บทที่ 1
บทนำ

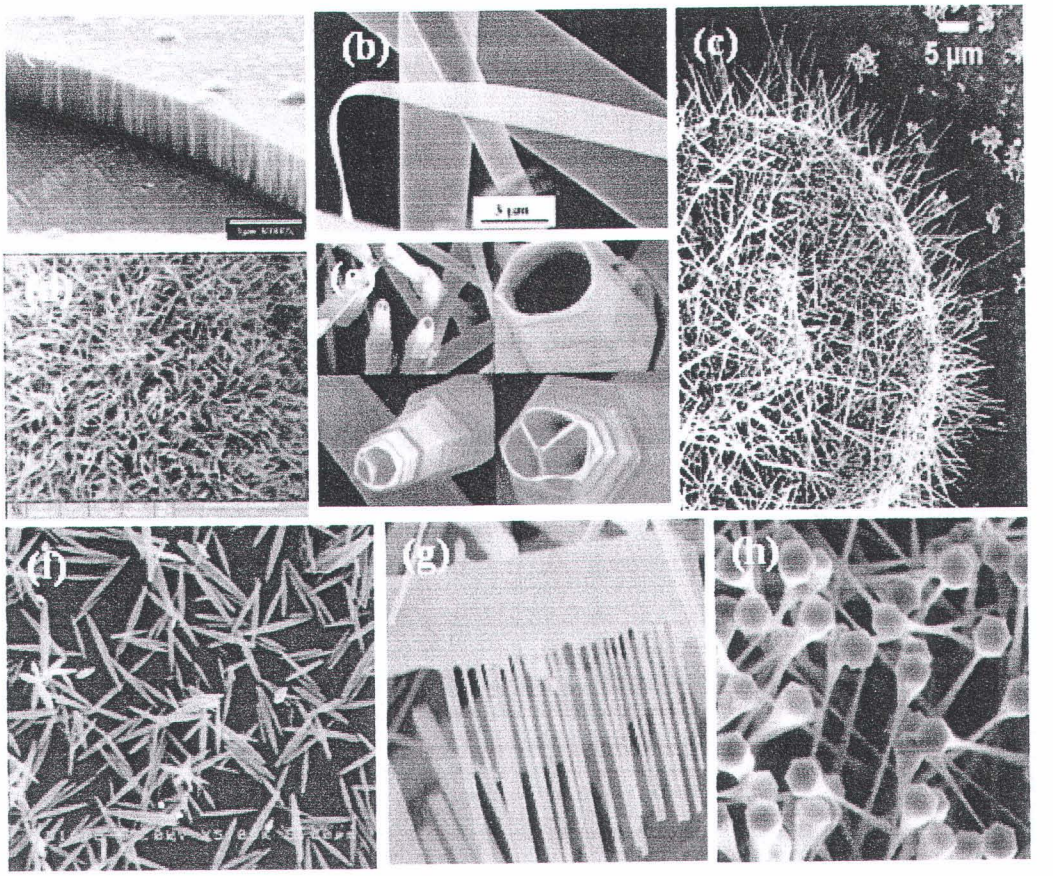
1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย

ปัจจุบันนี้บนโลกเรามีการสังเคราะห์สารเคมีขึ้นมาจำนวนมากเพื่อนำไปใช้ประโยชน์ในด้านต่าง ๆ มากมาย ทำให้มนุษย์มีความเสี่ยงที่จะได้รับอันตรายจากสารเคมี เอทานอลก็เป็นสารเคมีตัวหนึ่งที่มีการใช้อย่างแพร่หลาย ซึ่งเอทานอลนั้นใช้เป็นส่วนผสมในสารหลาย ๆ อย่าง ที่เห็นชัดมากที่สุดในปัจจุบันก็คือ เอทานอลที่ผสมในเครื่องดื่มแอลกอฮอล์ ซึ่งเมื่อดื่มไปในปริมาณมากแล้วก็จะก่อให้เกิดผลเสียมากมาย สำหรับผลในระยะยาวคือ เป็นอันตรายต่อตับ ก่อให้เกิดโรคพิษสุราเรื้อรัง ตับแข็ง มะเร็ง เป็นต้น ผลในระยะสั้นก็คือ ทำให้ขาดสติ ทำให้ไม่สามารถควบคุมตัวเองได้ เป็นผลให้เกิดอุบัติเหตุ สร้างความเสียหายแก่ตัวเองและผู้เกี่ยวข้อง ซึ่งเป็นปัญหาใหญ่ในปัจจุบัน จึงมีความจำเป็นที่จะต้องพัฒนาเซนเซอร์เพื่อมาตรวจวัด

เซนเซอร์ก๊าซที่ทำมาจากสารกึ่งตัวนำนั้นได้รับความสนใจและศึกษาเป็นอย่างมาก เนื่องจากมีขนาดเล็ก สามารถพกพาได้ มีต้นทุนในการผลิตต่ำ มีความเข้ากันได้สูงกับ microelectronic processing [1] โดยอาศัยการวัดความเข้มข้นของก๊าซจากการเปลี่ยนแปลงของสภาพนำไฟฟ้าตามความเข้มข้นก๊าซที่ตรวจวัด โดยสารที่นำมาทำเป็นเซนเซอร์ก๊าซจะต้องมีการตอบสนองกับก๊าซได้สูงเพียงพอที่จะแยกแยะความเข้มข้นของก๊าซ ซึ่งจากการศึกษาเบื้องต้นค้นพบว่าสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์บางตัว เช่น ZnO และ SnO_2 มีความสามารถในการตรวจจับไอเอทานอลได้

สารซิงก์ออกไซด์ (ZnO) เป็นที่น่าสนใจเป็นอย่างมากในการนำมาใช้เป็นเซนเซอร์เอทานอล เนื่องจากมี mobility อิเล็กตรอนนำสูง มีความเสถียรต่อสารเคมีและความร้อนภายใต้สภาวะแวดล้อมในการใช้งานสูง [2] และเนื่องจากสาร ZnO เป็นสารที่มีใช้อยู่ในชีวิตประจำวันไม่เป็นอันตรายต่อร่างกาย เช่น แป้งทาหน้า หรือครีมกันแดด เป็นต้น ซึ่งมีสาร ZnO เป็นส่วนประกอบที่สำคัญ ZnO [3] เป็นสารกึ่งตัวนำ ในกลุ่ม II-V ที่มีช่องว่างแถบพลังงานกว้าง (wide bandgap semiconductor) มีค่าเท่ากับ 3.3 eV ที่อุณหภูมิห้อง ช่องว่างแถบพลังงานเป็นแบบ direct band gap มีโครงสร้างเป็นแบบ wurtzite hexagonal structure ค่าคงที่ของแลตทิซ (lattice constant) a = b = 3.24 Å และ c = 5.20 Å

ZnO สามารถสังเคราะห์ขึ้นมาได้หลากหลายรูปแบบ ไม่ว่าจะเป็นโครงสร้างในระดับมาโคร ไมโครหรือนาโน ดังรูปที่ 1.1 เช่น tetrapod, microrods, one-dimensional microtubes, thin film, nanobelts, nanowires, nanoneedles, nanotubes, nanorods, nanocables และ whiskers เป็นต้น [1, 4-12]



รูปที่ 1.1 โครงสร้างในระดับไมโครเมตรและระดับนาโนเมตรแบบ (a) thin films [13] (b) nanobelts [14] (c) nanowires [15] (d) nanoneedles [16] (e) nanotubes [17] (f) nanorods [18] (g) nanocombs [17] และ (h) nanonails [19]

จนกระทั่งทุกวันนี้เซนเซอร์ที่มีการศึกษาในเชิงวิชาการและเชิงพาณิชย์มักจะอยู่ในรูปของ polycrystalline (เซรามิกหรือฟิล์ม) เป็นส่วนใหญ่ มีเพียงส่วนน้อยเท่านั้นจะศึกษาเซนเซอร์ก๊าซที่อยู่ในรูปของผลึกเชิงเดี่ยว เช่น วิสเกอร์ ซึ่งสำหรับการศึกษาโดยเน้น polycrystalline เป็นฐานนั้นมีความสำคัญอย่างมากในการนำไปใช้ แม้ว่าลักษณะเฉพาะของเซนเซอร์ก๊าซส่วนใหญ่จะขึ้นอยู่กับโครงสร้างทางจุลภาคของอนุภาคที่ใช้ทำเซนเซอร์ เช่น ขนาดและจำนวนของอนุภาค ความกว้างและการกระจายตัวของ grain boundary แต่ปัจจัยเหล่านี้มักจะทำให้ยากในการแปรผลในเรื่อง

พฤติกรรมของอนุภาคที่ใช้ทำเซนเซอร์ ในทางตรงกันข้ามการประยุกต์ใช้ผลึกเชิงเดี่ยว เช่น วิสเกอร์ มาใช้เป็นเซนเซอร์อาจจะมีประโยชน์ในเรื่องความเข้าใจพื้นฐานของลักษณะเฉพาะของเซนเซอร์ ได้ [20]

สำหรับในงานวิจัยนี้มีจุดหมายเพื่อศึกษาสมบัติของ ZnO เมื่อทำปฏิกิริยากับไอเอทานอล ภายใต้เงื่อนไขที่เหมาะสม โดยทำการศึกษาความสัมพันธ์ของค่าความต้านทานของ ZnO กับความเข้มข้นของก๊าซ จากสมบัติดังกล่าวได้มีการนำมาประยุกต์ใช้เป็นหัวตรวจวัดก๊าซเซนเซอร์ ซึ่งการใช้ผลึกเชิงเดี่ยวมาทำเซนเซอร์จะช่วยในการศึกษาพฤติกรรมของอนุภาคที่ใช้ทำเซนเซอร์

เทคนิคในการสังเคราะห์ ZnO มีหลากหลายวิธีด้วยเช่นกัน เช่น Chemical Vapor Transport and Condensation (CVTC), Thermal Evaporation-oxidation, Pulsed Laser Deposition (PLD), Chemical Vapor Deposition (CVD) [21] และ Sputtering Technique [22] เป็นต้น

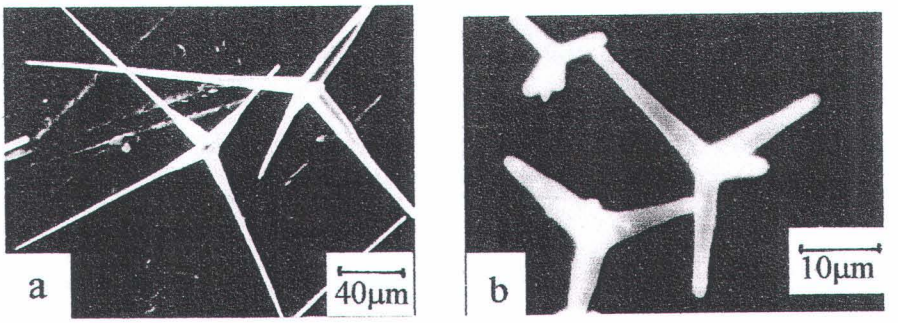
สำหรับงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์โครงสร้าง ZnO whiskers ซึ่งมีอยู่ 2 แบบ คือ แบบที่ 1 เรียกว่า วิสเกอร์ (*W*-ZnO) มีลักษณะเป็นแท่ง 6 เหลี่ยมคล้ายดินสอ และแบบที่ 2 เรียกว่า เตตระพอดวิสเกอร์ (*T*-ZnO) [23] ซึ่งเป็นโครงสร้างหนึ่งของ ZnO โดยจะมีลักษณะที่ประกอบไปด้วยกิ่งหรือแขน 4 แขนโดยแขนทั้ง 4 แขนจะมีโครงสร้างเป็นแบบ wurtzite structure radiate บริเวณหน้าตัดของแต่ละแขนนั้นเป็นแบบ hexagonal ซึ่งมีลักษณะดังกล่าวตลอดทั้งแขน การสังเคราะห์ ZnO whiskers สามารถทำได้หลายวิธี วิธีหนึ่งที่น่าสนใจ เป็นที่นิยม สะดวก ง่าย รวดเร็วและได้นำเสนอในงานวิจัยนี้คือการอาศัยการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน หรือที่เรียกว่า thermal oxidation reaction ดังนี้

$$2Zn(g) + O_2(g) \quad \rightarrow \quad 2ZnO(s)$$

1.2 ความเป็นมาของการสังเคราะห์ ZnO whiskers

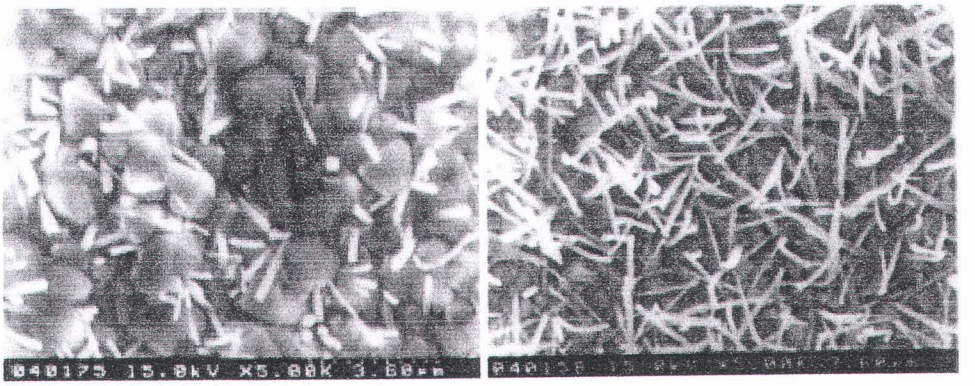
นอกเหนือจากการสังเคราะห์โครงสร้าง ZnO whiskers ด้วยปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชันที่นำเสนอไว้ในงานวิจัยนี้ ได้มีรายงานในปัจจุบันที่กล่าวถึงการเตรียมด้วยวิธีอื่นๆ ด้วย ดังมีรายละเอียดพอสังเขปดังนี้

ในปี พ.ศ. 2542 Zhou และคณะ [24] ได้สังเคราะห์ ZnO whiskers ลงบนแผ่นสเตนเลสด้วยเทคนิคออกซิเดชันทางความร้อย โดยเผาที่อุณหภูมิ 500 และ 800°C ภายใต้ความดันบรรยากาศเป็นเวลา 15-20 นาที พบว่าสิ่งที่ได้เป็นสารสีขาว คล้ายปุยนุ่น มีการเกิดเป็น *T*-ZnO (%yield) มากกว่า 95% และ 98% ตามลำดับ ดังรูปที่ 1.2



รูปที่ 1.2 โครงสร้างของ *T*-ZnO ที่สังเคราะห์ได้จากการทดลองของ Zhou และคณะ [24]

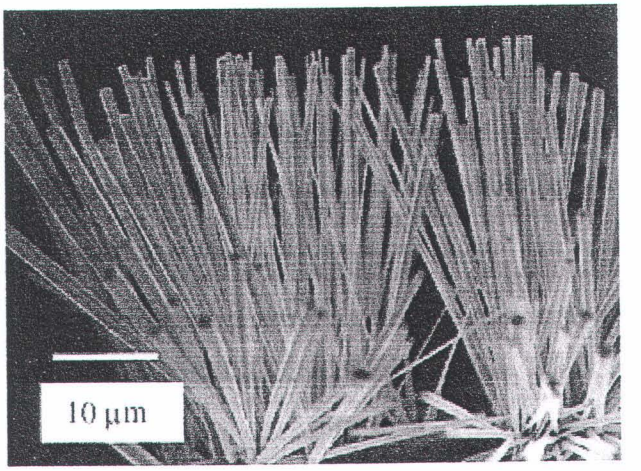
พ.ศ. 2544 Chang และคณะ [25] ได้ศึกษาการเตรียมสาร ZnO บนแผ่นรองรับซิลิกอนชนิด n ที่เคลือบด้วยฟิล์มบางของทองแดง แล้วใช้เงื่อนไขในการสปัตเตอร์กำลัง 200 วัตต์ นาน 30 นาที ในบรรยากาศของ O_2/Ar (0.1, 0.2, 0.3 และ 0.4) และไม่ให้ความร้อนหรือให้ความร้อนกับแผ่นรองรับที่อุณหภูมิ 200, 300 และ 400°C ซึ่งผลการทดลองที่ได้ พบว่าสาร ZnO ที่สังเคราะห์ได้บนแผ่นรองรับมีขนาดอยู่ในระดับไมโครเมตร เรียกว่า *W*-ZnO แสดงภาพถ่าย SEM ดังรูปที่ 1.3



รูปที่ 1.3 โครงสร้างของ *W*-ZnO ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอาร์เอฟสปัตเตอริง จากการทดลองของ Chang และคณะ [25]

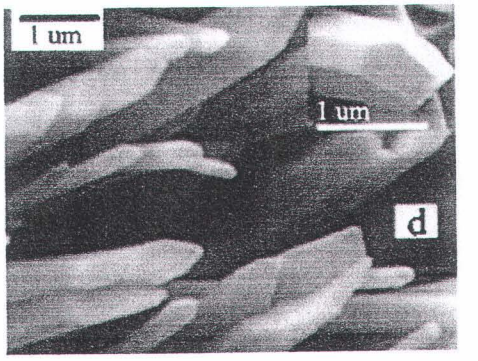
พ.ศ. 2546 Wang และคณะ [26] ทำการสังเคราะห์ *W*-ZnO โดยให้ผง ZnO ผ่านความร้อน 1050°C ในอากาศปกติจะได้ *W*-ZnO มีโครงสร้างเป็น Hexagonal ด้วยความยาว 30 – 40 μm เส้นผ่านศูนย์กลาง 1 μm และถ่ายภาพที่มีอุณหภูมิห้องจะเกิดแสง Ultraviolet เปล่งออกจาก *W*-ZnO มากมาย ดังรูปที่ 1.4 ในการส่องแสงของ *W*-ZnO จะขึ้นอยู่กับการส่งผ่านความร้อน

ทำการสังเกตที่ความยาวคลื่น 393 nm ที่อุณหภูมิห้องโดยให้ความเข้มข้นของตัวกระตุ้นเกิน 150 kW/cm^2



รูปที่ 1.4 โครงสร้างของ *W*-ZnO จากการสังเคราะห์ด้วยวิธี Catalyst- free thermal evaporation ที่ได้จากการทดลองของ Wang และคณะ [26]

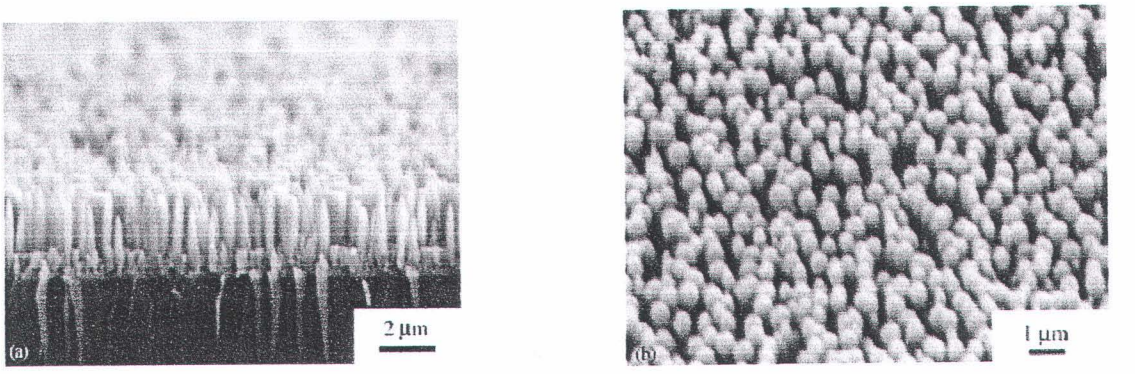
พ.ศ. 2546 Kong และ Li [27] ได้ทำการเตรียม *W*-ZnO โดยวิธี catalyst assisted flux method ด้วยผง ZnS เป็นสารเริ่มต้น ที่อุณหภูมิ 860°C ซึ่งทองที่เคลือบอยู่บนแผ่นซิลิกอนจะทำให้เกิด nucleation ทำให้ได้ *W*-ZnO ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 nm - 1 μm ดังรูปที่ 1.5



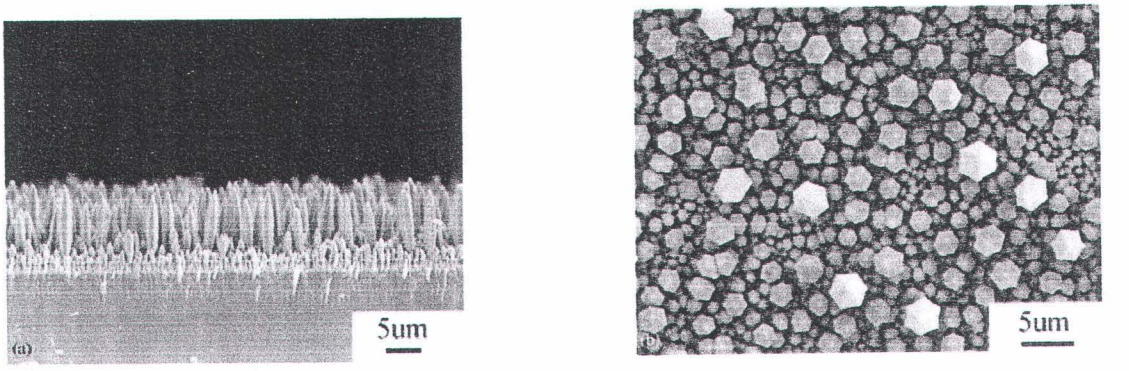
รูปที่ 1.5 โครงสร้างของ *W*-ZnO จากการสังเคราะห์ด้วยวิธี catalyst as sisted flux method ที่ได้จากการทดลองของ Kong และ Li [27]

พ.ศ. 2547 Yuan และ Zhang [28] ได้ทำการเตรียม *W*-ZnO ได้เป็นจำนวนมาก โดยเผา $Zn(C_5H_7O_2).xH_2O$ ให้ระเหยเป็นไอใน chamber ที่อุณหภูมิ 105-125°C แล้วผ่านไปยังท่อที่ผ่านก๊าซ N_2 ไปยังแผ่นรองรับอะมอร์ฟัส ที่อุณหภูมิแผ่นรองรับเท่ากับ 500 - 600°C โดยใช้ระบบ

AP-MOCVD เมื่อตรวจสอบโครงสร้างของ *W*-ZnO โดย X-ray diffraction พบว่ามีโครงสร้างเป็น *W*-ZnO ในทิศทาง [0001] นอกจากนี้ขนาดและความยาวของ *W*-ZnO ยังมีความสม่ำเสมอกัน โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.5 – 3 μm และความยาว 12 μm ดังรูปที่ 1.6-1.7

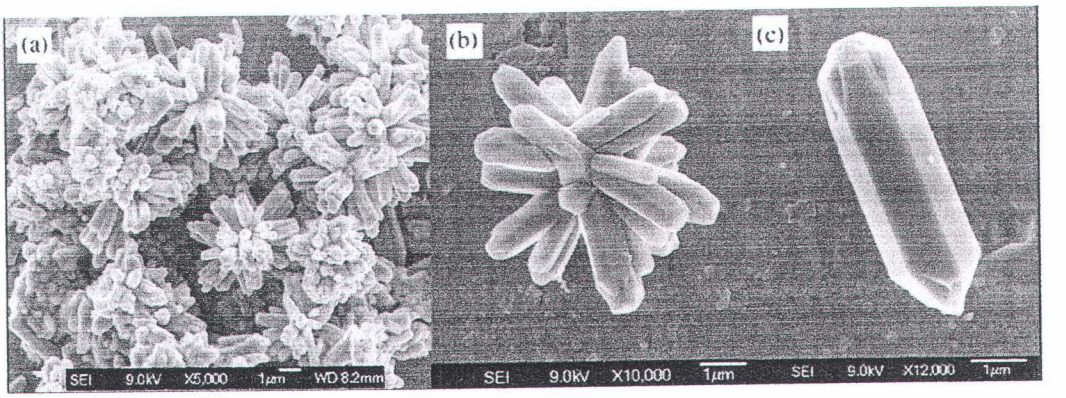


รูปที่ 1.6 โครงสร้างของ *W*-ZnO ที่อุณหภูมิของแผ่นรองรับเท่ากับ 550°C (a) ด้านข้าง (b) ด้านบน ที่ได้จากการทดลองของ Yuan และ Zhang [28]



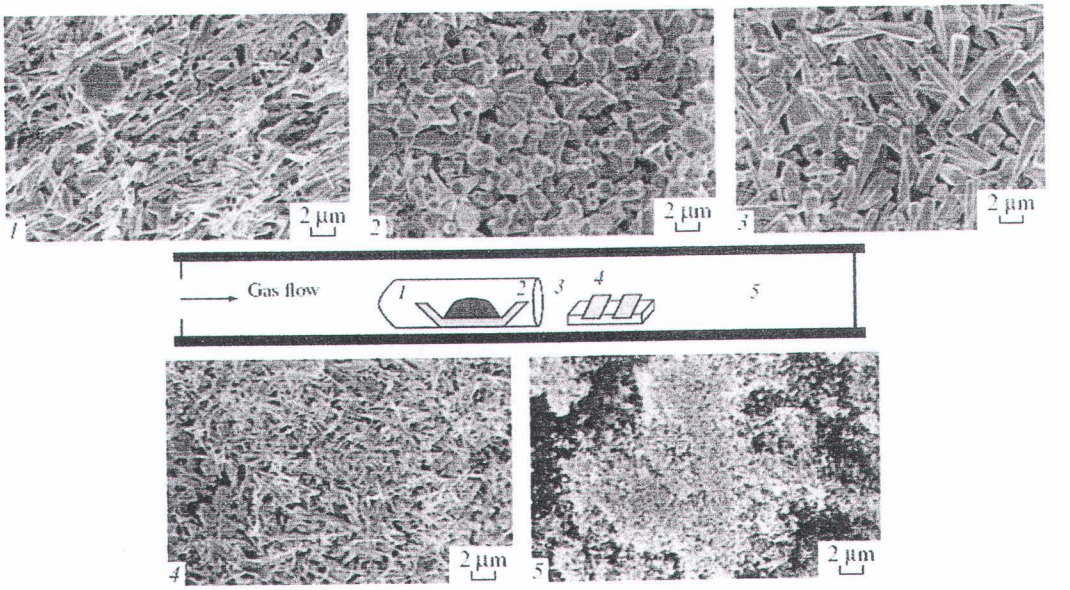
รูปที่ 1.7 โครงสร้างของ *W*-ZnO ที่อุณหภูมิของแผ่นรองรับเท่ากับ 600°C (a) ด้านข้าง (b) ด้านบน ที่ได้จากการทดลองของ Yuan และ Zhang [28]

พ.ศ. 2547 Hou และคณะ [29] ได้สังเคราะห์ *W*-ZnO จาก $Zn(NH_3)_4^{2+}$ ที่อุณหภูมิ 145°C ในสารละลายแอลกอฮอล์ 2.5% v/v จะแสดงอำนาจการเรืองแสงของ *W*-ZnO เมื่อถูกแสงรังสีอินฟราเรด และรังสีอุตราไวโอเลต ที่ 409 และ 420 nm โดย SEM และ TEM ซึ่งกลุ่ม *W*-ZnO เหล่านี้จะประกอบรูปร่างขึ้นคล้ายดินสอ โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.5 μm และมีความยาวถึงยาวสุดถึง 6 μm ดังรูป 1.8



รูปที่ 1.8 โครงสร้างของ *W*-ZnO โดยวิธีการระเหยทางความร้อน ที่อุณหภูมิ 145°C ที่ได้จากการทดลองของ Hou และคณะ [29] (a) A large quantity of group whiskers. (b) A group whiskers.(c) One single pencil-like whisker.

ในปี พ.ศ. 2551 Lyapina และคณะ [30] ได้เตรียม ZnO whiskers บนแผ่นซิลิกอน โดยวิธี chemical vapor deposition (CVD) ที่อุณหภูมิ 700°C ทำให้ได้ ZnO whiskers ในรูปร่างและขนาดที่แตกต่างกันตามเงื่อนไขต่าง ๆ ซึ่งบริเวณที่มี Zn concentration ต่ำจะทำให้ได้ *W*-ZnO และที่ Zn concentration สูง จะได้ *T*-ZnO ดังรูปที่ 1.9



รูปที่ 1.9 โครงสร้างของ ZnO whiskers ที่เกิดขึ้นในบริเวณต่าง ๆของเตาที่ได้จากการทดลองของ Lyapina และคณะ [30]

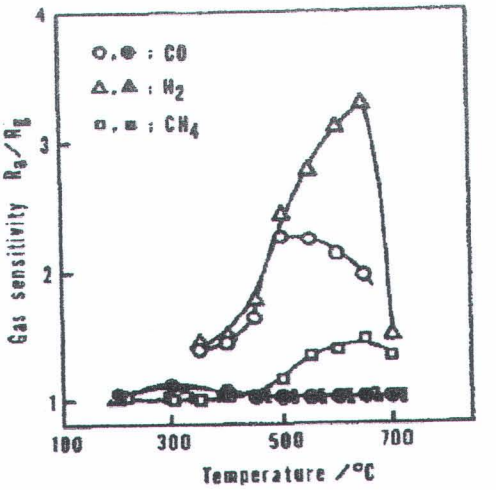
1.3 ความเป็นมาของหัวตรวจจับก๊าซ

จากที่กล่าวมาแล้วว่าในงานวิจัยนี้จะทำการสังเคราะห์ ZnO whiskers ด้วยปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชัน และนำ ZnO whiskers ที่มีโครงสร้างแบบ *W*-ZnO ที่ได้มาประยุกต์ใช้เป็นเอทานอลเซนเซอร์ โดยได้มีการทบทวนเอกสารไว้พอสังเขปดังนี้

ในปี พ.ศ. 2531 Egashira และคณะ [20] ได้ทำการเตรียมซิงก์ออกไซด์วิสเกอร์ โดยวิธี vapour phase reaction จากสารตั้งต้น 4 แบบ คือ จากเม็ดซิงก์ ผงซิงก์ ของผสมระหว่างซิงก์ออกไซด์กับผงคาร์บอน และซิงก์ไอโอไดด์ ดังตารางที่ 1.1 จากนั้นนำไปทดสอบกับก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ ก๊าซไฮโดรเจน และก๊าซมีเทน พบว่าสภาพไวมีค่าน้อยมากเนื่องจากเซนเซอร์มีสภาพต้านทานค่อนข้างต่ำเมื่ออยู่อากาศ แต่เมื่อเจือธาตุลิเทียมลงไปพบว่าสภาพไวมีค่าเพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 1.10

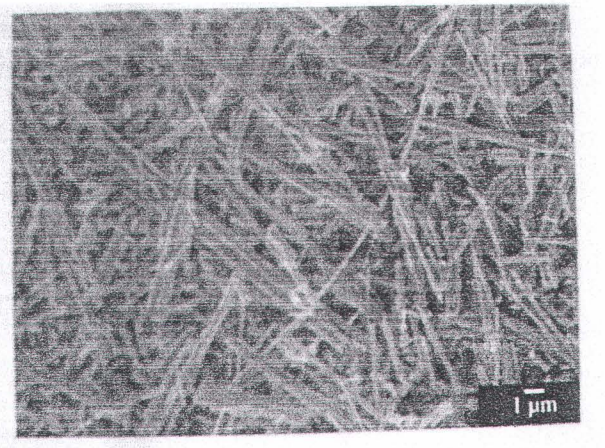
ตารางที่ 1.1 ลักษณะโครงสร้างของ ZnO whiskers จากการทดลองของ Egashira และคณะ [20]

สารตั้งต้น	ทิศทางการโต	โครงสร้างผลึก	ขนาด	
			ความหนาหรือความกว้าง (ไมโครเมตร)	ความยาว (มิลลิเมตร)
เม็ดซิงก์	-	เฮกซะโกนอล	1-20	~3
ผงซิงก์	[11-21]	มีผิวขรุขระ	10-20	~5
ของผสมระหว่างซิงก์ออกไซด์กับผงคาร์บอน	[1120]	ริบบอน	~3 (หนา) 20-30 (กว้าง)	~5
ซิงก์ไอโอไดด์	[0001]	เฮกซะโกนอล	1000	10-15

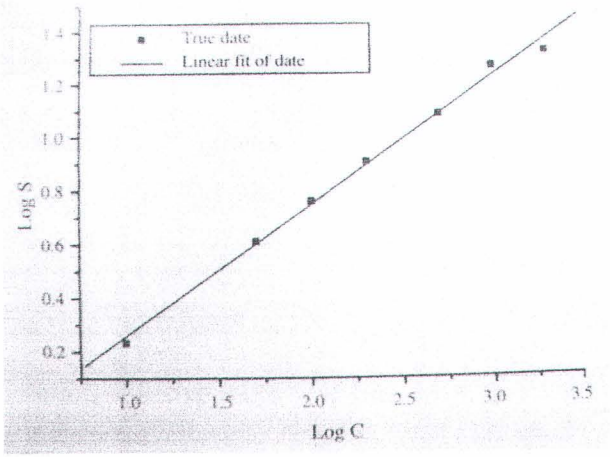


รูปที่1.10 การทดสอบสมบัติเซนเซอร์ Li^{+}-doped (ribbon) whiskers (สีขาว = doped ; สีดำ = undoped) จากการทดลองของ Egashira และคณะ [20]

ในปี พ.ศ. 2549 Xu และคณะ [2] ได้สังเคราะห์ซิงก์ออกไซด์วิสเกอร์ ด้วยกระบวนการโซลโวเทอร์มอลของ $Zn(OH)_4^{2-}$, Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), n-amyl alcohol และ n-hexane ที่ 140°C ได้โครงสร้างนาโนของซิงก์ออกไซด์วิสเกอร์ (*W*-ZnO) ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 100- 500 nm และมีความยาวในระดับไมโครเมตร ดังรูปที่ 1.11 เมื่อนำ *W*-ZnO ที่สังเคราะห์ได้มาทดสอบเป็นเอทานอลเซนเซอร์ ที่ความเข้มข้น 10-2,000 ppm พบว่า เอทานอลเซนเซอร์ที่ทำจาก *W*-ZnO มีความไวในการตอบสนองต่อไอเอทานอล และสภาพไว (sensitivity) มีค่าสูงมาก เมื่อใช้อุณหภูมิทดสอบที่ 330°C ดังรูปที่ 1.12

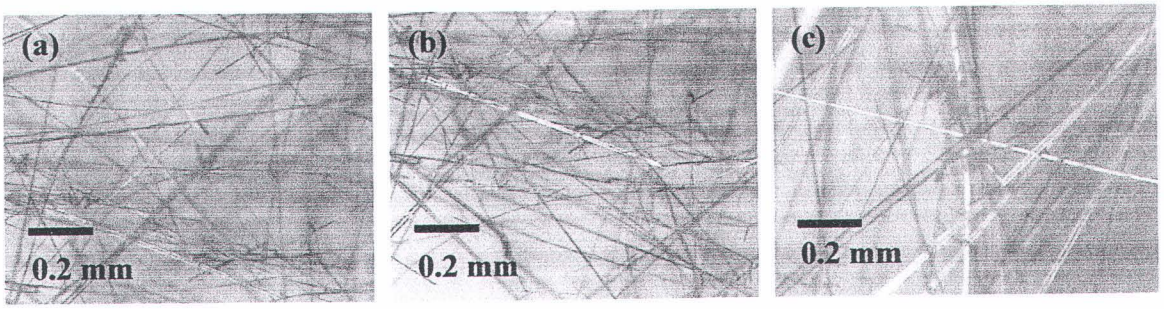


รูปที่ 1.11 โครงสร้างลักษณะทางกายภาพของ *W*-ZnO ที่สังเคราะห์ได้จากการทดลองของ Xu และคณะ [2]

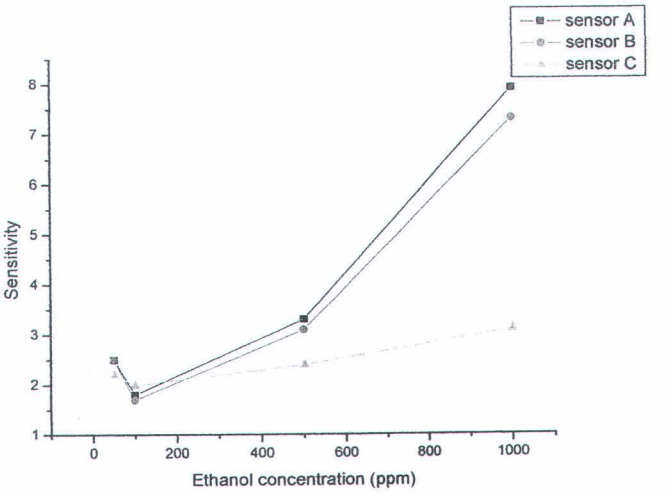


รูปที่ 1.12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสภาพไวและความเข้มข้นของไอแอลกอฮอล์ที่ได้จากการทดลองของ Li และคณะ [2]

ในปี พ.ศ. 2550 Chaiworn [3] ได้สังเคราะห์ *W*-ZnO ด้วยวิธีการปลูกจากไอ โดยการออกซิเดชั่นของผงซิงก์ ที่ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 600 - 800°C ในท่อควอตซ์ เผานาน 2 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศและความดันปกติ พบว่าเส้น *W*-ZnO มีโครงสร้างเป็นหกเหลี่ยม คล้ายแท่งดินสอ โดยมีความกว้าง 10 – 20 μm และความยาว 4–15 mm ตามลำดับ ดังรูปที่ 1.13 เมื่อนำไปศึกษาสมบัติการตรวจจับ เอทานอลของ *W*-ZnO จากการเปลี่ยนแปลงความต้านทาน เมื่อเซนเซอร์อยู่ในบรรยากาศของไอเอทานอลที่มีความเข้มข้น 50, 100, 500 และ 1,000 ppm และที่อุณหภูมิ 100 – 180°C ดังรูปที่ 1.14 พบว่าสภาพไวของเซนเซอร์ที่เตรียมจาก *W*-ZnO ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นและอุณหภูมิทดสอบ เมื่อพิจารณาจากค่าสภาพไว การตอบสนองและเวลาการคืนตัวต่อไอเอทานอล อุณหภูมิทดสอบที่เหมาะสมคือ 120°C จากการทดลองพบว่า *W*-ZnO ที่สังเคราะห์ได้สามารถประยุกต์ใช้เป็นเซนเซอร์เอทานอลได้



รูปที่ 1.13 โครงสร้าง *W*-ZnO โดยใช้กล้อง Optical micrograph เมื่อเผาที่ (a) 600°C, (b) 700°C และ(c) 800°C นาน 2 ชั่วโมง ที่ได้จากการทดลองของ Chaiworn [3]



รูปที่ 1.14 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสภาพไวและความเข้มข้นของไอเอทานอลของหัววัด A, B และ C ที่ได้จากการทดลองของ Chaiworn [3]

1.4 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อเตรียมและศึกษาลักษณะเฉพาะของ *W*-ZnO ที่เตรียมโดยวิธีปฏิกิริยาออกซิเดชัน
2. เพื่อนำ *W*-ZnO ไปประยุกต์ใช้เป็นเซนเซอร์เอทานอล
3. เพื่อศึกษาสมบัติการตรวจจับก๊าซของเซนเซอร์เอทานอลที่ใช้ *W*-ZnO เป็นฐาน

1.5 ประโยชน์ที่จะได้รับจากการศึกษาเชิงทฤษฎีและ/หรือเชิงประยุกต์

1. ได้วิธีการเตรียม *W*-ZnO ที่เตรียมโดยวิธีปฏิกิริยาออกซิเดชัน
2. ได้ *W*-ZnO เพื่อที่จะนำไปประยุกต์ใช้เป็นเซนเซอร์เอทานอล
3. ได้รู้ถึงสมบัติการตรวจจับก๊าซของเซนเซอร์เอทานอลที่ใช้ *W*-ZnO เป็นฐาน
4. ได้เซนเซอร์ที่ทำมาจาก *W*-ZnO