเผาให้เกิดการแน่นตัว (sintering) นั่นเอง ในระบบภายในของรีแอกเตอร์นั้น ระดับพลังงานของเปลวไฟจะถูกใช้ในการขับเคลื่อนการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีของสารละลายตั้งต้น เป็นผลให้เกิดลักษณะกลุ่มก้อน ซึ่งสามารถที่จะเติบโตเป็นอนุภาคระดับนาโนได้โดยเกิดการเติบโตที่บริเวณพื้นผิวและเกิดกระบวนการแข็งลักษณะที่เป็นก้อน (coagulation) และการเกิดลักษณะของการเกาะรวมตัวกันของอนุภาคเป็นก้อนหยาบ (coalescence) ที่อุณหภูมิสูงนั่นเอง สุดท้ายอนุภาคจะถูกเก็บไว้บนกระดาดกรองที่ทำการติดตั้งไว้ในส่วนของคอลเล็กเตอร์ (collector zone) ในการใช้เปลวไฟเป็นแหล่งให้ความร้อน ก็เนื่องจากในกระบวนการเฟลมสเปรย์ไพโรลิซินั้น การพ่นของละอองฝอยจากสารละลายตั้งต้นจะมีการก่อตัวของเปลวไฟในลักษณะที่เกิดขึ้นด้วยตัวเอง (self-sustaining flame) ซึ่งจะทำให้เกิดกระบวนการการระเหยและเกิดการเผาไหม้ของละอองฝอยจากกระบวนการพื้นฐานของการพ่นละอองฝอยปกติชนิดไม่ใช้เปลวไฟ ซึ่งเชื้อเพลิงที่ใช้รองรับนั้น จะมีการใช้ในกระบวนการซึ่งจะ

แยกกันอย่างชัดเจนจากสารละลายตั้งต้นละอองฝอย โดยในตอนหลังละอองฝอยจะถูกทำให้เปลี่ยนสถานะไปอย่างรวดเร็ว ดังนั้นการปล่อยสารละลายตั้งต้นเข้าไปในระบบจะสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ โดยตรงกับแก๊สออกซิเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ ข้อดีของวิธีเฟลมสเปร์ย์ไฟโรลิซิสนี้จะเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพที่ดีของการละลายสารตั้งต้นซึ่งถูกพ่นเข้าไปในระบบและมีการเผาไหม้โดยเชื้อเพลิงได้โดยตรง มีความง่ายที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ในบริเวณที่มีความร้อน เช่น เปลวไฟ และยังมีความยืดหยุ่นในการใช้อัตราเร็วในการพ่นสารเข้าไปด้วยอัตราที่ต่างกันไปตามความเหมาะสม สำหรับการก่อตัวให้เกิดเป็นอนุภาคระดับนาโนได้ดี

ลักษณะทางกายภาพที่มีผลต่อขนาดอนุภาคอีกอย่างหนึ่ง ที่มีความสำคัญและเห็นได้จากกระบวนการนี้คือ ค่าของอัตราการไหลของตัวออกซิเจนที่ กล่าวคืออัตราที่ใช้ในการพ่นสารละลายตั้งต้นที่ช้าจะทำให้ค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างละอองฝอยกับแก๊สในระบบการเผาไหม้เพิ่มมากขึ้น โดยจะแปรผันตรงกับการเพิ่มขึ้นของอัตราการไหลของตัวออกซิเจน ซึ่งจะส่งผลให้ความสูงของเปลวไฟที่เกิดการเผาไหม้นั้นมีค่าลดลง นำไปสู่การลดลงของเวลาในการเกิดการพอกตัวของอนุภาค (Residence time) ในแต่ละขั้นตอน ซึ่งเวลานี้นี้จะเป็นเวลาที่สำคัญที่จะใช้ในการก่อเกิดและการขยายตัวของขนาดอนุภาคนั้นเอง ในการใช้แก๊สออกซิเจนเป็นตัวออกซิเจนสำหรับการเผาไหม้ ละอองพ่นฝอยนั้นจะทำให้เกิดการเผาไหม้ได้เร็วกว่าในสภาวะอากาศทั่วไป ดังนั้นการเกิดอนุภาคในขั้นตอนต่าง ๆ ก็จะใช้ค่าเวลาในการเกิดการพอกตัวที่ยาวนานกว่า ณ อุณหภูมิสูงนั่นเอง [32–35]



รูป 2.7 เครื่องผลิตอนุภาคนาโนความบริสุทธิ์สูงเฟลมสเปร์ย์ไฟโรลิซิสจัดตั้งที่คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

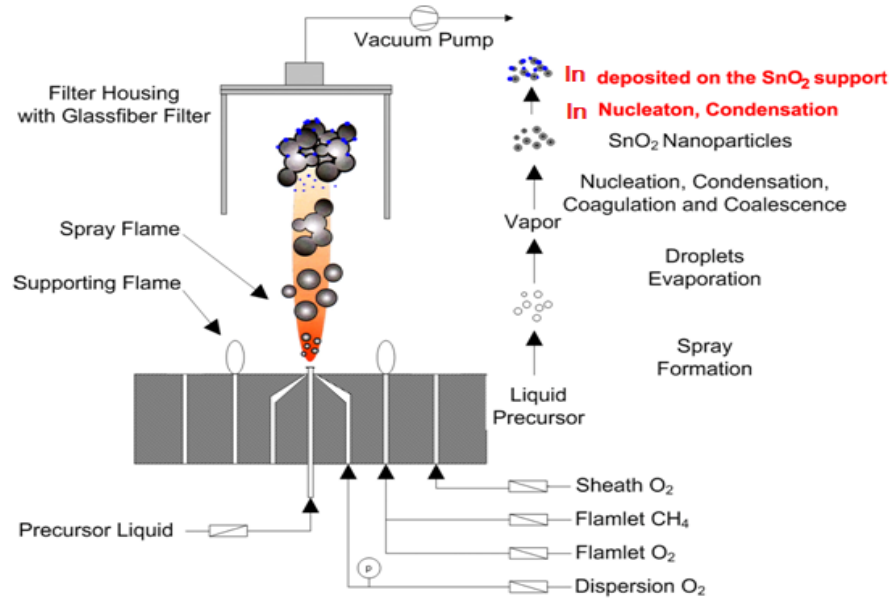


รูป 2.8 ขั้นตอนการก่อตัวเป็นอนุภาคนาโนจากกระบวนการเฟลมสเปรย์ไฟโรลิซิส

อีกปัจจัยที่มีความสำคัญมากอีกปัจจัยหนึ่ง ในการควบคุมขนาดอนุภาคและเวลาในการพักตัวของอนุภาค นั่นก็คือ อัตราเร็วที่ใช้ในการฉีดสารเข้าไปในระบบ (liquid precursor feed rate) และ อัตราเร็วของการพาแก๊สออกซิเจนเข้าไปเป็นตัวกระจายละอองฝอย (oxygen dispersion feed rate) เนื่องจากว่าที่ค่าอัตราเร็วที่ใช้ในการฉีดสารเข้าไปในระบบมีค่าที่ต่ำ ประกอบกับการใช้อัตราเร็วของการพาแก๊สออกซิเจนเข้าไปเป็นตัวกระจายละอองฝอยมีค่าที่สูงนั้น จะเป็นการช่วยลดระดับของการใช้เวลาในการพักตัวของอนุภาคที่ต่ำลง ทำให้การก่อตัวของอนุภาคในแต่ละขั้นตอนมีค่าที่ต่ำ ส่งผลให้ขนาดของอนุภาคมีขนาดที่เล็กลงเมื่อเทียบกับการใช้อัตราเร็วที่ใช้ในการฉีดสารเข้าไปในระบบมีค่าที่สูงและการใช้อัตราเร็วของการพาแก๊สออกซิเจนเข้าไปเป็นตัวกระจายละอองฝอยมีค่าต่ำ [36–38]

กระบวนการเฟลมสเปรย์ไฟโรลิซิสสามารถผลิตโลหะผสมออกไซด์ในขนาดระหว่าง 1–200 นาโนเมตร จากสารตั้งต้นราคาถูกในอัตราการผลิตถึง 250 กรัมต่อชั่วโมง ในกระบวนการเฟลมสเปรย์ไฟโรลิซิสดั้งเดิม สารละลายของเกลือโลหะทำให้เป็นฝอยผ่านเข้าไปในรีแอกเตอร์ที่มีผนังภายในร้อน แอโรซอลจะผ่านกระบวนการระเหยทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของตัวถูกละลายที่อยู่ภายในจนทำให้แห้ง อนุภาคเกิดการตกตะกอนที่อุณหภูมิสูงเป็นอนุภาคที่กลวงภายในที่สุดเกิดกระบวนการแน่นตัวเป็นเซรามิกของโลหะออกไซด์ กระบวนการเฟลมสเปรย์ไฟโรลิซิสใช้เปลวไฟเป็นแหล่งของความร้อนจากแก๊สมีเทนผสมกับแก๊สออกซิเจน โดยที่สเปรย์เกิดเปลวไฟที่เผาไหม้เอง ทำให้เกิดการระเหยและการเผาไหม้ของหยดสารละลายจากแก๊สออกซิเจนที่อยู่รอบนอก โดยที่สารตั้งต้นในสถานะของเหลวเป็นหยดสารละลายประกอบด้วยสารตั้งต้นตัวทำละลายอินทรีย์ ซึ่งจะให้พลังงานในการเผาไหม้ เมื่อหมดสารละลายถูกสเปรย์เข้าไปในเปลวไฟจะเกิดการกระจายของสารตั้งต้น การเกิดการระเหยและเกิดปฏิกิริยาเผาไหม้ เกิดนิวคลีเอชันและเกิดการรวมตัวกันของอนุภาคในบริเวณที่ 3 อนุภาคนาโนจะถูกเก็บบนกระดาษกรองโดยใช้ปั๊มสุญญากาศช่วย นอกจากนี้ยัง

มีกระบวนการเฟรมสเปรย์ไฟโรลิซิสอื่น มีเชื้อเพลิงอื่นเพิ่มเติมจากสารละลายตั้งต้น เช่น แก๊สไฮโดรเจนในเปลวไฟ ออกซิ-ไฮโดรเจน ทำให้หยดสารละลายระเหยอย่างรวดเร็ว สารตั้งต้นสามารถทำปฏิกิริยากับออกซิเจน กระบวนการหลังนี้นำไปใช้สังเคราะห์ผงของโลหะออกไซด์ผสม เช่น  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$   $\text{BaTiO}_3$  ตัวนำยิ่งยวด เป็นต้น



รูป 2.9 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนทินไดออกไซด์ที่เจือด้วยอินเดียมโดยกระบวนการเฟรมสเปรย์ไฟโรลิซิส

ข้อได้เปรียบของกระบวนการเฟรมสเปรย์ไฟโรลิซิส รวมถึงความสามารถในการละลายสารตั้งต้นเข้าไปในเชื้อเพลิง ความง่ายของการนำสารตั้งต้นเข้าไปในโซนของการเกิดปฏิกิริยาที่ร้อน (ในเปลวไฟ) และความยืดหยุ่นในการพ่นฝอยที่มีความเร็วสูงทำให้เกิดแอโรซอลอย่างรวดเร็ว ที่สำคัญที่สุดของกระบวนการเฟรมสเปรย์ไฟโรลิซิส คือความสามารถในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนภายในขั้นตอนเดียวที่อุณหภูมิสูงโดยไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางจุลภาคและขนาดของอนุภาคโลหะออกไซด์ในกระบวนการอบอ่อน ซึ่งจำเป็นในกระบวนการเฟรมสเปรย์ไฟโรลิซิสในขณะที่เกิดการเปลี่ยนแปลงการสังเคราะห์ด้วยสารละลาย

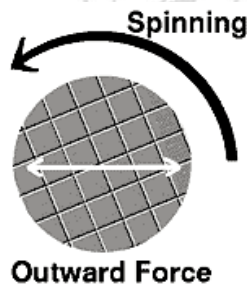
## 2.7 วิธีเคลือบหมุนเหวี่ยงกระจาย (Spin Coating) [39]

เทคนิคการเคลือบหมุนเหวี่ยงกระจายถูกใช้ในงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการทำแผ่นฟิล์มบาง มา มากกว่า 10 ปีแล้ว โดยหลักการก็คือ มีการหยดสารละลายที่ต้องการทำฟิล์มบางลงบนศูนย์กลางของ แผ่นรองรับหรือซับสเตรท ที่หมุนด้วยความถี่ค่าหนึ่ง ที่ใช้กันทั่วไปประมาณ 1,500–3,000 รอบต่อ นาทิดังรูป



รูป 2.10 การหยดสารละลายลงบนแผ่นรองรับในการทำฟิล์มบางโดยวิธีเคลือบหมุนเหวี่ยงกระจาย [39]

ความเร่งเข้าสู่ศูนย์กลางจากการที่แผ่นรองรับนั้นหมุน เป็นปัจจัยทำให้หยดของเหลวเกิดทำ ให้แผ่ออกตามทิศทางของแรงสู่ศูนย์กลางจนทั่วทั้งแผ่นของตัวรองรับ ดังรูป 2.11

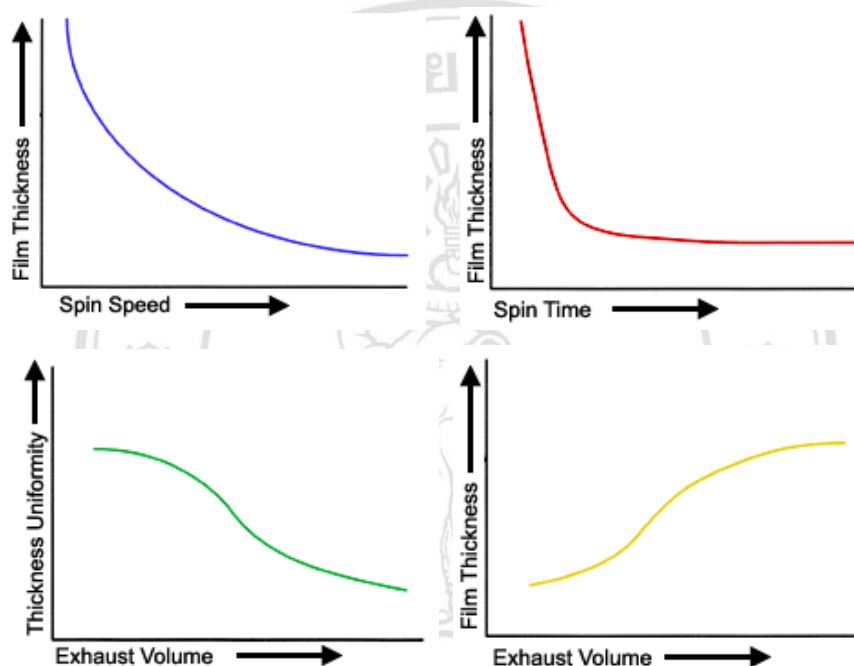


รูป 2.11 ทิศทางการแผ่ของหยดของเหลวเมื่อหยดลงบนแผ่นรองรับขณะกำลังหมุน [39]

เมื่อสารละลายแห้งก็จะได้แผ่นฟิล์มบางตามต้องการ แต่ถ้าพิจารณากันอย่างละเอียดแล้ว พบว่า การทำแผ่นฟิล์มบางด้วยวิธีนี้มีปัจจัยที่สำคัญเกี่ยวข้องอยู่หลายประการ ซึ่งมีทั้งปัจจัยที่เกี่ยวข้อง กับสมบัติของสารละลายที่ต้องการทำแผ่นฟิล์มบาง ได้แก่ ความหนืด อัตราการแห้ง ความหนาแน่น ความเข้มข้นสารละลาย ความตึงผิว เป็นต้น อีกทั้งยังมีปัจจัยจากแผ่นรองรับ เช่น ความสารถในการ เปียก นอกจากนี้ยังมีความเกี่ยวข้องจากกระบวนการในการทำแผ่นฟิล์มบาง ได้แก่ ความเร็วรอบใน การหมุน สิ่งเหล่านี้ล้วนมีผลต่อความหนาและคุณภาพของแผ่นฟิล์มบางได้แทบทั้งสิ้น แต่สิ่งที่สำคัญ ที่สุดในการทำฟิล์มบางก็คือ ต้องสามารถทำซ้ำได้โดยที่ความหนาของฟิล์มนั้นต้องอยู่ในความ คลาดเคลื่อนไม่มากเกินไป (ประมาณร้อยละ  $\pm 10$ ) ซึ่งกรณีนี้ความแน่นอนในการกำหนดความเร็วใน

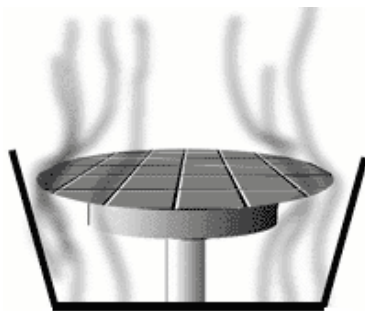
การหมุนของเครื่องเคลือบหมุนเหวี่ยงกระจายนั้น มีความสำคัญอย่างมาก โดยที่ความเร็วสูง (>1,500 รอบต่อนาที) นั้นความคลาดเคลื่อนของความเร็วไม่ควรเกิน  $\pm 50$  รอบต่อนาที ส่วนที่ความเร็วต่ำ ประมาณ 500 รอบต่อนาที ความคลาดเคลื่อนของความเร็วไม่ควรเกิน  $\pm 5$  รอบต่อนาที

โดยทั่วไปเราทราบกันดีอยู่แล้วว่า ความหนาฟิล์มกับความเร็วในการหมุนและเวลาในการหมุน โดยความหนาของฟิล์มจะบางลงเมื่อความเร็วและเวลาในการหมุนมากขึ้นและฟิล์มที่หนาจะมีความเร็วในการหมุนสูง เวลาในการหมุนน้อยและปริมาณของสารเคลือบมาก ดังรูป 2.12



รูป 2.12 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของฟิล์มกับความเร็ว เวลาและปริมาตรของสารละลายที่ใช้ในการหมุนเหวี่ยง [39]

นอกจากนี้ยังมีอีกขั้นตอนที่สำคัญก็คือ ขั้นตอนในการทำให้แผ่นฟิล์มให้แห้งโดยการทำให้ความร้อนเข้าไปเร่งการระเหยของตัวทำละลายให้ออกไปเร็วยิ่งขึ้นในขณะที่ทำการหมุนเพื่อให้แผ่นฟิล์มบางพร้อมใช้งานได้ทันทีเพราะหลังจากผ่านขั้นตอนในการหมุนแล้วแผ่นฟิล์มยังไม่แห้งดีเมื่อนำไปใช้งานอาจทำให้เกิดปัญหาได้ เช่น แผ่นฟิล์มหลุดออกจากแผ่นรองรับหรือความหนาของฟิล์มไม่สม่ำเสมอ ซึ่งปัญหาในลักษณะนี้จะพบได้เมื่อใช้ความเร็วในการหมุนสูง ประมาณ 1,500–6,000 รอบต่อนาที แต่ถ้าใช้ความเร็วในการหมุนต่ำ ประมาณ 500 รอบต่อนาที และใช้เวลาในการหมุนนานมากพอเราก็จะได้แผ่นฟิล์มบางที่แห้งโดยความหนาของฟิล์มเริ่มเข้าสู่ค่าคงที่และแผ่นฟิล์มที่ได้ยังมีความคลาดเคลื่อนของความหนาที่น้อยมากประมาณร้อยละ  $\pm 10$



รูป 2.13 การให้ความร้อนในขณะที่ทำการเคลือบหมุนเหวี่ยงกระจายเพื่อเร่งการระเหยของสารละลาย  
[39]

เนื่องจากอัตราการแห้งของสารละลายในระหว่างการหมุนนั้นขึ้นอยู่กับธรรมชาติของตัวทำละลายที่ใช้ ซึ่งจะมีค่าแตกต่างกันไปตามชนิดของสารที่เป็นตัวทำละลายและอัตราการแห้งนั้นยังขึ้นอยู่กับสภาพแวดล้อมภายนอกด้วย เช่น อุณหภูมิและความชื้นในอากาศ เป็นต้น ซึ่งล้วนเป็นสิ่งที่ละเอียดไม่ได้เช่นกัน การลดปัญหาจากกรณีนี้ต้องทำฝาปิดไม่ให้อากาศจากภายนอกเข้าไปได้และมีส่วนที่ควบคุมอุณหภูมิและความชื้นในภาชนะที่ทำการหมุนก็จะช่วยให้แผ่นฟิล์มบางที่ได้นั้นมีคุณภาพและได้มาตรฐานมากยิ่งขึ้น

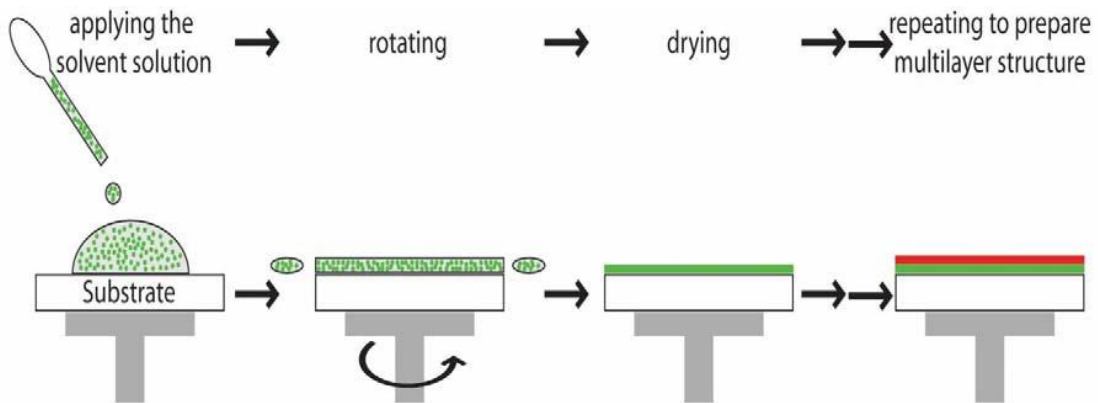
### 2.7.1 วิธีการหมุน

สำหรับวิธีการทำแผ่นฟิล์มบางด้วยวิธีการเคลือบหมุนเหวี่ยงกระจายนั้นมีอยู่ 2 วิธี คือ Static dispense และ Dynamic dispense

(1) **Static dispense** เป็นวิธีในการทำการเคลือบหมุนเหวี่ยงกระจาย โดยใช้ความเร็วในการหมุนสูงประมาณ 1,500—6,000 รอบต่อนาที เหมาะสำหรับสารละลายที่มีความหนืดมากและแผ่นรองรับที่มีขนาดใหญ่มาก ซึ่งต้องใช้สารละลายในการทำแผ่นฟิล์มบางมาก เนื่องจากแรงเหวี่ยงที่เกิดขึ้นกับสารละลายนั้นมีมากทำให้สารละลายส่วนใหญ่หลุดออกนอกแผ่นรองรับไป ซึ่งปริมาตรสารละลายที่ต้องใช้อาจอยู่ในช่วง 1 ถึง 10 ลูกบาศก์เซนติเมตร ขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวของตัวรองรับและความเร็วในการหมุน

(2) **Dynamic dispense** เป็นวิธีในการทำการเคลือบหมุนเหวี่ยงกระจายโดยใช้ความเร็วต่ำประมาณ 500 รอบต่อนาที เหมาะสำหรับสารละลายที่มีความหนืดน้อยหรือปานกลางและยังช่วยประหยัดสารละลายมากกว่าวิธี Static dispense อีกด้วยและข้อดีของวิธีนี้อีกประการหนึ่งของ

วิธีนี้คือ สามารถทำแผ่นฟิล์มบนผิวรองรับที่มีความสามารถเปียกน้อยได้ ซึ่งเกิดจากการที่มีแรงเชื่อมแน่น (cohesive force) ในของเหลวมีค่ามากกว่าแรงยึดติด (adhesive force) ระหว่างสารละลายกับตัวรองรับและการใช้ความเร็วในการหมุนตัวนั้นยังช่วยทำให้ความหนาของฟิล์มมีความสม่ำเสมออีกด้วย



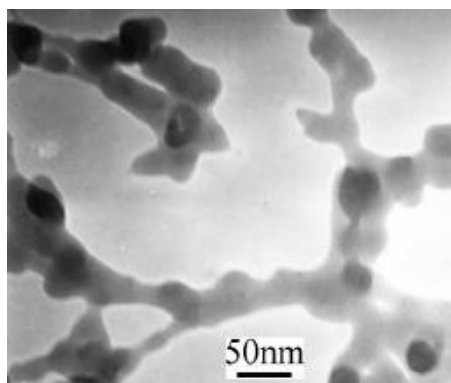
รูป 2.14 กระบวนการเตรียมตัวรับรู้โดยวิธีเคลือบหมุนเหวี่ยงกระจาย [39]

## 2.8 การทบทวนวรรณกรรม (Literature reviews)

### 2.8.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนทินไดออกไซด์โดยวิธีต่าง ๆ

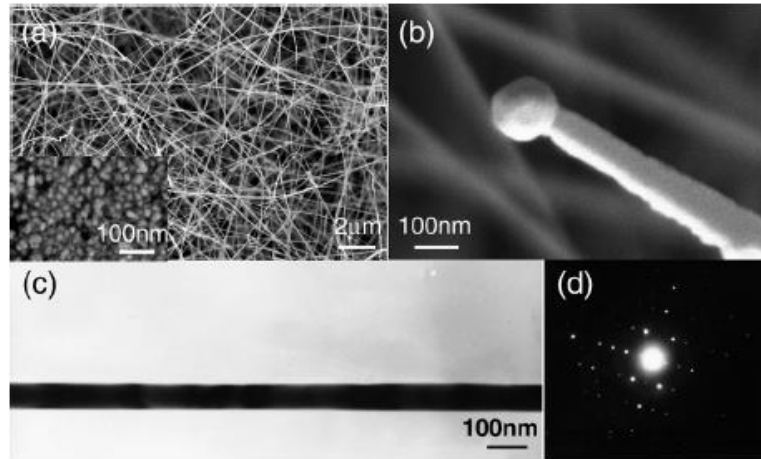
ในช่วงระยะเวลา 10 กว่าปีที่ผ่านมา ได้มีงานวิจัยอย่างมากมายที่เกี่ยวกับการสังเคราะห์อนุภาคนาโนทินไดออกไซด์ด้วยวิธีต่าง ๆ มากมาย มีการควบคุมคุณสมบัติทั้งเชิงกายภาพและเคมีแตกต่างกัน จึงขอสรุปผลงานที่สำคัญดังนี้

ในปี 2004 Yang และ คณะ [40] ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนทินไดออกไซด์โดยการควบคุมความร้อนของผงละเอียดที่ผ่านการบดภายใต้พื้นฐานของวิธีปฏิกิริยาแมกคาโนเคมีคอล ในการสังเคราะห์นั้นจะใช้สารตั้งต้น คือ Anhydrous  $\text{SnCl}_2$ , granular anhydrous  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  และ  $\text{NaCl}$  พบว่า ขนาดอนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการควบคุมระบบความร้อนมีค่าเพิ่มขึ้น โดยที่ขนาดของอนุภาคจะมีขนาดอยู่ในช่วง 25–40 นาโนเมตร ซึ่งจะมีความหนาเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์มีค่าสูงขึ้นจาก 450 ถึง 800 องศาเซลเซียส

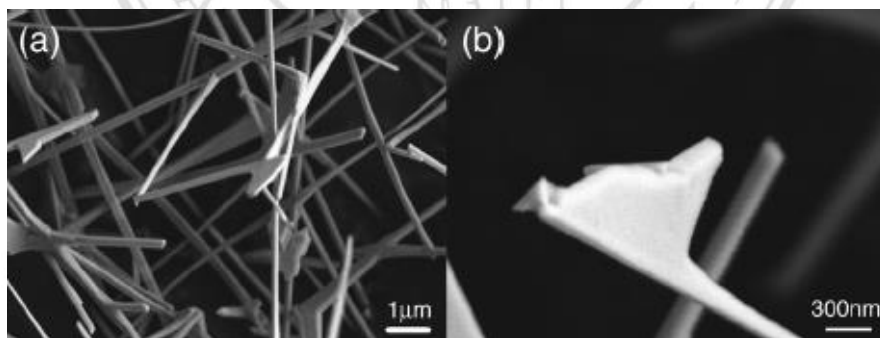


รูป 2.15 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของอนุภาคนาโนทินไดออกไซด์ [40]

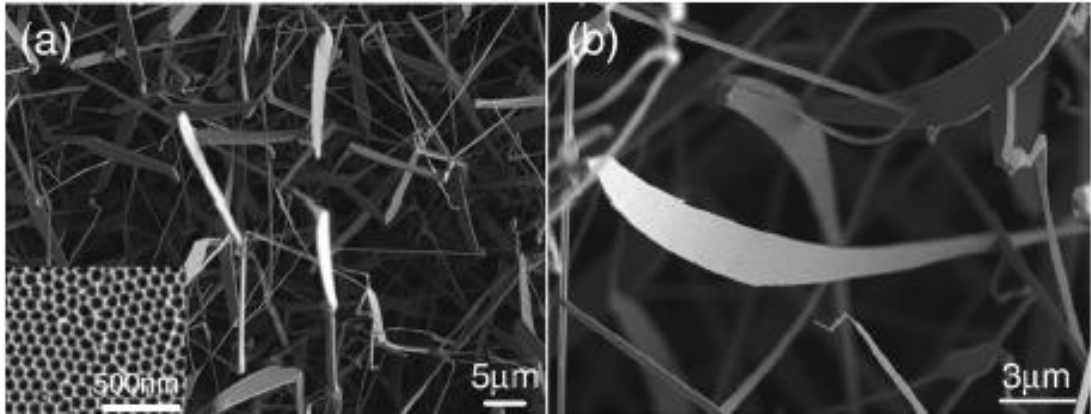
ในปี 2007 Qu และคณะ [41] ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนทินไดออกไซด์ที่มีหลายลักษณะของสัณฐานวิทยา โดยวิธีการตกตะกอนไอทางเคมี ในการควบคุมการสังเคราะห์ให้ได้รูปทรงต่าง ๆ นั้น ปัจจัยที่สำคัญส่วนใหญ่จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและแบบพิมพ์เป็นหลัก โดยที่ลักษณะรูปทรงแบบเส้นลวดนาโน (nanowire) นั้น จะมีขนาดความยาวในช่วง 10 ถึง 100 ไมโครเมตร และมีเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 80 นาโนเมตร โดยใช้แบบพิมพ์ชนิด Anodic aluminum oxide (AAO) กับการเชื่อมประสานโดยใช้อนุภาคทองเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิประมาณ 600 องศาเซลเซียส ในส่วนของรูปทรงแบบแท่ง (nanorod) และแบบรูปธง (flag-like) นั้นจะมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางที่ใหญ่กว่า 100 นาโนเมตร และมีความยาวในช่วง 10 ถึง 100 ไมโครเมตร โดยถูกเตรียมภายใต้สภาวะเดียวกันกับรูปทรงแบบลวดนาโน โดยใช้แบบพิมพ์ชนิด Anodic aluminum oxide กับการเชื่อมประสานโดยใช้อนุภาคทองเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ที่อุณหภูมิสูงกว่า อุณหภูมิที่ใช้ในการควบคุมประมาณ 850 องศาเซลเซียส ส่วนลักษณะรูปทรงเป็นชั้นซ้อนกันแบบแผ่นนาโน Falchion ทินไดออกไซด์ นั้นจะมีความหนาประมาณ 10 ถึง 100 นาโนเมตร และความยาวของลักษณะเป็นแบบที่จะเตรียมได้โดยใช้แบบพิมพ์ชนิด Anodic aluminum oxide ปราศจากการเชื่อมประสานโดยอนุภาคทองเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ที่อุณหภูมิที่ใช้ในการควบคุมประมาณ 850 องศาเซลเซียส ซึ่งปัจจัยส่วนใหญ่เหล่านี้จะมีผลอย่างมากในการควบคุมขนาดและลักษณะรูปทรงของอนุภาคที่ต่างกันไป



รูป 2.16 (a) ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของอนุภาคนาโนทึนไดออกไซด์ที่มีลักษณะสัณฐานวิทยาเป็นรูปท่อ ภาพที่แทรกอยู่แสดงถึงสัณฐานวิทยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคทอง โดยใช้แบบพิมพ์ชนิด Anodic aluminum oxide ก่อนทำการเคลือบ (b) ภาพถ่ายลักษณะท่อนาโนกับอนุภาคทองที่ปลายเข็ม (c) ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของท่อนาโนเดี่ยว และ (d) รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ซึ่งสอดคล้องกับลักษณะเป็นผลึกของรูปถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (c) [41]

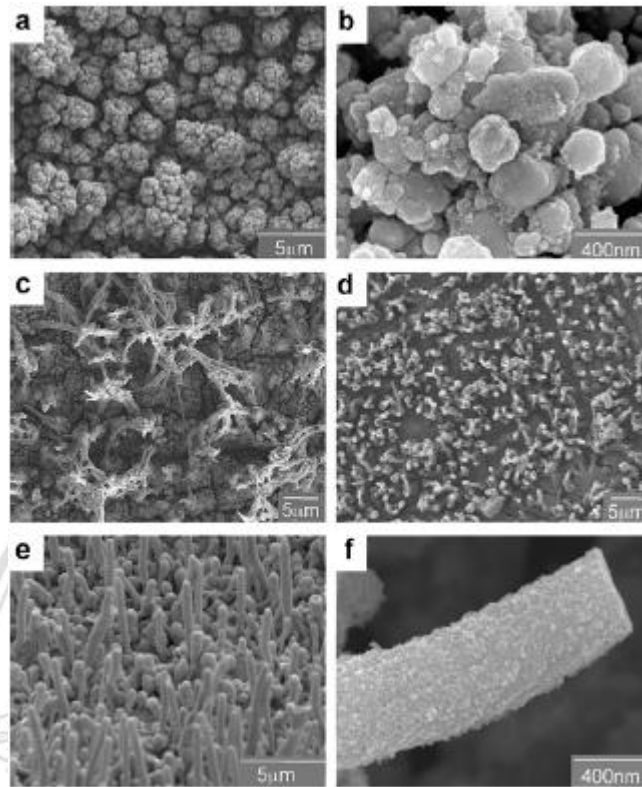


รูป 2.17 (a) ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของรูปทรงแบบหลอดนาโนโดยใช้แบบพิมพ์ชนิด Anodic aluminum oxide กับการเชื่อมประสาน โดยใช้ อนุภาคทองเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ที่อุณหภูมิสูงกว่า อุณหภูมิที่ใช้ในการควบคุมประมาณ 850 องศาเซลเซียส (b) ภาพถ่ายของท่อนาโนที่มีปลายท่อเป็นรูปธง [41]



รูป 2.18 (a) ภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแบบเปล่งสนามไฟฟ้าของรูปทรงแบบลวดนาโน โดยใช้แบบพิมพ์ชนิด Anodic aluminum oxide ปราศจากการเชื่อมประสาน โดยอนุภาคทองเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แต่อุณหภูมิที่ใช้ในการควบคุมประมาณ 850 องศาเซลเซียส ภาพที่แทรกอยู่แสดงถึงสัณฐานวิทยาที่ปราศจากตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคทอง โดยใช้แบบพิมพ์ชนิด Anodic aluminum oxide ก่อนทำการเคลือบ [41]

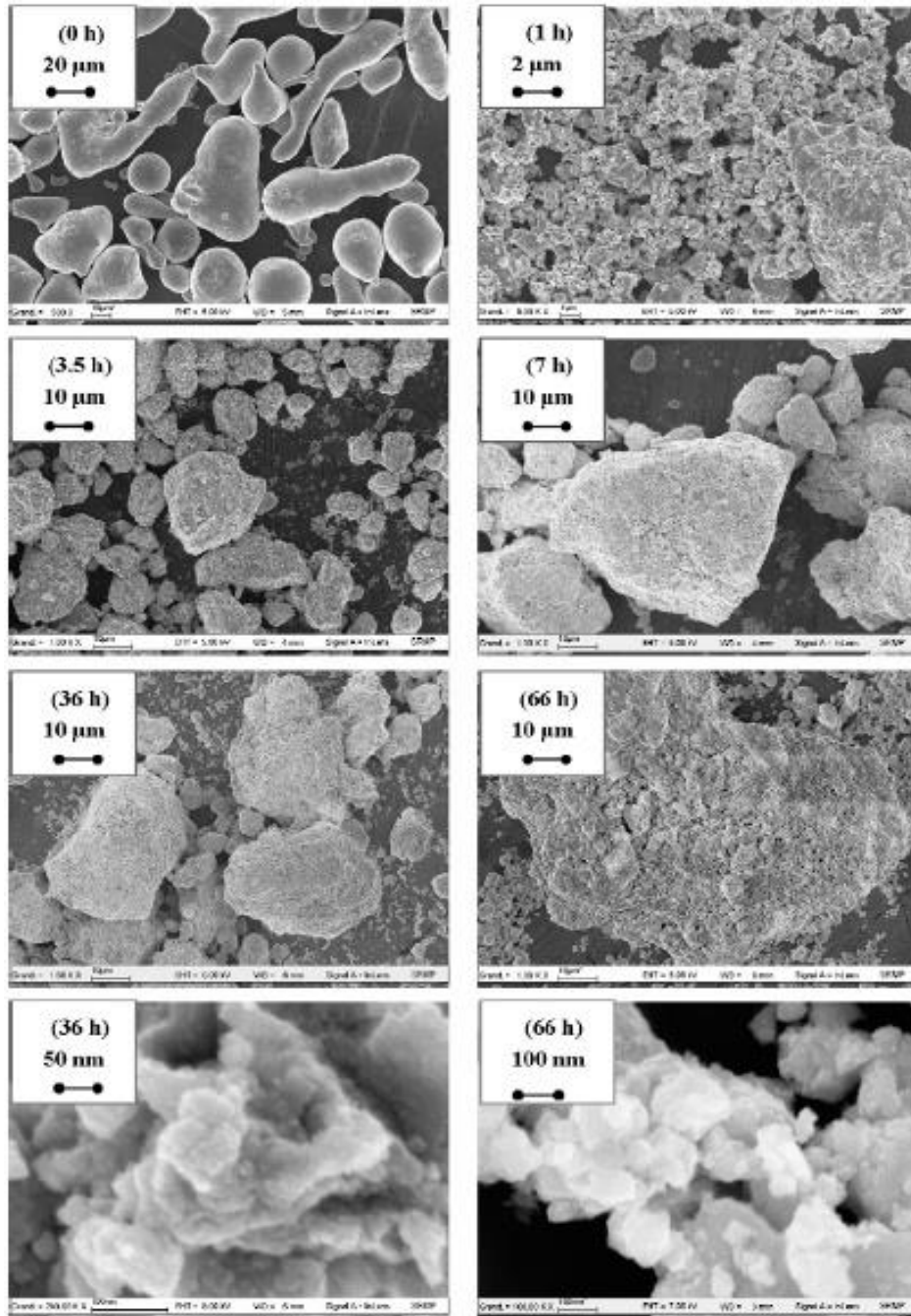
ต่อมา Santato และ คณะ [42] ได้ทำการสังเคราะห์และทำการหาลักษณะเฉพาะของอนุภาคนาโนทินและทินไดออกไซด์ที่มีรูปทรงแบบลวด โดยใช้เทคนิคการตกสะสมทางอิเล็กโทรนิคส์ (electro deposition) ในกระบวนการนี้ใช้สำหรับทำการเคลือบฟิล์มทิน โดยใช้แผ่นตัวกลางชนิดไดเมทิลซัลฟอกไซด์ (Dimethyl sulfoxide; DMSO) ซึ่งจะเป็นตัวกลางที่สำคัญในการที่จะควบคุมลักษณะสัณฐานวิทยาของทินและทินไดออกไซด์ให้มีลักษณะเป็นท่อระดับนาโน ในส่วนของฟิล์มนาโนทินไดออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นรูปทรงแบบท่อนั้นสามารถสังเคราะห์จากกระบวนการออกซิเดชันด้วยความร้อนของฟิล์มทิน ขนาดของฟิล์มทินจะมีขนาดประมาณ 200–400 นาโนเมตร ส่วนขนาดของฟิล์มทินไดออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นท่อระดับนาโนนั้นค่อนข้างใหญ่กว่าฟิล์มทินประมาณ 2 เท่า ขนาดที่วัดได้ประมาณ 800 นาโนเมตร ซึ่งขนาดที่ใหญ่ขึ้นนี้เกิดจากกระบวนการออกซิเดชันด้วยความร้อนของฟิล์มทินมาเป็น ฟิล์มทินไดออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นท่อนั่นเอง ดังรูป 2.19



รูป 2.19 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของฟิล์มทิน ที่เตรียมได้จากการถูกเคลือบทางอิเล็กโทรนิคส์ บนซับสเตรตชนิดเหล็กสแตนเลส (a) และ (b) จากสารละลายที่มีความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ของ  $\text{SnCl}_2$  และ 0.5 โมลาร์ของ  $\text{NaNO}_3$  โดยใช้แผ่นตัวกลางชนิด DMSO และ (c) สารละลายที่ถูกใช้ในการเคลือบทิน ประมาณ 50 มิลลิลิตร หลังจากผ่านที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส (d–f) ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของฟิล์ม ที่ถูกเคลือบภายใต้สภาวะเงื่อนไข ดังรูป (c) แต่มีการเข้าร่วมทำปฏิกิริยาของออกซิเจน โดยระบบบัฟเฟอร์ (0.011 ลูกบาศก์เมตร/นาที) [42]

ต่อมา Legendre และ คณะ [43] ทำการเตรียมอนุภาคนาโนทินไดออกไซด์โดยใช้วิธีการทางโซลิดสเตต (solid state reaction) นั่นคือวิธี การใช้ลูกบดละเอียด (ball milling) อนุภาคนาโนทินไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จะมีเฟสเป็นแบบเตตระโกนอล ซึ่งจะเกิดจากการบดโลหะทิน ที่อุณหภูมิห้องภายใต้สภาวะออกซิเจน เป็นเวลา 0–66 ชั่วโมง ในขั้นตอนนี้จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยอาศัยแรงกระแทกและเสียดสีกันของเม็ดละเอียด โดยจะเกิดปฏิกิริยาการเหนี่ยวนำด้วยตัวเองที่เรียกว่า Self-sustaining reaction ซึ่งสามารถที่จะเปลี่ยนเฟสจากทิน ไปเป็นทิน ไดออกไซด์ได้ โดยใช้เวลาการบดที่เร็ว ขนาดอนุภาคที่ได้จากการคำนวณ โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์นั้นมีขนาดประมาณ 10 นาโนเมตร ซึ่งจะมีค่าต่ำกว่าขนาดที่คำนวณได้โดยใช้พื้นที่ผิวจำเพาะ และค่าความหนาแน่นของสารมา

คำนวณ เล็กน้อย ทั้งนี้เนื่องจาก อนุภาคยังเกาะตัวกันเป็นกลุ่มก้อนอยู่ ซึ่งเป็นปัญหาในเรื่องของพื้นที่ผิวจำเพาะที่มีค่ามากเนื่องจากว่าอนุภาคเกาะกันขนาดใหญ่ ดังรูป 2.20



รูป 2.20 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผงท่อนที่ทำกราดเป็นเวลาต่างกัน [43]

## 2.8.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนทินไดออกไซด์เพื่อใช้เป็นเซ็นเซอร์โดยวิธีต่างๆ

ในช่วงระยะเวลา 10 กว่าปีที่ผ่านมา ได้มีงานวิจัยอย่างมากมายที่เกี่ยวกับการสังเคราะห์อนุภาคนาโนทินไดออกไซด์ด้วยวิธีต่าง ๆ มากมาย ซึ่งสามารถนำไปประโยชน์ทางด้านตัวรับรู้ได้ จึงขอสรุปผลงานที่สำคัญดังนี้

ในปี ค.ศ. 2004 Shukla และคณะ [44] ได้ทำการเตรียมตัวรับรู้ทินไดออกไซด์ฟิล์มบางขนาด 100–150 นาโนเมตร โดยวิธีชุบเคลือบ อนุภาคนาโนทินไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ค่อนข้างเล็กขนาดประมาณ 6–7 นาโนเมตร ตัวรับรู้ที่เตรียมได้นั้นนำมาทดสอบกับแก๊สไฮโดรเจนที่ความเข้มข้นต่างกัน และอุณหภูมิที่ใช้ในการทดสอบอยู่ในช่วง 25–50 องศาเซลเซียส พบว่า สภาพการตอบสนองเพิ่มขึ้นเมื่อมีปริมาณของแก๊สไฮโดรเจนกับอุณหภูมิในการทดสอบที่เพิ่มสูงขึ้น

ต่อมา Saleni และคณะ [45] ได้ทำการปรับปรุงการเพิ่มประสิทธิภาพความจำเพาะเจาะจงของตัวรับรู้ทินไดออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยวิธีการเกาะที่ผิวของอนุภาค ในการทดลองได้ทำการทดสอบตัวรับรู้ที่อุณหภูมิ 50–300 องศาเซลเซียส โดยใช้ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนในช่วง 500–3,000 ppm พบว่าเวลาในการตอบสนองค่อนข้างเร็ว อีกทั้งยังมีการเจืออินเดียมเพื่อช่วยเพิ่มประสิทธิภาพความจำเพาะเจาะจงของเซ็นเซอร์และเวลาในการตอบสนองที่เร็วมากขึ้นด้วย

ในปี ค.ศ. 2005 Chi-Hwan และคณะ [46] ได้ทำการเตรียมตัวรับรู้ทินไดออกไซด์ด้วยวิธีพิมพ์สกรีน (screen printing) โดยใช้ชั้นสเตรทชนิดซิลิกอนและอิเล็กโทรดชนิดแพลทินัม ตัวรับรู้ที่เตรียมได้ ได้นำมาทำการทดสอบกับแก๊สหลายชนิดเช่น ไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ มีเทน และอะเซทิลีนที่ค่าความเข้มข้นของแก๊สที่ระดับเดียวกัน คือ 100 ppm ณ อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส พบว่า ตัวรับรู้ทินไดออกไซด์มีการตอบสนองต่อแก๊สชนิดต่าง ๆ ได้ดี แต่สามารถที่จะตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนได้สูงที่สุด แต่สภาพความไวของการตอบสนองยังไม่สูงมากนัก จึงมีการเติมสารเจือชนิดเหล็กลงไปพบว่า ค่าสภาพความไวต่อแก๊สสูงขึ้น ความเสถียรภาพก็สูงขึ้นด้วย

ต่อมา Mishra และคณะ [47] ได้ทำการเตรียมตัวรับรู้ทินไดออกไซด์ เพื่อใช้ทดสอบกับแก๊สหลายชนิด เช่น ไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ มีเทนและแอลพีจี พบว่า สภาพการตอบสนองของตัวรับรู้ต่อแก๊สชนิดต่าง ๆ นั้น ค่อนข้างต่ำจึงมีการเติมสารเจือลงไปปริมาณที่เหมาะสม สารเจือที่ใช้ได้แก่ กลุ่มโลหะมีตระกูลคือ แพลทินัม (Pt) แพลลาเดียม (Pd) และ ทอง (Au) ซึ่งถือได้ว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีมากในการเติมเพื่อปรับปรุงคุณสมบัติทางด้านตัวรับรู้ให้ดียิ่งขึ้น สภาพการตอบสนองเพิ่มสูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัดและใช้เวลาในการตอบสนองต่อแก๊สค่อนข้างเร็วในระดับวินาที

### 2.8.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนทินไดออกไซด์บริสุทธิ์และเจือด้วยโลหะชนิดต่าง ๆ โดยวิธีเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิสเพื่อใช้เป็นตัวรับรู้

สำหรับการรายงาน การวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์อนุภาคนาโนทินไดออกไซด์โดยวิธีเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส นั้น ยังไม่แพร่หลายมากนัก มีแค่กลุ่มนักวิจัยบางกลุ่มที่สนใจและริเริ่มที่จะสังเคราะห์อนุภาคนาโนทินไดออกไซด์โดยวิธีเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส ซึ่งในการสังเคราะห์นั้น จุดประสงค์หลักก็คือ นำสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ไปทำการทดสอบการตอบสนองต่อแก๊สชนิดต่าง ๆ ทั้งใช้ผงละเอียดนาโนทินไดออกไซด์ชนิดบริสุทธิ์และเจือด้วยโลหะมีตระกูลและโลหะทรานซิชัน ซึ่งขอกกล่าวในรายละเอียดดังต่อไปนี้

ในปี 2003 Kim และคณะ [48] ได้ประดิษฐ์เซ็นเซอร์อินเดียมทินออกไซด์ (ITO) เฟสรวมโบฮีดรอล ที่เตรียมโดยกระบวนการตกตะกอน (Co-precipitation) แสดงการตอบสนองต่อเอทานอลที่สูงขึ้นจากการดำเนินงานที่อุณหภูมิตั้งแต่ 150 ถึง 550 องศาเซลเซียส มากกว่าอินเดียมทินออกไซด์เฟสลูกบาศก์ที่เตรียมโดยวิธีการเดียวกัน แต่มีเงื่อนไขที่แตกต่างกันและผลที่สังเกตสามารถอธิบายได้ด้วยความแตกต่างในพลังงานยึดเหนี่ยวและลักษณะพื้นผิวของอินเดียมทินออกไซด์ ทั้งสองเฟส

ในปี ค.ศ. 2004 Sahm และ คณะ [49] ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนทินไดออกไซด์ขึ้นเป็นครั้งแรกโดยวิธีเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส เพื่อนำไปใช้เป็นวัสดุตัวรับรู้ เพื่อตรวจสอบการตอบสนองของแก๊สทั้งชนิดรีดิวซิง คือ โพรพานอลและคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สออกซิไดซ์ซึ่งคือ ไนโตรเจนไดออกไซด์ ผลการวิเคราะห์ผงละเอียดนาโนที่สังเคราะห์ได้พบว่า ขนาดอนุภาคมีขนาด 17 นาโนเมตร ในส่วนของการเตรียมตัวรับรู้นั้นเตรียมได้โดยวิธีการ หยดเคลือบของสารผสมคอลลอยด์ โดยใช้ชั้นสเตรททชนิดอะลูมินา และทำการสกรีนพริ้นท์ส่วนของอิเล็กโทรด ชนิดแพลทินัม ทั้งด้านหน้าและด้านหลังของตัวฮีทเตอร์จากนั้นทำการทดสอบที่อุณหภูมิในช่วง 200–400 องศาเซลเซียส โดยทำการทดสอบกับแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ ที่ค่าความเข้มข้นของก๊าซในช่วง 10–5,000 ppb คาร์บอนมอนอกไซด์ที่ค่าความเข้มข้นของแก๊สในช่วง 500–10,000 ppm และ โพรพานอลที่ค่าความเข้มข้นของแก๊สในช่วง 10–300 ppm ภายใต้สภาวะอากาศ และ สภาวะความชื้นในอากาศเป็นร้อยละ 50 สภาวะความชื้นสามารถควบคุมและปรับค่าได้โดย ระบบปั๊มเบิ้ล จากผลการตอบสนองต่อแก๊สชนิดต่าง ๆ พบว่า ตัวรับรู้ที่สร้างมาจากอนุภาคนาโนทินไดออกไซด์นั้นจะมีการตอบสนองที่เร็วมาก ซึ่งค่าของการตอบสนองที่สูงเช่นกันต่อแก๊ส โพรพานอลและไนโตรเจนไดออกไซด์ สำหรับคาร์บอนมอนอกไซด์นั้นยังไม่ค่อยดีนักเมื่อเทียบกับแก๊สสองชนิดแรก ซึ่งอาจจะมีการปรับปรุงคุณสมบัติทางด้านตัวรับรู้ให้ดีขึ้น โดยการเจือโลหะทรานซิชันลงไป ในปริมาณที่เหมาะสม เช่น แพลตตินัม หรือ แพลทินัม เป็นต้น

ต่อมาในปี ค.ศ. 2006 Mädler และ คณะ [50] ได้ทำการทดสอบการตอบสนองต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยใช้ตัวรับรู้ที่ผลิตจากอนุภาคนาโนทินไดออกไซด์เจือด้วยแพลทินัม ในปริมาณร้อยละ 0.2 และ 2 โดยน้ำหนัก ซึ่งสังเคราะห์ได้โดยวิธีเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส ในการวิเคราะห์คุณสมบัติของผงละเอียดนาโนทินไดออกไซด์พบว่า จากการใช้เงื่อนไขในการสังเคราะห์ที่ต่างกัน มีผลต่อขนาดของอนุภาค และความสูงของเปลวไฟที่ต่างกัน ซึ่งส่งผลให้ค่าเวลาการพิกตัวหรือเวลาในการเกิดกระบวนการหรือกลไกในขั้นตอนต่าง ๆ ในเปลวไฟต่างกัน ในการทดสอบการตอบสนองต่อแก๊สชนิดคาร์บอนมอนอกไซด์นั้น จะมีการตอบสนองที่ดีที่สุดที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ภายใต้สถานะความชื้นที่ร้อยละ 0 สำหรับอนุภาคนาโนทินไดออกไซด์ที่เจือด้วยแพลทินัม ปริมาณร้อยละ 0.2 โดยน้ำหนัก ซึ่งสูงกว่าไม่มีการเจือและเจือในปริมาณร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก และผลของการทดสอบสภาพการคงสภาพของตัวรับรู้ทินไดออกไซด์ที่ไม่เจือและเจือด้วยแพลทินัมปริมาณร้อยละ 0.2 โดยน้ำหนัก จากการทดลองเป็นเวลา 20 วัน ซึ่งทุก ๆ 2 วัน ได้ถูกทดสอบด้วยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ความเข้มข้นที่ใช้ในการทดสอบ 3 ความเข้มข้นต่างกันคือ 10, 240 และ 50 ppm ซึ่งในแต่ละและความเข้มข้นจะทดสอบแยกกันความเข้มข้นละ 3 ชั่วโมง พบว่า สภาพการคงที่ของตัวรับรู้มีสภาพค่อนข้างดี ค่าความต้านทานทางของตัวรับรู้ที่เจือด้วยแพลทินัมจะมีค่าที่ต่ำกว่าไม่มีการเจือ ซึ่งมีความเหมาะสมในการผลิตวัสดุทางตัวรับรู้ต่อไป

ในปี ค.ศ. 2008 Neri และคณะ [51] ได้ทำการประดิษฐ์ตัวรับรู้ผลิกขนาดนาโนของ  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$  ที่ประดิษฐ์โดยวิธีโซลเจล (non-aqueous sol-gel) และกระบวนการพิมพ์สกรีนแสดงการตอบสนองต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ประมาณ 10 ที่ 1,000 ppm อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส มีเวลาการตอบสนองน้อยกว่า 10 วินาที และเอทานอลประมาณ 5 ที่ 1,000 ppm อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส มีเวลาการตอบสนองน้อยกว่า 1,000 วินาที ตัวรับรู้  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$  มีการคัดสรรต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มากกว่าไอระเหยเอทานอล

ลิขสิทธิ์ © by Chiang Mai University  
All rights reserved

#### 2.8.4. งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการทดสอบตัวรับรู้แก๊สสถานะแวดล้อมที่เจือปนในอากาศที่ผลิตจากอนุภาคนาโนทินไดออกไซด์โดยวิธีต่าง ๆ

ในปี ค.ศ. 2009 Ghimbeu และ คณะ [52] ได้ทำการเตรียมฟิล์มบางตัวรับรู้โลหะออกไซด์หลายชนิด เช่น ฟิล์มนาโนทินไดออกไซด์เจือด้วยทองแดง ( $\text{Cu/SnO}_2$ ) ฟิล์มทังสเตนออกไซด์ ( $\text{WO}_3$ ) และฟิล์มอินเดียมออกไซด์ ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) โดยวิธีการตกสะสมพ่นละอองด้วยไฟฟ้า (electrostatic spray deposition) เพื่อนำไปเป็นวัสดุในการขึ้นรูปเป็นตัวรับรู้โดยใช้ชั้นสเตรททอนิคอะลูมินาซึ่งพิมพ์ลายอิเล็กทรอนิกส์แพลทินัม เพื่อนำไปใช้เป็นวัสดุหลักในการผลิตตัวรับรู้ที่มีสถานะการตอบสนองต่อแก๊สเสียชนิดไฮโดรเจนซัลไฟด์ ไนโตรเจนไดออกไซด์และแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ภายหลังจากทดสอบพบว่า การตอบสนองของตัวรับรู้มีการตอบสนองได้ดีที่สุดต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ภายใต้อุณหภูมิที่ 10 ppm ณ อุณหภูมิของการทดสอบที่ 100 และ 200 องศาเซลเซียส สภาพความไวในการตอบสนองต่อแก๊สชนิดนี้ของฟิล์มบางนาโนทินไดออกไซด์เจือด้วยทองแดง มีค่าสูงมากเท่ากับ 2,500 สำหรับตัวรับรู้ชนิดอื่น ๆ ได้แก่ ฟิล์มทังสเตนออกไซด์และฟิล์มอินเดียมออกไซด์ พบว่ามีสภาพความไวในการตอบสนองเท่ากับ 1,200 และ 75 ตามลำดับ นับได้ว่าตัวรับรู้ที่ผลิตจากวัสดุนาโนทินไดออกไซด์มีการตอบสนองที่ดีมากกับแก๊สเสียในสถานะแวดล้อม

ในปี ค.ศ. 2010 Wang และ คณะ [53] ได้ทำการเตรียมอนุภาคนาโนทินไดออกไซด์บริสุทธิ์และเจือด้วยพลวง (Sb) ขนาดเฉลี่ย 12.8 นาโนเมตร โดยวิธีโซล-เจล เพื่อใช้เป็นตัวรับรู้ในการตรวจจับการตอบสนองต่อแก๊สเสียชนิดแอมโมเนียได้ ในการขึ้นรูปเป็นตัวรับรู้ขึ้นได้ใช้ชั้นสเตรททอนิคอะลูมินาซึ่งพิมพ์ลายโดยอิเล็กทรอนิกส์ทอง และทำการเชื่อมต่อกับตัวนำชนิดแพลทินัม เพื่อทดสอบสถานะการเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทาน จากการทดสอบพบว่า ที่สถานะอุณหภูมิค่าประมาณ 79 องศาเซลเซียส ตัวรับรู้มีการตอบสนองที่ดีขึ้น มีความรวดเร็วในการตอบสนองมากกว่า และการทดสอบมีการตอบสนองได้ดีแม้ในสถานะที่มีความเข้มข้นของแก๊สเสียในปริมาณต่ำ (30–100 ppm) แต่เวลาในการตอบสนองและเวลาในการคืนกลับสู่สภาพเดิมนั้นยังค่อนข้างช้าซึ่งเท่ากับ 3.3 นาที และ 3 นาที ตามลำดับ

ต่อมา ในปีเดียวกัน Thong และ คณะ [54] ได้ทำการปรับปรุงสัณฐานวิทยาของอนุภาคนาโนทินไดออกไซด์ให้มีลักษณะเป็นหลอดนาโน เพื่อทำการศึกษาผลของสัณฐานวิทยา เวลาในการเติบโตของอนุภาคที่มีผลต่อการตอบสนองต่อแก๊สได้ ในการทดสอบนั้นได้ทำการทดสอบแก๊สสองชนิดคือ แอลกอฮอล์และแอมโมเนียที่อุณหภูมิในการทดสอบต่างกัน พบว่า ผลของสัณฐานวิทยา ขนาดและความหนาของฟิล์มบางอนุภาคนาโนทินไดออกไซด์นั้น มีผลอย่างมากในการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติการตอบสนองของตัวรับรู้ และเมื่อให้อัตราการเพิ่มขึ้นของเวลาการเติบโตจาก 15 นาที ถึง 60 นาที ภายใต้อุณหภูมิที่

การทดสอบที่สภาวะความเข้มข้นของแก๊สในช่วง 300–1,000 ppm ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ในช่วงเวลาการทดสอบที่เท่ากัน จะสามารถวัดค่าการตอบสนองของตัวรับรู้เพิ่มขึ้นจาก 1.4 เป็น 21.8 ที่ความเข้มข้นสูงสุดในการทดลองที่ 1,000 ppm ซึ่งทำให้ทราบว่า อัตราการเพิ่มขึ้นของเวลาในการเติบโตมีผลต่อการตอบสนองต่อแก๊สเสียนิดแอมโมเนียเป็นอย่างมาก

### 2.8.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการทดสอบตัวรับรู้แก๊สสถานะแวดล้อม ที่ผลิตจากกราฟีนโดยวิธีต่าง ๆ

ในปี ค.ศ.2011 Wei และคณะ [55] ได้ทำการปรับปรุงประสิทธิภาพตัวรับรู้ โดยใช้ กราฟีน โครงสร้างนาโนริบบิ้นชนิดซิกแซก (zigzag grapheme nanoribbon, ZGNRs) ทำให้เกิดช่องว่างในการดูดซับ โมเลกุลแก๊ส เช่น แอมโมเนีย คาร์บอนมอนอกไซด์และไนโตรเจน คุณสมบัติในการตอบสนองแก๊สพบว่า ช่องว่างของ โครงสร้างนาโนริบบิ้นชนิดซิกแซก มีสภาพความไวต่อการตอบสนอง โมเลกุลแก๊สมากกว่า และการดูดซับ โมเลกุลแก๊สของช่องว่างใน โตรเจน 3 ตำแหน่ง (3NV–ZGNRs) ส่งผลให้พิกเก็ตรีโซแนนซ์ ในขณะที่การดูดซับของช่องว่างใน โตรเจน 4 ตำแหน่ง (4NV–ZGNRs) เกิด แอนติรีโซแนนซ์ ดังนั้น ช่องว่างใน โตรเจนของ โครงสร้างนาโนริบบิ้นชนิดซิกแซก มีสภาพความไวในการตรวจจับ โมเลกุลแก๊สสามารถนำไปใช้ในตัวรับรู้ได้ดี

ต่อมา Gautam และคณะ [56] ได้ทำการสังเคราะห์กราฟีนบนแผ่นซับสเตรตชนิดทองแดง ที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส ภายใต้อุณหภูมิและไฮโดรเจนโดยวิธีการตกตะกอนไอเชิงเคมี โดยให้ความร้อน ที่ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ก่อนทำการทดสอบแก๊ส เมื่อทำการทดสอบแก๊ส แอมโมเนีย พบว่า ค่าความไวการตอบสนองเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 4 ถึง 6 ที่ความเข้มข้นแก๊สแอมโมเนีย 75 ppm มีเวลาในการคืนตัวค่อนข้างนานระดับนาโนที่

ต่อมา Gautam และคณะ [57] ได้ทำการสังเคราะห์ฟิล์มกราฟีนบนซับสเตรตชนิดทองแดง โดยวิธีการตกตะกอนไอเชิงเคมี ใช้การผสมของแก๊สมิเทนและไฮโดรเจน ให้ความร้อน ที่ 1,060 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง กราฟีนตกตะกอนบนแผ่นทองแดงที่เคลือบด้วยชั้นของ PMMA โดยวิธีเคลือบหมุนเหวี่ยงกระจาย จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานและการสะท้อนพบว่า อัตราการเกิดความบกพร่องของกราฟีนมีค่าน้อยมาก มีบางความบกพร่องที่เกิดบริเวณขอบเกรนของแผ่นพอลิโธแดง ในการทดสอบแก๊สพบว่า มีสภาพความไวต่อแก๊สชนิดรีดิวซิงหลายประเภท เช่น มีเทน ไฮโดรเจนและแอมโมเนีย ที่อุณหภูมิ 150–200 องศาเซลเซียส กราฟีนสามารถนำไปใช้เป็นวัสดุหลักในวงจรอิเล็กทรอนิกส์ได้ ถึงแม้ว่าการตอบสนองต่อแก๊สบางครั้งจะต่ำกว่าแก๊สตัวรับรู้ที่ผลิตจากจาก โลหะออกไซด์ก็ตาม

ต่อมา Chen และคณะ [58] ได้ทำการสังเคราะห์กราฟีนโดยใช้แผ่นซับสเตรทในรูปแบบของทรานซิสเตอร์ควบคุมการป้อนกระแส (FET) โดยเตรียมส่วนประกอบ 2 ส่วนคือ ซับสเตรทที่เป็นซิลิโคนไดออกไซด์คือ SU-8 เคลือบด้วย โทเทเนียมหนา 10 นาโนเมตร และแผ่นแพลทินัมหนา 100 นาโนเมตร โดยวิธีแมกนีตรอนสปัตเตอร์ (magnetron sputtering) และเกตที่ทำจาก Si/SiO<sub>2</sub> เคลือบด้วยแผ่นกราฟีนแล้วทำการเชื่อมเข้าด้วยกัน เมื่อทำการทดสอบด้วยไอเอทานอล พบว่ากระแส ( $I_{DS}$ ) มีการเปลี่ยนแปลงร้อยละ 17 คือจาก 48 ไมโครแอมป์ เป็น 36 ไมโครแอมป์ การทำ Source และ Drain กับเกตแยกกันโดยใช้กระบวนการลิโธกราฟี

ต่อมา Paul และคณะ [59] ได้ทำการสังเคราะห์ผลึกกราฟีนโดยเทคนิคตกตะกอนไอเชิงเคมีแบบเอทานอลบนแผ่นพอลิเอทิลีนทerephthalate ที่ผ่านการอบอ่อนด้วยเวลา 30 นาที จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการกระเจิงแบบรามานและกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่งผ่านพบว่า ฟิล์มกราฟีนที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างแบบพหุผลึกขนาด 2-5 นาโนเมตร อีกทั้งยังมีการรวมกันของออกซิเจนกับกลุ่มคาร์บอนซิลิโคนร้อยละ 3 โดยอะตอม ขนาดผลึกของฟิล์มที่สังเคราะห์ได้ที่ 900 องศาเซลเซียส และ 1,000 องศาเซลเซียส มีค่าประมาณ 2 นาโนเมตร และ 5 นาโนเมตร อุปกรณ์ FET ที่ใช้ผลึกกราฟีนเป็นตัวนำสัญญาณ ( $L_c=10 \mu\text{m}$ ;  $W_c=50 \mu\text{m}$ ) แสดงให้เห็นถึงพฤติกรรมของสารกึ่งตัวนำชนิดพีกับแรงขับเคลื่อนของกระแสโดยมีค่า Dirac point ประมาณ 35 โวลต์ ซึ่งมีศักยภาพในการนำไปใช้เป็นตัวรับรู้ ตัวเก็บรักษาพลังงาน ระบบชีวภาพและนาโนอิเล็กทรอนิกส์ได้เป็นอย่างดี

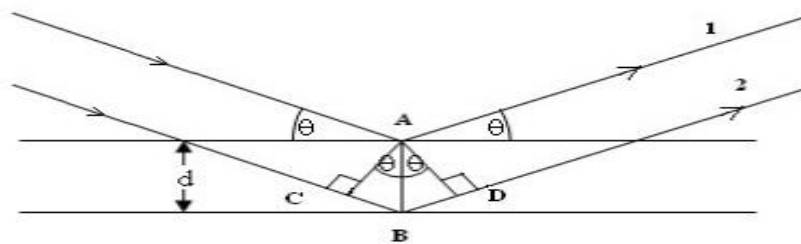
ในปี ค.ศ. 2012 Srivastava และคณะ [60] ได้ทำการศึกษาชั้นกราฟีนสำหรับใช้เป็น ไบโอดีไวส์และการตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าโดยสังเคราะห์จาก H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> จากท่อคาร์บอนผนังหลายชั้น (MWCNT) โดยวิธีสเปย์ไพโรไลซิส จากการศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่า มีการก่อตัวของชั้นกราฟีนเมื่อนำไปทดสอบแก้สยูเรีย มีสภาพความไวประมาณ 5.43  $\mu\text{A mg}^{-1} \text{dL cm}^{-2}$  จีดีจำกัดต่ำสุดประมาณ 3.9  $\text{mg dL}^{-1}$  และเวลาในการตอบสนองประมาณ 10 วินาที ซึ่งสามารถนำชั้นของกราฟีนมาประยุกต์ใช้ในการตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าได้ เช่น การตรวจวัดปริมาณกลูโคส คอเลสเตอรอล และไตรกลีเซอไรด์

## 2.9 เครื่องมือวิเคราะห์ห่ออนุภาคผงนาโนและฟิล์มตอบสนอง

### 2.9.1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction: XRD) [61]

เป็นเครื่องมือวิเคราะห์วัสดุพื้นฐาน ชนิดการวิเคราะห์เป็นแบบไม่ทำลายตัวอย่าง เพื่อศึกษาเกี่ยวกับ โครงสร้างผลึก การจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบต่างๆ ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอกซ์ เครื่องมือชนิดนี้มีความสำคัญมากในกระบวนการควบคุมคุณภาพการผลิตสำหรับตรวจสอบสมบัติของวัสดุดิบ และผลิตภัณฑ์ในกระบวนการผลิตขึ้นตอนต่างๆ

การศึกษาโครงสร้างผลึกจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ใช้วิธี diffractometer เป็นเทคนิคที่ใช้ความยาวคลื่นเดี่ยวกระทบตัวอย่าง อาจเป็นผลึกเดี่ยวหรือหลายผลึกก็ได้ ซึ่งตัวอย่างจะหมุนเป็นมุม  $\theta$  ในขณะที่อุปกรณ์ตรวจจับสัญญาณรังสีเอกซ์จะเคลื่อนที่ไปเป็นมุม  $2\theta$  เพื่อให้การเลี้ยวเบนสอดคล้องกับกฎของแบรกก์



รูป 2.21 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เมื่อตกกระทบระนาบผลึก [61]

#### กฎของแบรกก์ Bragg's law

ในปี 1912 W.H. Bragg และ W.L Bragg [61] พบว่าภายในผลึกมีการเรียงตัวของอะตอมแบบเป็นชั้นหรือระนาบของอะตอมซึ่งสามารถสะท้อนคลื่นที่ตกกระทบ โดยที่มุมตกกระทบจะเท่ากับมุมสะท้อน ทั้งนี้คลื่นที่สะท้อนออกจากระนาบจะมีความเข้ม แตกต่างกันไปตามระยะทาง (path different) โดยจะมีค่าเป็นจำนวนเท่าของความยาวคลื่นที่ตกกระทบ ดังสมการ 2.1

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

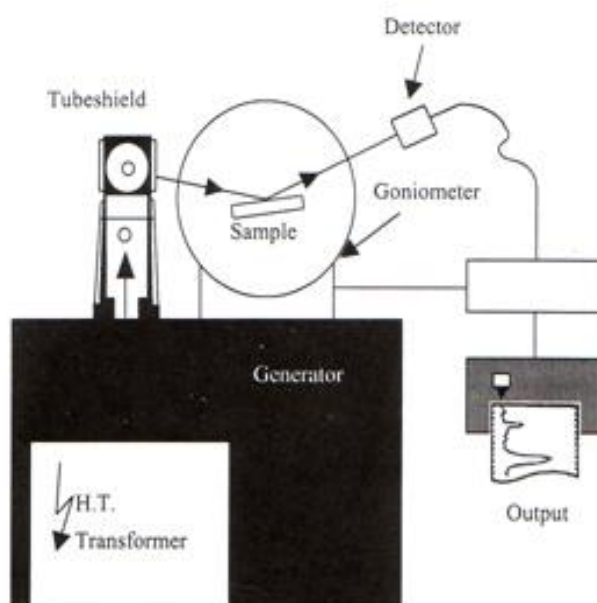
เมื่อ	$d_{hkl}$	คือ	ระยะห่างระหว่างระนาบ
	$\theta$	คือ	มุมสะท้อนจากระนาบ ซึ่งเท่ากับมุมตกกระทบ
	$n$	คือ	อันดับการเลี้ยวเบน ( $n = 1, 2, 3, \dots, n$ )
	$\lambda$	คือ	ความยาวคลื่น

ส่วนประกอบของเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน

ตารางที่ 2.1 ส่วนประกอบหลักที่สำคัญและหน้าที่ของเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน [62]

อุปกรณ์	หน้าที่
เอกซเรย์เจเนอเรเตอร์ (X-ray generator) และ หลอดรังสีเอกซ์ (X-ray tube)	ผลิตรังสีเอกซ์
แผ่นกรองเบต้า ( $\beta$ -filter)	กรองรังสี $K\beta$ ออกจากรังสีเอกซ์
ไดเวอร์เจนซ์สลิต (divergence slit)	ควบคุมพื้นที่ที่แสงจะตกกระทบตัวอย่างและปรับความสามารถในการแยกและความเข้มของรังสีให้เหมาะสม
โซลเลอร์สลิต (soller slit)	ควบคุมความสามารถในการแยกที่มุมต่ำ
รีซีฟวิงสลิต (receiving slit)	ปรับความสามารถในการแยกและความเข้มของรังสีให้เหมาะสม
สแคตเตอร์สลิต (scatter slit)	ลดพื้นหลัง

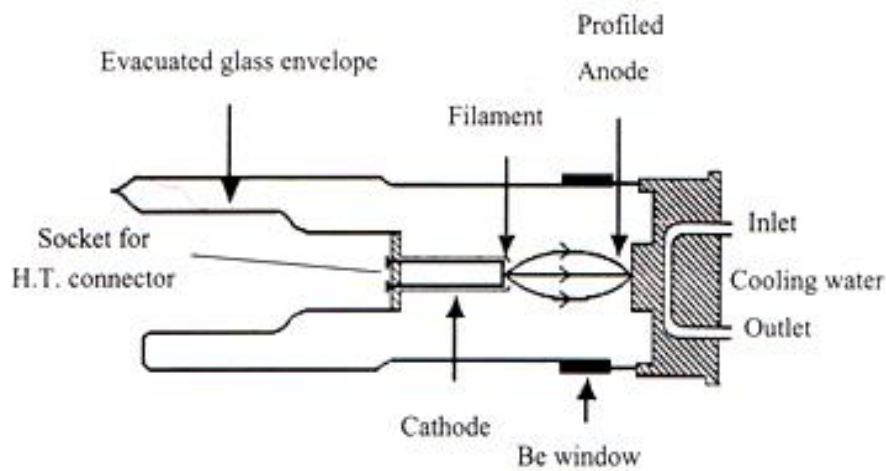
## หลักการทํางานของเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน



รูป 2.22 หลักการทํางานของเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (Philips Analytical X-Ray B.V. X-Ray Diffraction Course, The Netherlands) [62]

รูป 2.22 แสดงแผนผังการทํางานของเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน โดยเริ่มจากหม้อแปลงกระแสไฟฟ้าแรงดันสูงทำหน้าที่ปล่อยกระแสไฟฟ้าเข้าไปยังขั้วแคโทดทำให้ไส้ร้อนขึ้น อิเล็กตรอนไปจับกับหนาแน่นบริเวณไส้ ดังนั้น ค่าความต่างศักย์ระหว่างขั้วแคโทดและแอโนดเพิ่มสูงขึ้น ทำให้อิเล็กตรอนวิ่งเข้าชนเป้าที่ขั้วแอโนด มีการปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมาผ่านทางหน้าต่างที่ทำด้วยเบริลเลียม (Be window) หลอดรังสีเอกซ์ ดังแสดงในรูป 2.23 มีหลายชนิด เรียกชื่อตามชนิดของขั้วโลหะที่ใช้ทำแอโนด เช่น Mo, W, Cr, Cu, Co, Ag และ Fe ซึ่งจะให้รังสีเอกซ์ที่มีค่าความยาวคลื่นต่าง ๆ กัน ดังนั้นจึงควรเลือกให้เหมาะสมกับสารที่ต้องการวิเคราะห์ แต่โดยทั่วไปมักนิยมใช้ Cu ซึ่งให้ค่าความยาวคลื่นเท่ากับ 1.542 อังสตรอม จะมีทั้ง  $K\alpha$  และ  $K\beta$  สำหรับการวิเคราะห์นี้มีความจำเป็นต้องใช้รังสีเอกซ์ความยาวคลื่นเดียว (monochromatic X-ray) ดังนั้นจึงต้องใช้แผ่นกรองเบต้าเพื่อกำจัด  $K\beta$  เพื่อให้เหลือเพียง  $K\alpha$  อย่างเดียว การเลือกแผ่นกรองเบต้าควรเลือกให้เหมาะสมกับชนิดของหลอดรังสีเอกซ์ โดยดูจากค่าสัมประสิทธิ์การดูดซับมวล (mass absorption coefficient) จากนั้นรังสีเอกซ์  $K\alpha$  จะถูกบีบให้เป็นลำแคบลงโดยไดเวอร์เจนสลิต ลำรังสีเอกซ์ที่ผ่านไดเวอร์เจนสลิตจะตกกระทบลงบนตัวอย่างซึ่งติดไว้กับแกนของโกนิโอมิเตอร์ (goniometer) รังสีที่สะท้อนกลับจาก

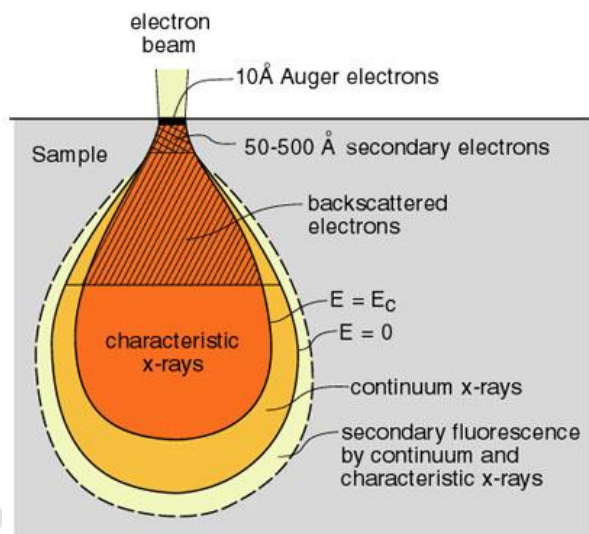
ตัวอย่างจะผ่านไปยังรีซีฟิงสลิตและเข้าไปยังหน่วยรับสัญญาณ เพื่อแปลงสัญญาณออกมาในรูปดิฟแฟร็กโตแกรม (diffractogram) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างมุม  $2\theta$  และค่าความเข้มของรังสี



รูป 2.23 ส่วนประกอบของหลอดผลิตรังสีเอกซ์ (Philips Analytical X-Ray B.V. X-Ray Diffraction Course, The Netherlands) [62]

### 2.9.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [66–67]

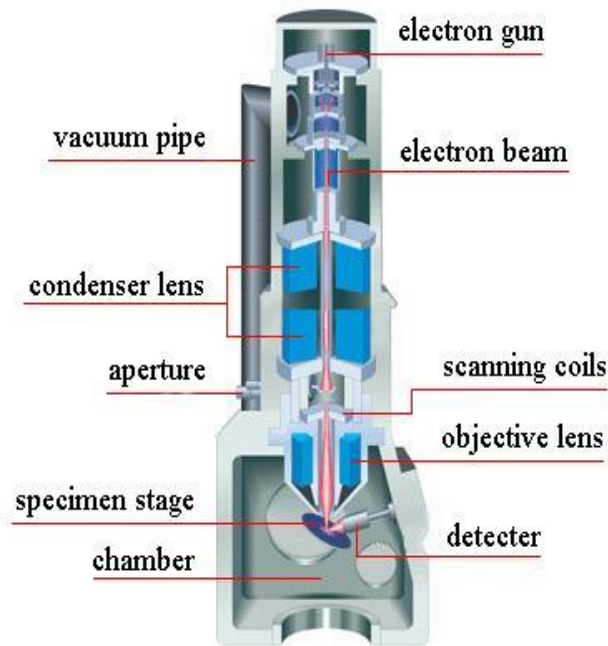
การถ่ายภาพด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด เริ่มจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน ที่เรียกว่าคาโทด เนื่องจากเป็นขั้วลบจึงทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอน จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้าในช่วง 1–40 กิโลอิเล็กตรอน โวลต์ พร้อมทั้งบีบกลุ่มอิเล็กตรอนให้เป็นลำอิเล็กตรอน โดยใช้เลนส์ 2 ชนิด คือ เลนส์คอนเดนเซอร์และเลนส์วัตถุ ทำหน้าที่โฟกัสภาพขณะเดียวกันลำอิเล็กตรอนจะกราดไปยังผิวตัวอย่าง โดยขดลวดสนามแม่เหล็กบนระนาบ x-y สิ่งสำคัญของการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด คือการเลือกสัญญาณจากอันตรกิริยาของอิเล็กตรอนกับอะตอมตัวอย่างมาสร้างเป็นภาพ ความต่างของผลอันตรกิริยาต่อชนิดของตัวอย่างขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของธาตุในเนื้อตัวอย่าง และกระบวนการวัดสัญญาณด้วยตัวรับสัญญาณแบบต่างๆ



รูป 2.24 การเกิดอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมตัวอย่าง [67]

สัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron: SE) มีความสำคัญมากในการศึกษาพื้นผิวตัวอย่าง เนื่องจากสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิที่หลุดออกมา ส่วนมากจะมาจากบริเวณผิวของตัวอย่าง สัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิเกิดจากการถ่ายโอนพลังงานของอิเล็กตรอนปฐมภูมิ ให้แก่อะตอมของตัวอย่างและเมื่ออะตอมของตัวอย่างได้รับพลังงาน ทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกจากอะตอมตัวอย่าง กลายเป็นอิเล็กตรอนทุติยภูมิ

อิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกดึงเข้าสู่ตัวรับรู้สัญญาณ ซึ่งทำหน้าที่แปลงสัญญาณอิเล็กตรอนให้เป็นสัญญาณอิเล็กทรอนิกส์ เนื่องจากบริเวณที่เกิดอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับผิวของตัวอย่างมีสัญญาณหลายชนิด ดังนั้นจึงต้องเลือกเฉพาะสัญญาณที่ต้องการ ในกรณีที่ต้องการสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิ จะถูกดึงโดยสนามไฟฟ้าจากตัวตรวจจับสัญญาณ ไปที่คอเล็กเตอร์โดยจะทำการเร่งสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิให้สูงขึ้น โดยเคลื่อนเข้าชน Scintillator ทำให้เกิดสัญญาณแสงและถูกส่งไปตามเส้นทางการเคลื่อนที่ของแสงเพื่อเปลี่ยนจากสัญญาณแสงไปเป็นสัญญาณไฟฟ้า แล้วทำการขยายสัญญาณ เพื่อส่งต่อให้ระบบสร้างภาพบนหลอดรังสีแคโทด (cathode ray tube) ชุดของขดลวดสแกนนี้เป็นตัวควบคุมพื้นที่และความเร็วในการกวาดของลำอิเล็กตรอนบนผิวตัวอย่าง ถ้าใช้การกวาดของลำอิเล็กตรอนเร็วจะได้ภาพที่มีความละเอียดต่ำ



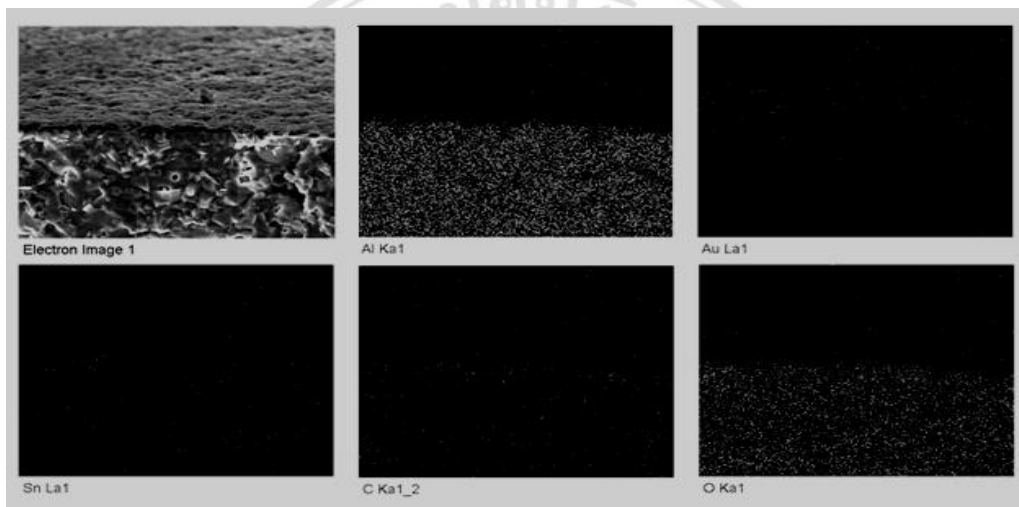
รูป 2.25 ส่วนประกอบภายในของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [67]

ในระบบการวิเคราะห์แบบการกระจายตัวของรังสีเอกซ์ (energy dispersion x-ray spectrometry: EDS) ซึ่งเป็นระบบที่นิยมใช้กันมากในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนทั้งแบบส่องกราด และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน เนื่องจากสามารถวิเคราะห์ถึงองค์ประกอบของธาตุที่มีอยู่ได้และใช้เวลาไม่นานเพียงไม่กี่นาที หลักการวิเคราะห์คือ จะวัดความเข้มของรังสีเอกซ์เฉพาะตัว ที่ตัวอย่างนั้นปล่อยออกมา โดยรังสีเอกซ์เฉพาะตัวของแต่ละธาตุ จะมีความแตกต่างกันไป ซึ่งกระบวนการเกิดรังสีเอกซ์เฉพาะตัวจะเกิดจาก เมื่อลำอิเล็กตรอนพลังงานสูงเคลื่อนที่เข้าชนอะตอม อิเล็กตรอนในวงจร โครจรชั้นในของอะตอม (ชั้น K,L,M,...) จะทำให้เกิดการถ่ายโอนพลังงานให้แก่ อิเล็กตรอนที่ถูกชน ทำให้อิเล็กตรอนดังกล่าวมีพลังงานสูง เกินพลังงานยึดเหนี่ยวอิเล็กตรอนจึงหลุด ออกจากวงโครจร และทำให้เกิดที่ว่างของอิเล็กตรอน (hole) ซึ่งเรียกว่าสภาวะถูกกระตุ้น จากนั้นมันจะ ลดระดับพลังงาน โดยการคายพลังงานส่วนเกินจากอิเล็กตรอนชั้นถัดออกมา (ชั้นที่พลังงานสูงกว่า) มา อยู่แทนที่ช่องว่างนั้นๆ อยู่ในรูปของรังสีเอกซ์ เพื่อกลับสู่สภาวะปกติ ในช่วงเวลาเพียง 10–15 วินาที รังสีเอกซ์ที่ปล่อยออกมานั้นจะมีค่าเทียบเท่ากับพลังงานยึดเหนี่ยว

รูปแบบการวิเคราะห์ธาตุในตัวอย่าง การวิเคราะห์ธาตุในตัวอย่างโดยวิธี EPMA ในระบบการวิเคราะห์แบบการกระจายตัวของรังสีเอกซ์ กระทำได้ 3 วิธีด้วยกัน คือ

**(1) การวิเคราะห์ส่องกราดเฉพาะพื้นที่หรือที่เรียกว่า แมปปิง (Mapping)**

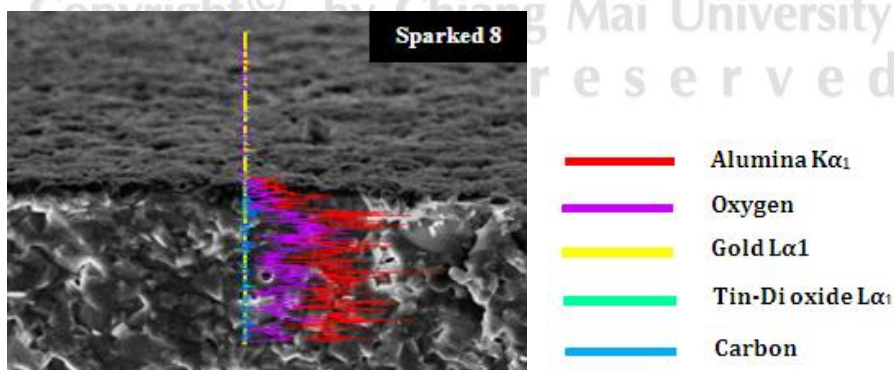
เป็นการวิเคราะห์โดยใช้ลำอิเล็กตรอนส่องกราดบนผิวตัวอย่างเป็นพื้นที่เล็กๆ โดยความกว้างของพื้นที่ขึ้นกับกำลัง ขยายที่ใช้ และมีลักษณะการส่องกราดเป็นแนวจากซ้ายไปขวา และบนลงล่างเหมือนโทรทัศน์ รังสีเอกซ์เฉพาะตัวที่พุ่งออกมาจากตัวอย่างจะเป็นจุดต่อจุด ภาพที่ได้จากการวิเคราะห์แบบนี้ จะแสดงถึงลักษณะการกระจายของธาตุนั้นๆ



รูป 2.26 รูปแบบการวิเคราะห์ส่องกราดเฉพาะพื้นที่ [68]

**(2) การวิเคราะห์ส่องกราดตามแนวเส้น (Line scan)**

เป็นการวิเคราะห์โดยใช้การส่องกราดลำอิเล็กตรอนเป็นแนวนอนบนตัวอย่าง ณ ตำแหน่งที่สนใจ เพื่อวัดความเข้มของรังสีเอกซ์เฉพาะตัว นิยมใช้ในกรณีที่ต้องการจะหาขอบเขตของรอยต่อหรือเฟสของโครงสร้าง



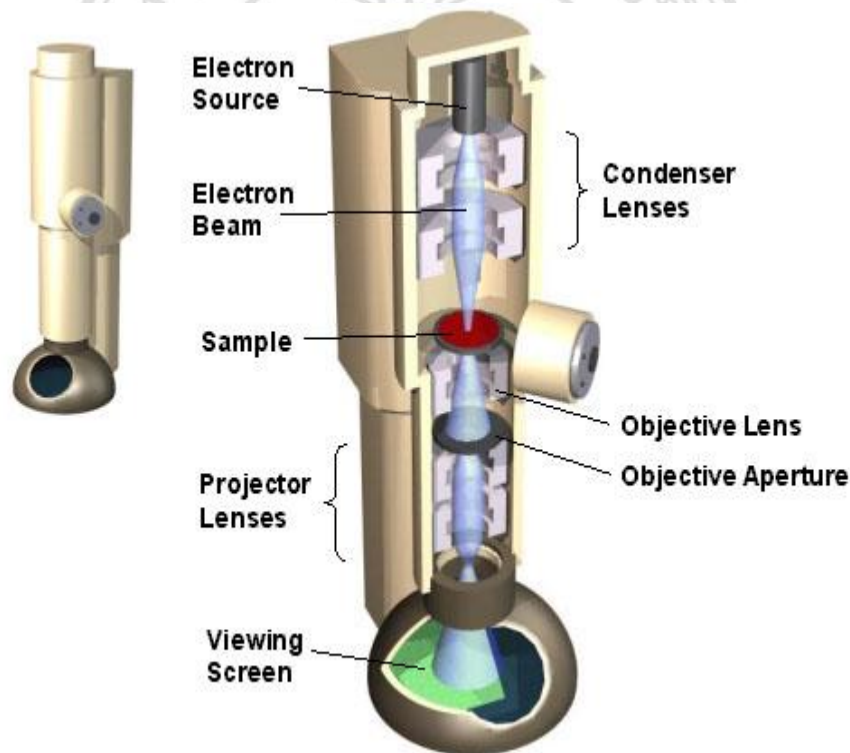
รูป 2.27 รูปแบบการวิเคราะห์ส่องกราดตามแนวเส้น [68]

### (3) การวิเคราะห์เฉพาะจุด

เป็นการวิเคราะห์ที่ให้อิเล็กทรอนิกส์กระทบอยู่หนึ่งกับที่บนผิวตัวอย่าง ณ จุดที่ต้องการวิเคราะห์ เพื่อวัดปริมาณรังสีเอกซ์เฉพาะตัวตรงจุดที่ต้องการ

### 2.9.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน [69]

การถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านหรือ TEM เป็นเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาโครงสร้างจุลภาคและโครงสร้างผลึกของวัสดุ โดยยิงลำอิเล็กตรอนผ่านชิ้นงานซึ่งได้รับการเตรียมให้มีลักษณะบาง ( $\leq 500$  นาโนเมตร) แล้วศึกษาอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านชิ้นงานหรือเลี้ยวเบนจากระนาบต่างๆในชิ้นงาน



รูป 2.28 แสดงส่วนประกอบภายในของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน [70]

สำหรับปืนอิเล็กตรอนทำจากไส้ต่างๆ เช่นเดียวกับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ใช้ความต่างศักย์แรงอยู่ในช่วง 80–200 กิโลอิเล็กตรอนโวลต์ และอาจขึ้นไปถึง 1 เมกะอิเล็กตรอนโวลต์ ในเครื่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านบางรุ่น มีเส้นผ่านศูนย์กลางของลำอิเล็กตรอนขณะกระทบชิ้นงานต่ำสุดประมาณ 20 นาโนเมตร ค่าความละเอียดที่ได้จะอยู่ในช่วงขนาดประมาณ 0.5 นาโนเมตร กำลังขยายของเครื่องสามารถปรับได้ถึง 6,000–1,500,000 ฐานที่ใช้วาง

ชิ้นงานมีทั้งแบบร้อนปรับอุณหภูมิได้ตั้งแต่ 25–10,000 องศาเซลเซียส และแบบเย็นปรับอุณหภูมิได้ตั้งแต่ -175 ถึง 50 องศาเซลเซียส ส่วนเครื่องตรวจจับสัญญาณที่เกิดขึ้นจากอันตรกิริยาระหว่างลำอิเล็กตรอนและชิ้นงานมีอยู่ 3 แบบคือ ฉากฟอสเฟออร์ (phosphor screen) ฟิล์มและกล้อง CCD (charge-coupled device camera) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน จะมีท่อหรือแท่งสุญญากาศมีลักษณะยาวกว่าของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเพราะมีเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้าถึง 4 ตัว และลำอิเล็กตรอนถูกเร่งด้วยความต่างศักย์ที่สูงกว่า และตำแหน่งของชิ้นงานจะอยู่ก่อนเลนส์วัตถุ และเมื่อลำอิเล็กตรอนวิ่งผ่านชิ้นงานแล้ว จะเกิดอันตรกิริยาระหว่างชิ้นงานและลำอิเล็กตรอนเหมือนกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แต่สิ่งที่เพิ่มเข้ามาคือ ลำอิเล็กตรอนจะเกิดการเลี้ยวเบนและการแทรกสอดขึ้น โดยลำอิเล็กตรอนที่วิ่งทะลุผ่านชิ้นงานจะไปโฟกัสตรงตำแหน่งที่เรียกว่า ระนาบโฟกัสด้านหลัง (back focal plane) จากนั้นจึงผ่านเลนส์อีก 2 ตัว ก่อนจะไปกระทบลงบนฉากเรืองแสง ฟิล์ม หรือกล้อง CCD (ซึ่งอาจเชื่อมอยู่กับคอมพิวเตอร์)

สำหรับ Mode การใช้งานของ TEM สามารถเลือกใช้ได้จกลำอิเล็กตรอนตรงตำแหน่งระนาบโฟกัสด้านหลัง

### (1) Diffraction mode

ในโหมดนี้ จะใช้ลำอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านชิ้นงาน ซึ่งเกิดจากการเลี้ยวเบนและแทรกสอดของลำอิเล็กตรอน แล้วไปโฟกัสตรงระนาบโฟกัสด้านหลัง โดยตำแหน่งนี้จะมีรูเปิด-ปิด (aperture) ที่สามารถปรับขนาดหรือเลื่อนตำแหน่งได้ ในกรณีที่ต้องการให้เกิดภาพการเลี้ยวเบนบนฉากเรืองแสง หรือฟิล์มด้านล่างรูเปิด-ปิด จะเปิดกว้างเพื่อให้ลำอิเล็กตรอนหลายๆลำ ผ่านไปยังระนาบโฟกัสด้านหลังได้ และผ่านไปยังเลนส์อีก 2 ตัว แล้วไปเกิดเป็นภาพ เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึกของชิ้นงานว่ามีลักษณะใด

### (2) Bright field and dark field images

เมื่อเราตั้งรูเปิด-ปิด ตรงระนาบโฟกัสด้านหลัง โดยทำหน้าที่กั้นไม่ให้ลำอิเล็กตรอนที่เลี้ยวเบนผ่าน ให้แต่ลำอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านชิ้นงาน โดยตรงผ่านได้เท่านั้น จะได้ภาพชิ้นงานที่เรียกว่า ภาพบริเวณสว่าง (bright field images) ในอีกกรณีหนึ่งถ้าเลื่อนรูเปิด-ปิด ให้มาปิดลำอิเล็กตรอนตรงกลางและลำอิเล็กตรอนที่เลี้ยวเบนอื่นๆ โดยให้เหลือลำอิเล็กตรอนเพียงลำเดียวเท่านั้น ที่ผ่านต่อไปยังฉากรับภาพที่ได้นี้ เรียกว่าภาพบริเวณมืด (dark field images) ซึ่งสีภาพของทั้ง 2 แบบจะตรงข้ามกัน

### (3) High-resolution image

เป็นวิธีการสร้างภาพที่มีความละเอียดสูง จนสามารถมองเห็นอะตอมได้ ภาพนี้เกิดจากการปรับรูเปิด-ปิด โดยอนุญาตให้ลำอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านตรงกลางชิ้นงานและลำอิเล็กตรอนที่

เลี้ยวเบน (อย่างน้อย 1 ลำ) ผ่านไปยังฉากรับ ทำให้สามารถเห็นภาพที่มีความละเอียดระดับอะตอมได้ อาจแสดงให้เห็นถึงการจัดเรียงตัวของอะตอมได้

### ความรู้พื้นฐานในการใช้งาน กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

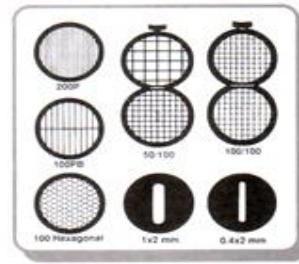
ในการใช้เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ควรมีพื้นฐานในเรื่องผลึกวิทยา แลตทิซส่วนกลับและการเลี้ยวเบนของคลื่น ทั้งนี้การเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนมีหลักการเช่นเดียวกับการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์และแสงขาว การเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน เกิดจากการที่ลำอิเล็กตรอนตกกระทบบนระนาบหนึ่ง ๆ ในแผ่นชิ้นงานและเกิดการเลี้ยวเบนเป็นมุมเท่า ๆ กัน เมื่ออิเล็กตรอนที่เกิดการเลี้ยวเบนจากระนาบหนึ่ง ๆ ผ่านชิ้นงานออกมาก็จะถูกโฟกัสโดยเลนส์วัตถุให้มารวมกันที่จุดการเลี้ยวเบน การเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน จะเป็นไปตามสมการของแบรกก์ดังสมการ 2.1 ซึ่งโดยทั่วไปสำหรับภาพการเลี้ยวเบนที่ศึกษากัน โดยทั่วไปในกล้องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน จะใช้ค่า  $n=1$

ในการศึกษารายละเอียดของผลึกในระนาบต่าง ๆ ในชิ้นงานจะทำโดยการใส่แอฟเพอร์เจอร์ วัตถุรอบจุดดิฟแฟรคชันเนื่องมาจากระนาบใด ๆ ( $hkl$ ) หากจุดที่เลือกคือจุดที่สว่างที่สุดตรงกลาง ที่เรียกว่า จุดส่งผ่านลงมาโดยตรง หรือ จุด 000 (transmitted spot) ก็จะได้ภาพที่เรียกว่า ภาพบริเวณสว่าง สำหรับการศึกษาคูดิฟแฟรคชัน  $hkl$  อื่น ๆ การเลื่อนแอฟเพอร์เจอร์วัตถุไปหาจุด  $hkl$  ซึ่งไม่ได้ อยู่ในแกนอปติกจะทำให้ได้ภาพบริเวณมืดที่ไม่คมชัด ซึ่งการถ่ายภาพบริเวณมืดที่คมชัดจะทำได้โดยการเลื่อนจุด  $hkl$  ให้อยู่ในแกนอปติก

สิ่งที่สำคัญอีกอย่างหนึ่งของการใช้เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน คือการเตรียมชิ้นงาน เนื่องจากอุปกรณ์ยึดติดชิ้นงานที่ใช้มีลักษณะเป็นแท่งที่ต้องใส่เข้าไปในสุญญากาศดังรูป 2.29 (ก) ชิ้นงานที่ศึกษา ต้องมีขนาดเท่ากับฐานวางชิ้นงานตรงปลายของอุปกรณ์ยึดติดชิ้นงานที่เป็นวงกลมที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางเพียง 3 มิลลิเมตร ในการเตรียมชิ้นงานที่บางมากและขนาดจำกัด เช่นนี้ ผู้เตรียมชิ้นงานจำเป็นต้องยึดติดชิ้นงานไว้กับแผ่นตารางสำหรับวางชิ้นงานที่มีขนาดเท่ากับฐานวางชิ้นงานตรงปลายของอุปกรณ์ยึดติดชิ้นงานดังรูป 2.29 (ข)



(ก)



(ข)

รูป 2.29 (ก) อุปกรณ์ยึดติดชิ้นงาน (ข) แผ่นวางชิ้นงานที่ใช้ในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบ  
ส่องผ่าน [71]

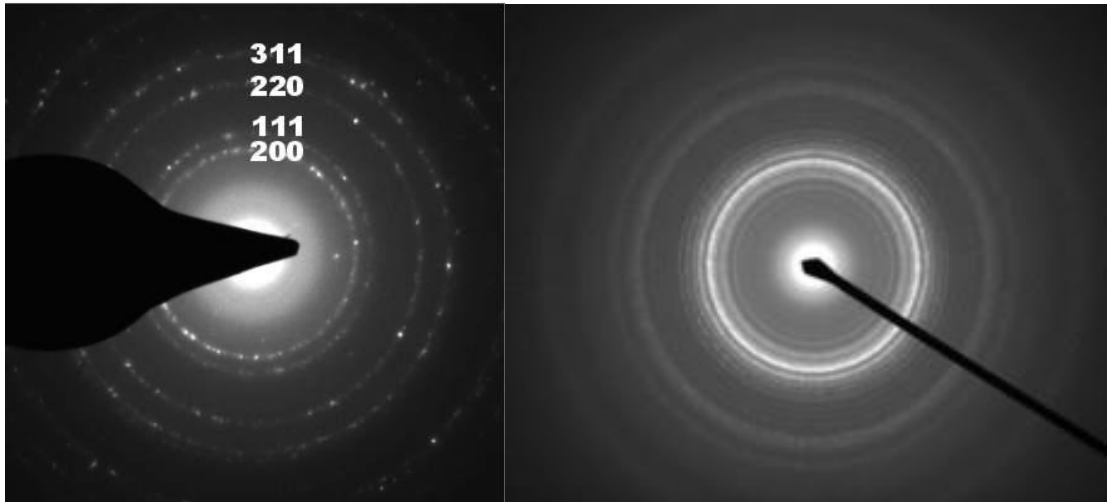
### การวิเคราะห์โครงสร้างผลึก

รูปแบบการเลี้ยวเบนเป็นจุด แสดงว่าบริเวณที่กำลังศึกษาในตัวอย่างเป็นแบบผลึกเดี่ยว หรือ ผลึกหนึ่งในวัสดุพหุผลึกก็ได้



รูป 2.30 การเลี้ยวเบนของวัสดุผลึกเดี่ยว [72]

รูปแบบการเลี้ยวเบนเป็นแบบวงกลม (ring pattern) แสดงว่าบริเวณที่กำลังศึกษาเป็นแบบพหุผลึก โดยถ้าเป็นเส้นคมชัด ประกอบด้วยจุดเล็กๆเรียงกันเป็นวง (sharp, discrete rings) ดังรูป 2.31 (ซ้าย) แสดงว่าผลึกมีขนาดใหญ่ แต่ถ้าเป็นเส้นไม่คมและกว้าง (broad, continuous rings) ดังรูป 2.31 (ขวา) แสดงว่าผลึกมีขนาดเล็ก โดยความกว้างของวงเป็นอัตราส่วนผกผันกับขนาดของผลึก ปรัชญาการนี้มีสาเหตุเช่นเดียวกันกับการที่ฟลักมีความกว้างเพิ่มขึ้นเนื่องจากขนาดผลึกเล็กลงในเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์



รูป 2.31 (ซ้าย) รูปแบบการเลี้ยวเบนของวัสดุหลายผลึกที่มีขนาดเกรนใหญ่ [73] (ขวา) รูปแบบการเลี้ยวเบนของวัสดุหลายผลึกที่มีขนาดเกรนเล็ก [74]

ถ้าเห็นเป็นแถบวงกลมกว้างไม่ชัดเจน (very broad, diffused ring) ดังภาพ แสดงว่าบริเวณที่กำลังศึกษามีโครงสร้างแบบอสัณฐาน (amorphous)



รูป 2.32 รูปแบบการเลี้ยวเบนของวัสดุอสัณฐาน [75]

### การคำนวณระนาบรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน

การคำนวณระนาบรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนที่เป็นวงกลม แสดงว่าบริเวณที่ศึกษาเป็นพหุผลึกโดยเป็นเส้นประกอบด้วยจุดเล็กๆเรียงตัวกันเป็นวงที่ค่อนข้างชัดเจน แสดงว่าผลึกมีขนาดค่อนข้างใหญ่ สามารถที่จะคำนวณได้ เพื่อจำทำให้ทราบว่า การเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนแต่ละวงมีระนาบอะไรและยังสามารถบ่งบอกถึงชนิดของธาตุได้อีกด้วย สามารถคำนวณได้ดังสมการ

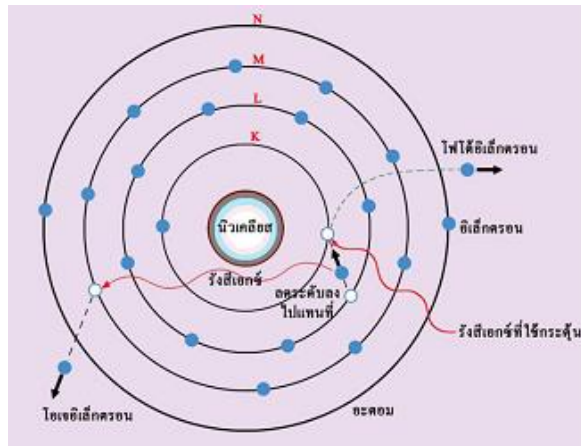
$$Rd_{hkl} = \lambda L \dots\dots\dots (2.2)$$

- โดย R คือ ระยะจากจุดศูนย์กลาง (000) ถึงจุดเลี้ยวเบน (hkl) หรือ รัศมีของวงกลม (มิลลิเมตร)
- $d_{hkl}$  คือ ค่าระยะระหว่างระนาบของระนาบ (hkl)
- $\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของอิเล็กตรอน ( $\lambda = 0.0251$  อังสตรอม สำหรับความต่างศักย์ 200 กิโลโวลต์)
- L คือ ความยาวกล้อง (camera length)
- $\lambda L$  คือ Camera constant เท่ากับ 24.9630 มิลลิเมตรอังสตรอม

### 2.8.4 สเปกโทรสโกปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ [76]

XPS เป็นเทคนิควิเคราะห์ทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ ที่สามารถให้ข้อมูลสมบัติทางเคมีที่ระดับผิวของวัสดุนาโนหลายแง่มุม เช่น ชนิดและจำนวนธาตุองค์ประกอบ โครงสร้างทางเคมี ชนิดพันธะทางเคมีและสถานะออกซิเดชันของอะตอม เป็นต้น นอกจากนี้ยังรวมถึงความสม่ำเสมอของธาตุองค์ประกอบ สภาพทางเคมีของผิวที่เปลี่ยนไปหลังถูกกระทบด้วยความร้อน สารเคมี ลำโพงไอออนพลาสมา หรือ รังสียูวี เป็นต้น

เทคนิคสเปกโทรสโกปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ ใช้วิเคราะห์วัสดุได้มากมายหลากหลายชนิด ทั้งสารประกอบอินทรีย์และอนินทรีย์ โลหะผสม เซมิคอนดักเตอร์ พอลิเมอร์ แก้ว เซรามิก สี สารเคลือบ กระดาษ ไม้ เครื่องสำอาง ฯลฯ



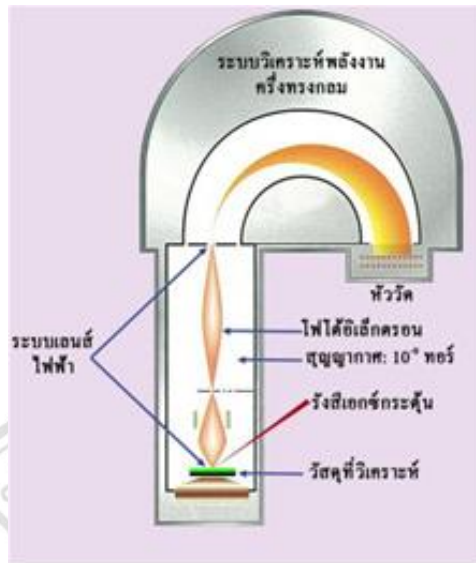
รูป 2.33 หลักการเกิดอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ [77]

### หลักการทํางาน

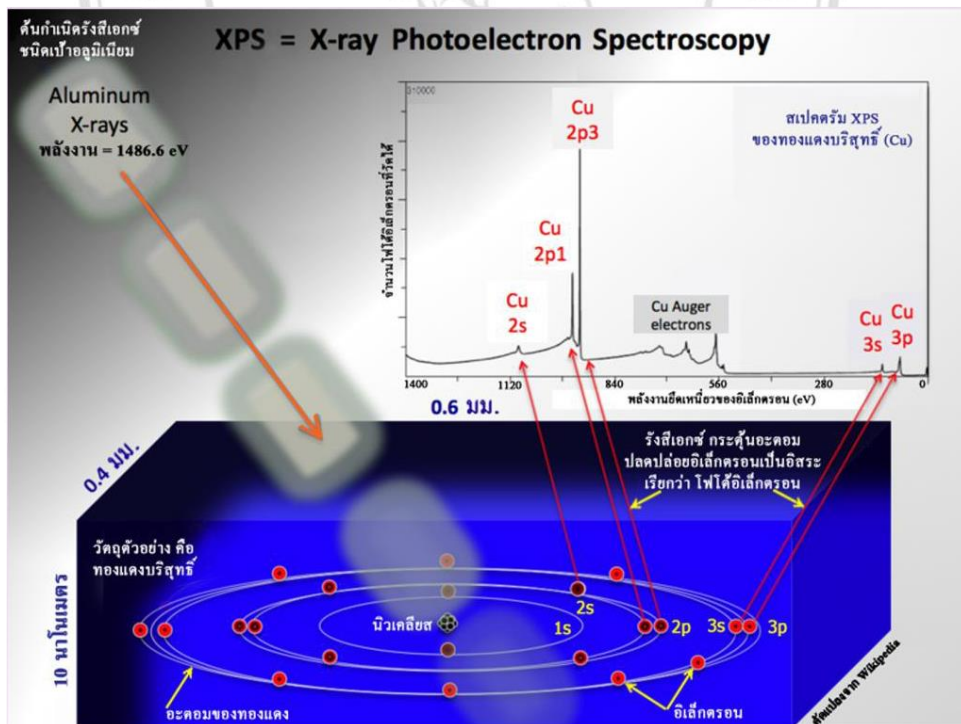
จุดเริ่มต้น คือ การยิงรังสีเอกซ์พลังงานเดี่ยวใส่วัสดุที่ต้องการวิเคราะห์ รังสีเอกซ์จะทรานส์พลังงานแน่นอนเพราะผลิตจากหลอดที่เป่าแอโนดที่ทำด้วยโลหะเบา เช่น ถ้าเป็นอลูมิเนียมจะให้รังสีเอกซ์ที่มีพลังงาน 1,486.6 อิเล็กตรอน โวลต์ แต่ถ้าเป็นแมกนีเซียมจะให้พลังงาน 1,253.6 อิเล็กตรอน โวลต์ รังสีเอกซ์กลุ่มนี้จัดอยู่ในพวกที่เรียกว่า soft x-ray (โฟตอนมีพลังงานในย่าน 200–2,000 อิเล็กตรอน โวลต์) โดยรังสีเอกซ์ปลดปล่อยให้อิเล็กตรอนในอะตอมหลุดเป็นอิสระ เรียกว่า โฟโตอิเล็กตรอน โฟโตอิเล็กตรอนจากผิววัสดุจะถูกรวบรวมและโฟกัสไปที่รูเปิดเล็กๆ ตรงปากทางเข้าของระบบวิเคราะห์พลังงานของอนุภาคอิเล็กตรอน ด้วยระบบเลนส์ไฟฟ้า ความยาวของชุดเลนส์นี้คือประมาณ 50 เซนติเมตร ระบบวิเคราะห์พลังงานของอิเล็กตรอนประกอบไปด้วยเป็นโลหะคู่ขนานรูปครึ่งวงกลมต่อกับศักย์ไฟฟ้าคงที่ ทำหน้าที่ให้อิเล็กตรอนวิ่งโค้งด้วยรัศมีเฉลี่ย 16.5 เซนติเมตร จนถึงแผงวัด เทคนิคสเปกโทรสโกปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ ไม่เหมาะที่จะใช้วิเคราะห์วัสดุที่ระดับลึกกว่า 10 นาโนเมตร เพราะไม่เช่นนั้นโฟโตอิเล็กตรอนจะสูญเสียพลังงานจนในระหว่างทางมากเกินไปที่จะหลุดออกมาจากผิวของวัสดุได้ นอกจากนี้เทคนิคสเปกโทรสโกปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ ไม่อาจใช้วิเคราะห์อะตอมไฮโดรเจนและฮีเลียมได้ เพราะวงโคจรของอิเล็กตรอนรอบนิวเคลียสเล็กเกินไป

รังสีเอกซ์ปลดปล่อยให้อิเล็กตรอนในอะตอมหลุดเป็นอิสระ เรียกว่า โฟโตอิเล็กตรอน ซึ่งมีพลังงานจลน์เป็นไปตาม ดังนี้

พลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอน = พลังงานของรังสีเอกซ์ - พลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในอะตอม



รูป 2.34 หลักการทำงานของเครื่องสเปกโทรสโกปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ [77]



รูป 2.35 ตัวอย่างของการวิเคราะห์ผิวของทองแดงบริสุทธิ์ตำแหน่งของพีกต่างๆในสเปกตรัม [77]

## 2.9.5 เครื่องรามาน (Raman Spectroscopy) [78]

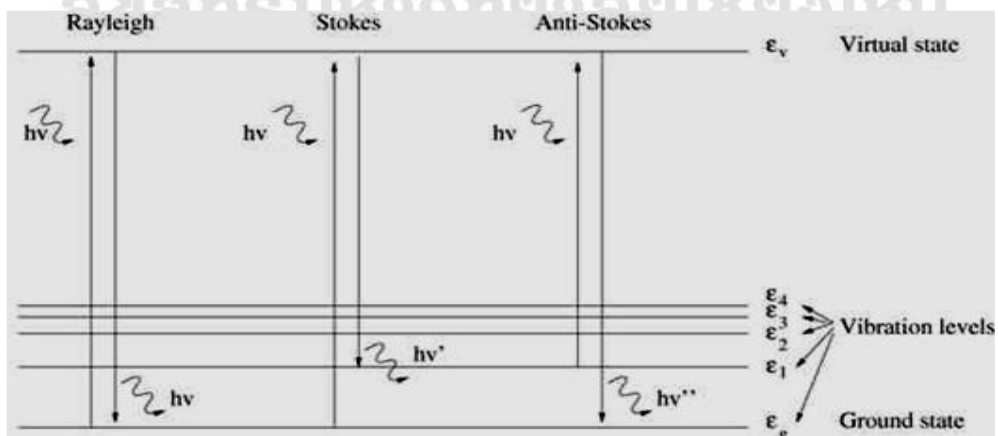
เมื่อปี ค.ศ.1928 นักฟิสิกส์ชาวอินเดียชื่อ รามาน ได้พบปรากฏการณ์ที่เกิดจากการชนของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้ากับตัวกลางโปร่งใส ทำให้คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านั้น เกิดการกระเจิงโดยมีการเปลี่ยนแปลงความถี่และเปลี่ยนเฟส ซึ่งเรียกว่าการกระเจิงแบบรามาน ซึ่งการกระเจิงแสงนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของสารและได้นำมาใช้เป็นประโยชน์ในการหาสูตร โครงสร้างทางเคมีของสารการกระเจิงแบบรามาน เกิดขึ้นโดยใช้ลำแสงเลเซอร์ผ่านเข้าไปยังตัวกลางแสงส่วนใหญ่จะทะลุไปได้และบางส่วนถูกคลูดคลื่นแต่จะมีแสงส่วนน้อยบางส่วนเกิดการกระเจิงไปทุกทิศทุกทาง

เกิดจากการชนกันระหว่างคลื่นแสงกับโมเลกุล อาจเกิดการชนกัน ได้ 2 แบบ คือ

(1) การชนกันแบบยืดหยุ่น (Elastic collision) เป็นการชนกันที่ไม่มีการสูญเสียพลังงานคลื่นแสงที่กระจัดกระจายหลังจากการชนจะมีพลังงานเท่ากับคลื่นแสงที่ตกกระทบ การกระจัดกระจายแบบนี้เรียกว่า การกระเจิงแบบเรย์ลี (Rayleigh scattering)

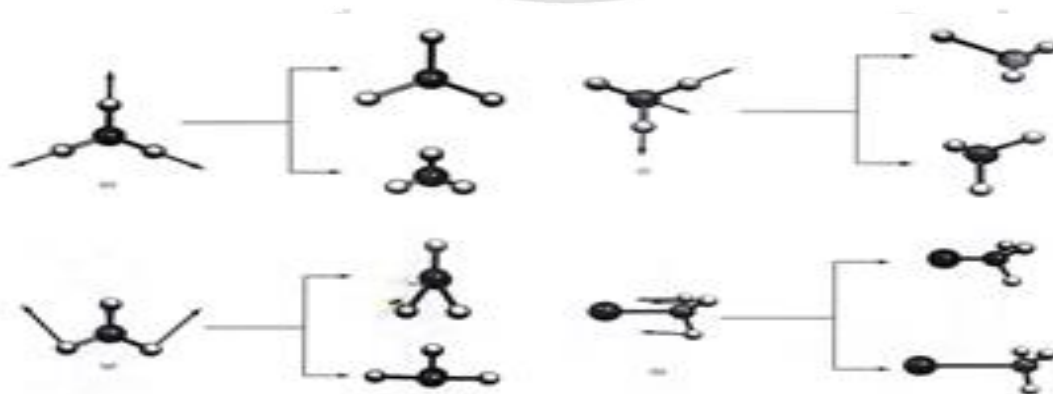
(2) การชนแบบไม่ยืดหยุ่น (Inelastic collision) เป็นการชนที่มีการสูญเสียพลังงาน มีการเปลี่ยนแปลงพลังงานเกิดขึ้น ซึ่งคลื่นแสงที่กระจัดกระจายหลังการชนอาจมีพลังงานสูงกว่าหรือต่ำกว่าคลื่นแสงที่ตกกระทบการกระจัดกระจายแบบนี้เรียกว่า การกระเจิงแบบรามาน

ปฏิกิริยาร่วมระหว่างโฟตอนกับโมเลกุล ถ้าโฟตอนให้พลังงานแก่โมเลกุลทำให้คลื่นแสงมีความถี่ลดลง และได้เส้นสเปกตรัมที่มีความถี่ต่ำกว่าความถี่ของคลื่นแสงตกกระทบ เรียกเส้นสเปกตรัมนั้นว่าเส้นสโตกส์ ถ้าโฟตอนได้รับพลังงานจากโมเลกุลทำให้คลื่นแสงมีความถี่เพิ่มขึ้น จะได้เส้นสเปกตรัมที่มีความถี่สูงกว่าความถี่ของคลื่นแสงที่ตกกระทบ เรียกเส้นสเปกตรัมนั้นว่า เส้นแอนติสโตกส์ เส้นสเปกตรัมที่มีความถี่เท่ากับความถี่คลื่นแสงที่ตกกระทบเรียกเส้นสเปกตรัมนั้นว่า เส้นเรย์ลี แสดงดังรูป 2.36



รูป 2.36 การเปลี่ยนแปลงของระดับของพลังงาน [78]

เมื่อโฟตอนจากแสงเลเซอร์ผ่านเข้าไปในโมเลกุลของสารจะเกิดอันตรกิริยาขึ้น โดยมี การดูดกลืนพลังงานเข้าไปทำให้เกิดการรบกวนการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอน ทำให้โมเลกุลนั้นไปสู่สถานะใหม่ ซึ่งเรียกว่าสถานะเสมือน (virtual state) ซึ่งเป็นสถานะที่ไม่เสถียร พลังงานที่หายไปจะทำให้เกิดการสั่น ดังนั้นพลังงานที่เหลือจึงเป็นพลังงานของโฟตอนที่กระเจิง เมื่อโมเลกุลถูกกระตุ้นจากสภาวะพื้น ขึ้นไปยังระดับพลังงานการสั่นสะเทือนที่สูงขึ้นไปด้วยความยาวคลื่นแสงคลื่นเดียว แล้วกลับลงมายังระดับพลังงานของการสั่นสะเทือนอีกระดับหนึ่งที่ไม่ใช่ สภาวะปกติ จะได้เส้นสโตกส์ แต่ถ้ากลับลงมาสภาวะปกติ เหมือนเดิมได้เส้นเรย์ลี ส่วนเส้นแอนติสโตกส์เกิดได้โดยใน ตอนแรกโมเลกุลจะถูกกระตุ้นไปยังระดับพลังงานของการสั่นสะเทือนระดับที่ 1(V1) ก่อน ต่อจากนั้น จะถูกกระตุ้นต่อไปยังระดับที่สูงกว่าแล้วจึงกลับลงมาสภาวะปกติ การสั่นของโมเลกุลแบบพื้นฐาน เมื่อได้รับพลังงานมีอยู่ 2 ชนิด คือ การสั่นแบบยืด (stretching vibration) เป็นการสั่นที่พันธะระหว่างอะตอมสองอะตอม ทำให้ระยะห่างระหว่างอะตอมทั้ง 2 เปลี่ยนแปลงไป เป็นการยืดหดของพันธะ และการสั่นแบบงอ (bending vibration) เป็นการงอของพันธะออก การสั่นแบบงอจะมีการเปลี่ยนแปลงน้อย แต่จะทำให้มุมระหว่างพันธะกว้างออกหรือลดลง เมื่อ โมเลกุลดูดกลืนรังสีที่มีความถี่ตรงกับความถี่ของการสั่นของพันธะแบบยืดหรือแบบงอ จะทำให้การสั่นของพันธะระหว่างอะตอมในโมเลกุลเพิ่มขึ้นหมายถึงโมเลกุลอยู่ในสภาวะเร้า เมื่อจะกลับคืนสู่สภาวะปกติ พลังงานที่ถูกดูดกลืนเข้าไปจะถูกปล่อยออกมาในรูปของความร้อน พันธะของอะตอมต่างชนิดกัน เช่น C-H, C=O, O-H จะดูดกลืนรังสีที่มีความยาวคลื่นต่างกัน ขึ้นอยู่กับชนิดของพันธะและมวลของอะตอมระหว่างพันธะด้วย นอกจากนี้พันธะเดียวกันในโมเลกุล อาจดูดกลืนพลังงานมากกว่าหนึ่งความถี่ ซึ่งอาจเกิด การสั่นที่แตกต่างกันนี้เรียกว่า โหมดของการสั่น (mode of vibration) แสดงดังรูป 2.37



รูป 2.37 ภาพตัวอย่างของการสั่นแบบสมมาตรของ Raman active [78]

การสั่นของโมเลกุล จะเกิดการเปลี่ยนแปลงโมเลกุลทำให้เกิดการกระเจิงของแสง แล้วเกิดสเปกตรัมรามานจัดเป็น Raman active ซึ่งจะพบใน โมเลกุลที่สมมาตรและมีการสั่นแบบสมมาตรทำให้เกิดฟีก เช่น ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียว สำหรับ โมเลกุลที่ไม่สมมาตรหรือมีการสั่นของโมเลกุลแบบไม่สมมาตรจัดเป็น Raman inactive ซึ่งส่วนใหญ่จะไม่เกิดฟีก

### **ประโยชน์ของเทคนิค Raman spectroscopy**

สามารถวิเคราะห์ได้ทั้งในเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ วิเคราะห์สารต่างๆ ทั้ง สารอินทรีย์ สาร อนินทรีย์ และสารชีวสาร ซึ่งการวิเคราะห์สามารถใช้หลักการเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานเพื่อการพิสูจน์ตรวจสอบชนิดของสาร ดังนั้นจึงถูกใช้วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี พันธะเคมี โครงสร้าง การบอกตำแหน่ง ขนาด ความเครียดเหนี่ยวนำ และกลไกของปฏิกิริยา โดยสเปกตรัมต้องเหมือนกันถ้าเป็นสารชนิดเดียวกัน แต่ถ้าสเปกตรัมไม่เหมือนกัน ก็อาจใช้หาพวกฟังก์ชันนัลกรุปของโมเลกุลได้ โดยเปรียบเทียบตำแหน่งของแบนด์ในสารตัวอย่าง กับ Correlation chart หรือตำแหน่งของฟังก์ชันนัลกรุป ดังตัวอย่างแสดง Raman scattering band

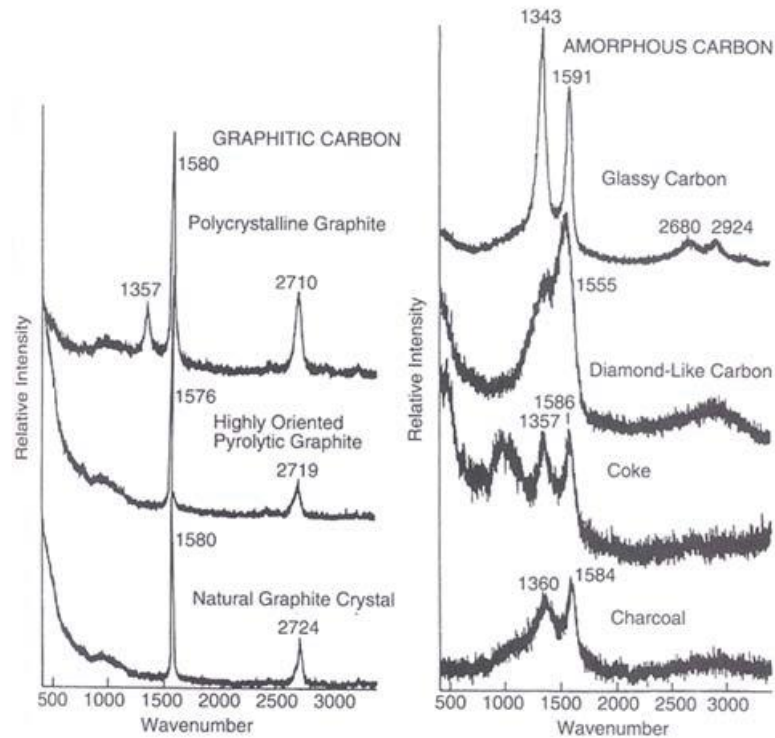
ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่  
Copyright© by Chiang Mai University  
All rights reserved

ตารางที่ 2.2 การกระเจิงพื้นระบอบรามานของฟังก์ชันนัลกรุปต่างๆ [78]

The intensities of the bands are indicated by s for strong, m for medium, and w for weak

Functional group	Range of wavenumber shift, $\text{cm}^{-1}$	Comment
Acetylene	2300 – 2100 (s)	$\text{C}\equiv\text{C}$ stretch
Alcohol	3650 – 3000 (0 – w)	O – H stretch
Alkane	3000 – 2800 (s)	C – H stretch
	1475 – 1450 (s)	$\text{CH}_3$ antisym bend
	1350 – 1300 (m – s)	$\text{CH}_2$ bend
	400 – 230 (s)	C – C bend $n = 3 - 12$
Alkene	3100 – 3000 (m – s)	C – H stretch
	1900 – 1500 (m – s)	$\text{C}=\text{C}$ stretch
	1450 – 1200 (s)	C – H in-plane
Amine	3550 – 3300 (w – m)	N – H stretch
	1380 – 1070 (m – s)	C – N stretch
Aromatic	1620 – 1580 (m – s)	$\text{C}=\text{C}$ stretch
	1045 – 1015 (m)	C – H in-plane
	1010 – 990 (s)	Mono-, meta-, and 1,3,5 derivative
	750 – 700 (s)	1,2, 1,3, 1,2,4 substituted
	655 – 645 (s)	1,2,3 substituted
	630 – 610 (s)	Monosubstituted
	570 – 550 (s)	1,3,5 substituted
Bromo	700 – 490 (s)	C – Br stretch
Carbonyl	1870 – 1650 (w – s)	$\text{C}=\text{O}$ stretch
Chloro	850 – 550 (s)	C – Cl stretch
Disulfide	550 – 430 (s)	S – S stretch
Ester	1100 – 1025 (s)	C – O – C stretch
Ether	1140 – 800 (m – s)	C – O – C stretch
Nitrate	1285 – 1260 (s)	ONO stretch
Nitrile	2260 – 2220 (s)	$\text{C}\equiv$ stretch
Nitrite	1660 – 1620 (s)	N = O stretch
Nitro (–NO <sub>2</sub> )	1590 – 1530 (w – m)	N = O stretch
	1380 – 1340 (s)	
	920 – 830 (s)	C – N stretch
Peroxide	650 – 520 (m)	NO <sub>2</sub> bend
	900 – 845 (w – s)	O – O stretch

Copyright© by Chiang Mai University  
All rights reserved



รูป 2.38 ตัวอย่างกราฟแสดงผลโดยเส้นสเปกตรัมรามานของสารต่าง ๆ [78]

## 2.10 ชนิดของแก๊สภาวะแวดล้อม

ในงานวิจัยส่วนใหญ่มุ่งเน้นถึงสภาวะการตอบสนองของแก๊สหลายชนิด โดยที่แก๊สในสภาวะแวดล้อมที่นิยมทำการวิเคราะห์สามารถจำแนกเป็น 2 กลุ่มใหญ่ ๆ คือ

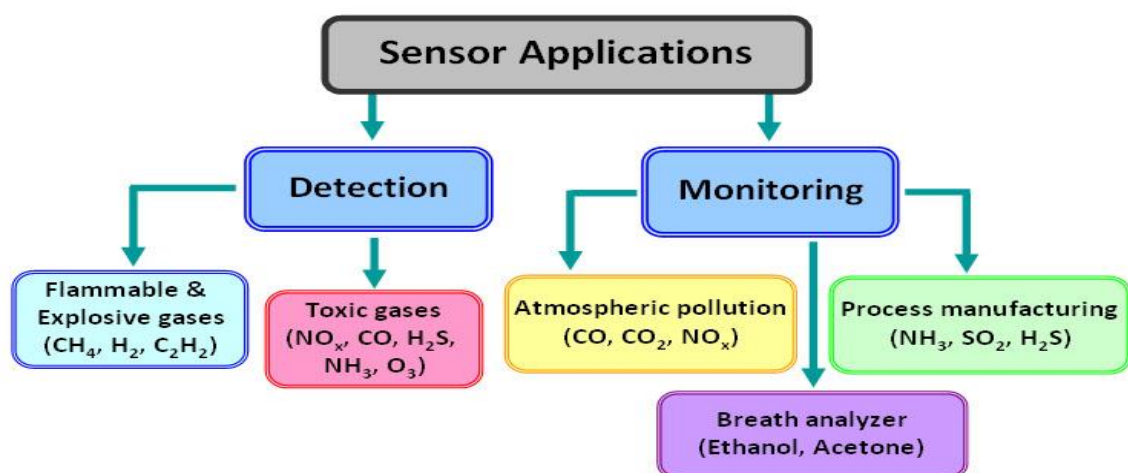
### (1) จำแนกตามชนิดของการประยุกต์ใช้

พิจารณารูป 2.39 โดยจะแยกออกได้เป็น 2 กลุ่มหลัก ๆ คือ กลุ่มของการตรวจหา (detection) และ กลุ่มของการตรวจติดตาม (monitoring) สำหรับ (ก) กลุ่มของการตรวจหา สามารถจำแนกได้อีก 2 กลุ่ม คือ กลุ่มของแก๊สติดไฟได้และแก๊สที่สามารถทำให้เกิดการระเบิดได้ (flammable & explosive gases) เช่น แก๊สมีเทน ( $\text{CH}_4$ ) แก๊สไฮโดรเจน ( $\text{H}_2$ ) แก๊สอะเซทิลีน ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) เป็นต้น และกลุ่มต่อไป คือ แก๊สพิษ (toxic gases) เช่น แก๊สของกลุ่มสารประกอบออกไซด์ไนโตรเจน ( $\text{NO}_x$ ) แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ( $\text{CO}$ ) แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ( $\text{H}_2\text{S}$ ) แก๊สแอมโมเนีย ( $\text{NH}_3$ ), แก๊สโอโซน ( $\text{O}_3$ ) เป็นต้น สำหรับ (ข) กลุ่มของการติดตาม ในกลุ่มนี้จะจำแนกได้อีก 3 กลุ่มหลัก ๆ คือ แก๊สที่เป็นมลภาวะในบรรยากาศ (atmospheric pollution) เช่น แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ( $\text{CO}$ ) แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$ ) แก๊สของกลุ่มสารประกอบออกไซด์ไนโตรเจน ( $\text{NO}_x$ ) เป็นต้น สำหรับ

กลุ่มต่อไปคือ แก๊สที่ปลดปล่อยออกมาจากกระบวนการผลิตในอุตสาหกรรม (process manufacturing) เช่น แก๊สแอมโมเนีย ( $\text{NH}_3$ ), ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ( $\text{SO}_2$ ) ไฮโดรเจนซัลไฟด์ ( $\text{H}_2\text{S}$ ) เป็นต้น และ กลุ่มสุดท้าย คือ การควบคุมปริมาณแก๊สจากลมหายใจ (breath analyzer) เช่น ไอเอทานอล ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) ไอของอะซิโตน (acetone) เป็นต้น ซึ่งในกลุ่มสุดท้ายนี้ พบว่า ปัจจุบันมีอัตราการเพิ่มปริมาณของการตรวจจับมากขึ้น เนื่องจากว่า เป็นแก๊สที่ปลดปล่อยออกมาจากร่างกายมนุษย์โดยตรง เช่น การควบคุมปริมาณแอลกอฮอล์ในผู้ขับขี่ยานพาหนะที่มีการดื่มสุรา รวมถึงการตรวจจับกลิ่นคล้ายอะซิโตนจากลมหายใจออกของผู้ป่วยที่เป็นโรคเบาหวานได้ด้วย

## (2) จำแนกตามชนิดของแก๊ส

โดยจะแยกออกได้เป็น 2 ประเภทหลัก ๆ คือ แก๊สชนิดรีดิวิงและ แก๊สชนิดออกซิไดซ์ซิง สำหรับ (ก) แก๊สชนิดรีดิวิง เช่น ไอเอทานอล ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) คาร์บอนมอนอกไซด์ ( $\text{CO}$ ) มีเทน ( $\text{CH}_4$ ) ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ( $\text{SO}_2$ ) แอมโมเนีย ( $\text{NH}_3$ ) ไฮโดรเจนซัลไฟด์ ( $\text{H}_2\text{S}$ ) ไฮโดรเจน ( $\text{H}_2$ ) และ โพรพานอล (propane) เป็นต้น แก๊สเหล่านี้จะทำปฏิกิริยากับกลุ่มไอออนของออกซิเจน แล้วเปลี่ยนเป็นแก๊สชนิดอื่นโดยทำการจ่ายอิเล็กตรอนออกมา มีผลทำให้สภาพนำไฟฟ้ามีค่ามากขึ้นและค่าสภาพต้านทานบริเวณผิวสัมผัสลดลง สำหรับ (ข) แก๊สชนิดออกซิไดซ์ซิง เช่น ไนโตรเจนไดออกไซด์ ( $\text{NO}_2$ ) และ ออกซิเจน ( $\text{O}_2$ ) เป็นต้น แก๊สกลุ่มนี้จะทำปฏิกิริยากับกลุ่มไอออนของออกซิเจน โดยมีการรับอิเล็กตรอนเข้ามารวม เพื่อให้ได้แก๊สชนิดใหม่ โดยไม่มีการจ่ายอิเล็กตรอนเสรีเกิดขึ้น จึงทำให้สภาพการนำไฟฟ้าลดต่ำลงเป็นผลให้มีค่าสภาพต้านทานบริเวณผิวสัมผัสสูงขึ้น



รูป 2.39 การจำแนกการประยุกต์ใช้ของตัวรับรู้ตามประเภท / ชนิดของแก๊ส

## 2.11 ตัวรับรู้แก๊ส (Gas sensors) [79]

เป็นอุปกรณ์แปลงสัญญาณสำหรับเครื่องมือวัดหนึ่ง ๆ ทำหน้าที่เปลี่ยนปริมาณทางฟิสิกส์ เช่น การสั่นสะเทือน หรือปริมาณทางเคมี เช่น ปฏิกิริยาเคมีต่าง ๆ ให้เป็นปริมาณทางไฟฟ้า ตัวอย่าง เช่น ตัวรับรู้ทางเคมี ซึ่งมักประดิษฐ์มาจากออกไซด์ เช่น ทินไดออกไซด์ใช้วัดปริมาณ ไฮโดรเจน ในบรรยากาศที่มีแก๊สไฮโดรเจนผสมอยู่ โดยไฮโดรเจนจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนบนผิวของทินไดออกไซด์ซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาแปรตามความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจน และปริมาณออกซิเจน ปริมาณออกซิเจน ที่เปลี่ยนแปลงจะถูกวัดอยู่ในรูปของค่าความนำไฟฟ้า หรือค่าความต้านทานไฟฟ้าที่ง่ายต่อการตรวจสอบ ทั้งยังสามารถต่อเข้ากับคอมพิวเตอร์หรือหน่วยควบคุมหรืออุปกรณ์สัญญาณเตือนได้

### 2.11.1 ทฤษฎีการตรวจวัดแก๊สของหัววัดแก๊สชนิดสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ [79]

โดยทั่วไปหัววัดแก๊สชนิดกึ่งตัวนำจะแสดงการเปลี่ยนแปลงสัญญาณทางไฟฟ้า (ความต้านทาน) ขณะทำการตรวจวัดแก๊ส ตัวแปรที่มีอิทธิพลต่อการตอบสนองของหัววัดแก๊สคือ สถานะพื้นผิวและขอบเกรนของวัสดุที่ใช้เป็นหัววัดแก๊ส โลหะออกไซด์ส่วนใหญ่ที่นำมาทำเป็นหัววัดแก๊สเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น เนื่องจากสารกึ่งตัวนำประเภทนี้ ไม่ค่อยมีความเสถียรและเมื่อทำปฏิกิริยากับแก๊สรอบข้างทำให้สมบัติของสารกึ่งตัวนำประเภทนี้ เปลี่ยนไปอย่างถาวรดังนั้นจึงมีแต่เน้นการพัฒนาอุปกรณ์การตรวจวัดแก๊สของหัววัดแก๊สชนิดสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นเป็นอย่างมาก

### 2.11.2 ประเภทของตัวรับรู้

แบ่งตัวรับรู้ตามลักษณะการทำงานออกเป็น 3 ชนิดหลักๆ

(1) Gas adsorption gas sensor ตัวรับรู้ในกลุ่มนี้ทำงานได้โดย การวัดการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้น เมื่อมีโมเลกุลของแก๊สถูกดูดซับเข้าไปบนผิวของวัสดุที่ใช้ทำตัวรับรู้ ซึ่งเมื่อผิววัสดุที่ใช้ทำตัวรับรู้ถูกดูดซับโมเลกุลของแก๊สเข้าไปที่ผิวก็ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลง 2 ด้าน คือ ศักย์ไฟฟ้าที่ผิวทำให้เกิดการนำไฟฟ้าและเกิดการเปลี่ยนแปลงมวล ทำให้น้ำหนักของวัสดุเปลี่ยนแปลงไป เป็นผลทำให้ความถี่รีโซแนนซ์ของระบบเปลี่ยนแปลงไป

(2) Gas reaction gas sensor ตัวรับรู้แบบนี้ ทำการวัดผลการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นเมื่อแก๊สต้องการวัดเกิดปฏิกิริยา เช่นการจัดการเปลี่ยนอุณหภูมิของเซรามิกที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาผสมอยู่เมื่อเซรามิกผสมกับแก๊สที่เผาไหม้

(3) Selective membrane gas sensors ซึ่งจะทำงาน โดยใช้ประโยชน์ของเยื่อหุ้มคัดสรร ซึ่งยอมให้แก๊สบางชนิดเท่านั้นผ่านเข้าไปได้ ตัวรับรู้ชนิดนี้ใช้วัดออกซิเจน จะมีแผ่นเยื่อหุ้ม

แบบอิเล็กทรอนิกส์ของแข็ง ที่ทำมาจาก  $Y_2O_3$  ส่วนที่ใช้วัด  $SO_2$  จะมีแผ่นเยื่อหุ้มแบบอิเล็กทรอนิกส์ของแข็ง ที่ทำมาจาก  $K_2SO_4$  โดยเมื่อมีแก๊สข้างต้นซึมผ่านไป ก็จะทำให้วัสดุดังกล่าวเปลี่ยนแปลงไป เราที่ใช้วัดปริมาณที่เปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นได้ ถ้าเปลี่ยนแปลงมากก็แสดงว่ามีแก๊สดังกล่าวมาก

### 2.11.3 หลักการ กลไกการตรวจวัดแก๊สของสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ [80]

การนำไฟฟ้าที่เกิดขึ้นกับสารกึ่งตัวนำออกไซด์ ประกอบไปด้วย การนำไฟฟ้าเนื่องจากเนื้อสารเอง การนำไฟฟ้าที่บริเวณผิว และบริเวณรอยต่อ

ปัจจัยที่สำคัญที่ทำให้เกิดการตรวจวัดแก๊ส คือ การทำปฏิกิริยาระหว่างแก๊สที่ผ่านเข้ามากับช่องว่างออกซิเจนในหัววัด โดยเฉพาะบริเวณรอยต่อและพื้นที่ผิวของหัววัด ตัวที่จะช่วยเร่งให้เกิดปฏิกิริยาได้ง่ายคืออุณหภูมิที่สูงขึ้นของหัววัด

เมื่อสารประกอบโลหะออกไซด์ที่มีความไม่สมบูรณ์ หรือ ความบกพร่องบริเวณพื้นผิว เช่น ช่องว่างออกซิเจนจะทำให้เกิดกำแพงศักย์ขัดขวางการนำไฟฟ้าที่ผิวหน้าของสารประกอบโลหะออกไซด์ ส่งผลให้ค่าสภาพการนำไฟฟ้าขึ้นกับขนาดของกำแพงศักย์ดังสมการ 2.3

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{qV_s}{k_B T}\right) \dots\dots\dots (2.3)$$

- เมื่อ  $\sigma$  คือ สภาพการนำไฟฟ้า
- $\sigma_0$  คือ ค่าคงที่
- $V_s$  คือ ขนาดของกำแพงศักย์
- $q$  คือ ประจุไฟฟ้าของพาหะ
- $k_B$  คือ ค่าคงที่ของโบลต์ซมาน (Boltzmann constant)
- $T$  คือ อุณหภูมิในหน่วยของศาเคลวิน

โดยที่อัตราการเกิดปฏิกิริยานี้จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิแก๊สแต่ละชนิด ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่อุณหภูมิช่วงหนึ่งเท่านั้น ทำให้บริเวณปลอดประจุแคบลงและกำแพงศักย์บริเวณพื้นผิวลดลงดังรูป 2.40 ทำให้การนำไฟฟ้าที่พื้นผิวของสารประกอบโลหะออกไซด์เพิ่มขึ้นเป็น  $\sigma_g$  (สภาพการนำไฟฟ้าเมื่อแก๊สเข้ามาทำปฏิกิริยากับออกซิเจนที่ยึดติดกับพื้นผิวของสารประกอบโลหะออกไซด์) พบว่าขนาดของกำแพงศักย์และความเข้มข้นของแก๊สมีความสัมพันธ์กันดังสมการ 2.4

$$\exp\left(-\frac{qV_s}{k_B T}\right) \propto C^m \quad \dots\dots\dots (2.4)$$

เมื่อ  $C$  คือ ความเข้มข้นของแก๊สในหน่วยร้อยละ โดยปริมาตร หรือในหน่วย ppm

$M$  คือ ตัวแปรจำเพาะ (Characteristic parameter) ของแก๊สซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของแก๊ส

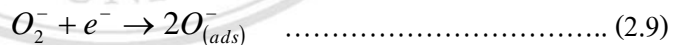
ดังนั้น จากสมการ 2.3 และ 2.4 จะได้ความสัมพันธ์ระหว่าง  $\sigma_g$  และ  $\sigma_a$  เป็นไปตามสมการ 2.5

$$\sigma_g = \sigma_a a C^m \quad \dots\dots\dots (2.5)$$

เมื่อ  $a$  คือ ค่าคงที่ของการแปรผันซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของแก๊สแต่เมื่อพิจารณาในรูปของสภาพต้านทานไฟฟ้า ( $\rho$ ) จะได้ดังสมการ 2.6

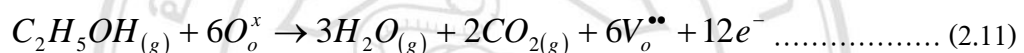
$$\rho_g = \rho_a \left(\frac{1}{a}\right) C^{-m} \quad \dots\dots\dots (2.6)$$

กระบวนการการแลกเปลี่ยนแก๊สระหว่างสารกึ่งตัวนำกับสภาพบรรยากาศโดยรอบ (เป็นออกซิเจน หรือแก๊สต่างๆ) โดยเริ่มจากการให้ความร้อนกับสารกึ่งตัวนำทำให้อิเล็กตรอนหลุด จากนั้นเกิดการดูดซับกับออกซิเจนในบรรยากาศ ( $O_2$ ,  $O^-$  และ  $O^{2-}$ ) ซึ่งจะเกิดขึ้นที่พื้นผิวของสารกึ่งตัวนำสามารถแสดงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้ดังนี้

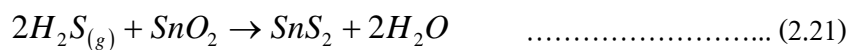
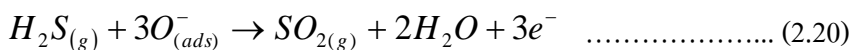
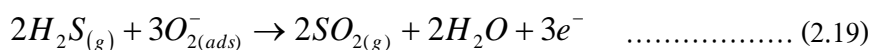
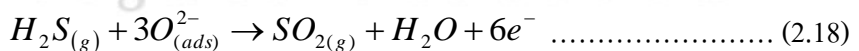
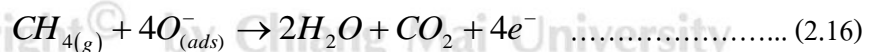
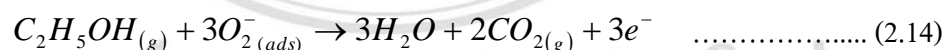
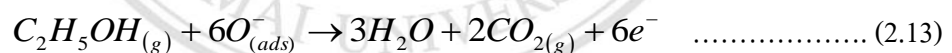


ไอออนของออกซิเจน  $O_2$ ,  $O^-$  และ  $O^{2-}$  จะเสถียรที่อุณหภูมิต่ำกว่า 100 ระหว่าง 100–300 องศาเซลเซียส และสูงกว่า 300 องศาเซลเซียส ตามลำดับ และจะแตกตัวมาจากการให้อุณหภูมิที่ 80, 130 และ 250 องศาเซลเซียส ตามลำดับเช่นกัน อิเล็กตรอนที่มาจากสารกึ่งตัวนำเมื่อถูกดูดซับกับออกซิเจนที่บรรยากาศแล้วนั้น จะทำให้ปริมาณของอิเล็กตรอนที่ผิวสารกึ่งตัวนำโดยรวมลดลง สำหรับสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นค่าความต้านทานจะเพิ่มขึ้น ส่วนสารกึ่งตัวนำชนิดพีค่าความต้านทานลดลง อุณหภูมิขณะทำการทดสอบ ส่งผลโดยตรงต่อสมบัติการตรวจวัดแก๊สเพราะอุณหภูมิเป็นปัจจัยหลักที่กระตุ้นให้มีการดูดซับหรือหลุดออกของอิเล็กตรอนและไอออนของออกซิเจน บนผิวของโลหะออกไซด์

จากนั้น ไอออนลบจะเข้ามายึดติดที่ผิวหน้าของโลหะออกไซด์ ในบริเวณที่มีช่องว่างออกซิเจน การดึงอิเล็กตรอนออกไปนี้จะทำให้เกิดบริเวณปลดออกประจุ (depletion region) ดังรูป 2.41 ขึ้นบนผิวของสารประกอบโลหะออกไซด์ทำให้เกิดกำแพงศักย์บริเวณผิวหน้าสูงขึ้น ซึ่งจะขัดขวางการนำไฟฟ้าเมื่อมีแก๊สที่ต้องการทดสอบเข้ามาบริเวณพื้นผิวของโลหะออกไซด์ แก๊สจะแทรกซึมเข้าไปรวมตัวกับออกซิเจน ไอออนที่ยึดติดอยู่ที่บนพื้นผิวของโลหะออกไซด์เกิดเป็นแก๊สชนิดใหม่ แล้วคายอิเล็กตรอนออกมาให้กับผิวหน้าของโลหะออกไซด์ ปฏิกิริยาระหว่างแก๊สที่ทำการทดสอบกับแลตทิซของออกซิเจน  $O_o^x$  ในโลหะออกไซด์ เช่น ทินไดออกไซด์หรือออกไซด์ชนิดอื่น ๆ สามารถอธิบายได้อย่างชัดเจนในเชิงของปฏิกิริยาความไม่สมบูรณ์หรือความบกพร่องของพื้นผิวจากสมการของ Kröger-Vink Notation [81] ซึ่งเป็นการตัวอย่างกรณีของไอเอทานอล (สมการ 2.11) มีเทน และไฮโดรเจนซัลไฟด์

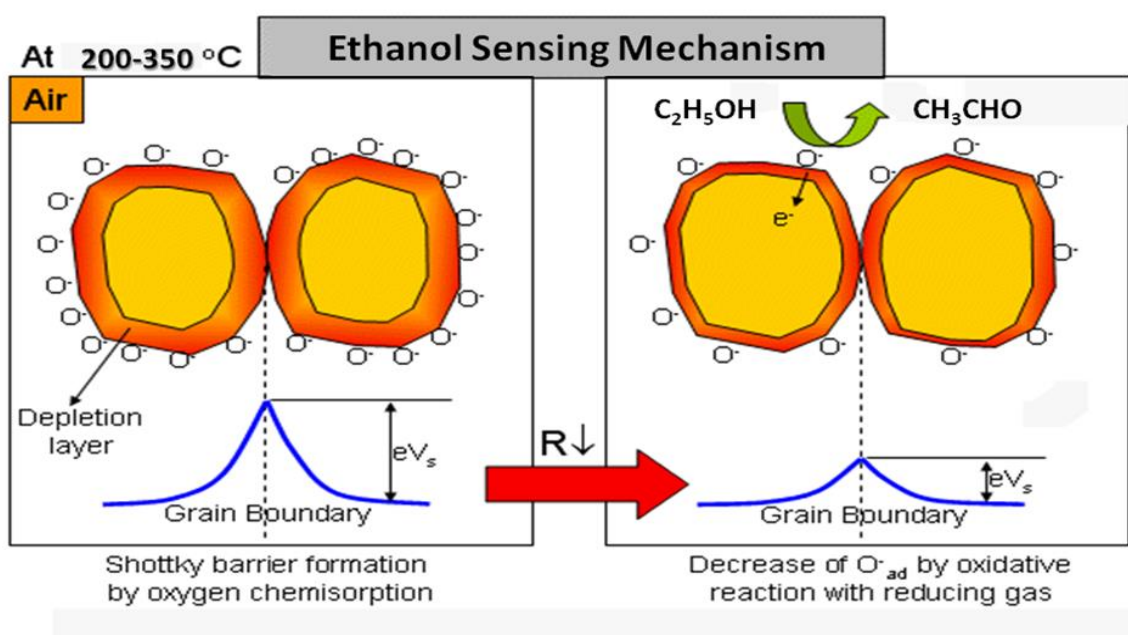


หลักการเดียวกัน ปฏิกิริยาระหว่างไอเอทานอลกับกลุ่มของออกซิเจนที่ถูกดูดซับบริเวณพื้นผิวหน้าของสาร เช่น กลุ่มของไอออนชนิดซูเปอร์ออกไซด์ (Superoxide ion;  $O_2^-$ ) และกลุ่มของไอออนชนิดเปอร์ออกไซด์ (Peroxide ion;  $O_2^{2-}$ ) สามารถอธิบายได้ดังนี้



ส่วนใหญ่สารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ จะไม่มีสูตรมวลสัมพันธ์ โดยเฉพาะโลหะออกไซด์ที่มีรูปแบบเป็นฟิล์มบาง เช่น ดีบุกออกไซด์ จะมีสูตรเป็น  $\text{SnO}_{2-x}$  หรือ ไททาเนียมออกไซด์  $\text{TiO}_{2-x}$  เพราะตำแหน่งของออกซิเจนมักจะหายไป ออกซิเจนที่หายไปนั้นจะเรียกว่า ตำแหน่งช่องว่างของอะตอมออกซิเจน จะเป็นตำแหน่งที่มีการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนกับภายนอก โดยอิเล็กตรอนเหล่านี้จะทำหน้าที่เป็นประจุพาหะอิสระและเป็นตัวกำหนดความเปลี่ยนแปลงสัญญาณทางไฟฟ้า อาจจะเป็นค่ากระแสหรือความต้านทาน

อุปกรณ์ตรวจวัดแก๊สที่มีหัวตรวจวัด ทำด้วยสารประกอบโลหะออกไซด์ จะมีลักษณะเป็นข้อบกพร่องของพื้นผิวที่มีผลต่อการนำของตัวรับรู้มักจะอยู่ในรูปของฟิล์มบาง ผลึกเชิงเดี่ยว และเซรามิก ซึ่งมีการเปลี่ยนแปลงสภาพการนำไฟฟ้าตามความเข้มข้นของแก๊สที่ตรวจวัด โดยปัจจัยสำคัญที่ทำให้เกิดการตรวจวัด คือการทำให้ปฏิกิริยาระหว่างแก๊สที่ผ่านเข้ามาที่ว่างของออกซิเจน ในอุปกรณ์ตรวจวัดแก๊ส โดยเฉพาะที่บริเวณขอบเกรนและพื้นผิวของอุปกรณ์ตรวจวัดแก๊ส โดยมีตัวช่วยที่เร่งให้เกิดปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนแก๊สได้ง่าย คืออุณหภูมิขณะทำการทดสอบที่สูงขึ้น



รูป 2.40 กระบวนการแลกเปลี่ยนแก๊สระหว่างสารกึ่งตัวนำกับไอเอทานอล [80]

#### 2.11.4 คุณสมบัติของตัวรับรู้ [80–82]

เราแบ่งคุณสมบัติของตัวรับรู้ ออกเป็น 7 อย่างที่สำคัญคือ

##### (1) ความคัดสรรจำเพาะ (Selectivity)

ความคัดสรรจำเพาะ คือ ความสามารถในการแยกความแตกต่างระหว่างแก๊สมากกว่าหนึ่งประเภท กล่าวคือ แก๊สตัวรับรู้ควรมีความสามารถในการตอบสนองต่อแก๊สชนิดเดียวที่เราต้องการวัด ไม่ควรที่จะตอบสนองต่อแก๊สชนิดอื่นในขณะเดียวกัน เพราะจะทำให้สัญญาณรบกวนการตรวจวัดได้ ในทางปฏิบัติเราต้องพยายามหาวัสดุที่เหมาะสมและไวต่อการตอบสนองเฉพาะแก๊สที่เราต้องการวัดมาใช้เป็นตัวรับรู้ ในบางครั้งอาจมีการเจือสารบางตัวลงไปในวัสดุที่ใช้ทำเยื่อตอบสนองตัวรับรู้เพื่อทำให้มีสมรรถนะการเลือกต่อแก๊สที่เราต้องการวัดขึ้นมาได้ หรือมีความเฉื่อยต่อการตอบสนองต่อแก๊สที่เราไม่ต้องการวัด เช่น การเติมโครเมียมลงไปแก๊สตัวรับรู้แบบสารกึ่งตัวนำที่ทำจากดีบุกออกไซด์ จะทำให้แก๊สตัวรับรู้ตอบสนองในการวัด  $\text{NO}_x$  ได้ไวยิ่งขึ้นและการเติมอะลูมิเนียมลงไปแก๊สตัวรับรู้ข้างต้นจะทำให้ตัวรับรู้ตอบสนองต่อแก๊สออกซิเจนได้น้อยลง ทำให้สัญญาณรบกวนน้อยลง สมรรถนะการเลือกเป็นคุณสมบัติที่สำคัญมาก แก๊สตัวรับรู้ที่ดีต้องมีสมรรถนะการเลือกสูง

##### (2) สภาพความไวในการวัด (Sensitivity)

คือ ความสามารถของตัวรับรู้ที่จะบอกความแตกต่างของปริมาณแก๊สที่จะทำการวัด เช่น ตัวรับรู้บางชนิดไม่สามารถบอกความแตกต่างของแก๊สปริมาณน้อย ๆ เช่น 10 ppm กับ 11 ppm ได้ ดังนั้นเมื่อเรานำไปวัด แก๊ส 2 บริเวณที่มี แก๊สแตกต่างกันน้อย ๆ ก็จะทำให้เราเข้าใจผิดคิดว่าบริเวณทั้ง 2 มีแก๊สในปริมาณเท่ากันคุณสมบัติชนิดนี้จะสำคัญเฉพาะกรณีแก๊สที่เราวัดมีปริมาณน้อยๆ หรือต้องการความถูกต้องในการวัดสูงเท่านั้น ความไวในการวัด ถือว่าเป็นตัวแปรที่แสดงถึงความรวดเร็วในการตอบสนองต่อแก๊สเมื่อสารประกอบ โลหะออกไซด์เกิดปฏิกิริยาเคมีกับแก๊ส นอกจากนี้แล้วโดยทั่วไป การคำนวณหาค่าสภาพความไวของตัวรับรู้ นั้น จะนิยมจากอัตราส่วนระหว่างความต้านทานของสองสถานะ คือ ความต้านทานในสภาวะบรรยากาศปกติและ ความต้านทานในสภาวะที่มีแก๊สทำปฏิกิริยากับตัวรับรู้ ทั้งนี้สมการที่ใช้ในการคำนวณค่า สภาพความไวหรือความไวในการวัดของแก๊สชนิดต่าง ๆ ต่อตัวตัวรับรู้ นั้นจะขึ้นอยู่กับชนิดของแก๊สที่จะทำการทดสอบว่าเป็นชนิดใดระหว่าง ชนิดรีดิวซิงแก๊สหรือออกซิไดซิงแก๊ส โดยที่จะมีการคำนวณที่แตกต่างกันไปเป็นตัวแปรที่สำคัญในการวัดความเข้มข้นของแก๊สที่แสดงถึงอัตราการเปลี่ยนแปลงของความต้านทานไฟฟ้า ของสารประกอบ โลหะออกไซด์เมื่อได้รับแก๊สซึ่งนิยามว่า

สำหรับรีดิวซิงแก๊ส

$$S = \frac{R_{air}}{R_{gas}} \dots\dots\dots (2.22)$$

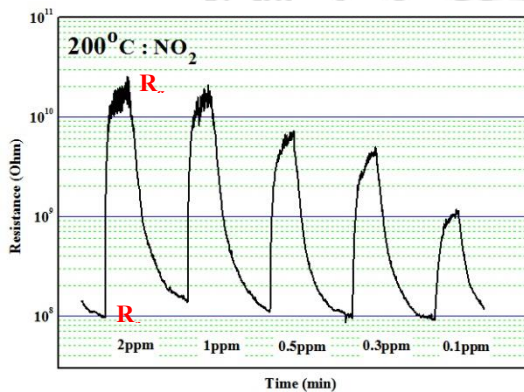
สำหรับออกซิไดซ์ซิงแก๊ส

$$S = \frac{R_{gas}}{R_{air}} \dots\dots\dots (2.23)$$

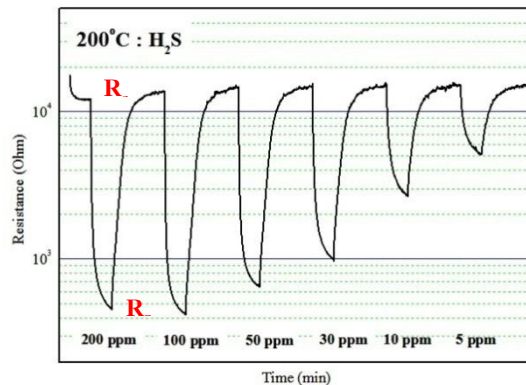
โดยที่  $R_{air}$  คือ ค่าความต้านทานในสภาวะบรรยากาศ ไม่มีโมเลกุลของแก๊สเข้ามาทำปฏิกิริยา

$R_{gas}$  คือ ค่าความต้านทานในสภาวะที่มีโมเลกุลของแก๊สเข้ามาทำปฏิกิริยา

จากสมการข้างบนเป็นสมการสำหรับการคำนวณค่าสภาพความไวในการตอบสนองต่อแก๊สออกซิไดซ์ซิง เช่น  $NO_2$ ,  $NO$ ,  $N_2O$  และ  $CO_2$  ดังรูป 2.41 (ก) ส่วนสมการ 2.22 เป็นสมการสำหรับการคำนวณค่าสภาพความไวในการตอบสนองต่อแก๊สรีดิวซิง เช่น  $H_2S$ ,  $CO$ ,  $NH_3$  และ  $SO_2$  ดังรูป 2.41 (ข)



(ก)



(ข)

รูป 2.41 ความแตกต่างของกราฟความไวในการตอบสนอง (S) (ก) ต่อแก๊สออกซิไดซ์ซิง และ (ข) แก๊สรีดิวซิง [68]

Copyright © by Chiang Mai University  
All rights reserved

### (3) เวลาการตอบสนอง (Response time, $t_{res}$ )

คือ ความสามารถในการตอบสนองอย่างรวดเร็วในทันที เมื่อแก๊สที่เราทำการวัดมาสัมผัสกับตัวรับรู้ คุณสมบัติข้อนี้มีความสำคัญมากโดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อแก๊สที่เราทำการวัดเป็นแก๊สพิษหรือแก๊สไวไฟ เพื่อเราจะได้หลีกเลี่ยงและแก้ไขได้ทันที ก่อนที่จะได้รับอันตรายหรือเกิดเหตุร้ายแรงในบริเวณที่ทำการวัดแก๊ส หากแก๊สรั่วไหลออกมา ความไวการตอบสนองเป็นตัวแปรที่แสดงถึงความรวดเร็วในการตอบสนองต่อแก๊ส เมื่อสารประกอบโลหะออกไซด์เกิดปฏิกิริยาเคมีกับแก๊ส

สภาพต้านทานไฟฟ้าจะเปลี่ยนแปลงตามเวลาอยู่ครู่หนึ่งแล้วคงที่กับเวลา เรียกเวลาที่มีการเปลี่ยนแปลงของสภาพต้านทานไฟฟ้าจนมีค่าเป็นร้อยละ 90 ของผลต่างระหว่างสภาพต้านทานไฟฟ้าเดิมกับสภาพต้านทานไฟฟ้าที่คงที่กับเวลา ว่าเวลาการตอบสนอง

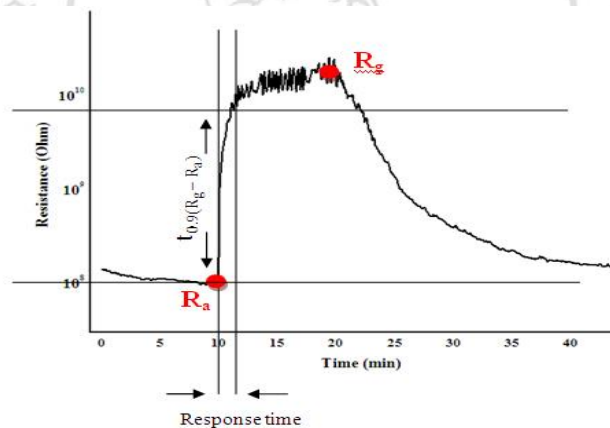
$$t_{res} = t_s - t_{0.9(R_g - R_a)} \dots\dots\dots (2.24)$$

$$t_{res} = t_s - t_{0.9(R_g - R_a)} \dots\dots\dots (2.25)$$

เมื่อ  $t_s$  คือ เวลาที่เริ่มต้นปล่อยไอของแก๊สในโตรเจนไดออกไซด์

$t_{0.9(R_g - R_a)}$  คือ เวลาที่ความต้านทานลดลงไปร้อยละ 90 ของค่าความต้านทานที่เปลี่ยนแปลงไป

สมการ 2.24 เป็นสมการสำหรับการคำนวณเวลาการตอบสนอง ( $t_{res}$ ) ต่อแก๊สออกซิไดซ์ซึ่ง ส่วนสมการ 2.25 สำหรับการคำนวณต่อแก๊สรีดิวซ์



รูป 2.42 การหาสภาพความไวในการตอบสนอง ( $S$ ) และเวลาการตอบสนอง ( $t_{res}$ ) จากกราฟความต้านทานกับเวลา [68]

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่  
Copyright © By Chiang Mai University  
All rights reserved

**(4) เวลาการคืนกลับสู่สภาพเดิม (Recovery time,  $t_{rec}$ )**

คือ ความสามารถในการคืนกลับสู่สภาพเดิมของตัวรับรู้ เมื่ออยู่ในสภาวะบรรยากาศหลังจากการทดสอบการเกิดปฏิกิริยาต่อแก๊สวิเคราะห์อย่างรวดเร็ว คุณสมบัติข้อนี้มีความสำคัญเนื่องจากจะเป็นการบ่งบอกได้ถึงความสามารถและประสิทธิภาพที่ดีของตัวรับรู้ เวลาการคืนกลับสู่สภาพเดิม เป็นตัวแปรที่แสดงสภาพการคืนกลับสู่สภาวะปกติอย่างรวดเร็วภายหลังจากเกิดสภาวะในการตอบสนองต่อแก๊ส เมื่อภายหลังการเกิดปฏิกิริยาเคมีกับแก๊สสภาพต้านทานไฟฟ้าที่จะเปลี่ยนแปลง

ตามเวลาอยู่ครู่หนึ่งแล้วคงที่กับเวลา เช่นกัน เมื่อไม่มีแก๊สทำปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่องแล้ว ความต้านทานจะคงกลับไปสู่สถานะเดิม (original baseline) โดยจะใช้เวลาที่เร็วที่สุดในความสามารถของตัวรับรู้ตัวนั้น ๆ เรียกเวลาที่มีการเปลี่ยนแปลงของสภาพต้านทานไฟฟ้ากลับสู่สถานะเดิมจนมีค่าเป็นร้อยละ 90 ของผลต่างระหว่างสภาพต้านทานไฟฟ้าที่คงที่กับเวลาในสภาพการตอบสนองต่อแก๊สกับสภาพต้านทานไฟฟ้าที่กลับสู่สถานะเดิม ว่าเวลาการคืนกลับสู่สถานะเดิม

การคำนวณหาค่าเวลาการตอบสนองและเวลาการคืนกลับสู่สถานะเดิมที่ร้อยละ 90 ของค่าความต้านทานเมื่อมีแก๊สทำปฏิกิริยากับที่และค่าความต้านทานสถานะเดิมของตัวรับรู้ สามารถคำนวณได้จากสมการ 2.26 และ 2.27 ตามลำดับ โดยพิจารณา รูป 2.43 ประกอบ

$$T_{res} = \left[ T_{R_{a1}} - \{(T_{R_{a1}} - T_{R_{g1}})\} \times \frac{90}{100} \right] - T_{R_{a1}} \dots\dots\dots (2.26)$$

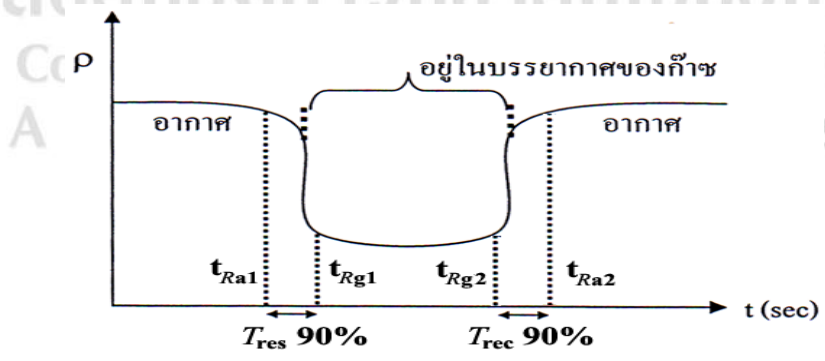
$$T_{rec} = \left[ T_{R_{g2}} + \{(T_{R_{g2}} - T_{R_{a2}})\} \times \frac{90}{100} \right] - T_{R_{g2}} \dots\dots\dots (2.27)$$

โดยที่  $T_{R_{a1}}$  คือ เวลาที่ค่าของความต้านทานในสภาวะบรรยากาศ ( $R_a$ ) คงที่ก่อนเกิดการเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทานเมื่อให้แก๊สเข้าไป

$T_{R_{g1}}$  คือ เวลาที่ค่าของความต้านทานในสภาวะที่มีแก๊สเข้าไปทำปฏิกิริยากับตัวรับรู้ ( $R_g$ ) คงที่ ก่อนเกิดการเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทานกลับสู่สถานะเดิม

$T_{R_{g2}}$  คือ เวลาที่ค่าของความต้านทานในสภาวะที่มีแก๊สเข้าไปทำปฏิกิริยากับตัวรับรู้ ( $R_g$ ) คงที่จุดสุดท้าย ก่อนเกิดการเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทานกลับสู่สถานะเดิมในการหาค่าการคืนกลับสู่สถานะเดิม

$T_{R_{a2}}$  คือ เวลาที่ค่าของความต้านทานในสภาวะกลับสู่บรรยากาศ ( $R_a$ ) คงที่อีกครั้งหลังจากเกิดการเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทานเมื่อให้แก๊สเข้าไป



รูป 2.43 การหาเวลาการตอบสนองและเวลาการคืนกลับสู่สถานะเดิม [64]

### (5) ความเสถียรภาพ (Stability)

เสถียรภาพ คือ ผลในการวัดคงที่ไม่เสื่อมสภาพเร็วระหว่างการใช้งานเพื่อให้สามารถใช้ตัวรับรู้วัดค่าที่แม่นยำได้อย่างต่อเนื่อง เสถียรภาพขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายด้าน เช่น คุณสมบัติของสารทั้งด้านเคมีและฟิสิกส์ ความไวต่อการเปลี่ยนแปลง โครงสร้างผลึก ชนิดของสารเจือที่มีผลต่อการยับยั้งการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้าง เป็นต้น ในการศึกษาเสถียรภาพของตัวรู้นั้นนับได้ว่าเป็นคุณสมบัติแรกที่ต้องให้ความสำคัญเป็นพิเศษ เสถียรภาพหรือความคงทนถาวรในการตอบสนองต่อแก๊สไม่ว่าชนิดใดก็ตามควรจะมีค่าตรงในการตรวจวัดแต่ละครั้ง การทดสอบซ้ำหลายครั้งก็ควรจะให้ค่าเวลาในการตอบสนองหรือค่าสภาพไวในการตอบสนองที่มีค่าคงตัวหรือใกล้เคียงค่าเดิมมากที่สุด ตัวรับรู้โดยทั่วไปมักจะประสบปัญหาในเรื่องนี้ อีกทั้งปัจจัยทางด้านความชื้นก็จะมีผลด้วยเนื่องจากในส่วนของงานวิจัยที่มีการศึกษามานาน ตัวรู้นี้มักจะทำจากวัสดุหลายชนิด ไม่ว่าจะเป็นพอลิเมอร์ โลหะออกไซด์หรือวัสดุประกอบระหว่างวัสดุทั้งสอง โดยทั่วไปตัวรับรู้ที่ทำจากพอลิเมอร์ มักพบปัญหาเสถียรภาพต่อการใช้งานเนื่องจากทนความร้อนได้ไม่สูง มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของตัวรับรู้ได้ง่าย

### (6) พิสัยการวัด (Dynamic range)

คือ ปัจจัยที่สำคัญในการกำหนดความสามารถของตัวรับรู้ที่เหมาะสมกับปริมาณความเข้มข้นของแก๊สทดสอบที่พอเหมาะ มักพิจารณาช่วงการวัดของตัวรับรู้โดยใช้ปริมาณความเข้มข้นของแก๊สเป็นหลัก เช่น ตัวรับรู้บางชนิดสามารถตอบสนองแก๊สวิเคราะห์ในช่วงปริมาณความเข้มข้นสูงตั้งแต่ 100–10,000ppm แต่บางชนิดสามารถตอบสนองแก๊สวิเคราะห์ในช่วงปริมาณความเข้มข้นต่ำตั้งแต่ 1–50ppm ตัวรับรู้ที่ดีควรตอบสนองต่อปริมาณแก๊สในระดับต่ำ มีสภาพไวต่อการตอบสนองที่สูงและรวดเร็วในการตอบสนองด้วย

### (7) ขีดจำกัดการตรวจวัด (Detection limit)

ตัวรับรู้แก๊สที่ดี และมีคุณภาพต้องสามารถบ่งบอกถึงขีดจำกัดการตรวจหาค่าสุดที่สามารถตรวจจับแก๊สได้ในหน่วยความเข้มข้นของแก๊ส ปัญหาที่พบคือ ในการวิเคราะห์โดยส่วนใหญ่ มักไม่ทราบค่าขีดจำกัดการตรวจหาค่าสุดของค่าความเข้มข้นที่จะทำการตรวจสอบได้ หรือ อุปกรณ์ที่ใช้ในการควบคุมการไหลของแก๊สมีค่าไม่ละเอียดมากพอ เป็นต้น ดังนั้น จึงไม่ทราบขีดจำกัดการตรวจหาค่าสุดที่ตัวรู้อย่างสามารถตรวจจับหรือทำงานได้ดีในสภาวะที่มีแก๊สปะปนในปริมาณเพียงเล็กน้อย ดังนั้น ในการหาค่าขีดจำกัดการตรวจจับจึงอาศัยลักษณะของการทำนายแนวโน้มที่ควรจะ

ตอบสนองได้ดีที่สุดได้ ซึ่งพบว่า ในการทดสอบสภาวะการตอบสนองต่อแก๊สใด ๆ อัตราการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานจะมีค่ามากหรือน้อย ขึ้นอยู่กับปฏิกิริยาเคมีบนพื้นผิวสารกึ่งตัวนำ และถ้าสารกึ่งตัวนำนั้นมีขนาดที่เล็กระดับนาโน จะส่งผลให้มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงขึ้น ดังนั้นรูปแบบการตอบสนองของตัวตรวจหาต่อแก๊สใด ๆ จะแสดงค่าในรูปแบบของค่าสภาพไวในการตอบสนอง ซึ่งจะมีค่าสูงขึ้นและสัมพันธ์อย่างมีนัยสำคัญเป็นแนวเชิงเส้นกับค่าความเข้มข้นแก๊สที่มีค่าเพิ่มขึ้นเช่นกัน เนื่องจากมีโมเลกุลของแก๊สเข้ามาทำปฏิกิริยาเป็นจำนวนมาก

ปริมาณแก๊สที่ต่ำสุด ที่อุปกรณ์การตรวจวัดแก๊สสามารถทำการตรวจวัดได้ โดยที่ไม่ต้องทำการทดสอบจริง หาได้จากกฎกำลัง (Power law) ดังสมการ 2.28

$$S = ac^b \dots\dots\dots (2.28)$$

หรือ  $\log S = \log a + b \log c \dots\dots\dots (2.29)$

โดยที่  $S$  คือ สภาพความไวการตอบสนอง (Sensitivity)

$a$  คือ ค่าคงตัวเฉพาะแก๊ส

$c$  คือ ความเข้มข้นแก๊ส

$b$  คือ พารามิเตอร์ลักษณะเฉพาะของแก๊ส

ซึ่งเมื่อนำสมการ 2.28 มาเทียบกับสมการเส้นตรง  $y = mx+c$  จะได้เป็นความสัมพันธ์ของสมการเชิงเส้น ซึ่งจะได้ค่าจุดตัดแกน  $y$  จะเป็นค่า  $a$  ส่วนความชัน  $m$  จะได้ค่า  $b$  และจะคิดที่การเปลี่ยนแปลงความต้านทานที่ 5% ( $S=R_0+5\%R_0$ ), ให้  $R_0 = 1$  สุดท้ายนำค่าที่ได้ไปแทนในสมการ 2.28 จะได้ค่าความเข้มข้น  $c$  ออกมา ซึ่งจะเป็นค่าขีดจำกัดของการตรวจวัดแก๊ส