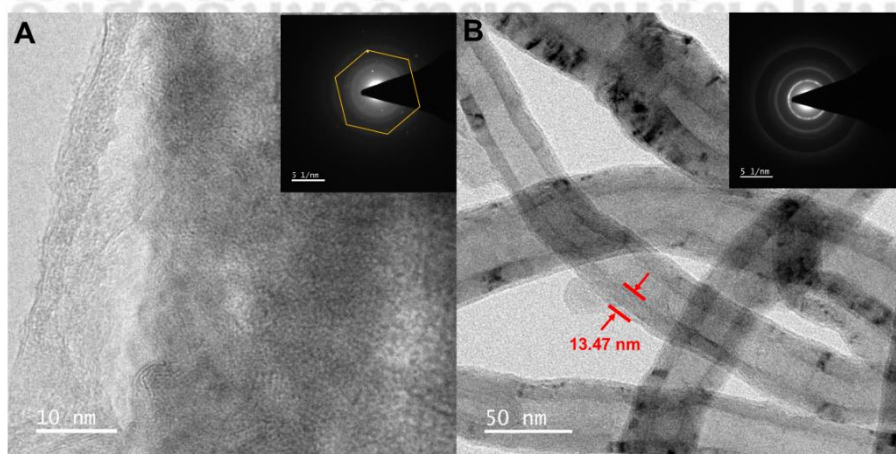


บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผล

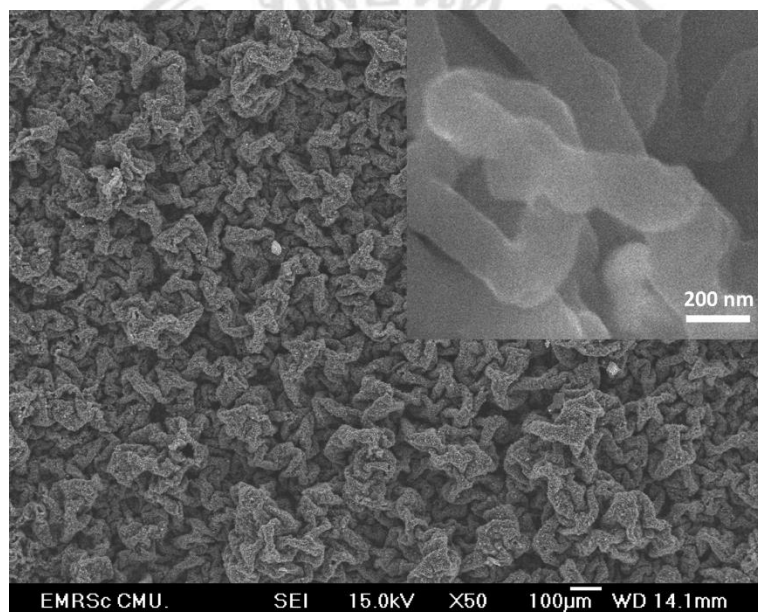
4.1 การวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพและโครงสร้างจุลภาคของแกรฟีนและท่อนาโนคาร์บอน

การวิเคราะห์ลักษณะจุลภาคของแกรฟีนและท่อนาโนคาร์บอนในงานวิจัยนี้จำแนกเป็นสองเทคนิคคือ SEM และ TEM โดยทั้งสองเทคนิคถูกใช้ตรวจสอบทั้งชิ้นงาน GP และ CNT ดังแสดงในรูปที่ 4.1 ซึ่งรูปที่ 4.1A เป็นภาพ TEM ของแกรฟีนซึ่งถ่ายที่กำลังขยาย 3.42×10^6 เท่า องค์กรประกอบของภาพแสดงลักษณะของบริเวณของของแผ่นแกรฟีน โดยในรูปเล็กเป็นภาพถ่ายแบบกำหนดตำแหน่ง (selected area) เพื่อดูลักษณะโครงสร้างผลึกของแกรฟีนจากข้อมูลที่ได้แสดงทึบส่วนกลับ ซึ่งในรูปที่ 4.1A (รูปเล็ก) สามารถตีความหมายได้ว่า แกรฟีนที่ทดสอบใน TEM เป็นแกรฟีนที่มีโครงสร้างเป็นผลึก สังเกตได้จากตำแหน่งจุดที่เกิดขึ้นในโหมดของภาพการเลี้ยวเบนของลำอิเล็กตรอน โดยเป็นข้อมูลที่ได้จากแสดงทึบส่วนกลับของผลึกแกรฟีนมีลักษณะเป็นวงแหวนเฮกซะโกนอลอย่างชัดเจน ส่วนในรูป 4.1B คือรูปของท่อนาโนคาร์บอนที่ถ่ายด้วย TEM กำลังขยาย 7.50×10^5 เท่า จะสังเกตเห็นลักษณะของท่อนาโนคาร์บอนที่มีความหนา 13.47 นาโนเมตร และจากระยะห่างของชั้นอะตอมของท่อนาโนคาร์บอน (0.335 นาโนเมตร) สามารถทำการคำนวณจำนวนชั้นของท่อนาโนคาร์บอนได้ราว 40 ชั้น นอกจากนั้นในรูปที่ 4.1B (รูปเล็ก) แสดงเป็นผลการเลี้ยวเบนของลำอิเล็กตรอนผ่านท่อนาโนคาร์บอน ซึ่งผลที่ได้มีความใกล้เคียงกับโครงสร้างผลึกที่เป็นมาตรฐาน



รูปที่ 4.1 การตรวจสอบลักษณะ โครงสร้างจุลภาคโดยเทคนิค TEM ในชิ้นงาน(A) GP และ (B) CNT

จากการทดลองในหัวข้อ 3.3.1 ในส่วนของบทในวิธีการทดลอง ที่อธิบายถึงการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนที่ต้องการให้ได้ท่อนาโนคาร์บอนแบบตั้งฉากกับวัสดุฐาน ซึ่งการทดลองนี้ได้ทำการสังเคราะห์บนวัสดุฐานที่เป็นแผ่นควอตซ์ขนาดกว้าง 1 เซนติเมตร ยาว 1 เซนติเมตร ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นชั้นบางของอะลูมิเนียมและเหล็กตามลำดับ ทำการสังเคราะห์โดยใช้แหล่งคาร์บอนเป็นแก๊สอะเซทิลีนและใช้การปล่อยไอของแอมโมเนียในระหว่างของการสังเคราะห์ร่วมไปด้วย ซึ่งผลการทดลองที่ได้ผลิตได้จากที่คาดการณ์ไว้ คือท่อนาโนคาร์บอนที่เรียงตัวตั้งฉากกับฐานรองแต่ได้ท่อนาโนคาร์บอนที่กระจายตัวกันในแบบสุ่มบนวัสดุฐานดังแสดงในรูป 4.2 ซึ่งเป็นภาพถ่าย SEM ที่กำลังขยายในรูปเล็ก 5×10^4 เท่า



รูปที่ 4.2 ภาพถ่าย SEM ของท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้

4.2 ผลการทดลองสำหรับการใช้แกรฟีนในการตรวจวัดแก๊สเอทานอล

ผลการทดลองสำหรับโครงการวิจัยนี้แบ่งเป็น 2 ส่วน คือ (1) การใช้แกรฟีนและแกรฟีนที่ถูกปรับปรุงในการตรวจวัดแก๊สเอทานอล (2) การตรวจวัดแสงย่านอินฟราเรดด้วยวัสดุไฮบริดของแกรฟีนท่อนาโนคาร์บอน โดยแต่ละส่วนจะแสดงดังนี้

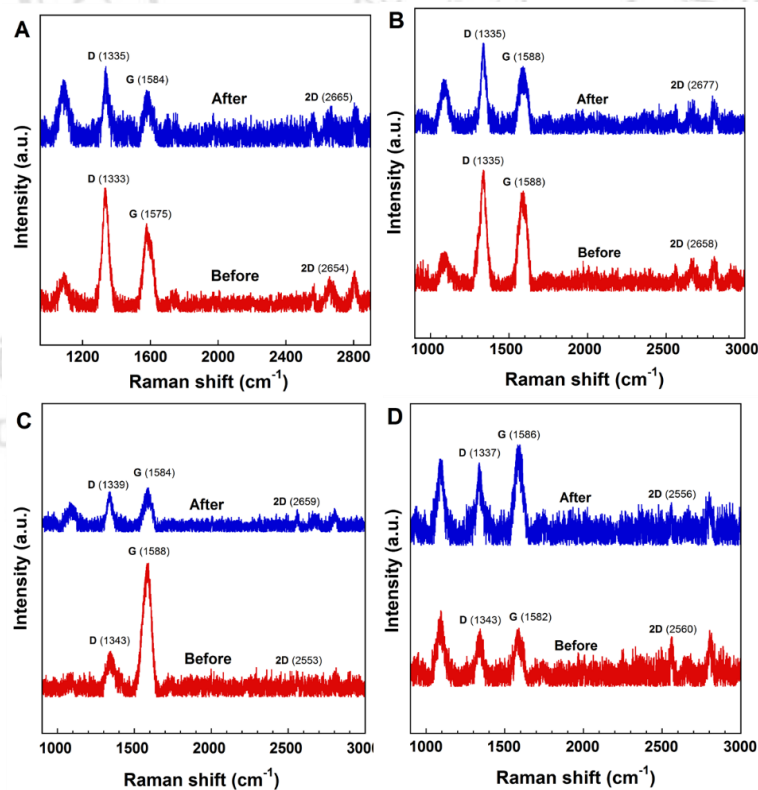
4.2.1 การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของชิ้นงานโดยเทคนิครามานสเปกตรัม

เทคนิครามานสเปกตรัมเป็นเทคนิคที่สามารถใช้ตรวจสอบสมบัติของแกรฟีน โดยรามานสเปกตรัมของแกรฟีนจะปรากฏจุดยอดหลัก ได้แก่ จุดยอด D ที่ตำแหน่ง 1348 cm^{-1} จุดยอด G ที่

ตำแหน่ง 1588 cm^{-1} และจุดยอด 2D ที่ตำแหน่ง 2689 cm^{-1} [53] ดังแสดงในรูปที่ 4.3 ซึ่งเป็นจุดยอด D, G และ 2D ของชิ้นงาน GP, LSG, N-GP และ N-LSG จากนั้นทำการวิเคราะห์ตำแหน่งและความเข้มของจุดยอด D, G และ 2D เพื่อใช้ในการวิเคราะห์สมบัติของแกรฟีน โดยอัตราส่วนความเข้มของจุดยอด 2D กับ G (I_{2D}/I_G) สามารถใช้ในการอธิบายความหนาของแกรฟีนได้ ถ้าแกรฟีนมีอัตราส่วนความเข้มของจุดยอด 2D กับ G มีค่ามากกว่า 2 ($I_{2D}/I_G > 2$) แสดงว่าแกรฟีนดังกล่าวมีความหนาอยู่ในระดับหนึ่งชั้นอะตอม (single layer graphene) [53, 81-83] นอกจากนี้ อัตราส่วนความเข้มของจุดยอด D กับ G (I_D/I_G) สามารถนำมาใช้ตรวจสอบความสมบูรณ์ของผลึกแกรฟีน โดยผลึกของแกรฟีนที่มีผลึกสมบูรณ์เมื่อทำการทดสอบด้วยรามานสเปกตรัมจะได้ค่าอัตราส่วนความเข้มของจุดยอด D กับ G อยู่ที่ประมาณ 0.12 ($I_D/I_G < 0.12$) [53, 82, 83] และยังสามารถใช้อัตราส่วนความเข้มของจุดยอด D กับ G ในการคำนวณหาขนาดของผลึกในแกรฟีน (L_a) โดยแทนค่า อัตราส่วนความเข้มของจุดยอด D กับ G ในสมการของ Tuinstra-Koenig [61] ที่แสดงดังต่อไปนี้

$$L_a\text{ (nm)} = (2.4 \times 10^{-10}) \lambda^4 (I_D/I_G)^{-1} \quad (4.1)$$

โดย λ คือความยาวคลื่นของรามานสเปกตรัมที่ใช้ในการวิเคราะห์แกรฟีน ซึ่งในที่นี้มีค่าเท่ากับ 532 nm



รูปที่ 4.3 รามานสเปกตรัมของชิ้นงานแกรฟีนก่อนและหลังทำการทดสอบการตอบสนองต่อแก๊สเอทานอลในบรรยากาศ โดยที่ (A) GP, (B) LSG, (C) N-GP และ (D) N-LSG

การวิเคราะห์ตำแหน่งจุดยอด D,G และ 2D ในชั้นงานทั้ง 4 ชั้น ซึ่งแสดงผลของรามานสเปกตรัมดังในรูปที่ 4.3 เป็นการเปรียบรามานสเปกตรัมก่อนและหลังการนำแกรฟีนไปทดสอบแก๊สเซนเซอร์ เริ่มจากชั้นงาน GP ในรูป 4.3A ในช่วงก่อนการทดสอบมีจุดยอด D, G และ 2D อยู่ในตำแหน่ง 1333, 1575 และ 2654 cm^{-1} ตามลำดับ และหลังจากนำชั้นงานไปทดสอบแก๊สเซนเซอร์พบว่าจุดยอด D, G และ 2D ของรามานสเปกตรัมปรากฏอยู่ในตำแหน่ง 1335, 1584 และ 2665 cm^{-1} ตามลำดับ จากนั้นในรูป 4.3B ทำการวิเคราะห์รามานสเปกตรัมของชั้นงาน LSG โดยจุดยอดของ D, G และ 2D อยู่ในตำแหน่ง 1335, 1588 และ 2658 cm^{-1} ตามลำดับ หลังการทดสอบแก๊สเซนเซอร์พบว่าจุดยอด D, G และ 2D ของรามานสเปกตรัมปรากฏอยู่ในตำแหน่ง 1335, 1588 และ 2677 cm^{-1} ตามลำดับ และถัดไปเป็นชั้นงาน N-GP ในรูป 4.3C ซึ่งจุดยอดของ D, G และ 2D อยู่ในตำแหน่ง 1343, 1588 และ 2553 cm^{-1} ตามลำดับ และภายหลังทำการทดสอบพบว่าจุดยอด D, G และ 2D ของรามานสเปกตรัมปรากฏอยู่ในตำแหน่ง 1339, 1584 และ 2659 cm^{-1} ตามลำดับ ส่วนในชั้นงานสุดท้ายที่แสดงในรูปที่ 4.3D คือชั้นงาน N-LSG ที่มีตำแหน่งจุดยอดรามานสเปกตรัม D, G และ 2D อยู่ที่ 1343, 1582 และ 2560 cm^{-1} ตามลำดับ และเมื่อนำชั้นงานดังกล่าวไปผ่านขั้นตอนการทดสอบแก๊สเซนเซอร์พบว่าจุดยอด D, G และ 2D ของรามานสเปกตรัมที่ปรากฏขึ้นอยู่ในตำแหน่ง 1337, 1586 และ 2556 cm^{-1} ตามลำดับ

จากนั้นทำการวิเคราะห์ความหนาของชั้นงาน โดยวิเคราะห์จากอัตราส่วนความเข้มของจุดยอด 2D กับ G (I_{2D}/I_G) ผลที่ได้แสดงดังในรูป 4.4 โดยความหนาของชั้นงานจะถูกจำแนกเป็นข้อมูลก่อนและหลังการทดสอบแก๊สเซนเซอร์ด้วยแก๊สเอทานอล ในชั้นงาน GP, LSG, N-GP และ N-LSG ก่อนการทำการทดสอบแก๊สเซนเซอร์มี (I_{2D}/I_G) เท่ากับ 0.73, 0.44, 0.51 และ 0.41 ตามลำดับ หลังการทดสอบแก๊สเซนเซอร์ พบว่าค่าอัตราส่วนความเข้มของจุดยอด 2D กับ G ในแต่ละชั้นงาน ทั้ง GP, LSG, N-GP และ N-LSG มีการเปลี่ยนแปลงเป็น 0.43, 0.33, 0.19 และ 0.86 ตามลำดับ ดังแสดงในรูป 4.4A นอกจากนั้นได้มีการตรวจสอบปริมาณของตำหนิในโครงสร้างอะตอมของแกรฟีน โดยใช้อัตราส่วนความเข้มของจุดยอด D กับ G (I_D/I_G) ในแต่ละชั้นงาน ซึ่งข้อมูลที่ได้จะถูกนำไปเปรียบเทียบกับข้อมูลในชุดก่อนการทดสอบแก๊สเซนเซอร์และหลังการทดสอบแก๊สเซนเซอร์ เริ่มจากในชั้นงาน GP, LSG, N-GP และ N-LSG ที่มีอัตราส่วนความเข้มของจุดยอด D กับ G ในตอนเริ่มต้นเป็น 1.38, 1.20, 0.35, และ 0.98 ตามลำดับ หลังการทดสอบแก๊สเซนเซอร์แล้ว พบว่าค่าอัตราส่วนความเข้มของจุดยอด D กับ G มีค่าอัตราส่วนเป็น 1.42, 1.35, 0.91 และ 0.83 ตามลำดับ จากค่าอัตราส่วนความเข้มของจุดยอด D กับ G ที่ได้ในรูปที่ 4.4B จะถูกนำไปใช้ในการหาค่าขนาดของผลึกในวัสดุคาร์บอน (L_a) ก่อนและหลังการทดสอบแก๊สเซนเซอร์ โดยใช้สมการที่ 2 ดังแสดงในรูป 4.4C และจากการคำนวณค่าพบว่า ในชั้นงาน GP, LSG, N-GP และ N-LSG ในตอนแรกมีขนาดของผลึกเป็น 13.9, 16.0, 54.3 และ 23.2 nm ตามลำดับ ซึ่งขนาดของผลึกมีค่าเปลี่ยนแปลงไปจากเดิมหลังจากทำ

การทดสอบแก๊สเซนเซอร์ในชิ้นงานทั้ง 4 ที่เป็น GP, LSG, N-GP และ N-LSG โดยค่าขนาดของผลึกที่คำนวณได้ในแต่ละชิ้นงานมีดังนี้ 13.5, 14.2, 21.2 และ 23.2 nm ตามลำดับ

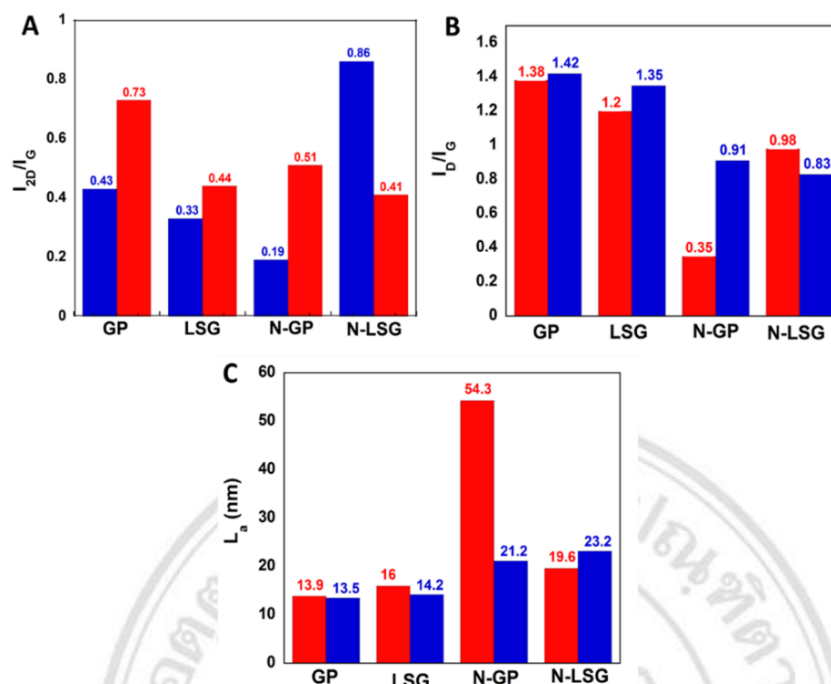
❖ การวิเคราะห์พฤติกรรมของแกรฟีนจากความเข้มของจุดยอดจากรามานสเปกตรัม

จากผลของรามานสเปกตรัมในรูปที่ 4.1 พบว่าผลรามานสเปกตรัมในชิ้นงาน GP ในรูป 9A มีตำแหน่งจุดยอด D,G และ 2D ที่มีการเลื่อนไปจากเดิมหลังจากทำการทดสอบแก๊สเซนเซอร์ ซึ่งการเลื่อนของตำแหน่งจุดยอดในชิ้นงาน มีแนวโน้มการเลื่อนไปในทิศทางที่ทำให้มีตำแหน่งจุดยอดที่สูงขึ้นกว่าเดิมหรือค่าเลขคลื่นมีค่ามากขึ้นกว่าเดิม โดยเป็นการเลื่อนตำแหน่งของรามานสเปกตรัมแบบ blue shift ซึ่งมีสาเหตุมาจากความเครียดกดอัด (compressive strain) ในแกรฟีนในระหว่างกระบวนการเคลื่อนย้ายแกรฟีนไปบนวัสดุฐานรวมถึงการให้ความร้อนหลังจากขั้นตอนการย้ายแกรฟีน [74, 84-87] โดยความเค้นกดอัดในโครงสร้างของแกรฟีนมีผลทำให้เกิดประจุชนิดโฮลขึ้นในชิ้นงาน ซึ่งมีผลในลักษณะเดียวกันกับการเจือโครงสร้างของแกรฟีนให้เป็นสารกึ่งตัวนำแบบแบบ p สำหรับชิ้นงาน LSG ในรูปที่ 4.3B พบว่ามีเพียงจุดยอด 2D เท่านั้นที่มีการเลื่อนตำแหน่งของจุดยอดไปจากเดิมซึ่งการเลื่อนตำแหน่งจุดยอดของชิ้นงานนี้ไปในทิศทางเดียวกันกับชิ้นงาน GP ที่เป็น blue shift แต่ในทางตรงกันข้ามในชิ้นงาน N-GP ของรูปที่ 4.3C จะสังเกตเห็นการเลื่อนของจุดยอด D,G และ 2D ไปในทิศทางที่ตรงข้ามกับชิ้นงาน GP ซึ่งเป็นพฤติกรรมการเลื่อนตำแหน่งของรามานสเปกตรัมไปในตำแหน่งที่มีค่าลดลงเรียกว่า red shift โดยมีสาเหตุมาจากความเค้น (stress) [73, 74, 84, 88, 89] ที่เกิดขึ้นภายในโครงสร้างอะตอมของแกรฟีนเนื่องจากถูกเจือด้วยอะตอมไนโตรเจนในโครงอะตอมของแกรฟีนเป็นตัวให้อิเล็กตรอนในชิ้นงาน ส่งผลให้ชิ้นงาน N-GP มีพฤติกรรมเป็นสารกึ่งตัวนำชนิด n และในส่วนของชิ้นงาน N-LSG ในรูป 4.1D พบว่ามีการเลื่อนของตำแหน่งจุดยอดในรามานสเปกตรัมที่แตกต่างกัน คือ ในชิ้นงานดังกล่าวจุดยอด D มีการเลื่อนตำแหน่งไปทางที่มีค่าเลขคลื่นต่ำลง ส่วนในจุดยอด G และ 2D มีการตำแหน่งการเลื่อนไปในตำแหน่งที่มีค่าเลขคลื่นมีค่าสูงขึ้นซึ่งมีความเป็นไปได้ว่าในชิ้นงาน N-LSG จะมีผลของทั้งความเค้นและความเครียด

จากอัตราส่วนความเข้มของจุดยอด 2D กับ G ทำให้สามารถเปรียบเทียบความหนาของชิ้นงานทั้ง 4 ชิ้นที่ได้ ชิ้นงานแกรฟีนที่มีความหนาเพิ่มสูงขึ้นคาดว่าจะมาจากความเครียดกดอัดทำให้เกิดรอยย่น (wrinkles) บนแผ่นแกรฟีน ที่มีสาเหตุมาจากขั้นตอนในการเตรียมชิ้นงาน เช่น ในขั้นตอนการเคลื่อนย้ายแผ่นแกรฟีนและการให้ความร้อนแก่แผ่นแกรฟีนในระหว่างขั้นตอนการทดลอง เป็นต้น [84] โดยพบว่าชิ้นงาน GP ก่อนการทดสอบแก๊สเซนเซอร์มีความหนาของชิ้นงานคาร์บอนที่ต่ำที่สุดเนื่องจากมีค่าอัตราส่วนความเข้มของจุดยอด 2D กับ G ($I_{2D}/I_G > 0.73$) สูงที่สุดเมื่อเทียบกับ

ชิ้นงานอีก 3 ชนิด ที่มีค่าอัตราส่วนความเข้มของจุดยอด 2D กับ G ในช่วงก่อนการทดสอบแก๊ส เซนเซอร์ที่ใกล้เคียงกันดังแสดงในรูปที่ 4.4A และยังสังเกตเห็นแนวโน้มการเพิ่มขึ้นของความหนาในชิ้นงาน ที่ทำให้ชิ้นงาน GP, LSG และ N-GP มีความหนาเพิ่มขึ้นตามลำดับหลังการทดสอบแก๊ส เซนเซอร์ ซึ่งมีความเป็นไปได้ว่า ชิ้นงานมีผลของความเครียดหดที่ทำให้รอย่นจากการหดและคายตัวของแผ่นแกรไฟน์เมื่อมีการให้ความร้อน (150°C) ในระหว่างการทดสอบแก๊สเซนเซอร์ทำให้ความหนาในชิ้นงานดังกล่าวเพิ่มสูงขึ้น [84] โดยมีเพียงชิ้นงาน N-LSG เท่านั้นที่มีความหนาของชิ้นงานลดลงหลังจากทำการทดสอบแก๊สเซนเซอร์ ($I_{2D}/I_G > 0.86$) ซึ่งน่าจะมีสาเหตุมาจากชิ้นงานดังกล่าวได้ถูกการฉายเลเซอร์และเจือด้วยไนโตรเจน ทำให้เกิดความเค้นในแผ่นแกรไฟน์ที่สูงในระดับหนึ่ง และเมื่อทำการทดสอบแก๊สเซนเซอร์ด้วยการให้ความร้อนกับชิ้นงานอีกครั้ง พบว่าความร้อนจะกระตุ้นให้เอทานอลทำปฏิกิริยากับชิ้นงานแบบเดียวกับ N-GP เมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง ซึ่งจากปฏิกิริยาดังกล่าว จะยิ่งทำให้ออกซิเจนจากทั้งเอทานอลและในบรรยากาศจะเข้ามาจับแกรไฟน์มากขึ้นดังผลของ XPS ในรูปที่ 4.7D ซึ่งจะก่อให้เกิดกระบวนการซ่อมแซมโครงสร้างของแกรไฟน์ (graphitization) โดยกระบวนการนี้จะเชื่อมพันธะของแกรไฟน์ที่เป็นช่องว่างให้สมบูรณ์ โดยจะสามารถลดปริมาณตำหนิในแกรไฟน์ของชิ้นงาน N- LSG ได้ ซึ่งปริมาณของตำหนิจะสัมพันธ์กับความหนาของแกรไฟน์ที่ลดลงตามปริมาณตำหนิที่เกิดขึ้น ดังรูปที่ 4.4A

จากนั้นทำการวิเคราะห์อัตราส่วนความเข้มของจุดยอด D กับ G (I_D/I_G) ของชิ้นงานที่ใช้เปรียบเทียบความสมบูรณ์ของผลึกแกรไฟน์ในรูปที่ 4.4B ซึ่งจะมีความเชื่อมโยงกับการคำนวณขนาดของผลึกแกรไฟน์ในรูปที่ 4.4C ตามสมการที่ 2 โดยชิ้นงานที่มีค่าอัตราส่วนความเข้มของจุดยอด D กับ G ต่ำซึ่งหมายความว่ามีความสมบูรณ์ของผลึกแกรไฟน์ที่สูง [53] จะมีขนาดของผลึกของแกรไฟน์ที่สูงดังแสดงในรูปที่ 4.4C โดยผลดังกล่าวสามารถสังเกตได้อย่างชัดเจนจากผลของชิ้นงาน N-GP ที่มีค่าอัตราส่วนความเข้มของจุดยอด D กับ G เท่ากับ 0.35 และมีขนาดของผลึกคาร์บอนเท่ากับ 54.3 nm โดยชิ้นงาน N-GP เป็นชิ้นงานแกรไฟน์ที่ถูกเจือด้วยอะตอมของไนโตรเจน จะมีอัตราส่วนความเข้มของจุดยอด D กับ G มีค่าที่ใกล้เคียงกับ 1 ($I_D/I_G \gg 1.0$) [53] ซึ่งเป็นค่าอัตราส่วนความเข้มของจุดยอด D กับ G ที่ต่ำเมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ของค่าอัตราส่วนความเข้มของจุดยอด D กับ G ของแต่ละชิ้นงานหลังจากที่ผ่านการทดสอบแก๊สเซนเซอร์ พบว่าค่าอัตราส่วนความเข้มของจุดยอด D กับ G ของแต่ละชิ้นงานมีแนวโน้มที่ลดต่ำลงดังในกราฟแท่งสีน้ำเงินในรูปที่ 4.4B ซึ่งถ้าทำการวัดขนาดของผลึกแกรไฟน์ในแต่ละชิ้นงานจะพบว่ามีความที่เพิ่มสูงขึ้นในลักษณะของความสัมพันธ์แบบแปรผกผันกับค่าอัตราส่วนความเข้มของจุดยอด D กับ G ดังแสดงในรูปที่ 4.4C



รูปที่ 4.4 การทดสอบตรวจสอบอัตราส่วนของความเข้มในจุดยอดของรามานสเปกตรัมของแกรฟีน (แดง) ก่อนการทดสอบแก๊สเซนเซอร์, (น้ำเงิน) หลังการทดสอบแก๊สเซนเซอร์ของชิ้นงาน GP, LSG, N-GP, N-LSG โดย (A) ตรวจสอบความหนาของแกรฟีนโดยอาศัย I_{2D}/I_G , (B) ตรวจสอบปริมาณดำหนิในชิ้นงานผ่านอัตราส่วนของ I_{2D}/I_G และ (C) ตรวจสอบขนาดของผลึกในโครงสร้างของแกรฟีน L_s ในแต่ละชิ้นงาน

4.2.2 การวิเคราะห์สมบัติองค์ประกอบทางเคมีของชิ้นงานโดยเทคนิค XPS

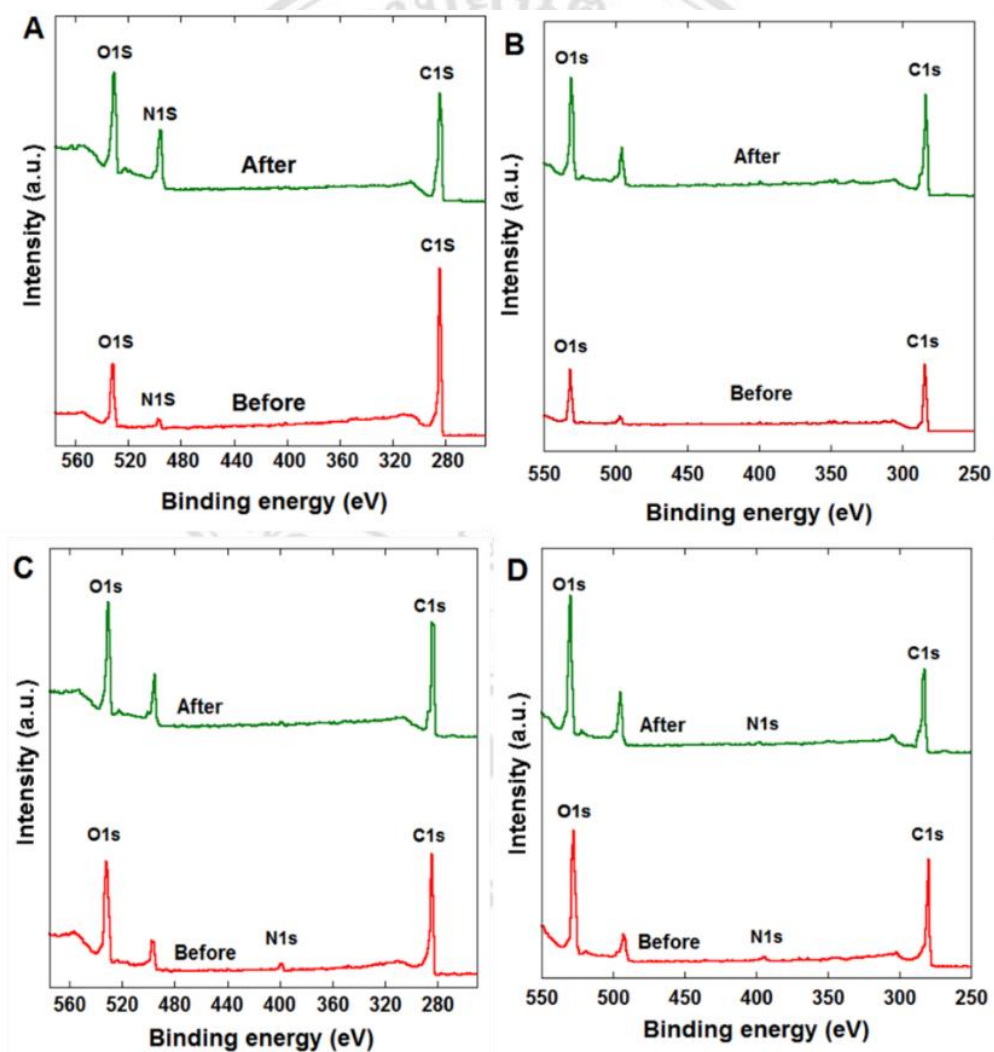
การวิเคราะห์สัดส่วนของธาตุประกอบในชิ้นงานเซนเซอร์โดยเทคนิค XPS การวัดด้วยวิธี XPS ซึ่งพิจารณา 3 ธาตุหลักได้แก่ คาร์บอน ไนโตรเจนและออกซิเจน เพื่อเปรียบเทียบค่าข้อมูลจาก XPS ในชิ้นงานก่อนและหลังการทดสอบกับแก๊สเอทานอล ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 25°C ถึง 150°C โดยผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.5 จากนั้นวิเคราะห์ปริมาณสัดส่วนของธาตุในชิ้นงานชนิดและปริมาณพันธะของธาตุ

สำหรับชิ้นงาน GP ของรูปที่ 4.5A ก่อนนำไปทดสอบแก๊สเซนเซอร์ มีจุดยอด XPS ของ C1s, N1s และ O1s ที่ระดับพลังงานยึดเหนี่ยว 284.5, 400.5 และ 531.5 eV โดยคิดเป็นสัดส่วน (Atomic Conc%) 85.41, 0.30 และ 11.26 % ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.5A และหลังจากนั้นนำชิ้นงานดังกล่าวไปทดสอบแก๊สเซนเซอร์ ในทุกค่าความเข้มข้นและอุณหภูมิ พบว่ามีจุดยอด XPS ของ C1s, N1s และ O1s ปรากฏที่ระดับพลังงานยึดเหนี่ยว 284.5, 406.5 และ 530.5 eV มีสัดส่วนของแต่ละธาตุ

เป็น 68.81, 0.06 และ 21.31% ตามลำดับ สำหรับ LSG มีสเปกตรัม XPS ดังในรูป 4.5B ซึ่งพบว่าจุดยอด XPS ของ C1s, N1s และ O1s ของชิ้นงานนี้มีระดับพลังงานยึดเหนี่ยวอยู่ที่ 285.2, 399.2 และ 532.2 eV ซึ่งสามารถคิดเป็นสัดส่วนองค์ประกอบของธาตุโดยรวมของทั้งชิ้นงานได้เป็น 72.08, 2.23 และ 18.73% ตามลำดับ และเมื่อนำชิ้นงานไปทดสอบแก๊สเซนเซอร์ พบว่าจะปรากฏจุดยอด XPS ของ C1s, N1s และ O1s ของชิ้นงานที่ระดับพลังงานยึดเหนี่ยว 284.1, 399.1 และ 531.1 eV โดยมีสัดส่วนของธาตุคิดเป็น 68.78, 0.34 และ 21.10% ตามลำดับ ชิ้นงาน N-GP มีสเปกตรัม XPS แสดงดังในรูป 4.5C โดยผล XPS ของชิ้นงานนี้ประกอบด้วย C1s, N1s และ O1s ที่ระดับพลังงานยึดเหนี่ยว 284.5, 398.5 และ 532.5 eV คิดเป็นปริมาณสัดส่วนในแต่ละธาตุ 66.08, 2.65 และ 19.42% ตามลำดับ ชิ้นงาน N-GP หลังทดสอบแก๊สเซนเซอร์ มีจุดยอด XPS ของ C1s, N1s และ O1s ที่ระดับพลังงานยึดเหนี่ยว 284.5, 399.5 และ 530.5 eV โดยคิดเป็นสัดส่วนของแต่ละธาตุเป็น 67.63, 0.91 และ 22.34% ตามลำดับ และชิ้นงาน N-LSG มีสเปกตรัม XPS แสดง ในรูป 4.5D ข้อมูล XPS ก่อนนำทดสอบแก๊สเซนเซอร์มีจุดยอด XPS เกิดขึ้นซึ่งเป็นจุดยอดของ C1s, N1s และ O1s ที่ระดับพลังงานยึดเหนี่ยว 295, 395 และ 528 eV ตามลำดับ ซึ่งมีสัดส่วน 72.08, 2.23 และ 18.73% ตามลำดับ หลังทดสอบแก๊สเซนเซอร์ N-LSG มีสเปกตรัมของ XPS ของข้อมูล C1s, N1s และ O1s ที่มีระดับพลังงานยึดเหนี่ยว 283.8, 398.8 และ 530.8 eV และมีสัดส่วนเป็น 54.66, 1.16 และ 30.38% ตามลำดับ

จากข้อมูล XPS ในโหมคสำรวจสามารถสรุปแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนของธาตุในชิ้นงานแต่ละชิ้นระหว่างก่อนและหลังทำการทดสอบแก๊สเซนเซอร์ โดยอาศัยข้อมูลเชิงปริมาณที่ได้จากสัดส่วนของธาตุที่ประกอบที่มี C1s, N1s และ O1s ตามลำดับ ในทั้ง 4 ชิ้นงานปริมาณของธาตุไนโตรเจนมีแนวโน้มที่ลดลงหลังจากผ่านขั้นตอนการทดสอบแก๊สเซนเซอร์ ดังรูปที่ 4.4(A) เนื่องจากอะตอมไนโตรเจนถูกกระตุ้นด้วยความร้อนจากการทดสอบแก๊สเซนเซอร์ ทำให้ไนโตรเจนที่เจออยู่บนแกรฟีนบางส่วนหลุดออกไปหรือมีการเปลี่ยนแปลงพันธะของธาตุไนโตรเจนกับคาร์บอน แต่ในทางตรงกันข้ามชิ้นงาน GP, LSG, N-GP และ N-LSG มีสัดส่วนของธาตุออกซิเจนที่เพิ่มสูงขึ้นหลังจากทำการทดสอบแก๊สเซนเซอร์ ซึ่งเป็นผลมาจากการทดสอบแก๊สเซนเซอร์ที่มีการใช้อุณหภูมิที่ 150 °C ในกระบวนการทดสอบ [90] ซึ่งมีเฉพาะชิ้นงาน N-LSG เท่านั้นที่มีสัดส่วนของธาตุออกซิเจนที่ต่ำลง ทั้งนี้คาดว่าเป็นผลมาจากในชิ้นงานดังกล่าวมีการเตรียมชิ้นงานโดยวิธีที่ทำให้เกิดตำหนิในแกรฟีนสูงที่สุด เมื่อสังเกตจากในรูป 4.4B โดยการฉายเลเซอร์ลงบนตัวชิ้นงานจากนั้นทำการเจือด้วยไนโตรเจนเข้าไปในแกรฟีน [73] ซึ่งปริมาณการเจือไนโตรเจนเข้าไปในชิ้นงานจะมีโอกาสเจือได้สูงขึ้นถ้าในชิ้นงานมีตำหนิในโครงสร้างที่จำนวนมาก ด้วยเหตุนี้ชิ้นงาน N-LSG จึงปรากฏว่าถูกเจือด้วยไนโตรเจนในสัดส่วนที่สูงที่สุดเมื่อเทียบกับชิ้นงานอื่น ทำให้โอกาสที่ออกซิเจนเข้าไปจับกับคาร์บอนมีปริมาณที่ต่ำหรือจะไปจับกับไนโตรเจนแทนในส่วน of ธาตุคาร์บอนกลับพบว่าในชิ้นงาน GP และ

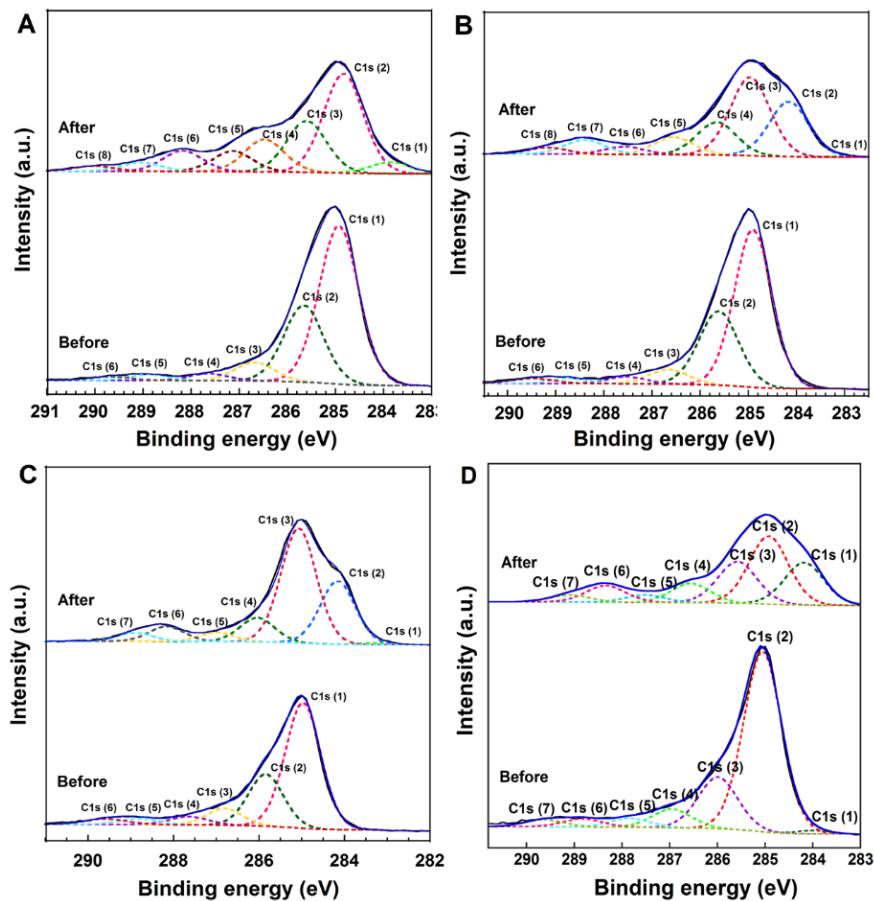
LSG มีปริมาณคาร์บอนลดลงหลังจากทำการทดสอบแก๊สเซนเซอร์ซึ่งเป็นผลมาจากการทดสอบแก๊สเซนเซอร์ที่อุณหภูมิสูงทำให้มีอะตอมของธาตุ เช่น ออกซิเจนและไนโตรเจน ที่อยู่ในชิ้นงานและในระบบที่กำลังทำการทดสอบแก๊สเซนเซอร์เข้ามาเกาะกับแกรฟีน ทำให้มีปริมาณสัดส่วนของคาร์บอนหลังจากการทดสอบแก๊สเซนเซอร์มีปริมาณที่ต่ำลง ซึ่งในทางตรงข้ามกับอีก 2 ชิ้นงานที่เป็น N-GP และ N-LSG กลับมีปริมาณสัดส่วนของคาร์บอนที่เพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากชิ้นงานเหล่านี้ถูกเจือปนไนโตรเจน เมื่อทำการทดสอบแก๊สเซนเซอร์อะตอมไนโตรเจนที่จับกับคาร์บอนน่าจะหลุดออกไป จึงทำให้ชิ้นงานเหล่านี้มีปริมาณสัดส่วนของคาร์บอนที่เพิ่มสูงขึ้น



รูปที่ 4.5 XPS ในโหมดการสแกนสำรวจพบจุดยอด C1s ,N1s และ O1s ในชิ้นงาน (A) GP, (B) LSG , (C) N-GP และ (D) N- LSG

❖ การวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุ คาร์บอน ไนโตรเจน และออกซิเจน โดยเทคนิค XPS

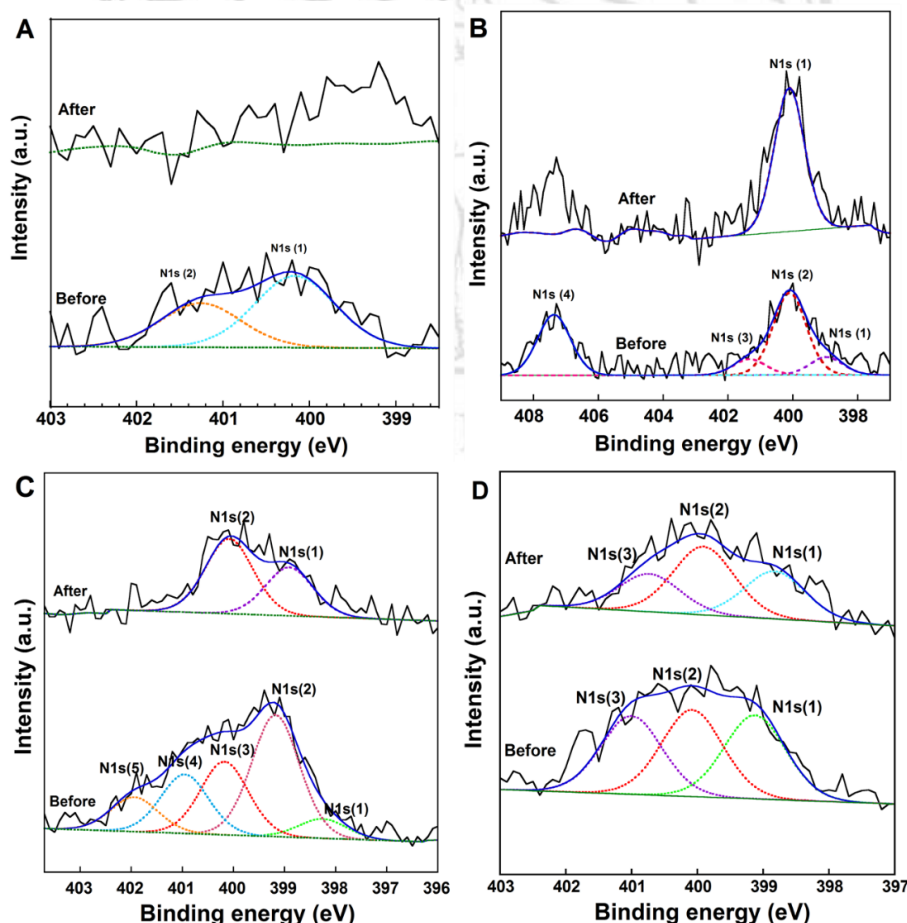
ในรูปที่ 4.6A-D แสดงผลการวิเคราะห์ธาตุคาร์บอนในชิ้นงาน GP, LSG, N-GP และ N-LSG ตามลำดับ โดยในรูปที่ 4.6 เป็นการเปรียบเทียบข้อมูล XPS ของชิ้นงานก่อนและหลังทำการทดสอบ แก๊สเซนเซอร์ด้วยแก๊สเอทานอล (C_2H_6O) โดยมีการใช้อุณหภูมิ 25 ถึง 150 °C ในการทดสอบซึ่งผลที่ได้จำแนกตามชิ้นงานดังนี้ ข้อมูล XPS ของชิ้นงาน GP ในช่วงก่อนทำการทดสอบแก๊สเซนเซอร์แสดงในรูปที่ 4.6A ประกอบด้วยตำแหน่งจุดยอด C1s ทั้งหมด 6 จุดยอดย่อย โดยมีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวในแต่ละตำแหน่งดังนี้ 284.9, 285.7, 286.7, 287.6, 288.9 และ 289.7 eV ซึ่งแต่ละค่าพลังงานยึดเหนี่ยวเป็นพลังงานของพันธะ C-H, C-C, C-O, $N-sp^3C$, $O=C-OH$ และ $O-C=O$ ตามลำดับ [61, 73, 74, 88-94] จากนั้นเมื่อนำชิ้นงาน GP ไปทำการทดสอบกับแก๊สเอทานอลพบว่ามีตำแหน่งของจุดยอดเพิ่มขึ้น โดยปรากฏจุดยอดทั้งหมด 8 จุดยอดย่อย คือ 283.9, 284.8, 285.6, 286.5, 287.1, 288.2, 289 และ 290 eV ซึ่งเป็นจุดยอดของ C-H, C-H, C-C, C-OH, C-O, $N-sp^3C$, $O=C-OH$ และ $O-C=O$ ตามลำดับ [61, 73, 74, 88-94] และในชิ้นงาน LSG ผลข้อมูล XPS ที่ได้แสดงดังในรูปที่ 4.6B โดยข้อมูล XPS ในช่วงก่อนการทดสอบแก๊สเซนเซอร์ประกอบด้วยตำแหน่งจุดยอด C1s ทั้งหมด 6 จุดยอดย่อย มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยว 285, 285.6, 286.7, 287.5, 288.7 และ 289.5 eV โดยแต่ละตำแหน่งเป็นจุดยอดของพันธะ C-H, C-C, C-OH, C-O, $N-sp^3C$, $O=C-OH$ และ $O-C=O$ ตามลำดับ [61, 73, 74, 88-94] หลังจากนำชิ้นงาน LSG ทดสอบแก๊สกับแก๊สเอทานอล ปรากฏจุดยอดของ XPS จำนวน 8 จุดยอดย่อย ที่ระดับพลังงานยึดเหนี่ยว 283, 284.2, 285, 285.7, 286.6, 287.6, 288.4 และ 289.2 eV ค่าพลังงานตรวจจับพลังงานพันธะของ C-H, C-H, C-H, C-C, C-O, $C=O$, $N-sp^3C$ และ $O-C=O$ ตามลำดับ [61, 73, 74, 88-94] ส่วนข้อมูล XPS ของชิ้นงาน N-GP รูปที่ 4.6C พบว่า ผลข้อมูล XPS ของชิ้นงานก่อนการทดสอบแก๊สเซนเซอร์ปรากฏจุดยอด XPS อยู่ 6 จุดยอดย่อย ได้แก่ ที่ระดับพลังงานยึดเหนี่ยว 285, 285.8, 286.8, 287.6, 288.8 และ 289.6 eV ซึ่งเป็นจุดยอดของ C-H, C-C, C-O, C-O, $O-C=O$ และ $O-C=O$ ตามลำดับ [61, 73, 74, 88-94] และหลังจากนำไปทดสอบแก๊สเซนเซอร์กับแก๊สเอทานอล พบว่ามีจุดยอด XPS จำนวน 7 จุดยอดย่อย ที่ระดับพลังงานยึดเหนี่ยว 283.2, 284.2, 285.1, 286, 287, 288.2 และ 288.9 eV โดยเป็นจุดยอดของ C-H, C-H, C-H, C-C, C-O, $N-sp^3C$ และ $N-sp^3C$ ตามลำดับ [61, 73, 74, 88-94] และในชิ้นงาน N-LSG มีสเปกตรัม XPS แสดงในรูปที่ 4.6D ซึ่งเป็นสเปกตรัม XPS ก่อนการทดสอบแก๊สเซนเซอร์ปรากฏจุดยอด XPS ทั้งหมด 7 จุดยอดย่อย ที่ระดับพลังงานยึดเหนี่ยว 284, 285.03, 286.02, 287.03, 287.87, 288.76 และ 289.66 eV และในตอนหลังจากการทดสอบแก๊สเซนเซอร์พบปรากฏจุดยอด XPS อยู่ 7 จุดยอดย่อย ที่มีระดับพลังงานยึดเหนี่ยว 284.2, 284.9, 285.6, 286.6, 287.5, 288.3 และ 289.1 eV พบว่าเป็นพันธะของธาตุระหว่างอะตอมของ $sp^2 C$, $sp^2 C$, $sp^2 C$, C-OH, $N-sp^3 C$ และ $O-C=O$ ตามลำดับ [61, 73, 74, 88-94]



รูปที่ 4.6 สเปกตรัม XPS ของธาตุคาร์บอน (C1s) ของชิ้นงาน (A) GP (B) LSG (C) N-GP และ(D) N-LSG

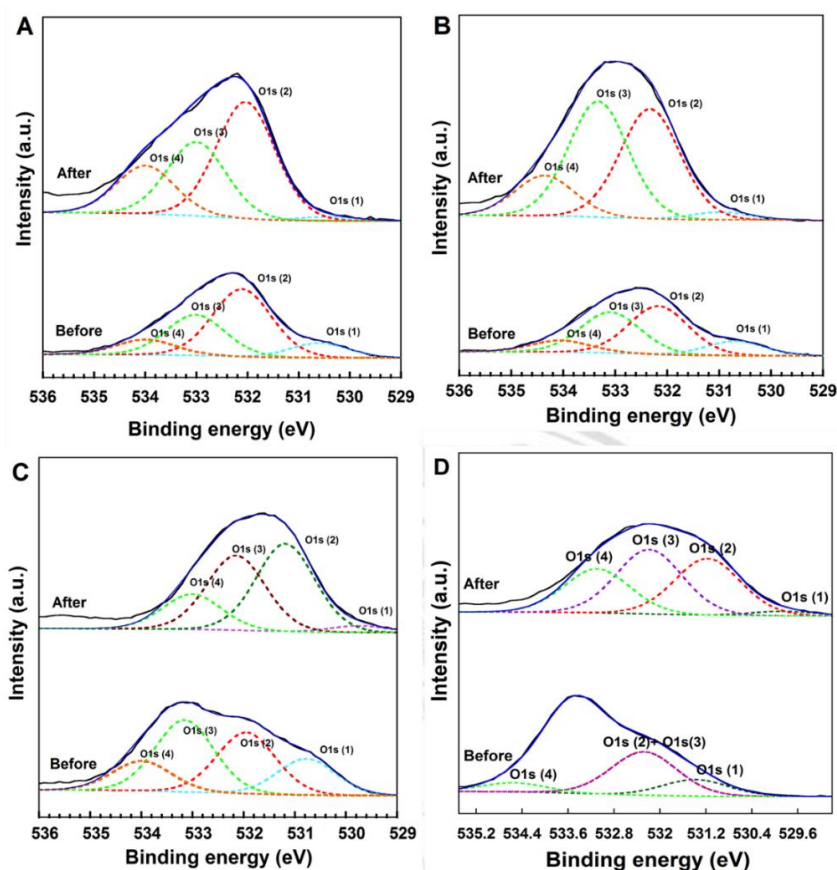
จากนั้นในรูปที่ 4.7 แสดงผลของข้อมูล XPS สำหรับธาตุไนโตรเจนในแต่ละชิ้นงาน GP, LSG, N-GP และ N-LSG เริ่มจากชิ้นงาน GP ในรูปที่ 4.7A แสดงข้อมูล XPS ก่อนการทดสอบแก๊ส เซนเซอร์พบว่ามียูคยอด XPS ของไนโตรเจน (N1s) ที่ระดับพลังงานยึดเหนี่ยว 400.2 และ 401.3 eV ซึ่งเป็นค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของไนโตรเจนกับคาร์บอนแบบ pyrrolic N และ quaternary N ตามลำดับ [61, 73, 74, 82, 88, 89, 91-93, 95] แต่หลังจากนำชิ้นงาน GP ไปทำการทดสอบแก๊สเซนเซอร์ตำแหน่ง ยูคยอดเหล่านี้ได้หายไป ส่วนในชิ้นงาน LSG ที่แสดงผลดังในรูป 4.7B ในตอนก่อนนำชิ้นงาน LSG ไปทดสอบแก๊สเซนเซอร์ พบว่ามียูคยอดย่อย XPS ของไนโตรเจนปรากฏอยู่ 4 ยูคยอดย่อยได้แก่ที่ระดับพลังงานยึดเหนี่ยว 398.9, 400.1, 401.3 และ 407.4 eV โดยเป็นยูคยอดของพันธะไนโตรเจนแบบ pyridinic N, pyrrolic N, quaternary N และ graphitic-N-O (N1s (4)) [96] ตามลำดับ [61, 73, 74, 82, 88, 89, 91-93, 95] และเมื่อมีการนำชิ้นงาน LSG ไปทดสอบกับแก๊สเซนเซอร์ พบเพียงตำแหน่ง ยูคยอดย่อย XPS ของไนโตรเจนเพียง 1 ยูคยอดย่อย คือที่ระดับพลังงานยึดเหนี่ยว 400.1 eV ซึ่งเป็นตำแหน่งของไนโตรเจนแบบ pyrrolic N [61, 73, 74, 82, 88, 89, 91-93, 95] จากนั้นจึงนำชิ้นงาน N-

GP ไปทำการวิเคราะห์ข้อมูล XPS ดังในรูปที่ 4.7C ชิ้นงานในตอนเริ่มต้นมีจุดยอด XPS ของไนโตรเจนปรากฏขึ้นทั้งหมด 5 จุดยอดย่อย ได้แก่ 398.3, 399.2, 400.2, 401.0 และ 401.9 eV โดยแต่ละตำแหน่งของจุดยอด XPS ของไนโตรเจนที่แบบ pyridinic N, pyrrolic N, pyrrolic N, quaternary N และ quaternary N ตามลำดับ [61, 73, 74, 82, 88, 89, 91-93, 95] และหลังทดสอบแก๊สเซนเซอร์พบจุดยอด XPS ขึ้นมา 2 จุดยอดย่อย ที่ระดับพลังงาน 398.9 และ 400.1 eV โดยเป็นตำแหน่งของ pyridinic N และ pyrrolic N ตามลำดับ [61, 73, 74, 82, 88, 89, 91-93, 95] รูปที่ 4.7 แสดงสเปกตรัม XPS ของชิ้นงาน N-LSG ก่อนการทดสอบแก๊สเซนเซอร์ในชิ้นงานนี้ปรากฏจุดยอด XPS อยู่ 3 จุดยอดย่อย คือ 399.13, 400.1 และ 401.0 eV ซึ่งเป็นตำแหน่งของ pyrrolic N และ quaternary N จากนั้นหลังการทดสอบแก๊สเซนเซอร์ พบจุดยอด XPS อยู่ทั้งหมด 3 ตำแหน่งคือที่ระดับพลังงานยึดเหนี่ยว 398.8, 400.0 และ 400.7 eV โดยแต่ละตำแหน่งเป็นจุดยอดของ pyridinic N, pyrrolic N และ pyrrolic N ตามลำดับ [61, 73, 74, 82, 88, 89, 91-93, 95]



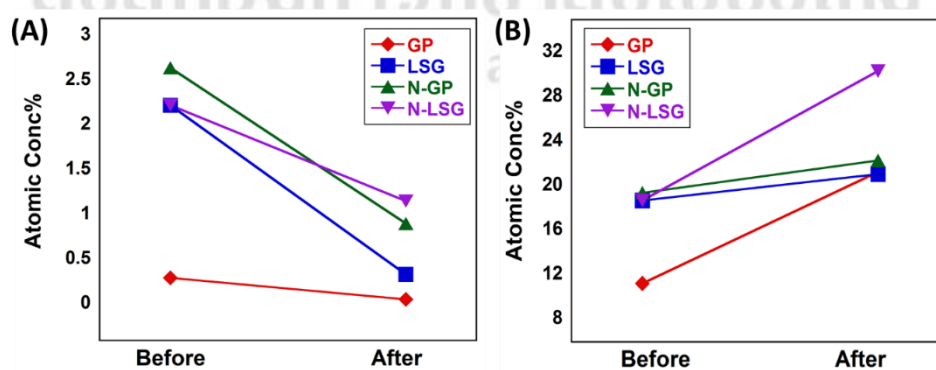
รูปที่ 4.7 สเปกตรัม XPS ของธาตุไนโตรเจนสำหรับชิ้นงาน (A) GP, (B) LSG, (C) N-GP และ (D) N-LSG เส้นสัญญาณพื้นหลังแสดงด้วยสีเขียว

การวิเคราะห์สเปกตรัม XPS ของธาตุออกซิเจน (O1s) ในชิ้นงาน 4 ชิ้น ได้แก่ GP, LSG, N-GP และ N-LSG โดยการวิเคราะห์ผล XPS ของออกซิเจน ทำในลักษณะเดียวกับการวิเคราะห์ผล XPS ของคาร์บอนและไนโตรเจนก่อนหน้านี้ คือตรวจสอบผล XPS ของออกซิเจนในแต่ละชิ้นงานก่อนและหลังทำการทดสอบแก๊สเซนเซอร์กับแก๊สเอทานอล เริ่มจากชิ้นงาน GP แสดงผล XPS ในรูปที่ 4.8A สำหรับชิ้นงานก่อนการทดสอบแก๊สเซนเซอร์ปรากฏจุดยอด XPS ของคาร์บอน 4 จุดยอดย่อยที่ระดับพลังงานยึดเหนี่ยว 530.6, 532.1, 533 และ 534 eV ซึ่งเป็นพันธะของ O=C-OH, C=O, C-OH และ C-OH [90, 95] ตามลำดับและหลังจากทดสอบแก๊สเซนเซอร์ พบว่าข้อมูลสเปกตรัม XPS ปรากฏจุดยอดของออกซิเจน 4 จุดยอดย่อย ที่ระดับพลังงานยึดเหนี่ยว 529.2, 530.8, 531.8 และ 532.8 eV โดยเป็นพลังงานพันธะ O=C-OH, C=O-OH, C=H และ C-OH ตามลำดับ [90, 95] สำหรับชิ้นงาน LSG ในรูปที่ 4.8B ก่อนการทดสอบแก๊สเซนเซอร์มีจุดยอด XPS ของออกซิเจนปรากฏ 4 จุดยอดย่อยคือที่ระดับพลังงาน 530.7, 532.2, 533.1 และ 534 eV ซึ่งเป็นจุดยอดของ O=C-OH, C=O, C-OH และ C-OH [90, 95] ตามลำดับ และหลังจากทำการทดสอบแก๊สเซนเซอร์ พบว่าจุดยอดที่พลังงานยึดเหนี่ยวที่ระดับพลังงาน 530, 531.3, 532.3 และ 533.4 eV ซึ่งตรงกับพันธะของ O=C-OH, C=O-OH, C=O และ C=O [90, 95] ตามลำดับและในชิ้นงาน N-GP ของรูปที่ 4.8C แสดงสเปกตรัม XPS ของ N-GP ประกอบด้วย XPS สเปกตรัมก่อนการทดสอบแก๊สเซนเซอร์ที่มีการระบุตำแหน่งของจุดยอด XPS ที่ระดับพลังงานยึดเหนี่ยว 530.8, 532, 533.2 และ 534 eV ซึ่งเป็นพันธะ O=C-OH, C=O-OH, C-OH และ C-OH ตามลำดับ [90, 95] หลังการทดสอบแก๊สเซนเซอร์พบสเปกตรัม XPS ปรากฏที่ระดับพลังงานยึดเหนี่ยว 529.7, 531.2, 532.1 และ 533 eV โดยเป็นพันธะ XPS ของ O=C-OH, C=O-OH, C=O และ C-OH ตามลำดับ [90, 95] และชิ้นงาน N-LSG มีสเปกตรัม XPS แสดงในรูป 4.8D โดยก่อนการทดสอบแก๊สเซนเซอร์พบจุดยอด XPS ที่ระดับพลังงานยึดเหนี่ยวอยู่ที่ 531, 532.27 และ 534.63 eV โดยเป็นพันธะของ O=C-OH, C=O และ C-OH จากนั้นเมื่อนำไปทดสอบแก๊สเซนเซอร์ พบว่ามีจุดยอด XPS ทั้งหมด 4 จุดยอดย่อยที่ระดับพลังงาน 529.9, 531.2, 532.2 และ 533.1 eV โดยเป็นพันธะ XPS ของ O=C-OH, C=O-OH, C=O และ C-OH ตามลำดับ [90, 95]



รูปที่ 4.8 สเปกตรัม XPS ของชาตูดอกซิเจนในชั้นงาน (A) GP, (B) LSG, (C) N-GP และ (D) N-LSG

ดังนั้นจากข้อมูลที่ได้อธิบายจากผล XPS ทั้งหมดก่อนหน้านี้พบว่าสัดส่วนการเปลี่ยนแปลงของ N1s ในรูป 4.9A ในทุกชั้นงานมีแนวโน้มที่ลดลงหลังจากทำการทดสอบแก๊สเซนเซอร์แต่ส่วนของ O1s พบว่ามีแนวโน้มที่เพิ่มสูงขึ้นหลังจากที่ทำการทดสอบแก๊สเซนเซอร์ดังแสดงในรูปที่ 4.9B



รูปที่ 4.9 การเปลี่ยนแปลงของปริมาณธาตุของ (A) N1s และ (B) O1s ของแต่ละชั้นงาน

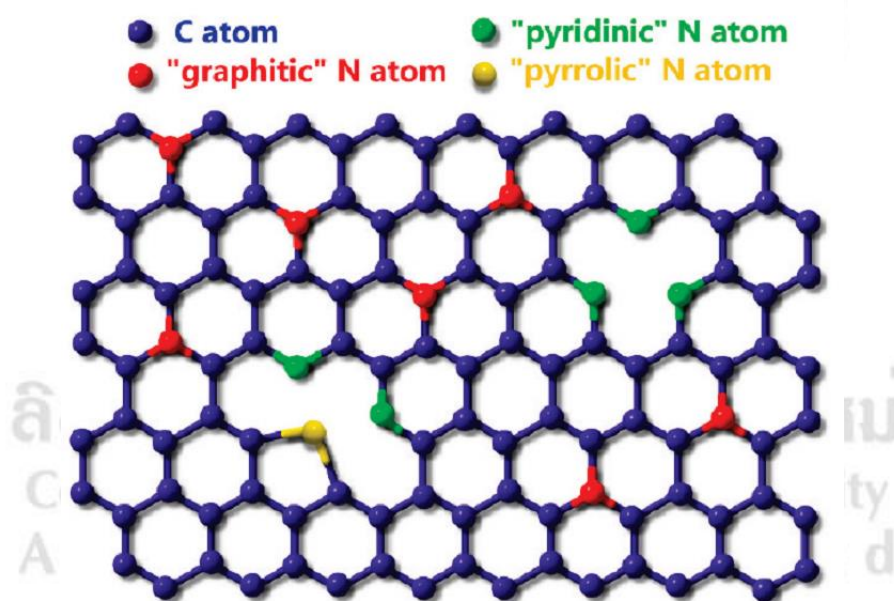
❖ การวิเคราะห์ผลของ XPS จากการทดสอบกับแก๊สเอทานอล

จากผลข้อมูล XPS ของธาตุคาร์บอนในรูปที่ 4.6 พบว่าในชิ้นงาน GP ที่แสดงในรูป 4.6A ในช่วงก่อนทำการทดสอบแก๊สเซนเซอร์ด้วยแก๊สเอทานอล พบว่ามีจุดยอดของพันธะคาร์บอนกับไฮโดรเจน (C-H) ในสัดส่วนที่มากที่สุด (58.5 W%) เมื่อเทียบกับจุดยอดของพันธะชนิดอื่นที่แสดงในรูป 4.6A แต่เมื่อนำชิ้นงาน GP เข้าไปทำการทดสอบแก๊สเซนเซอร์ซึ่งมีการให้ความร้อนแก่ชิ้นงาน (25-150°C) ในระหว่างการทดสอบแก๊สเซนเซอร์ ทำให้ไฮโดรเจนที่จับกับคาร์บอนที่มีอยู่จำนวนมากในช่วงก่อนการทดสอบแก๊สเซนเซอร์มีปริมาณที่ลดลง เนื่องจากอะตอมไนโตรเจนที่จับอยู่กับคาร์บอนเมื่อถูกกระตุ้นด้วยพลังงานความร้อนทำให้เกิดการย้ายตำแหน่งไปจับคู่กับอะตอมของคาร์บอนที่อยู่ในบริเวณใกล้เคียงซึ่งมีระดับพลังงานยึดเหนี่ยวที่ใกล้เคียงกัน นอกจากการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนของอะตอมคาร์บอนที่ตำแหน่งจุดยอด XPS บนชิ้นงานแล้ว ยังพบว่ามีจุดยอดของคาร์บอนที่จับกับไนโตรเจนแบบ N-sp³C ซึ่งอะตอมไนโตรเจนที่การตรวจคาดว่าพบเป็นผลที่สืบเนื่องมาจากการกัดแผ่นทองแดงด้วยกรดไฮรอนไนเตรด ชิ้นงาน GP ก่อนการทดสอบแก๊สเซนเซอร์มี N-sp³C เพียง 2.6 W% และหลังจากทดสอบแก๊สเซนเซอร์พบว่า N-sp³C มีปริมาณที่เพิ่มขึ้นจากเดิม 5.7 W% เนื่องจากไนโตรเจนที่มีพันธะกับคาร์บอนเมื่อได้รับการกระตุ้นโดยความร้อนจึงทำให้ไนโตรเจนมีพันธะกับคาร์บอนในรูปแบบอื่นซึ่งมีผลทำให้สัดส่วนของ N-sp³C มีปริมาณที่เพิ่มสูงขึ้น ซึ่งพบปรากฏการณ์นี้เกิดขึ้นกับทุกชิ้นงานที่ทำการทดสอบแก๊สเซนเซอร์ทั้งในชิ้นงาน LSG, N-GP และ N-LSG ดังแสดงในรูปที่ 4.6A-D โดยมีสัดส่วนของคาร์บอนในชิ้นงานมีปริมาณที่ลดลง แต่ในทางตรงกันข้ามปริมาณของไนโตรเจนกลับมีปริมาณสัดส่วนที่เพิ่มสูงขึ้นในแต่ละชิ้นงานเมื่อผ่านขั้นตอนการทดสอบแก๊สเซนเซอร์

สำหรับในกรณีของการตรวจสอบผล XPS ของธาตุไนโตรเจน (N1s) ในแต่ละชิ้นงาน พบว่าปริมาณของไนโตรเจนในช่วงก่อนและหลังการทดสอบแก๊สเซนเซอร์มีการเปลี่ยนแปลงคือไนโตรเจนที่จับอยู่กับวัสดุคาร์บอนของชิ้นงาน GP แบบ pyrrolic N และ quaternary N ได้มีการหลุดออกไปหลังจากที่ทำการทดสอบแก๊สเซนเซอร์ ดังรูปที่ 4.7A ในลักษณะเดียวกันในชิ้นงาน LSG ในรูป 4.7B ชิ้นงานก่อนทำการทดสอบแก๊สเซนเซอร์มีพันธะของไนโตรเจนทั้งแบบ pyridinic N, pyrrolic N และ quaternary N ดูจากแผนภาพอย่างในรูปที่ 4.10 ปรากฏอยู่แต่หลังจากทดสอบแก๊สเซนเซอร์กลับพบว่าเหลือเฉพาะพันธะของไนโตรเจนแบบ pyrrolic N มีความเป็นไปได้ว่าไนโตรเจนที่จับคาร์บอนแบบ pyridinic N และ quaternary N ได้เปลี่ยนเป็นพันธะแบบ pyrrolic N เมื่อถูกกระตุ้นด้วยความร้อนในการทดสอบแก๊สเซนเซอร์ ซึ่งผล XPS ในลักษณะข้างต้นเกิดขึ้นในชิ้นงาน N-GP และชิ้นงาน N-LSG ด้วยเช่นกัน ดังแสดงในรูปที่ 4.7C และ 4.7D โดยชิ้นงานทั้งสองเป็นชิ้นงานที่ผ่านการเจือด้วยไนโตรเจนจากแก๊สแอมโมเนีย (NH₃) ทำให้ปริมาณของไนโตรเจนในชิ้นงานมีปริมาณที่

มากกว่าชิ้นงาน GP และ LSG ที่ทำการวิเคราะห์ก่อนหน้านี้ ด้วยเหตุนี้ทำให้สามารถสังเกตเห็นสัดส่วนของพันธะไนโตรเจนที่จับกับคาร์บอนซึ่งมีปริมาณที่ลดลงหลังจากที่นำไปทดสอบแก๊สเซนเซอร์ได้อย่างชัดเจน สังเกตว่าพันธะของไนโตรเจนที่เกิดขึ้นแบบ pyridinic N และ quaternary N หายไปหลังจากนำไปทดสอบเซนเซอร์ซึ่งจากผลของ XPS มีความเป็นไปได้ว่าพันธะนั้นจะมีการเปลี่ยนโครงสร้างกลายเป็นพันธะของไนโตรเจนแบบ pyrrolic N สังเกตจากจุดยอด XPS ของ pyrrolic N ที่มีสัดส่วนที่สูงขึ้นในชิ้นหลังการทดสอบแก๊สเซนเซอร์

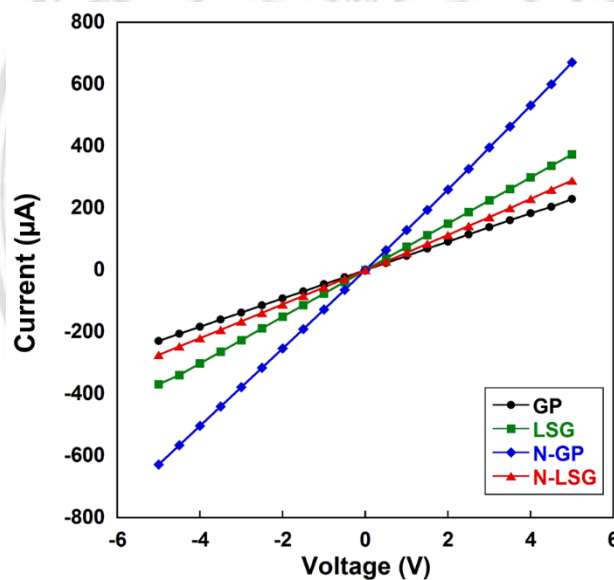
การวิเคราะห์สเปกตรัม XPS ของธาตุออกซิเจนสำหรับชิ้นงาน GP ทั้งก่อนและหลังทำการวัดการตอบสนองด้วยแก๊สเอทานอลพบว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงชนิดของพันธะระหว่างออกซิเจนกับคาร์บอนแต่มีการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนของพันธะ กล่าวคือในชิ้นงานหลังจากทำการทดสอบแก๊สเซนเซอร์พบว่าปริมาณของออกซิเจนในชิ้นงานที่เพิ่มสูงขึ้น เป็นผลมาจากในช่วงของการทดสอบแก๊สเซนเซอร์ ได้มีการให้ความร้อนแก่ชิ้นงานในระหว่างการทดสอบ ทำให้มีอะตอมของออกซิเจนทั้งในบรรยากาศน้ำและเอทานอลที่ใช้ทดสอบเข้าไปจับกับโครงสร้างของวัสดุคาร์บอนของชิ้นงาน โดยจะอยู่ในรูปของพันธะ C-O, C=O, C-OH และ O=C-OH [90]



รูปที่ 4.10 แบบจำลองอะตอมของไนโตรเจนที่เจือใน (สีน้ำเงิน) โครงสร้างอะตอมของคาร์บอน ซึ่งมีอะตอมของไนโตรเจนที่เจือแบบ (เขียว) pyridinic N, (แดง) quaternary N หรือ graphitic N และ (เหลือง) pyrrolic N [92]

4.2.3 การวัดสมบัติการนำไฟฟ้าของชั้นงานแก๊สเซนเซอร์

การวัดสมบัติทางไฟฟ้าของแกรฟีนที่มีการเตรียมแตกต่างกัน 4 แบบ โดยทำการวัดกับชั้นงานแกรฟีนแบบธรรมดา(Graphene, GP) แกรฟีนที่เจือด้วยธาตุไนโตรเจน (N-doped graphene, N-GP) แกรฟีนที่ถูกฉายด้วยเลเซอร์จากอุปกรณ์เขียนปกแผ่นซีดี (Light scribe graphene, LSG)และแกรฟีนที่ถูกฉายเลเซอร์แล้วทำการเจือด้วยไนโตรเจน (N-doped LightScribe graphene, N-LSG) โดยการวัดความหนาแน่นของกระแสหรือประจุที่เคลื่อนที่ผ่านแกรฟีนเมื่อมีการไบอัสด้วยความต่างศักย์ในช่วง -4 ถึง 4 โวลต์ ผลการวัดสภาพการนำไฟฟ้าของชั้นงานแกรฟีนแสดงในรูปที่ 4.11 โดยผลการทดลองพบว่า N-GP เป็นชั้นงานที่มีสภาพการนำไฟฟ้าสูงที่สุด ($66.7 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$) เมื่อเทียบกับชั้นงานอื่นอีกสามชนิดที่มีสภาพการนำไฟฟ้าที่ใกล้เคียงกัน



รูปที่ 4.11 การวัดสภาพการนำไฟฟ้าในชั้นงาน GP,N-GP,LSG และ N-LSG ที่ความต่างศักย์ -4 ถึง 4 โวลต์

4.2.4 การทดสอบการตอบสนองต่อแก๊สเอทานอล

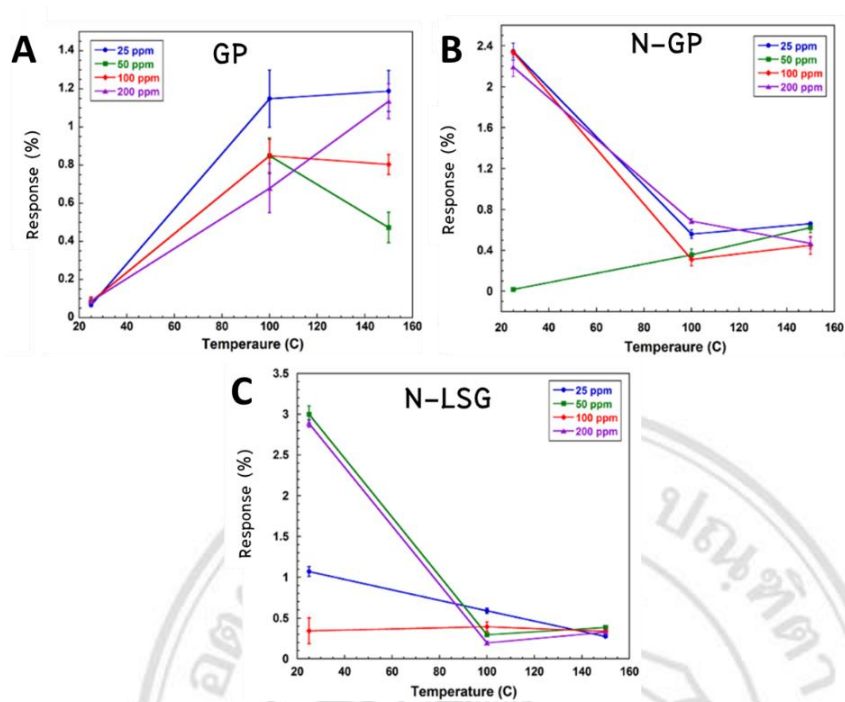
ต่อไปเรานำชั้นงานทั้ง 4 มาทดสอบการตอบสนองต่อแก๊สเอทานอล (gas sensing) ที่ความเข้มข้น 25, 50, 100 และ 200 ppm โดยใช้อุณหภูมิในการทดสอบตั้งแต่ 25, 100 และ 150 °C โดยแบ่งชุดการทดลองออกเป็น 2 ชุด คือ ใช้เวลาในการตรวจวัดโดยการปล่อยแก๊สเอทานอลเป็น 60 และ 100 วินาที ในการทดลองนี้ ใช้การตรวจวัดค่าความต้านทานทางไฟฟ้าของชั้นงาน ในช่วงที่มีการปิดและเปิดแก๊สเอทานอลเพื่อใช้ในการคำนวณเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทานทางไฟฟ้าของ

ชิ้นงานเมื่อมีการปล่อยแก๊สเทียบกับค่าความต้านทานตอนเริ่มต้น เรียกว่า “ค่าความสามารถในการตอบสนองต่อแก๊ส” (response) โดยมีการคำนวณจากสมการ 4.2

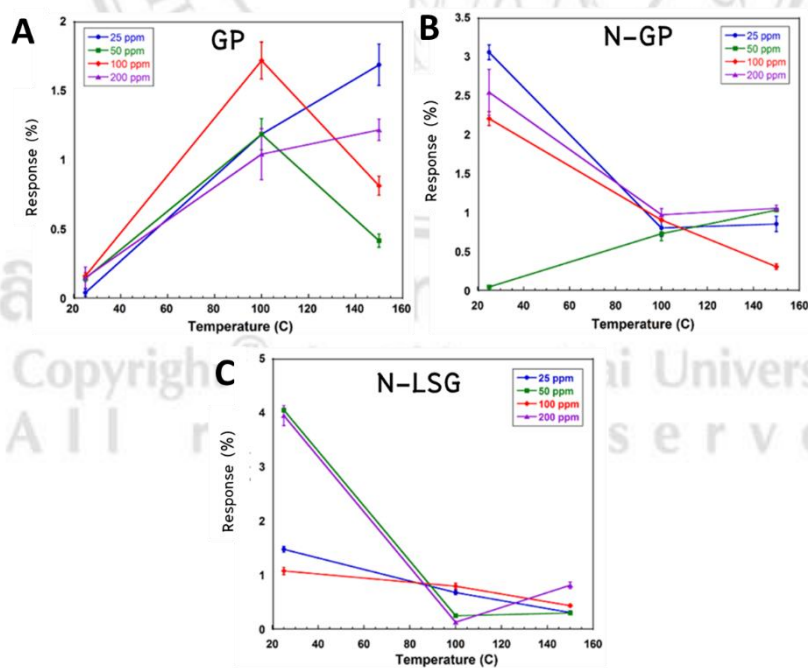
$$\text{Response (\%)} = \frac{|R_a - R_g|}{R_a} \times 100 \quad (4.2)$$

ผลของการทดสอบแก๊สเอทานอลกับชิ้นงานทั้ง 3 ชนิด ได้แก่ GP, N-GP และ N-LSG สำหรับ LSG ไม่มีการตอบสนองกับแก๊สเอทานอล ซึ่งใช้เวลา 60 วินาทีในการทดสอบกับแก๊สเอทานอล พบว่าค่าความสามารถในการตอบสนองต่อแก๊ส มีค่าเพิ่มสูงขึ้นในทุกค่าความเข้มข้นจากอุณหภูมิ 25 °C ไปยัง 150 °C โดยในชิ้นงาน GP มีเพียงการทดสอบที่ความเข้มข้น 50 ppm ของแก๊สเอทานอล เท่านั้นที่มีค่าการตอบสนองต่อแก๊สลดลงหลังจากที่มีการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิจาก 100 °C เป็น 150 °C ดังแสดงในรูปที่ 4.10A ซึ่งอาจมีสาเหตุมาจากความไม่สมบูรณ์ของชิ้นงานหรือปริมาณค่าหนีที่สูงในบริเวณดังกล่าวที่ทำให้การตรวจวัดของชิ้นงาน ทำให้มีความต้านของชิ้นงานในช่วงของการเปิดแก๊สมีค่าที่สูงใกล้เคียงกับค่าความต้านทานในอากาศ ซึ่งมีผลทำให้ค่าความสามารถในการตอบสนองต่อแก๊สเอทานอลของชิ้นงานแกรฟีนมีค่าลดลง

รูปที่ 4.12 แสดงผลการวัดใช้เวลาในการวัด 60 วินาที จะพบว่ามีค่าการเพิ่มขึ้นของค่าการตอบสนองต่อแก๊สในชิ้นงานแกรฟีนในลักษณะเดียวกับรูปที่ 4.10A ในระดับความเข้มข้นของแก๊สเอทานอลที่ 50 และ 100 ppm ที่ระดับอุณหภูมิ 100 °C ถึง 150 °C นอกเหนือจากนั้นคือ ที่ความเข้มข้น 25 และ 200 ppm มีค่าการตอบสนองต่อแก๊สที่เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิตั้งแต่ 25 °C ไปยัง 150 °C โดยที่ค่าการตอบสนองไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของแก๊สเอทานอล

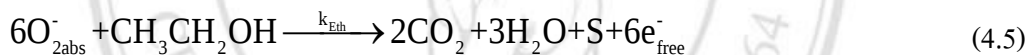


รูปที่ 4.12 ค่าการตอบสนองต่อแก๊สเอทานอลสำหรับการเปิดแก๊ส 60 วินาที ในแต่ละอุณหภูมิของชิ้นงาน (A) แกร์ฟีน GP, (B) แกร์ฟีนที่เจือด้วยไนโตรเจน N-GP และ (C) แกร์ฟีนที่ถูกฉายเลเซอร์และเจือด้วยไนโตรเจน N-LSG



รูปที่ 4.13 ค่าการตอบสนองต่อแก๊สเอทานอลสำหรับการเปิดแก๊ส 100 วินาที ในชิ้นงาน (A) GP, (B) N-GP และ (C) N-LSG

การอธิบายการเพิ่มขึ้นของค่าความสามารถในการตอบสนองต่อแก๊สเอทานอลที่อุณหภูมิต่ำไปยังอุณหภูมิสูงของเฉพาะชิ้นงานแกรฟีน สามารถใช้หลักการของการตอบสนองต่อแก๊สของโลหะออกไซด์ในการอธิบายผลที่เกิดขึ้นได้ [97] โดยทั่วไปบนพื้นผิวของแกรฟีนก่อนการทดสอบด้วยแก๊สเอทานอลจะมีโมเลกุลของออกซิเจนในอากาศยึดเกาะ (physisorption) อยู่ตรงบริเวณจุดบกพร่องของโครงสร้างแกรฟีน ซึ่งโมเลกุลของออกซิเจนเหล่านี้เมื่อปกคลุมบนพื้นผิว (S) ของแกรฟีนจะแตกตัวเป็นไอออน (O^-, O^{2-}) ดังแสดงในสมการที่ 4.3 และ 4.4 ซึ่งไอออนของออกซิเจนเหล่านี้จะคอยดึงอิเล็กตรอนออกจากแถบการนำของแกรฟีนในลักษณะของปฏิกิริยาไอออนไนเซชัน (ionization) ทำให้ค่าความต้านทานของแกรฟีนมีค่าสูงขึ้น โดยมีอุณหภูมิเป็นตัวควบคุมอัตราในการเกิดปฏิกิริยาให้เกิดไปข้างหน้าและย้อนกลับ ซึ่งแทนด้วยค่าคงที่ K_f และ K_r ตามลำดับ [98] และจากสมการที่ 4.5 พบว่าการเข้าไปทำปฏิกิริยาของแก๊สเอทานอลกับออกซิเจนไอออนที่ผิวของแกรฟีนทำให้เกิดประจุอิสระ (e^-_{free}) เกิดขึ้นดังแสดงในสมการที่ 4.5



ซึ่งปฏิกิริยาของแก๊สเอทานอลกับออกซิเจนไอออนที่ผิวของแกรฟีนในข้างต้นเป็นการเพิ่มความหนาแน่นของประจุในแกรฟีน ทำให้แกรฟีนมีความต้านทานที่ต่ำลง ความสามารถในการตอบสนองต่อแก๊สจึงมีค่าที่สูงขึ้น อย่างไรก็ตามกระบวนการเหล่านี้ ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ โดยกำหนดจากค่าคงที่ในการเกิดปฏิกิริยาที่ขึ้นกับอุณหภูมิ ($k_{Eth}(T)$) ดังสมการที่ (4.6) โดยที่ n_o คือความหนาแน่นของประจุแกรฟีนในบรรยากาศอากาศปกติและ n คือ ความหนาแน่นของอิเล็กตรอน ในบรรยากาศที่เป็นแก๊สเอทานอล

$$n = k_{Eth}(T) [O^-_{abs}] [CH_3CH_2OH] t + n_o \quad (4.6)$$

จากความสัมพันธ์ในสมการที่ (4.6) พิจารณาได้ว่า การเกิดปฏิกิริยาระหว่างเอทานอลกับแกรฟีนและอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่สูงขึ้น จะสามารถเพิ่มความหนาแน่นของประจุในแกรฟีนให้สูงขึ้นและทำให้แกรฟีนมีค่าความสามารถในการตอบสนองต่อเอทานอลได้สูงขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 25 °C ไปยัง 150 °C [99]

ในทางตรงกันข้าม กรณีที่เอทานอลที่ค่าความเข้มข้น เช่น 50,100 ppm เมื่อทำปฏิกิริยากับแกรฟีนแล้วมีค่าความต้านทานที่สูงขึ้นหรือมีความสามารถในการตอบสนองต่อเอทานอลที่ต่ำลงเมื่อ

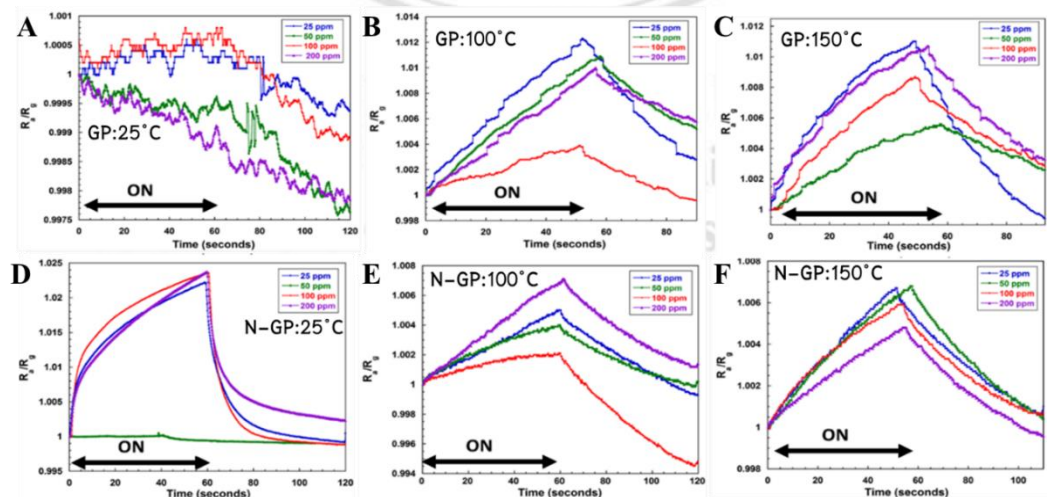
อุณหภูมิสูงขึ้น น่าจะมีสาเหตุมาจากที่ผิวของแกรฟีนที่มีการสะสมของออกซิเจนไอออนที่ผิวแกรฟีนในปริมาณมากเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิให้สูงเป็น 100 และ 150 °C และหลังจากที่ปล่อยเอทานอลเข้าไปทำปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุลของเอทานอลกับออกซิเจน อิเล็กตรอนที่ได้จากปฏิกิริยาในระหว่างที่เปิดแก๊สจะมีน้อยกว่าในตอนที่ไม่เพิ่มอุณหภูมิ ทำให้ปริมาณความหนาแน่นของประจุในแกรฟีนมีปริมาณที่ต่ำลง ทำให้ความต้านทานมีค่าที่สูงขึ้นจากเดิม ค่าความสามารถในการตอบสนองจึงมีทิศทางลดลงซึ่งสวนทางกับอุณหภูมิ [100] สังเกตได้จากรูปที่ 4.12A และ 4.13A ที่อุณหภูมิ 150 °C คือ ที่ความเข้มข้น 50 และ 100 ppm

ในกรณีของชิ้นงาน N-GP ในรูปที่ 4.10B ซึ่งเป็นแกรฟีนที่ผ่านการเจือด้วยไนโตรเจนจากแก๊สแอมโมเนีย พบว่าที่อุณหภูมิ 25°C ค่าการตอบสนองต่อแก๊สเอทานอลที่ตรวจวัดได้มีค่าที่สูงกว่าแกรฟีนธรรมดา (2.4%) คาดว่าเนื่องจาก ชิ้นงาน N-GP มีไนโตรเจนที่มีอิเล็กตรอนอิสระเมื่อเจืออยู่ในแกรฟีนทำให้ปริมาณความหนาแน่นของประจุใน N-GP มีปริมาณสูงกว่าของแกรฟีนธรรมดาและมีความต้านทานต่ำที่อุณหภูมิต่ำ (25°C) จากนั้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิไปที่ 100°C พบว่าค่าความสามารถในการตอบสนองต่อแก๊สเอทานอลมีค่าที่ลดลงตามอุณหภูมิที่สูงขึ้น เนื่องจากโมเลกุลเอทานอลที่เป็นอะตอมของไฮโดรเจน ได้เข้าไปจับกับอะตอมไนโตรเจนที่ถูกเจือลงไปในแกรฟีนซึ่งมีสัดส่วน 2.65% ในช่วงก่อนการทดสอบ จากนั้นอะตอมไฮโดรเจนที่เกาะอยู่กับไนโตรเจนได้ดึงอิเล็กตรอนจากไนโตรเจน ทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในแกรฟีนมีปริมาณที่ต่ำลง จึงทำให้ความต้านทานของแกรฟีนมีค่าที่สูงขึ้น ซึ่งส่งผลต่อค่าในการตอบสนองที่ต่ำลง และหลังจากที่เพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้น คาดว่าปริมาณของเอทานอลที่เข้าไปจับไนโตรเจนจะยิ่งสูงขึ้น ดังนั้น ผลที่เกิดขึ้นคือค่าการตอบสนองต่อแก๊สของชิ้นงานจะยิ่งลดต่ำลงตามการเพิ่มของอุณหภูมิ[101] ทั้งนี้ปรากฏการณ์นี้ยังเกิดขึ้นในกรณีที่เพิ่มระยะเวลาในการทดสอบกับแก๊สเอทานอลจาก 60 เป็น 100 วินาที ดังแสดงในรูปที่ 4.12B และ 4.13B

ในส่วน of ชิ้นงาน N- LSG เป็นแกรฟีนที่ถูกทำให้เกิดตำหนิโดยการฉายด้วยเลเซอร์กำลัง 5 mW จากความยาวคลื่น 780 nm จากอุปกรณ์เขียนปกแผ่นซีดี ซึ่งถูกนำมาเจือด้วยธาตุไนโตรเจนและนำมาทดสอบการตอบสนองต่อแก๊สเอทานอล พบว่าที่อุณหภูมิ 25 °C มีการค่าการตอบสนองต่อแก๊สเอทานอลที่สูงที่สุดคือ 3% เมื่อเทียบกับชิ้นงานแกรฟีนและ N-GP ดังแสดงในรูปที่ 4.12C ซึ่งเป้าหมายในการเตรียมชิ้นงานนี้ คือ ชิ้นงานที่ใช้เลเซอร์สร้างตำหนิบนแกรฟีนจะสามารถทำให้การเจือด้วยไนโตรเจนมีประสิทธิภาพสูงขึ้น เนื่องจากไนโตรเจนจะสามารถเข้าไปจับอยู่กับแกรฟีนในตำแหน่งที่เกิดตำหนิได้และหลังจากทำการวัดการตอบสนองต่อแก๊สเอทานอลที่อุณหภูมิสูง พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิชิ้นงานเป็น 100 °C และ 150°C ทำให้ชิ้นงาน N-LSG มีค่าความสามารถในการตอบสนองต่อแก๊สเอทานอลในสัดส่วนที่ต่ำที่สุดเท่ากับ 0.25% ซึ่งมีสาเหตุมาจากการหลุดของอะตอมไนโตรเจน

ออกจากโครงสร้างของแกรฟีนและทำให้ความหนาแน่นของประจุมีค่าที่ต่ำลง ซึ่งเกิดขึ้นในลักษณะเดียวกับชิ้นงาน N-GP รวมทั้งปริมาณของคำหนิในแกรฟีนที่สูงจะช่วยจับไนโตรเจนในกระบวนการเจือไนโตรเจนได้ดีกว่าแกรฟีนธรรมดา แต่ในทางกลับกันคำหนิดังกล่าวจะเป็นตัวจับออกซิเจนจากบรรยากาศเข้าไปจับกับโครงสร้างของแกรฟีนได้เช่นกันทำให้ความหนาแน่นของประจุในชิ้นงานมีค่าต่ำเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นและมีความสามารถในการตอบสนองต่อแก๊สเอทานอลที่ต่ำ ดังแสดงในรูป 4.12C และ 4.13C

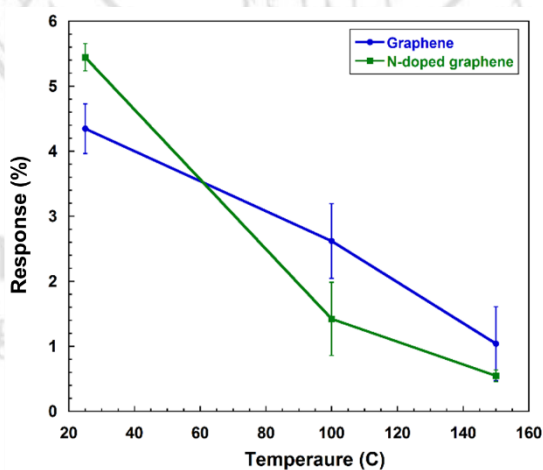
นอกจากการวิเคราะห์ผลของค่าการตอบสนองต่อแก๊สของเซนเซอร์ที่ขึ้นกับอุณหภูมิ เพื่อใช้วิเคราะห์ประสิทธิภาพในการใช้ตรวจจับแก๊สเราสามารถวิเคราะห์อัตราส่วนของการเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทาน (R_a/R_g) ในแกรฟีนเทียบกับระยะเวลาในขณะที่ทำการปิดและเปิดแก๊สเอทานอล โดยจะพิจารณาเฉพาะการทดสอบที่ใช้ระยะเวลาในการเปิดและปิดแก๊ส 60 วินาที การวิเคราะห์ประสิทธิภาพของการตอบสนองต่อแก๊สของเซนเซอร์จะพิจารณาจากระดับความชันของกราฟในช่วงที่มีการเปิดแก๊ส ชิ้นงานที่สามารถแสดงผลการของกราฟที่มีความชันสูง ซึ่งจะมีตอบสนองต่อแก๊สได้สูงเมื่อเทียบกับชิ้นงานที่แสดงผลของกราฟที่มีความชันต่ำ ดังในรูปที่ 4.14A-C เป็นชิ้นงานแกรฟีนที่ทดสอบการตอบสนองต่อแก๊สเอทานอล โดยในกรณีของแกรฟีนจะสามารถตอบสนองต่อแก๊สเอทานอลได้สูงขึ้นเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิจาก 25°C ในรูป 4.12A เป็น 100 °C และ 150 °C ในรูปที่ 4.12B กับ 4.14C ตามลำดับ แต่ในทางตรงกันข้ามในชิ้นงาน N-GP หรือแกรฟีนที่เจือด้วยไนโตรเจนจะตอมพบว่าจะมีประสิทธิภาพในการตอบสนองต่อแก๊สเอทานอลสูงที่อุณหภูมิ 25°C ดังในรูป 4.14D และมีการตอบสนองต่อแก๊สเอทานอลที่ต่ำลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิไปที่ 100 °C และ 150 °C ดังแสดงในรูปที่ 4.14E และ 4.14F ตามลำดับ



รูปที่ 4.14 การวิเคราะห์ประสิทธิภาพการตอบสนองต่อแก๊สเอทานอลของชิ้นงาน (A-C) แกรฟีน และ (D-F) ในชิ้นงานแกรฟีนเจือไนโตรเจนอะตอม

4.2.5 การการวัดการตอบสนองต่อไอน้ำ

เนื่องจากความเข้มข้นของเอทานอลมีค่าต่ำมาก ดังนั้นจึงต้องมีการวัดการตอบสนองต่อไอน้ำ โดยนำชิ้นงานไปทดสอบกับไอน้ำซึ่งเป็นน้ำแบบปลอดประจุ (deionized water) ทำการทดสอบกับ ชิ้นงานแกรฟีนและแกรฟีนที่เจือด้วยไนโตรเจน โดยความค่าการตอบสนองต่อไอน้ำที่ระดับอุณหภูมิ 25 °C ,100°C และ 150°C ตามลำดับ ผลที่ได้แสดงดังในรูปที่ 4.15 พบว่าที่อุณหภูมิค่าแกรฟีนเจือด้วย อะตอมของไนโตรเจนจะมีสมบัติในการตอบสนองต่อไอน้ำได้สูงถึง 5.5% ซึ่งสูงกว่าแกรฟีนธรรมดา ที่มีค่าการตอบสนองต่อไอน้ำอยู่ที่ 4.39% และเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิในการทดสอบเป็น 100°C และ 150°C พบว่าชิ้นงานทั้งสองชนิดมีค่าการตอบสนองที่ต่ำลง ซึ่งในชิ้นงานแกรฟีนที่เจือด้วยไนโตรเจน จะมีแนวโน้มของค่าการตอบสนองต่อไอน้ำในสัดส่วนที่ต่ำมากกว่าในแกรฟีน ทั้งนี้เนื่องจากใน ชิ้นงานแกรฟีนที่เจือด้วยอะตอมไนโตรเจนถูกกระตุ้นให้อะตอมไนโตรเจนหลุดออกจากแกรฟีนเมื่อ ได้รับอุณหภูมิที่สูงขึ้นจาก 25 °C ทำให้การเปลี่ยนแปลงค่าการตอบสนองต่อไอน้ำเกิดขึ้นได้เร็วกว่า แกรฟีนธรรมดา เนื่องจากไนโตรเจนซึ่งเป็นตัวให้อิเล็กตรอนในแกรฟีนได้หลุดออกไปทำให้ปริมาณ ของอิเล็กตรอนในแกรฟีนมีปริมาณที่ต่ำลงจากเดิมซึ่งเป็นไปได้ว่าแกรฟีนมีความต้านทานที่สูงขึ้นจึง มีผลทำให้ค่าการตอบสนองต่อไอน้ำในแกรฟีนมีค่าที่ต่ำลงและเพื่อยืนยันข้อสรุปดังกล่าวนี้ สามารถ ตรวจสอบปริมาณของอะตอมไนโตรเจนในแกรฟีนที่ถูกเจือในช่วงก่อนและหลังทดสอบกับไอน้ำได้ จากผล XPS ของ O1s ก่อนหน้านี้



รูปที่ 4.15 ผลของการทดสอบการตอบสนองต่อไอน้ำสำหรับชิ้นงานแกรฟีนและแกรฟีนที่เจือด้วย ไนโตรเจนอะตอมที่อุณหภูมิ 25,100 และ 150°C

จากการวิเคราะห์ค่าประสิทธิภาพในการตอบสนองต่อแก๊สเอทานอลของชิ้นงานก่อนหน้านี้ ได้ทำการเปรียบเทียบผลการทดลองกับในด้านประสิทธิภาพในการตอบสนองดังในตารางที่ 5

ตารางที่ 5 การเปรียบเทียบผลของค่าการตอบสนองต่อแก๊สเอทานอลในงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Sample	Target gas	Response (%)	Ref
Our work	ethanol	2.34	
	water	5.5	
Back-gated FET graphene	ethanol	17	[102]
Bilayer graphene	water	18.1	[103]
SnO ₂ /Graphene oxide	ethanol	17.54	[104]
Graphene oxide/Multi-wall CNT	ethanol	0.2-0.36	[105]
Reduced graphene oxide	ethanol	1.5	[106]
	water	6.5	

4.2 การทดสอบชิ้นงานโฟโตดีเทคเตอร์

หลังจากทดสอบสมบัติของแกรฟีนสำหรับแก๊สเซ็นเซอร์เสร็จการทดสอบอีกหนึ่งการประยุกต์ใช้งานคือ การทดสอบสมบัติของแกรฟีนและแกรฟีนที่ถูกดัดแปลงเพื่อใช้เป็นอุปกรณ์ในการตรวจจับแสงในย่านอินฟราเรดที่มีความยาวคลื่น 780 nm โดยทำการทดสอบตามหัวข้อดังต่อไปนี้

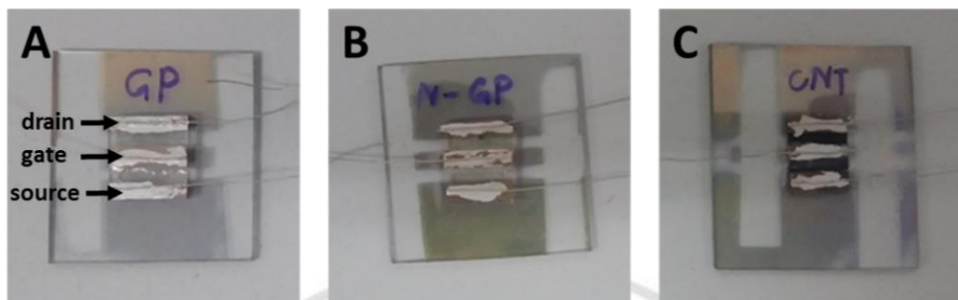
4.2.1 การทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าในรูปแบบของ FET

ในหัวข้อนี้เป็นการทดสอบสมบัติของวัสดุที่จะนำมาใช้เป็นโฟโตดีเทคเตอร์ ซึ่งมีทั้งหมด 3 ชนิด ได้แก่ GP N-GP และท่อนาโนคาร์บอนที่ผสมกับ PMMA ซึ่งอยู่ในรูปแบบฟิล์ม (CNT+PMMA) โดยมีลักษณะของชิ้นงานดังแสดงในรูปที่ 4.16 โดยวัตถุประสงค์ของการทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าของชิ้นงานทั้ง 3 แบบ เป็นการเก็บข้อมูลเพื่อใช้ในการอธิบายหลักการทำงานของโฟโตดีเทคเตอร์ที่ทำจากวัสดุทั้ง 3 ชนิดในข้างต้น โดยทำการคำนวณค่าสภาพการนำไฟฟ้าในชิ้นงานดังสมการที่ 4.7 [75]

$$\mu_i = \frac{L}{W} \frac{dI_{SD}}{dV_G} \frac{d_0}{k\epsilon_0} \frac{1}{V_{SD}} \quad (4.7)$$

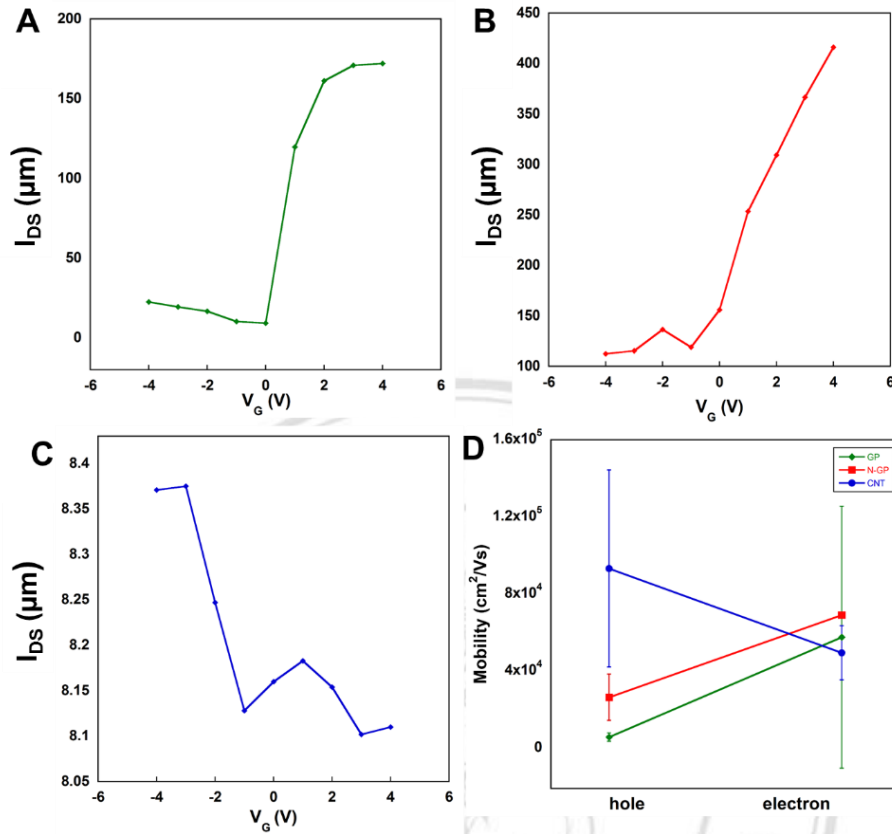
เมื่อ μ_i คือสภาพการนำไฟฟ้าของชิ้นงาน L/W คืออัตราส่วนระหว่างความยาวและความกว้างของช่องระหว่างขั้วของชิ้นงาน dI_{SD}/dV_G คือความชันของกราฟระหว่าง I_{SD} กับ V_G โดยมี PVA เป็น

ไดอิเล็กทริกซึ่งมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกประมาณ 7 ($k \sim 7$) มีความหนาของไดอิเล็กทริก (d_0) 0.2 มิลลิเมตร และ V_{SD} ที่ใช้ในการตรวจวัดคือ ± 1.5 V ($\epsilon_0 = 8.8542 \times 10^{-14}$ CV⁻¹cm⁻¹)



รูปที่ 4.16 ชิ้นงานสำหรับการทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าในรูปแบบของ FET ของ (A) GP (B) N-GP และ (C) CNT+PMMA

จากรูปที่ 4.16 การวัด FET ทำการจ่ายแรงดันไฟฟ้าผ่านขั้ว S และ D เท่ากับ ± 1.5 โวลต์ โดย Keithley 2400 เพื่อให้มีกระแสไฟฟ้าไหลในชิ้นงาน จากนั้นใช้แหล่งจ่ายแรงดันไฟฟ้าจากเครื่องจ่ายแรงดัน V_G โดยในการจ่ายแรงดันไฟฟ้าคร่อมระหว่างขั้ว G และขั้ว D โดยแรงดันไฟฟ้าที่ให้กับชิ้นงานมีค่าตั้งแต่ -4 โวลต์ถึง +4 โวลต์ ซึ่งผลที่ได้แสดงดังในรูปที่ 4.17A จากผลการทดสอบพบว่าในชิ้นงาน GP มีอิเล็กตรอนเป็นประจุหลัก เนื่องจากการจ่ายแรงดันไฟฟ้าที่เป็นบวกไปยังขั้ว G พบว่ามีค่าสภาพการนำไฟฟ้าเฉลี่ยที่สูง (5.7577×10^4 cm²/Vs) มากกว่าที่ได้เมื่อการจ่ายแรงดันไฟฟ้าที่เป็นลบ (5.7048×10^3 cm²/Vs) ดังนั้นประจุส่วนใหญ่ในชิ้นงาน GP จึงเป็นอิเล็กตรอนสังเกตได้จากรูปที่ 4.17D ส่วนในชิ้นงาน N-GP มีพฤติกรรมแบบเดียวกับชิ้นงาน GP ดังแสดงในรูปที่ 4.17B ที่พบว่ามีค่าสภาพการนำไฟฟ้าเฉลี่ยที่สูงกว่าตอนที่มีการจ่ายแรงดันไฟฟ้าที่เป็นลบ แต่ในกรณีนี้ชิ้นงาน N-GP มีสภาพการนำไฟฟ้าที่สูงกว่าชิ้นงาน GP ทั้งอิเล็กตรอนและโฮลเท่ากับ 6.9056×10^4 และ 2.6397×10^4 cm²/Vs ตามลำดับ เนื่องจากชิ้นงาน N-GP เป็นแกร์ฟีนที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจนทำให้มีอิเล็กตรอนส่วนเกินในโครงสร้างมีผลทำให้มีค่าสภาพการนำไฟฟ้าที่สูงขึ้น แต่ในทางตรงกันข้ามในชิ้นงาน CNT+PMMA โดยมีค่าสภาพการนำไฟฟ้าในด้านโฮล (9.3215×10^4 cm²/Vs) ที่สูงกว่าในด้านอิเล็กตรอน (4.9457×10^4 cm²/Vs) ซึ่งเป็นพฤติกรรมของสารกึ่งตัวนำแบบ p [107] ดังแสดงในรูปที่ 4.17C



รูปที่ 4.17 ผลการตรวจวัดสมบัติทางไฟฟ้าในรูปแบบของ FET สำหรับชิ้นงาน (A) GP (B) N-GP และ (C) CNT+PMMA

จากนั้นทำการคำนวณค่าพลังงานแถบ (E_g) ของชิ้นงานแต่ละชิ้น โดยใช้ค่า μ_i จากที่คำนวณได้ในข้างต้นเพื่อมาคำนวณในสมการที่ 4.8 โดยหาค่า n_i ซึ่งเป็นค่าความหนาแน่นของประจุ และใช้ค่า n_i ดังกล่าวในการคำนวณหา E_g จากสมการที่ 4.9

$$\mu_i = \frac{L}{qA n_i R} \quad (4.8)$$

$$n_i = \sqrt{N_c N_v} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right) \quad (4.9)$$

เมื่อ L คือความยาวของชิ้นงาน A คือ พื้นที่หน้าตัดของชิ้นงาน q ขนาดประจุของอิเล็กตรอน และ R ความต้านทานของชิ้นงานที่วัดได้ นอกจากนั้น N_c, N_v คือค่าeffective density of states ของอิเล็กตรอน และโฮลตามลำดับ โดยจากสมการ 4.9 สามารถคำนวณค่า B_g ของชิ้นงานแกรฟีนได้เท่ากับ 0.472 eV

4.2.2 การทดสอบการตอบสนองต่อแสงอินฟราเรดของโฟโตดีเทคเตอร์

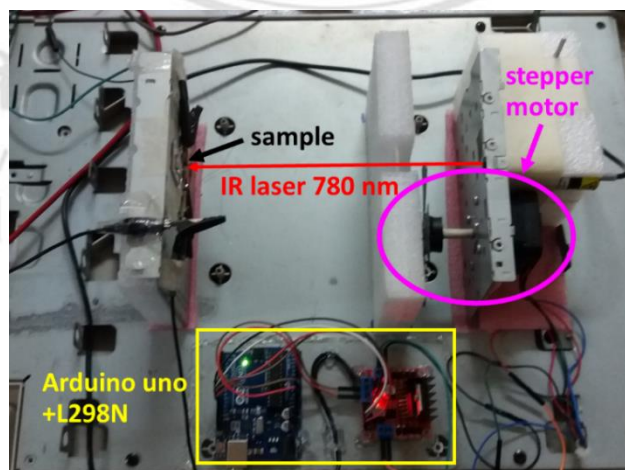
จากหัวข้อ 3.3.2 สามารถเตรียมชิ้นงานโฟโตดีเทคเตอร์ที่มีองค์ประกอบของ GP กับ CNT+PMMA และ N-GP กับ CNT+PMMA ทำการทดสอบการตอบสนองต่อแสงของโฟโตดีเทคเตอร์กับแสงอินฟราเรดดังในรูปที่ 4.18 โดยใช้แหล่งกำเนิดแสงอินฟราเรดจากเลเซอร์ ความยาวคลื่น 780 nm ซึ่งได้ตรวจวัดกำลังของลำเลเซอร์ที่ใช้โดยเครื่องวัดกำลังเลเซอร์ ทำการวัดจากตำแหน่งของเลเซอร์ คือตำแหน่งก่อนผ่านเลนส์รับแสงได้กำลังเลเซอร์เท่ากับ 75 mW จากนั้นวัดที่ตำแหน่งหลังเลนส์รับแสงวัดได้เท่ากับ 68 mW และถ้าวัดจากตำแหน่งของชิ้นงานที่ผ่านการช่องแสงขนาดกว้างยาว 5.6 มิลลิเมตร พบว่ามีกำลังเท่ากับ 43 mW ดังนั้นจากข้อมูลที่ได้ในข้างต้นสามารถคำนวณความเข้มของแสงเลเซอร์ (light intensity) ที่ตกกระทบบนชิ้นงานโฟโตดีเทคเตอร์ได้จากสมการที่ 4.10

$$\text{light intensity} \left[\frac{\text{W}}{\text{cm}^2} \right] = \frac{\text{Power} [\text{W}]}{\text{Area} [\text{cm}^2]} \quad (4.10)$$

$$\text{light intensity} \left[\frac{\text{W}}{\text{cm}^2} \right] = \frac{43 \times 10^{-3} [\text{W}]}{(0.56)^2 [\text{cm}^2]}$$

$$\text{light intensity} \left[\frac{\text{W}}{\text{cm}^2} \right] = 0.1371 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2} \text{ หรือ } 1371 \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$$

ดังนั้น จะพบว่าแสงอินฟราเรดที่ตกกระทบโฟโตดีเทคเตอร์มีความเข้ม 1371 W/m^2



รูปที่ 4.18 ลักษณะการวางชิ้นงานกับตำแหน่งของลำเลเซอร์สำหรับการทดสอบการสนองของโฟโตดีเทคเตอร์

สำหรับการทดสอบการตอบสนองของโฟโตดีเทคเตอร์ ทำโดยการจ่ายแรงดันไฟฟ้า 1 โวลต์ให้กับขั้วทั้งสองด้านของชิ้นงาน โดยใช้เครื่อง agilent 34970a จากนั้นทำการวัดปริมาณการเคลื่อนที่ของกระแสภายในชิ้นงานจากการวัดคร่อมทั้งสองของชิ้นงานผ่านเครื่อง Keithley 196 และเมื่อฉายเลเซอร์ไปยังชิ้นงานจะทำให้ปริมาณของกระแสมีการเปลี่ยนแปลงซึ่งจะได้กราฟความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเปลี่ยนแปลงของกระแสไฟฟ้าในโฟโตดีเทคเตอร์เทียบกับระยะเวลาในที่ใช้ในการปิดและเปิดแสงห่างกัน 30 วินาที สำหรับการควบคุมการปิดเปิดแสงในการวัด ควบคุมโดยสแตมป์มอเตอร์ชนิดไบโพลาร์ (bipolar) ที่ถูกติดตั้งชุดเตอร์สำหรับเปิดหรือปิดบังทางเดินแสงไว้ที่ก้านมอเตอร์ ซึ่งความเร็วของการปิดเปิดแสงจะควบคุมโดยใช้วงจร Arduino uno อย่างในกรณีนี้ต้องการการปิดและเปิดแสงในระยะเวลาห่างกัน 30 วินาที ความเร็วของสแตมป์มอเตอร์ที่ใช้จะเท่ากับ 0.01 รอบหรือ 1 สเต็ปใน 200 สเต็ปของรอบการหมุนของมอเตอร์ทั้งหมด ซึ่งชุดเตอร์มีลักษณะเป็นวงกลม โดยชุดเตอร์จะตัดเป็นรูปสี่เหลี่ยมคล้ายก้านแหลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 8.5 เซนติเมตร เพื่อทำการควบคุมการปิดเปิดแสงที่จะไปยังชิ้นงาน

โดยข้อมูลที่ได้จะถูกนำไปคำนวณเพื่อหาค่าประสิทธิภาพในการทำงานของโฟโตดีเทคเตอร์ (figure of merit) ที่เป็นค่าความสามารถในการตอบสนองของโฟโตดีเทคเตอร์ (Responsitivity, R) และค่าความสามารถในการตรวจจับแสง (Detectivity, D^*) โดยนิยามดังสมการที่ 4.11 และ 4.12 ดังนี้

$$R = \frac{I_p - I_d}{P_{opt}} = \frac{\Delta I}{P_{opt}} \quad (4.11)$$

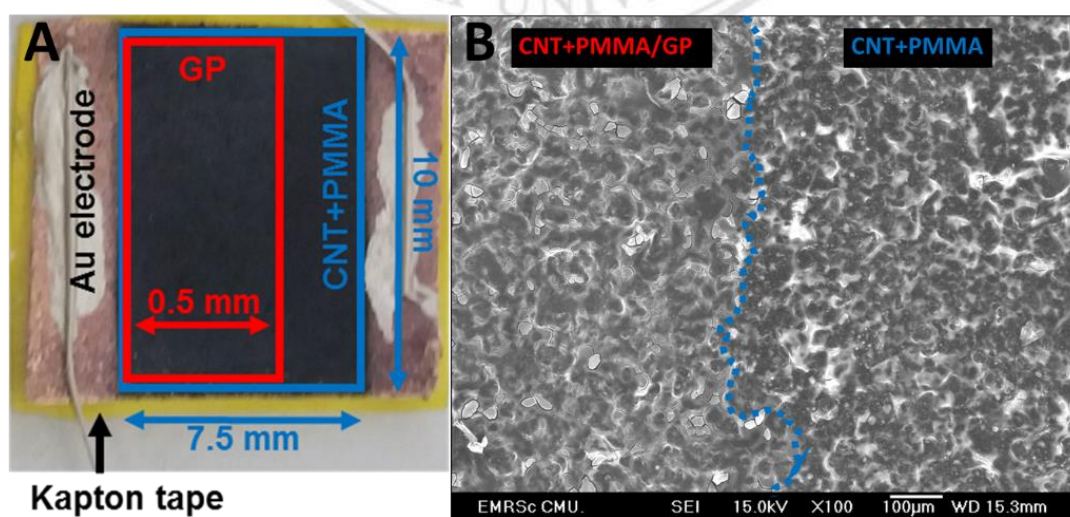
$$D^* = \sqrt{\frac{A}{2eI_d}} R \quad (4.12)$$

เมื่อ I_p คือค่าสัญญาณกระแสที่เกิดขึ้นหลังจากได้รับการกระตุ้นจากแสง I_d คือค่าสัญญาณกระแสในช่วงที่ชิ้นงานไม่ได้รับแสง P_{opt} กำลังของแสงที่ตกกระทบบโฟโตดีเทคเตอร์ A คือขนาดพื้นที่ของลำแสงที่ตกกระทบบชิ้นงานและ e คือค่าประจุของอิเล็กตรอนมีค่าเท่ากับ 1.6×10^{-19} Coulomb

การตรวจวัดโฟโตดีเทคเตอร์ในงานวิจัยนี้จำแนกเป็น 2 แบบ ตามส่วนประกอบของชิ้นงานโฟโตดีเทคเตอร์ คือ โฟโตดีเทคเตอร์แบบ GP กับ CNT+PMMA และโฟโตดีเทคเตอร์แบบ GP กับ VACNT ซึ่งสามารถทดสอบและวิเคราะห์ผลได้ดังนี้

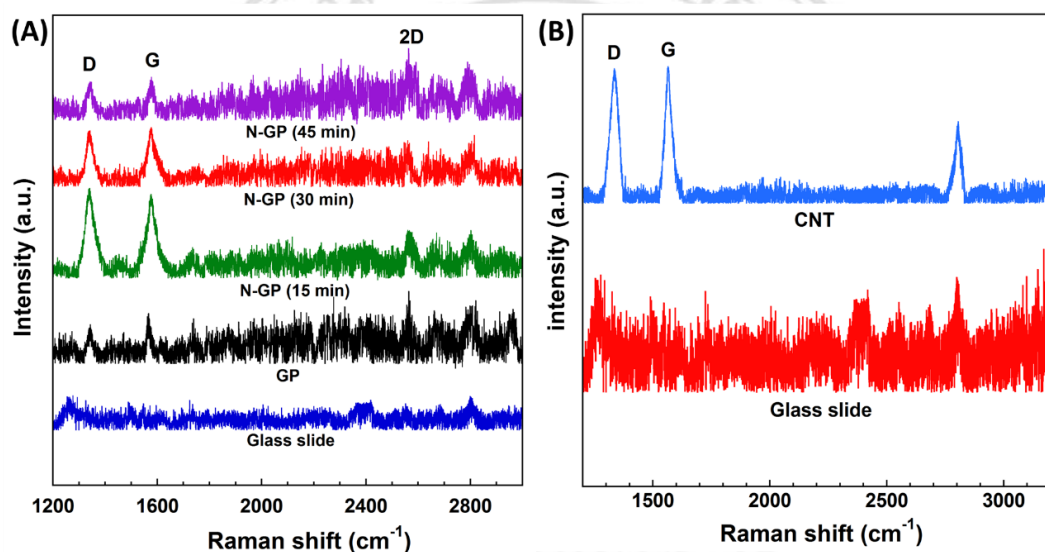
4.2.3 การสร้างโฟโตดีเทคเตอร์แบบไฮบริดโดยใช้ CNT/GP

การเตรียมชิ้นงานของโฟโตดีเทคเตอร์ที่ทำจากการเคลือบฟิล์มของ CNT+PMMA บนแผ่น แก้วสไลด์ที่เป็นแผ่นแก้วโดยใช้วิธีชุบเคลือบ (dip coating) จากนั้นย้ายเกรฟีนมาวางทับด้านบนของ ฟิล์ม CNT+PMMA และนำไปอบอ่อนที่อุณหภูมิ 80°C ซึ่งฟิล์ม CNT+PMMA เมื่อได้รับความร้อนจะ เกิดการหดตัวและลอกออกจากวัสดุฐาน ชิ้นงานจะถูกลอกออกจากแผ่นแก้วสไลด์ไปติดอยู่บนแผ่น แคลปตอน (Kapton) ที่มีความยืดหยุ่นเพื่อป้องกันการแตกหักเสียหายของชิ้นงาน ดังในรูปที่ 4.19A และในรูปที่ 4.19B ภาพถ่าย SEM ของขอบรอยต่อระหว่างเกรฟีนและท่อนาโนคาร์บอน จากภาพ SEM แสดงพื้นผิวชิ้นงานที่มีความขรุขระ โดยมีสองบริเวณที่แตกต่างกัน ซึ่งจากรูปใช้เทคนิค EDS ในการตรวจวิเคราะห์ พบว่าในบริเวณด้านซ้ายของรูปที่ 4.19B เป็นเกรฟีนที่ปกคลุมอยู่บนท่อนาโน คาร์บอน เนื่องจากผลของ EDS พบว่าในบริเวณดังกล่าวมีเหล็กเป็นส่วนประกอบ 0.92% โดยที่เหล็ก จะพบเฉพาะบริเวณที่เป็นเกรฟีนเท่านั้นบนชิ้นงาน เพราะเหล็กที่อยู่กับเกรฟีนเหล่านี้มาจากการขั้นตอน การย้ายเกรฟีน ที่มีการใช้กรด (iron(III) nitrate) ซึ่งมีส่วนผสมของเหล็กอยู่มาใช้ในการกัดแผ่น ทองแดงเพื่อแยกเกรฟีนออกมาก นอกจากนั้น นอกจากนั้นถ้าทำการสังเกตอย่างละเอียดจะพบว่าพื้นผิว ของชิ้นงานจะมีรอยของการผุแตกร้าวเป็นบางบริเวณ ทั้งทั้งชิ้นงานแต่จะสังเกตเห็นได้อย่างชัดเจน เฉพาะในบางบริเวณที่มีเกรฟีนปกคลุมอยู่ โดยมีสาเหตุมาจากการสะสมของประจุอิเล็กตรอนที่ผิว ของชิ้นงานซึ่งจะพบมากในชิ้นงานที่มีส่วนผสมของพอลิเมอร์ เช่น ในกรณีนี้คือบริเวณที่ไม่มีแผ่นเกร ฟีนปกคลุมการสะสมของประจุที่ผิวจึงเกิดขึ้นสูงทำให้ภาพที่ได้ขาดความละเอียดจึงไม่สามารถ สังเกตเห็นรอยแตกร้าวของชิ้นงานบริเวณที่เป็นท่อนาโนคาร์บอนได้อย่างชัดเจน



รูปที่ 4.19 (A) ภาพถ่ายชิ้นงานโฟโตดีเทคเตอร์ที่มีส่วนประกอบของ GP กับ CNT+PMMA และ(B) ภาพถ่ายจาก SEM แสดงบริเวณขอบรอยต่อระหว่างเกรฟีนและท่อนาโนคาร์บอน

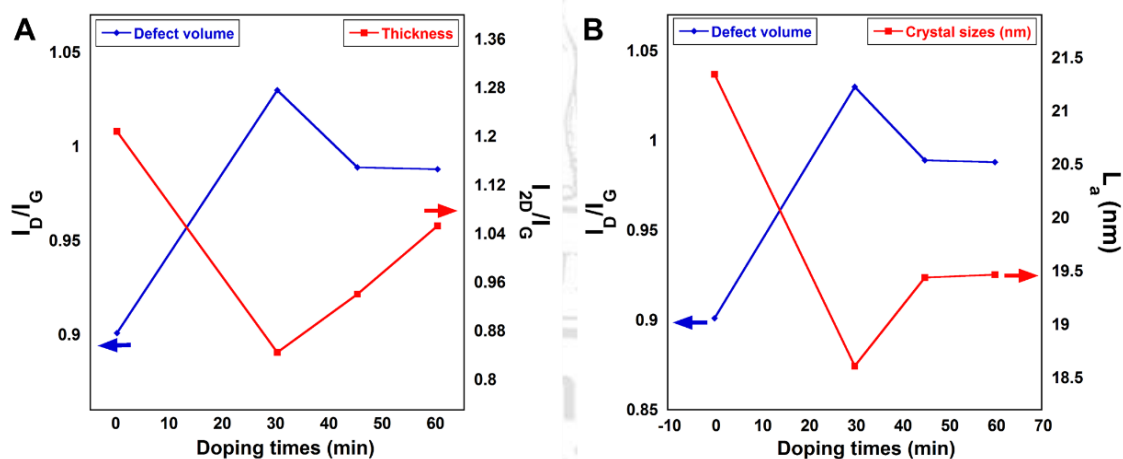
จากตัวอย่างชิ้นงานในรูปที่ 4.19 ถูกนำมาสร้างชิ้นงานที่มีรูปแบบเป็นวัสดุไฮบริดระหว่างท่อ
นาโนคาร์บอนกับแกรฟีน ที่มีขนาดความกว้าง 7.5 มิลลิเมตร มีความยาว 10 มิลลิเมตร โดยมีชั้น
อิเล็กโทรดทั้งสองข้างที่เกิดจากการเคลือบด้วยเทคนิคสปีดเทอริงทงไปบนชิ้นงาน ซึ่งชิ้นงานที่
เตรียมได้ในครั้งนี้มีความพิเศษคือ แกรฟีนที่ใช้เป็นส่วนประกอบหลักจะถูกนำมาเจือด้วยไนโตรเจน
ก่อนที่จะนำไปสร้างเป็นโฟโตดีเทคเตอร์ในลักษณะไฮบริดกับท่อนาโนคาร์บอน โดยแกรฟีนจะถูก
เจือด้วยไนโตรเจนในระดับที่ต่างกัน ซึ่งควบคุมด้วยระยะเวลาในการเจือที่ 15, 30, 45 และ 60 นาที
เมื่อนำ แกรฟีนเจือด้วยไนโตรเจนไปตรวจสอบลักษณะเฉพาะด้วยรามานสเปกตรัม พบว่า แกร
ฟีนมีสมบัติที่เปลี่ยนแปลงไปจากเดิมสังเกตได้จากรูปที่ 4.20A



รูปที่ 4.20 (A) รามานสเปกตรัมของแกรฟีนที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจนโดยใช้เวลาทั้งหมด 15, 30, 45
และ 60 นาที รวมถึง (B) รามานสเปกตรัมของท่อนาโนคาร์บอนเทียบกับแก้วสไลด์ที่ใช้เป็นฐานรอง

เนื่องจากผลของรามานสเปกตรัมที่ปรากฏลักษณะเฉพาะของแกรฟีนและท่อนาโนคาร์บอน
สามารถสังเกตผลของการเจือไนโตรเจนที่ทำให้ความเข้มของจุดยอด D, G และ 2D มีการเปลี่ยนแปลง
ที่ชัดเจน โดยเฉพาะในส่วนรามานสเปกตรัมของแกรฟีน ซึ่งความเข้มของจุดยอดเหล่านี้สามารถ
นำไปวิเคราะห์กับเพื่อศึกษาสมบัติของแกรฟีนได้ ดังแสดงในรูปที่ 4.21 ในกรณีของ รูปที่ 4.21 (A)
อัตราส่วนระหว่าง (I_D/I_G) ที่แสดงถึงปริมาณตำหนิในแกรฟีนโดยพบว่าในแกรฟีนก่อนทำการเจือมี
ปริมาณของตำหนิที่ต่ำที่สุด ($I_D/I_G = 0.901$) เมื่อเทียบกับแกรฟีนที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจนทำให้มี
ปริมาณตำหนิที่สูงกว่าแกรฟีนธรรมดา และนอกจากนั้นทำการวิเคราะห์ข้อมูลของความหนาโดยใช้

วิธีทางอ้อมของแผ่นแกรฟีน ซึ่งความหนาดังกล่าวสามารถประเมินได้จากอัตราส่วนของ (I_{2D}/I_G) ผลที่ได้พบว่าแกรฟีนที่ไม่ผ่านการเจือด้วยไนโตรเจนจะมีค่า I_{2D}/I_G สูงที่สุด (1.21) และแสดงถึงลักษณะเฉพาะของแกรฟีนที่มีความหนาต่ำ แต่ถ้าเทียบกับชิ้นงานอื่นที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจนจะมีค่า I_{2D}/I_G ที่ต่ำกว่าแกรฟีนธรรมดา เช่น ค่า I_{2D}/I_G ของชิ้นงาน N-GP (15 min) ที่มีค่าเท่ากับ 0.845 ทั้งนี้ความสัมพันธ์ของ I_D/I_G กับ I_{2D}/I_G จะมีความเชื่อมโยงกันคือ แกรฟีนที่มีค่า I_{2D}/I_G ต่ำหรือมีความหนาสูง แต่ในทางตรงกันข้ามจะทำให้แกรฟีนดังกล่าวมีค่า I_D/I_G ที่สูงและจากค่า I_D/I_G ที่สูงดังกล่าวเมื่อนำไปคำนวณหาขนาดของผลึกในเกรนของแกรฟีน (L_a) จากสมการของ Tuinstra-Koenig ซึ่งขนาดของ L_a ในแกรฟีนที่มีความหนาสูงและมีปริมาณตำหนิที่สูงจะเป็นแกรฟีนที่มีขนาดของผลึกที่เล็กดังแสดงในชิ้นงาน N-GP (15 min) ในรูปที่ 4.21 (B) และจากการวิเคราะห์โดยใช้รามานสเปกตรัมพบว่า ชิ้นงานมีความหนาและปริมาณของตำหนิที่สูงขึ้นหลังจากที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจนเนื่องจากไนโตรเจนได้เข้าไปจับหรือแทรกตัวเข้าไปในโครงสร้างของคาร์บอน ซึ่งทำให้ความเป็นผลึกของแกรฟีนมีค่าที่ต่ำลงเมื่อเทียบกับแกรฟีนที่ไม่ถูกเจือดังแสดงในรูปที่ 4.21 (B)

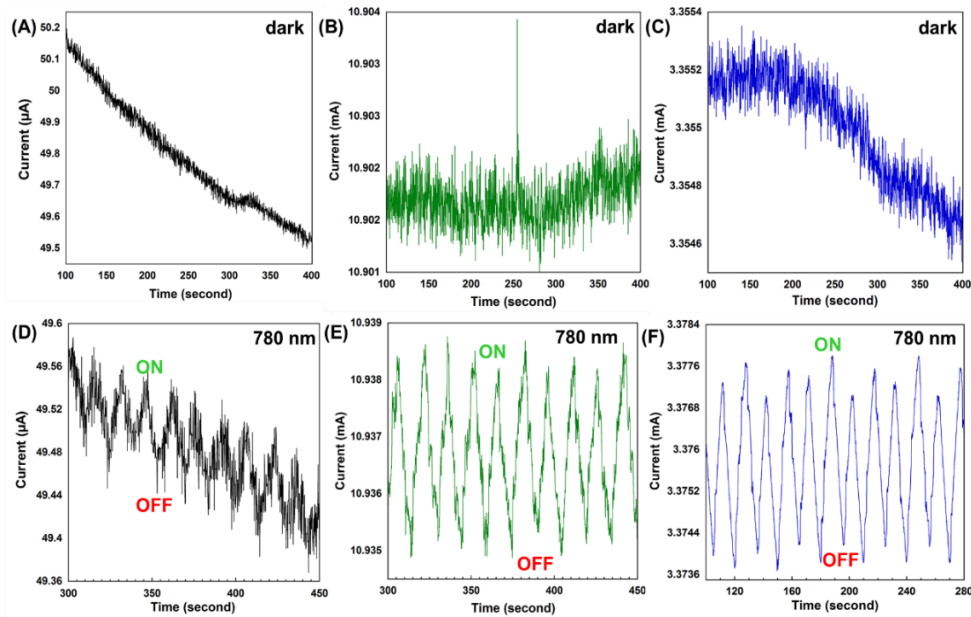


รูปที่ 4.21 ผลจากการเจือไนโตรเจนลงในแผ่นแกรฟีน (A) ความสัมพันธ์ของปริมาณตำหนิกับความหนาของแผ่นแกรฟีนและ (B) ความสัมพันธ์ของปริมาณตำหนิในแกรฟีนกับขนาดของผลึกในขอบเกรนของแผ่นแกรฟีน (L_a) เมื่อทำการเจือตามระยะเวลา 30 ถึง 60 นาที

4.2.4 การทดสอบการตอบสนองต่อแสงของโฟโตดีเทคเตอร์แบบ CNT/GP

หลังจากทำการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของแกรฟีนด้วยรามานสเปกตรัมจึงทำการทดสอบการทำงานของโฟโตดีเทคเตอร์ที่ใช้ในการตอบสนองต่อแสงในย่านอินฟราเรด (780 nm) ซึ่งทำการตรวจวัดกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในช่วงก่อนการกระตุ้นด้วยแสงอินฟราเรด (dark current) และหลังทำการทดสอบกระตุ้นด้วยแสงอินฟราเรด (photocurrent) โดยใช้ไบโพลาร์ที่มีเป็นแผ่นวงกลมเพื่อใช้เป็นสวิตช์ในการปิดและเปิดแสงจากไดโอดเลเซอร์ที่มีกำลัง 75 mW ซึ่งตัวไบโพลาร์มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 8.75 เซนติเมตร และถูกตัดให้มีลักษณะเป็นสี่เหลี่ยมคล้ายกับกังหันลม ซึ่งเวลาที่ไบโพลาร์หมุนแสงเลเซอร์จะทะลุผ่านไบโพลาร์เฉพาะบริเวณที่ถูกตัดออกจึงสามารถใช้เป็นสวิตช์ตัดแสงได้ ทั้งนี้ความไวของสวิตช์ดังกล่าวจะขึ้นกับความเร็วในการหมุนของสเตปมอเตอร์ที่มีความละเอียดในการหมุน 200 ครั้ง/รอบ ในการทดสอบได้มีการใช้ระบบเลนส์สำหรับรวมแสงจากลำเลเซอร์ให้มีขนาดเล็กเพื่อให้ได้แสงที่มีความเข้มสูงสุดในการนำไปทดสอบ จากนั้นก่อนที่จะแสงเลเซอร์จะถึงชิ้นงานได้ทำการติดตั้งแผ่นกั้นแสงเลเซอร์ (aperture) เพื่อให้ได้ขนาดของลำแสงที่แม่นยำ โดยแผ่นกั้นแสงมีช่องที่ให้แสงผ่านขนาดเป็นรูปทรงสี่เหลี่ยมจตุรัสขนาดกว้าง 5.6 มิลลิเมตรและยาว 5.6 มิลลิเมตร จากนั้นจึงเริ่มทำการทดสอบการตอบสนองต่อแสงของโฟโตดีเทคเตอร์

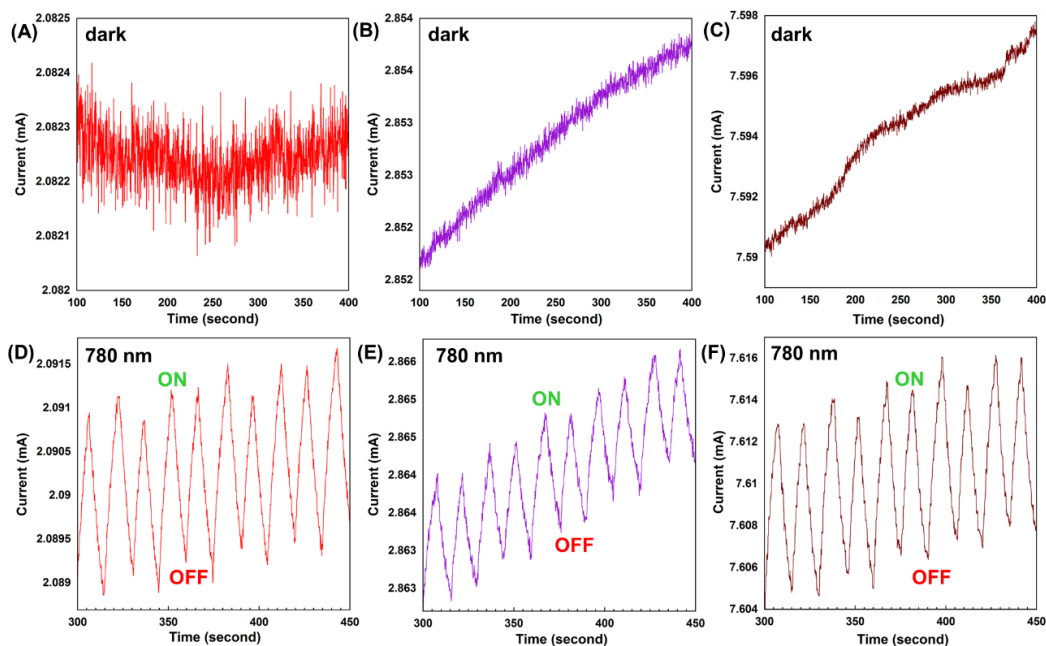
การทดสอบการตอบสนองต่อแสงของโฟโตดีเทคเตอร์ ใช้ชิ้นงานทั้งหมด 6 ชิ้นงาน ทำการเตรียมโดยการสปัตเตอร์ทองสำหรับทำเป็นขั้ว 2 ขั้ว ในแต่ละชิ้นงาน ได้แก่ GP, CNT, CNT/GP, CNT/N-GP (30), CNT/N-GP (45) และ CNT/N-GP (60) ในรูปที่ 4.22 เป็นผลการทดสอบการตอบสนองต่อแสงอินฟราเรดของชิ้นงาน GP, CNT และ CNT/GP ซึ่งมีวัตถุประสงค์ที่ต้องการแสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงของกระแสไฟฟ้าในชิ้นงานแต่ละแบบ โดยจ่ายศักย์ไฟฟ้าคร่อมชิ้นงาน 1 โวลต์ในระหว่างการวัด ผลที่ได้คือ ในชิ้นงาน GP ซึ่งเป็นแกรฟีนธรรมดาที่มีสมบัติในการดูดกลืนแสงที่ต่ำ ($Abs \sim 2.3\%$) พบว่าสามารถตอบสนองต่อแสงอินฟราเรดทำให้กระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านชิ้นงานมีการเปลี่ยนแปลงในช่วง 49.4 ถึง 49.5 μA ดังแสดงในรูปที่ 4.22 (D) แต่ถ้าเป็นกรณีของ CNT พบว่ากระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านชิ้นงานมีการเปลี่ยนแปลงในช่วง 10.935 ถึง 10.938 mA (รูปที่ 4.22 (E)) ซึ่งเป็นค่ากระแสที่สูงกว่าของ GP เนื่องจาก CNT เป็นวัสดุที่สามารถดูดกลืนแสงได้สูงทำให้เกิดกระแสอิเล็กตรอนมาก และนอกจากนั้นได้ทำการทดสอบโดยการนำแกรฟีนมาวางทับแผ่นฟิล์มของท่อนาโนคาร์บอนในลักษณะของโครงสร้างแบบไฮบริดดังแสดงในรูปที่ 4.19 โดยผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.22 (F) กระแสไฟฟ้ามีการตอบสนองต่อแสงในช่วง 3.3738 ถึง 3.3776 mA



รูปที่ 4.22 (A-C) กระแสไฟฟ้าในชั้นงานช่วงก่อนการทดสอบแสงและ (E-F) กระแสไฟฟ้าในช่วงระหว่างการทดสอบของชั้นงาน GP, CNT และ CNT/GP ตามลำดับ

นอกจากนั้นทำการทดสอบเพิ่มเติม โดยการเจือไนโตรเจนลงไปในแกรฟีนด้วยไอของแอมโมเนีย ซึ่งควบคุมปริมาณการเจือด้วยการกำหนดเวลาในการอบแกรฟีนกับแอมโมเนีย จากนั้นจึงนำแกรฟีนที่เจือเสร็จมาทำเป็นโครงสร้างไฮบริดกับท่อนาโนคาร์บอนเพื่อเป็นโฟโตดีเทคเตอร์ ซึ่งได้ชั้นงานทั้งหมด 3 แบบ คือ CNT/N-GP (30), CNT/N-GP (45) และ CNT/N-GP (60) โดยทั้งหมดเป็นโฟโตดีเทคเตอร์ที่มีแกรฟีนซึ่งถูกเจือด้วยไนโตรเจนเป็นส่วนประกอบหลัก ทำการเจือเป็นเวลา 30, 45 และ 60 นาที ตามลำดับ

จากการทดสอบพบว่ารูปที่ 4.23(D) ซึ่งเป็นชั้นงาน CNT/N-GP (30) สามารถตอบสนองต่อแสงอินฟราเรด โดยมีการเปลี่ยนของกระแสไฟฟ้าภายในชั้นงานในช่วง 2.089 ถึง 2.091 mA ส่วนในชั้นงาน CNT/N-GP (45) กระแสไฟฟ้าที่ถูกกระตุ้นด้วยแสงในชั้นงานมีการเปลี่ยนแปลงในช่วง 2.863 ถึง 2.865 mA และในชั้นงาน CNT/N-GP (60) การกระตุ้นจากแสงทำให้กระแสไฟฟ้าในชั้นงานมีการเปลี่ยนแปลงในช่วง 7.606 ถึง 7.614 mA ซึ่งเป็นชั้นงานที่เกิดจากกระแสจากแสงมากที่สุด



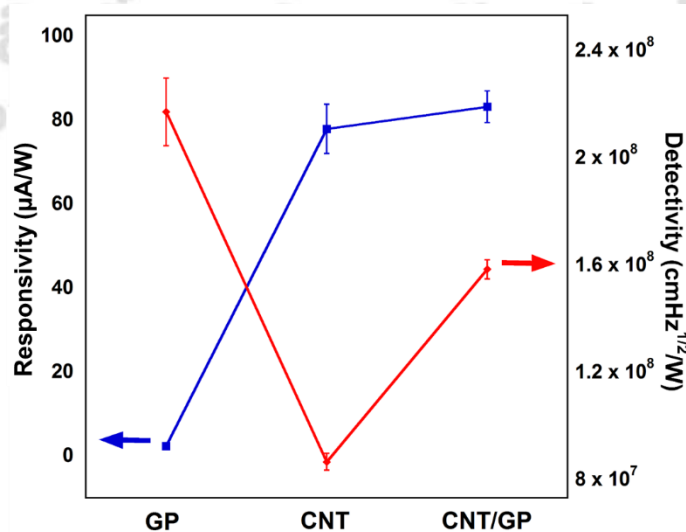
รูปที่ 4.23 การวัดกระแสไฟฟ้าในชั้นงานก่อนการกระตุ้นด้วยแสงอินฟราเรดของชั้นงาน (A) CNT/N-GP (30), (B) CNT/N-GP (45) และ (C) CNT/GP (60) และการทดสอบการตอบสนองต่อแสงอินฟราเรดในชั้นงาน (D) CNT/N-GP (30), (E) CNT/N-GP (45) และ (F) CNT/GP (60) ตามลำดับ

4.2.5 การวิเคราะห์ประสิทธิภาพการตอบสนองต่อแสงของโฟโตดีเทคเตอร์แบบ CNT/GP

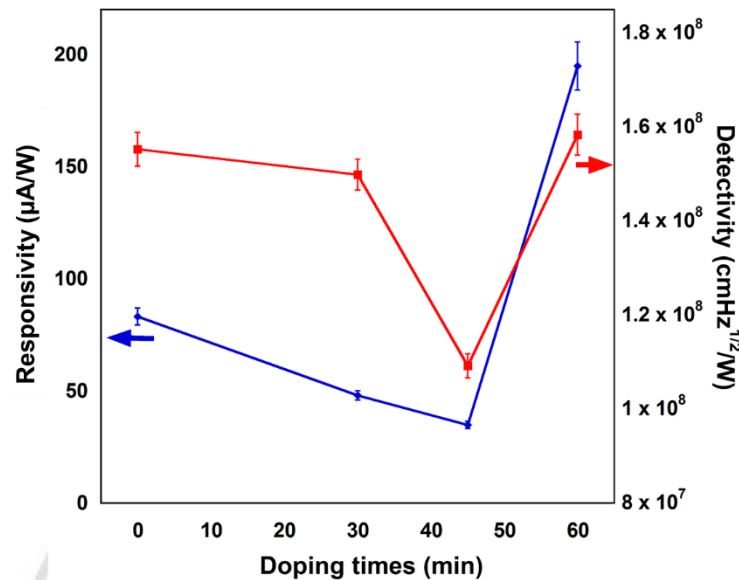
จากการทดลองในหัวข้อนี้เป็นการทดสอบชั้นงานโฟโตดีเทคเตอร์ในการตอบสนองต่อแสงอินฟราเรด ซึ่งเป็นการแสดงผลข้อมูลที่วัดได้จริงจากชั้นงาน และในหัวข้อนี้ได้นำข้อมูลที่ได้ มาเพื่อวิเคราะห์เปรียบเทียบประสิทธิภาพของชั้นงานโฟโตดีเทคเตอร์ โดยอาศัย “figure of merit” ซึ่งคำนวณค่าการตอบสนองของกระแสไฟฟ้าต่อแสงอินฟราเรด (responsivity, R) ซึ่งพิจารณาจากกระแสไฟฟ้าที่ไหลเข้าออกชั้นงาน (output- input) ในช่วงเวลาของการปิดและเปิดแสงอินฟราเรดและอีกปัจจัยหนึ่งคือค่าที่บ่งบอกถึงประสิทธิภาพในการตรวจรับสัญญาณความถี่ของแสงอินฟราเรด (detectivity, D^*) ซึ่งเป็นอัตราส่วนระหว่างพื้นที่สำหรับแสงอินฟราเรดที่มากกระทบบนชั้นงานต่ออัตราส่วนของการเกิดสัญญาณจากที่มากกระตุ้นของแสง(signal) กับสัญญาณที่รบกวน (noise) ที่เกิดขึ้น เรียกว่า “noise equivalent power” หรือ NEP

จากตัวแปรในข้างต้นค่าการตอบสนองของกระแสไฟฟ้าต่อแสงอินฟราเรดและประสิทธิภาพในการตรวจรับสัญญาณความถี่ของแสงอินฟราเรด จะถูกนำมาวิเคราะห์ผลการทดสอบในชั้นงาน GP, CNT และ CNT/GP ดังแสดงในรูปที่ 4.24 ในกรณีของค่าการตอบสนองของ

กระแสไฟฟ้าต่อแสงอินฟราเรดซึ่งใช้การอธิบายปริมาณของกระแสไฟฟ้าทั้งขาเข้าและขาออกจากโฟโตดีเทคเตอร์ เมื่อถูกการกระตุ้นด้วยแสงอินฟราเรดในแต่ละชิ้นงานและจากผลการคำนวณที่ปรากฏในรูปที่ 4.24 (A) พบว่า ชิ้นงาน GP และ CNT มีค่า R และ D^* ที่แตกต่างกันชัดเจน ใน GP เป็นวัสดุที่มีความเข้มข้นของประจุทางไฟฟ้าสูง (electron และ hole) แต่ด้วยสมบัติที่ GP ซึ่งเป็นสารกึ่งตัวนำที่ไม่มีแถบช่องว่างพลังงาน (zero band gap) และเมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงอินฟราเรดทำให้เกิดโฟตอนหรือที่เรียกกันตอนนี้ว่า “quantum efficiency” หลังจากนั้นจึงเกิดการแยกและรวมประจุขึ้นในแกรฟีนจำนวนมากอย่างรวดเร็วสังเกตได้จากค่า D^* ของแกรฟีนที่สูงถึง $2.14 \times 10^8 \text{ cmHz}^{1/2}/\text{W}$ ทำให้ประจุหรือกระแสที่สามารถเดินทางไปได้จนถึงชั้นอิเล็กโทรดได้น้อย ดังนั้นกระแสไฟฟ้าที่ได้จึงมีค่าที่ต่ำ ($49.56 \mu\text{A}$) เช่นเดียวกับค่า R ที่ได้ ($2.2 \mu\text{A}/\text{W}$) แต่ในทางตรงกันข้าม CNT เป็นวัสดุคาร์บอนแบบเดียวกับแกรฟีนแต่มีโครงสร้างที่แตกต่างกันอีกทั้ง CNT มีค่าของแถบช่องว่างพลังงาน (band gap) ที่ไม่เป็นศูนย์เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงอินฟราเรดทำให้เกิดโฟตอน การแยกและรวมประจุของ CNT จะเกิดได้ช้ากว่าแกรฟีน สังเกตได้จากค่า D^* ของ CNT ที่มีค่าเท่ากับ $8.35 \times 10^7 \text{ cmHz}^{1/2}/\text{W}$ ซึ่งทำให้สามารถวัดกระแสไฟฟ้าที่ขั้วของ CNT ได้สูงถึง 10.902 mA ด้วยเหตุนี้ จึงทำให้ CNT มีค่า R ที่สูงกว่าแกรฟีนโดยมีค่าเท่ากับ $77.9 \mu\text{A}/\text{W}$ และด้วยสาเหตุนี้เราจึงพยายามนำ GP กับ CNT มาทำเป็นโครงสร้างไฮบริดระหว่างกันเป็นชิ้นงาน CNT/GP โดยที่ต้องการจะดึงเอาข้อเด่นของทั้ง GP และ CNT มาใช้ร่วมกัน ซึ่งผลที่ได้พบว่า ชิ้นงาน CNT/GP มีค่า R ที่สูงที่สุดที่ $83.2 \mu\text{A}/\text{W}$ และมีค่า D^* อยู่ในช่วง $1.55 \times 10^8 \text{ cmHz}^{1/2}/\text{W}$ โดยสามารถบอกได้ว่า การสร้างโฟโตดีเทคเตอร์แบบ CNT/GP สามารถปรับปรุงค่า R ของชิ้นงาน CNT ให้สูงขึ้นได้ ซึ่งเป็นการแสดงให้เห็นถึงการปรับปรุงประสิทธิภาพของโฟโตดีเทคเตอร์ได้ในอีกรูปแบบหนึ่ง ซึ่งค่าประสิทธิภาพของโฟโตดีเทคเตอร์จากงานวิจัยนี้ได้ทำการเปรียบเทียบดังตารางที่ 6



รูปที่ 4.24 (A) responsivity และ (B) detectivity ของชิ้นงาน GP, CNT และ CNT/GP ตามลำดับ



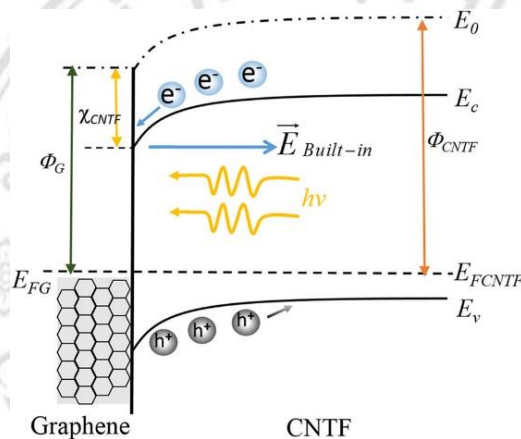
รูปที่ 4.25 ค่า (A) responsivity และ (B) detectivity ของชิ้นงาน CNT/GP กับ CNT/N-GP ที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจน

ตารางที่ 6 แสดงการเปรียบเทียบผลการทดสอบโฟโตดีเทคเตอร์กับงานวิจัยที่ใกล้เคียงกัน

Sample	Wavelength (nm)	Light source intensity (W/m ²)	Responsivity (mA/W)	Detectivity (cmHz ^{1/2} /W)	Ref
Our work	780	1371	0.0832	1.55 x10 ⁸	
Monolayer graphene	1470	-	<10	-	[12]
Monolayer graphene/CNT	980	166	209	4.87× 10 ¹⁰	[58]
MWCNT/Graphene	1000-1300	3000	-	10 ⁷	[108]
SWCNT-film	785	1570 x10 ⁴	0.98	1.09 x10 ⁷	[109]
MWCNT-film	1000-1300	3000	-	3.3 x10 ⁶	[110]

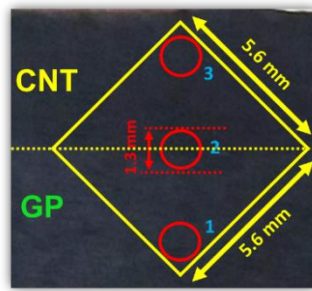
จากการทดลองในข้างต้นที่เป็นการเตรียมชิ้นงานในลักษณะที่มีองค์ประกอบของแกรฟีนไปวางซ้อนทับบนท่อนาโนคาร์บอนในลักษณะนี้จะทำให้เกิดรอยต่อระหว่างทั้งสองวัสดุแล้วทำการตรวจวัดสัญญาณกระแสไฟฟ้าที่ออกมาจากโฟโตดีเทคเตอร์ มีหลักการคือ เมื่อทำการจ่ายแรงดัน

ล่อระหว่างขั้วของชิ้นงานที่ด้านหนึ่งเป็นแกรฟีนและอีกด้านเป็นท่อนาโนคาร์บอน มีกลไกที่แกรฟีนและท่อนาโนคาร์บอนสร้างสนามไฟฟ้าที่รอยต่อแบบเดียวกับการเกิดสนามไฟฟ้าระหว่างรอยต่อของโลหะกับสารกึ่งตัวนำ ทำให้กระแสไหลไฟฟ้ามีทิศทางการไหลผ่านวัสดุทั้งสองในทิศทางเดียวกันนั้นเมื่อทำการฉายแสงอินฟราเรดไปยังบริเวณรอยต่อดังกล่าว ท่อนาโนคาร์บอนที่เป็นวัสดุทึบแสงจะดูดซับพลังงานที่มาจากโฟตอนทำให้อิเล็กตรอนและโฮลเคลื่อนที่ในทิศทางตรงกันข้ามมากขึ้นจนอิเล็กตรอนและโฮลดังกล่าวความหนาแน่นมากพอที่จะสามารถเคลื่อนที่ยังขั้วของชิ้นงานได้ [58] และเกิดเป็นสัญญาณของกระแสไฟฟ้าได้ดังแสดงในผลการทดลองในรูปที่ 4.20 และ 4.21 เป็นต้น



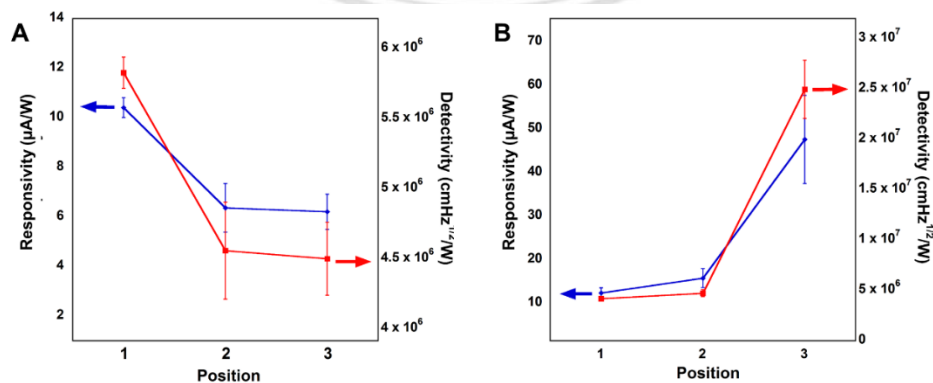
รูปที่ 4.26 กลไกในการเกิดกระแสไฟฟ้าจากรอยต่อของแกรฟีนและท่อนาโนคาร์บอน [58]

หลังจากนั้นได้ทำการทดลองเพิ่มเติมเพื่อศึกษาการตอบสนองต่อแสงหรือการเกิดโฟโตอิเล็กตรอนในตำแหน่งเฉพาะ โดยการฉายเลเซอร์ลงบนชิ้นงาน จากข้างที่มีการใช้แผ่นกั้นแสงซึ่งมีช่องให้แสงผ่านรูปสี่เหลี่ยมจตุรัสกำหนดขนาดความกว้างและยาวเป็น 5.6 มิลลิเมตร จากนั้นทำการเลือกตำแหน่งในการฉายเลเซอร์ไปบนชิ้นงาน ซึ่งใช้แผ่นช่องแสงควบคุมแสงเลเซอร์ ให้มีลักษณะเป็นวงกลมมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.3 มิลลิเมตร โดยเลือกตำแหน่งการฉายเลเซอร์ไปที่ละตำแหน่งของชิ้นงาน ได้แก่ ตำแหน่งที่ 1 เป็นตำแหน่งของแกรฟีนที่อยู่บนท่อนาโนคาร์บอน ตำแหน่งที่ 2 เป็นบริเวณขอบรอยต่อของแผ่นแกรฟีนและท่อนาโนคาร์บอน ตำแหน่งที่ 3 คือบริเวณที่มีเฉพาะท่อนาโนคาร์บอน ดังในรูปที่ 4.24 จากนั้นทำการตรวจการตอบสนองต่อแสงอินฟราเรด โดยทำการทดลองกับชิ้นงาน 2 แบบ คือ แกรฟีนซึ่งอยู่บนท่อนาโนคาร์บอนและแกรฟีนที่เจือด้วยไนโตรเจนเป็นเวลา 60 นาทีที่วางบนท่อนาโนคาร์บอน



รูปที่ 4.27 การเลือกตำแหน่งฉายเลเซอร์ไปบนชิ้นงานที่ประกอบด้วยแกรฟีนและท่อนาโนคาร์บอน

เมื่อทำการทดสอบการฉายเลเซอร์ไปบนชิ้นงานตามตำแหน่ง 1, 2 และ 3 ในชิ้นงาน 2 ชนิด คือ CNT/GP กับ CNT/N-GP (60 min) พบว่า ชิ้นงาน CNT/GP ในตำแหน่ง 1 ที่เป็นบริเวณของแกรฟีนมีค่า R และ D* อยู่ที่ $10.4 \mu\text{A/W}$ และ $5.81 \times 10^6 \text{ cmHz}^{1/2}/\text{W}$ ตามลำดับ และเมื่อย้ายไปตำแหน่งที่ 2 ซึ่งเป็นบริเวณขอบรอยต่อของแกรฟีนและท่อนาโนคาร์บอนพบว่าค่าของทั้งสองตัวแปรมีแนวโน้มที่ลดต่ำลงเหลือเพียง $6.37 \mu\text{A/W}$ และ $4.54 \times 10^6 \text{ cmHz}^{1/2}/\text{W}$ ตามลำดับ ส่วนในตำแหน่งที่ 3 ที่เป็นบริเวณ CNT ค่า R และ D* ยังมีค่าที่ต่ำลงดังแสดงในรูปที่ 4.25(A) โดยมีค่าเท่ากับ $6.21 \mu\text{A/W}$ และ $4.49 \times 10^6 \text{ cmHz}^{1/2}/\text{W}$ แต่ในทางตรงกันข้ามในชิ้นงาน CNT/N-GP (60 min) โดยที่แกรฟีนที่ใช้เป็นแกรฟีนที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจน ผลที่ได้พบว่าในตำแหน่งที่ 1 มีค่า R และ D* อยู่ที่ $12 \mu\text{A/W}$ และ $4.19 \times 10^6 \text{ cmHz}^{1/2}/\text{W}$ ตามลำดับ จากนั้นวัดในตำแหน่งที่ 2 ซึ่งเป็นรอยต่อ โดยมีค่า R และ D* ที่สูงขึ้นในตำแหน่งนี้เป็น $15.4 \mu\text{A/W}$ และ $4.73 \times 10^6 \text{ cmHz}^{1/2}/\text{W}$ ตามลำดับ และเพิ่มขึ้นสูงสุดในตำแหน่งที่ 3 คือมีค่า R และ D* อยู่ที่ $47.3 \mu\text{A/W}$ และ $2.5 \times 10^7 \text{ cmHz}^{1/2}/\text{W}$ ตามลำดับ



รูปที่ 4.28 แนวโน้มการเปลี่ยนแปลงของค่า responsivity และ detectivity จากการเปลี่ยนตำแหน่งของการฉายเลเซอร์บนชิ้นงาน (A) CNT/GP และ (B) CNT/N-GP (60 min)