

บทที่ 2

ทฤษฎี

2.1 สารกึ่งตัวนำ (semiconductors) [3]

สารกึ่งตัวนำ (semiconductors) ที่มีสมบัติเป็นตัวนำ หรือสื่อไฟฟ้าก้ำกึ่งระหว่างโลหะกับอโลหะหรือฉนวน ความเป็นตัวนำไฟฟ้าขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ และสิ่งไม่บริสุทธิ์ที่มีเจือปนอยู่ในวัสดุพวกนี้ ซึ่งอาจเป็นธาตุหรือสารประกอบก็มี เช่น ธาตุเจอร์เมเนียมซิลิคอน ซีลีเนียม และตะกั่วเทลลูไรด์ เป็นต้น วัสดุกึ่งตัวนำพวกนี้มีความต้านทานไฟฟ้าลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งเป็นลักษณะตรงข้ามกับโลหะ

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

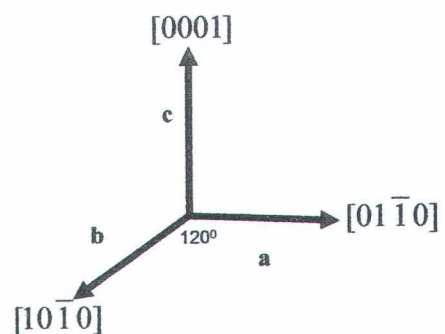
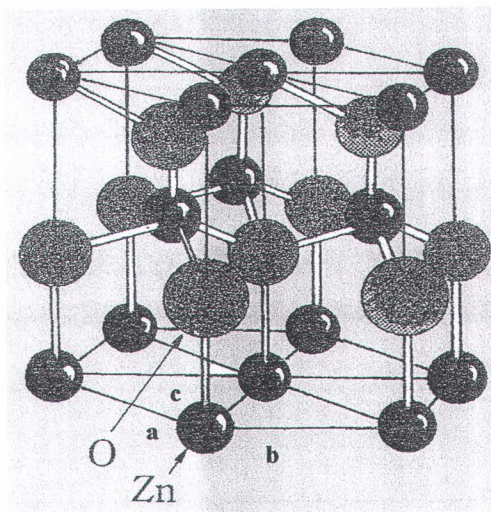
ส่วนสารกึ่งตัวนำของโลหะออกไซด์ ก็จะมีพฤติกรรมเหมือนกับสารกึ่งตัวนำทั่วไปแต่จะมีแถบพลังงาน (energy gap) ที่กว้างกว่า คือประมาณ 2 eV ขึ้นไป จึงต้องให้อุณหภูมิกับสารกึ่งตัวนำของโลหะออกไซด์สูงถึง 100 – 600°C เพื่อให้โลหะออกไซด์พวกนี้นำไฟฟ้าได้ ตัวอย่างของสารกึ่งตัวนำของโลหะออกไซด์ที่มีแถบพลังงานกว้าง พวกนี้คือ TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , MoO_3 และ SnO_2

โลหะออกไซด์ของสารกึ่งตัวนำ (Metal oxide semiconductor, MOS) เช่น ZnO นิยมนำมาทำเป็นหัวตรวจจับสารพิษหรือก๊าซได้ หัวตรวจจับนี้จะมีสภาพความนำไฟฟ้าต่ำในอากาศแต่จะมีสภาพความนำไฟฟ้าสูงเมื่อมีก๊าซอื่น เช่น ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ หรือไอเอทานอลมาสัมผัส เป็นต้น



2.2 สมบัติของสารซิงก์ออกไซด์ (ZnO properties) [25]

สารซิงก์ออกไซด์มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล (hexagonal structure) มีสมบัติทางกายภาพบางประการ ดังแสดงในตารางที่ 2.1 เนื่องจากสารซิงก์ออกไซด์มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล ดังนั้นการอธิบายระนาบผลึกของสารซิงก์ออกไซด์ด้วยระบบ (hkl) จึงไม่เหมาะสมคือไม่สามารถอธิบายได้ดี เพราะเวกเตอร์ a และ เวกเตอร์ b ในการบอกทิศทางในผลึก ไม่วางตัวอยู่ในทิศของแกน x หรือ y โดยที่ a และ b ทำมุมกัน 120° ดังรูปที่ 2.1 ดังนั้นจึงทำให้การอธิบายระนาบผลึกในโครงสร้างเฮกซะโกนอลจำเป็นต้องใช้ตัวแปรถึง 4 ตัว คือเพิ่มตัวแปร i โดยที่ $i = -(h+k)$ ซึ่งจะเขียนเป็นระบบ (hkil) ยกตัวอย่างเช่น ระนาบ (110) เป็น (11-20) เป็นต้น ซึ่งระบบ (hkil) มีประโยชน์อย่างมากในการใช้อธิบายโครงสร้างของผลึกที่เกี่ยวกับการวิเคราะห์หาระนาบที่เท่ากัน แต่ระบบ (hkl) ต่างกัน ยกตัวอย่างระนาบ (110) เมื่อใช้ระบบ (hkl) จะสามารถหาระนาบอื่นๆ ได้คือ (110) และ $(-1-10)$ แต่เมื่อใช้ระบบ (hkil) แล้วจะได้ระนาบ (11-20) $(-1-120)$ $(2-1-10)$ (-2110) $(-12-10)$ และ $(1-210)$ เป็นต้น



รูปที่ 2.1 โครงสร้างสารซิงก์ออกไซด์ [31]



ตารางที่ 2.1 สมบัติกายภาพบางประการของสารซิงก์ออกไซด์ [32]

Property	Value
Density	5.606 g cm ⁻³
Stable phase at 300 K	Wurtzite
Melting point	1975°C
Boiling point	-
Thermal conductivity	1.15 W/cm ⁰ C
Linear expansion coefficient (/K)	$a_0: 6.5 \times 10^{-6}$ $c_0: 3.0 \times 10^{-6}$
Static dielectric constant	8.656
Refractive index	2.008, 2.029
Energy gap (direct)	3.4 eV
Intrinsic carrier concentration	<10 ⁶ cm ⁻³
Exciton binding energy	60 meV
Intrinsic carrier concentration	<10 ⁶ cm ⁻³
Exciton binding energy	60 meV
Electron effective mass	0.24
Electron Hall mobility at 300 K for low n-type conductivity	200 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹
Hall effective mass	0.59
Hole Hall mobility at 300 K for low p-type conductivity	5-50 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹

2.3 จลนศาสตร์การโตของ ZnO whiskers (Growth mechanism of ZnO whiskers)

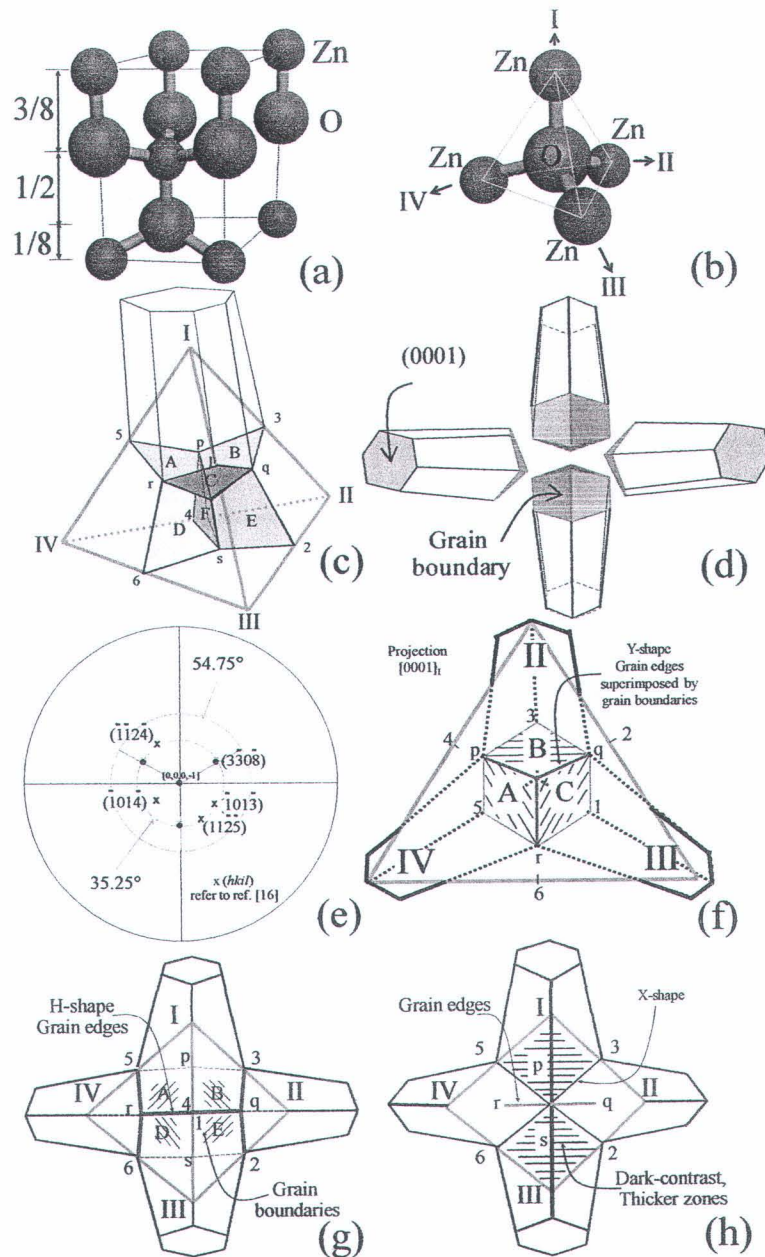
โดยทั่วไปแล้วการอธิบายจลนศาสตร์การโตของผลึกที่มีโครงสร้างแบบเส้นลวดนาโน (nanowire), เส้นเข็มขัดนาโน (nanobelt), แท่งนาโน (nanorod) และวิสเกอร์ (whisker) ที่เกิดจากกระบวนการควบแน่นแบบสถานะก๊าซกลายเป็นของแข็ง (vapor-solid mechanism) จะพิจารณาจากความน่าจะเป็นในการเกิด nucleation หรืออาจจะเรียกว่าความน่าจะเป็นในการเกิดจุดกำเนิดของผลึก ซึ่งสามารถแสดงด้วยสมการ [21, 33, 34, 35]

$$P = B \exp\left[\frac{-\pi\sigma^2}{k_B^2 T^2 \ln \alpha}\right] \quad (2.1)$$

เมื่อ	B	คือ ค่าคงที่พารามิเตอร์
	σ	คือ พลังงานพื้นผิวของผลึก
	k_B	คือ ค่าคงที่ Boltzman
	T	คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์
และ	α	คือ super saturation ratio ระหว่าง actual vapor pressure และ equilibrium vapor pressure ที่อุณหภูมิ T (โดยที่ $\alpha > 1$)

ซึ่งเมื่อพิจารณาจากสมการ ความน่าจะเป็นในการเกิด nucleation มีผลมาจากตัวแปร supersaturation ratio และค่าพลังงานพื้นผิว (surface energy) โดยปกติแล้วค่า α จะมีค่ามากกว่า 1 เสมอ และค่าพลังงานพื้นผิวจะขึ้นอยู่กับระนาบของผลึกของของแข็งนั้นๆ ซึ่งในผลึกของสาร ZnO ค่าพลังงานพื้นผิวที่น้อยที่สุด คือ ระนาบ 0001 และค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออยู่ในระนาบ 10-10 และ 11-20 ตามลำดับเป็นต้น [36, 37] ดังนั้นอาจจะกล่าวได้ว่า ที่ระนาบ 0001 หรือ ทิศทางการเกิดผลึกทิศ 0001 มีความน่าจะเป็นมากที่สุด เมื่อเทียบกับทิศทางต่างๆ

สำหรับตัวแปร supersaturation ratio นั้นจะเป็นส่วนสำคัญที่จะกำหนดรูปร่างของผลึกที่เกิดขึ้นว่าจะเกิดเป็น wire – like หรือ belt – like โดยเมื่อค่า supersaturation ratio มีค่าน้อยๆ จะส่งผลให้เกิดโครงสร้างแบบ wire – like ในทางตรงกันข้ามถ้าค่า supersaturation ratio มีค่ามาก ๆ จะทำให้เกิดการโตของผลึกใน 2 มิติ ทำให้เกิดโครงสร้างแบบ belt – like



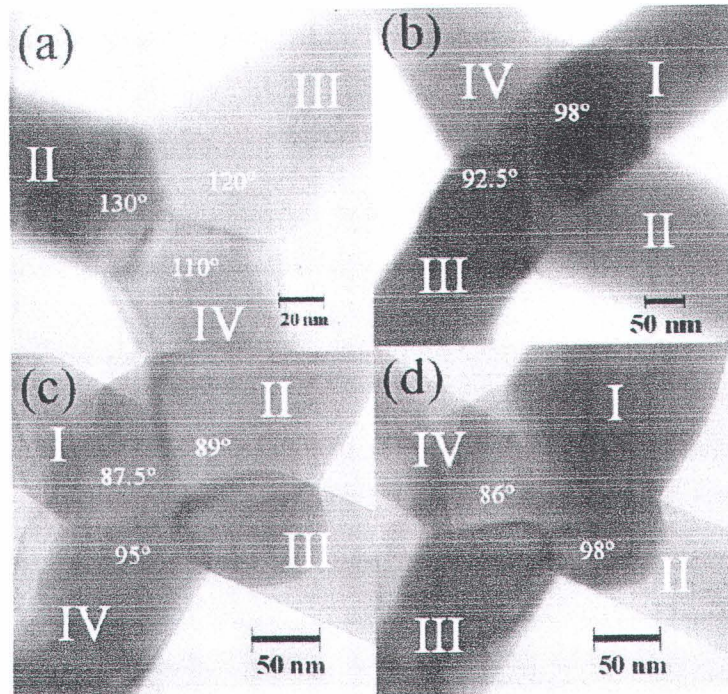
รูปที่ 2.2 (a) unit cell ของโครงสร้าง ZnO (b) tetrahedral construction ของ Zn atom (c) grain edges และ grain boundaries ของ tetrapod nucleation (d) ขาทั้งสี่ของ *T*-ZnO ลักษณะเป็น wedge-shape แยกออกจาก grain boundary ทั้งสี่ (e) stereographic projection ทิศทาง 0001 โครงสร้างเฮกซะโกนอล (f) ระนาบสามเหลี่ยมด้านข้าง (g) edges ของ tetrapod nucleation (h) projection จากรูป (g)

เมื่อพิจารณา unit cell ของสารซิงก์ออกไซด์ แสดงดังรูป 2.2 (a) จะสังเกตได้ว่า อะตอมของออกซิเจน หรืออะตอมของสังกะสี จะถูกล้อมรอบด้วยอะตอมตรงข้าม 4 อะตอม และมีโครงสร้างเป็นแบบ tetrahedral หรือพีระมิดฐานสามเหลี่ยม แสดงรายละเอียดดังรูป 2.2 (b) ซึ่งเมื่อพิจารณาความสมมาตรของโครงสร้างดังกล่าว จะเห็นได้ว่าจะมีทิศทางที่พุ่งออกจากใจกลางไปจุดยอดของพีระมิดทั้ง 4 ด้านมีความสมมาตรกัน หรือเสมือนว่ามีทิศทาง 0001 ทั้ง 4 ทิศทางพุ่งออกมา

เมื่อพิจารณากระบวนการเกิดเตอะพอดซึ่งเป็นการเกิด nucleation แบบ 3 มิติ การโตของผลึกจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว และเกิดในทิศทาง 0001 ซึ่งมีความน่าจะเป็นมากที่สุด ดังที่กล่าวไว้ข้างต้น ดังนั้นทิศทางการโตของผลึกจะพุ่งออกมาตามทิศ I II III IV ในรูป 2.2 (b) และมีทิศ 0001 ในโครงสร้างเฮกซะโกนอล จากปรากฏการณ์นี้โครงสร้างแบบเตอะพอดจะถูกสร้างขึ้นมา และพร้อมโตเป็นโครงสร้างที่ใหญ่ขึ้น

ดังนั้นเมื่อพิจารณาความสมมาตรในโครงสร้างพีระมิดฐานสามเหลี่ยม สามารถแบ่งออกเป็นผลึก 4 ผลึก และแต่ละผลึกเชื่อมต่อกันแสดงได้ดังรูป 2.2 (c) และ 2.2 (d) และเมื่อหมุนโครงสร้างพีระมิดฐานสามเหลี่ยมโดยให้ทิศของขา I มีทิศตั้งฉากกับหน้ากระดาษ รูปร่างขอบของรอยต่อแต่ละผลึกจะมีลักษณะเหมือนกับอักษร Y แสดงดังรูป f แต่เมื่อหมุนโครงสร้างพีระมิดฐานสามเหลี่ยมโดยให้แต่ละขาของเตอะพอดมีทิศอยู่ในแนวระนาบ แสดงดังรูป 2.2 (g) และ 2.2 (h) รูปร่างขอบของรอยต่อแต่ละผลึกจะมีลักษณะเหมือนกับอักษร H และรูปร่างของสันผลึกจะมีลักษณะเหมือนกับอักษร X ตามลำดับ ซึ่งมีหลักฐานแสดงด้วยภาพ TEM [21] แสดงดังรูปที่ 2.3

ในทางอุดมคติแล้วมุมระหว่างขาแต่ละขาของเตอะพอดจะมีค่าเท่ากับ 109.5° โดยที่เมื่อพิจารณาด้วย stereographic projection ระนาบที่ชนกันในแต่ละขาของผลึกจะต้องเป็นระนาบ 30-38 ซึ่งเป็นระนาบที่มีค่าดัชนีสูงมาก แต่ว่าจากผลการทดลองจริงพบว่ามุมระหว่างขาแต่ละขามีค่าไม่เท่ากันและส่วนมากไม่เท่ากับ 109.5° เนื่องจากมีผลมาจากค่าพลังงานพื้นผิว ซึ่งระนาบที่เป็นไปได้แสดงด้วยสัญลักษณ์ x [21] ในรูป 2.2 (e)



รูปที่ 2.3 ภาพ TEM ของ T-ZnO (a) Y shape (b) X shape (c) and (d) H shape

2.4 การศึกษาโครงสร้างพื้นผิวโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) [38]

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดประกอบด้วยโครงสร้างที่สำคัญ 5 ส่วนคือ

ระบบอิเล็กทรอนิกส์ออปติก (electron optics system)

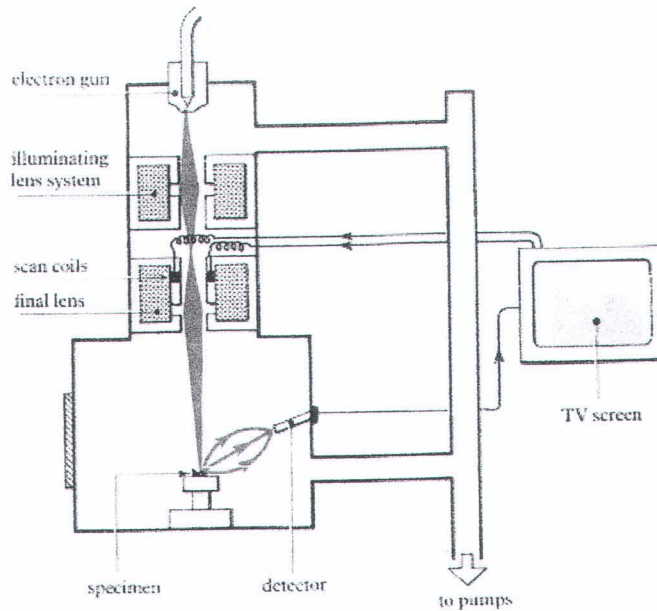
ระบบสุญญากาศ (vacuum system)

ระบบระบายความร้อน (cooling system)

ระบบจ่ายกำลังไฟฟ้า (power supply system)

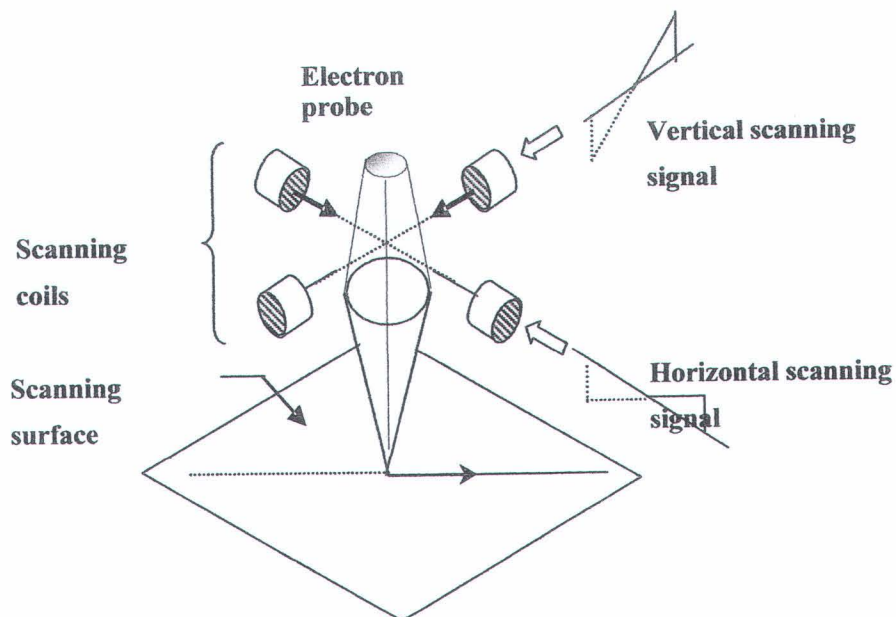
ระบบสร้างและบันทึกภาพ (image translating and photo recording)

และมีองค์ประกอบภายในกล้อง SEM ดังแสดงในรูป 2.4 การสร้างภาพของกลุ่มสัญญาณในกล้อง SEM เพื่อใช้ในการศึกษาโครงสร้างพื้นผิวของชิ้นตัวอย่าง การสร้างภาพจะต้องบีบลำอิเล็กตรอนด้วยเลนส์ออฟเฟกทีฟ จนมีลักษณะเป็น electron probe โฟกัสลงบนชิ้นตัวอย่าง สัญญาณอิเล็กตรอนจึงเกิดเฉพาะจุดที่ปลาย electron probe สำหรับการสร้างภาพไมโครไม่สามารถฉายไปบนฉากเรืองแสง จึงจำเป็นต้องอาศัยระบบส่องกราดบนตำแหน่งที่กำหนดบนชิ้นตัวอย่าง และเลือกรับสัญญาณอิเล็กตรอนชนิดใดๆ จุดต่อจุดที่ปลาย electron probe ที่เลื่อนไปเพื่อนำไปสร้างภาพขยายที่เข้าจังหวะกัน (synchronize) บนพื้นที่ของจอภาพแคโทดเรย์



รูปที่ 2.4 องค์ประกอบภายในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [39]

ในกล้อง SEM จึงต้องมีชุดขดลวดแม่เหล็กไฟฟ้าควบคุมการส่องกราด (scanning coil) และชุดกำเนิดภาพเพิ่มขึ้น ชุดควบคุมการส่องกราดจะทำหน้าที่บังคับให้ electron probe เคลื่อนในแนวแกนอนและแกนตั้งบนระนาบของตัวอย่างเป็นพื้นที่สี่เหลี่ยมผืนผ้าคล้ายระบบสแกนของโทรทัศน์ ดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 โพรบอิเล็กตรอนเคลื่อนในแนวแกนอนและแกนตั้งบนระนาบของตัวอย่าง

2.5 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยใช้การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) [41]

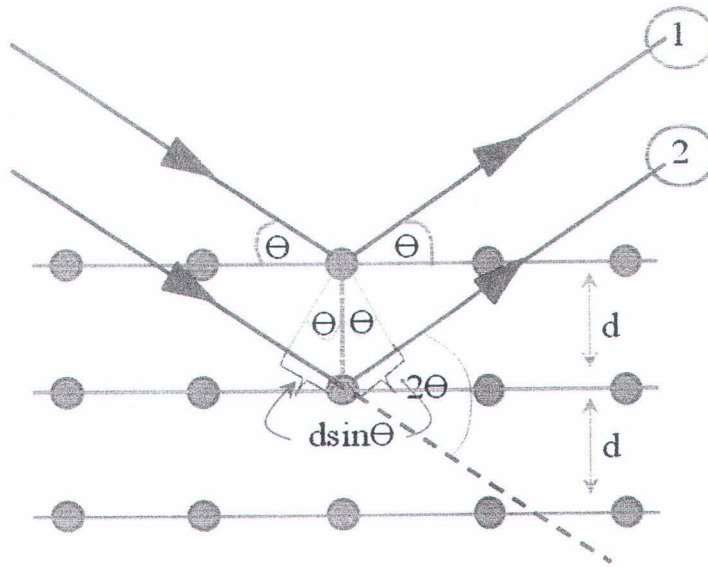
ในปี ค.ศ.1895 W.C. Rontgen ได้ค้นพบรังสีเอกซ์ (x-ray) ซึ่งเป็นสเปกตรัมของการแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าช่วงหนึ่ง มีความยาวคลื่นอยู่ในช่วง $0.1 - 100 \text{ \AA}$ หรือ $0.01 - 10 \text{ nm}$ รังสีเอกซ์จัดว่าเป็นแหล่งพลังงานที่สำคัญในการศึกษาทางวิทยาศาสตร์หลายๆ อย่าง ดังที่มีผู้ได้รับรางวัลโนเบลไปแล้วหลายท่าน ซึ่งล้วนแล้วแต่ศึกษาเกี่ยวกับสมบัติและการเกิดอันตรกิริยาของรังสีเอกซ์กับสสารทั้งสิ้น การเกิดอันตรกิริยาของรังสีเอกซ์กับสสารนั้นก่อให้เกิดปรากฏการณ์ต่างๆ เช่น เกิดการเปล่งแสงบางชนิด (emission) การดูดกลืน (absorption) การกระเจิง (scattering) หรือเกิดการเลี้ยวเบน (diffraction) เป็นต้น ปรากฏการณ์เหล่านี้เป็นลักษณะเฉพาะ (characteristic) ของแต่ละสารที่เราสามารถนำมาวิเคราะห์ทางเคมีได้ ดังนี้คือ

1. ใช้วิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุต่าง ๆ ใน (elemental analysis) ทั้งในเชิงคุณภาพ (qualitative) และปริมาณ (quantitative)
2. ใช้ศึกษาหาโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ (electronic structure) ซึ่งสามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับการเกิดพันธะเคมี (chemical bonding)
3. ใช้ศึกษาโครงสร้างผลึก (crystal structure) หรือโมเลกุลของสารด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (x-ray diffraction)

ในการศึกษาครั้งนี้ได้ใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึกของซิงก์ออกไซด์เตตระพอด การวิเคราะห์สารตัวอย่างโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เป็นวิธีที่รวดเร็วและตรวจสอบได้ง่าย ใช้สารปริมาณน้อย สะดวกและรวดเร็ว เมื่อฉายรังสีเอกซ์ลงไปยังสารตัวอย่างโดยมีค่าความยาวคลื่นที่แน่นอน โดยกำหนดมุมที่รังสีตกกระทบกับสารตัวอย่าง พบว่ามุมที่รังสีสะท้อนออกมาจะเกิดการแทรกสอดเกิดขึ้นที่มุมสะท้อนค่าหนึ่ง ซึ่งสามารถวัดออกมาโดยใช้ฟิล์มถ่ายรูปหรือต่อกับเครื่อง diffractometer นำมาเขียนเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีที่สะท้อนออกมาและมุมที่เลี้ยวเบนจากแนวเดิม ซึ่งจะได้สเปกตรัมของสารตัวอย่างมา จากค่าความเข้มของรังสีที่สะท้อนออกมา ค่าความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ และค่ามุมที่เลี้ยวเบนนำมาคำนวณหาค่าความหนาของชั้นผลึกของสารที่รังสีเอกซ์ไปตกกระทบแล้วสะท้อนกลับหรือค่า d-spacing ได้

Bragg ได้แสดงการเกิดดิฟแฟรกชันอันเนื่องจากการสะท้อนด้วยระนาบ (hkl) ซึ่งมีระยะห่างของระนาบเท่ากับ d ดังแสดงในรูปที่ 2.6





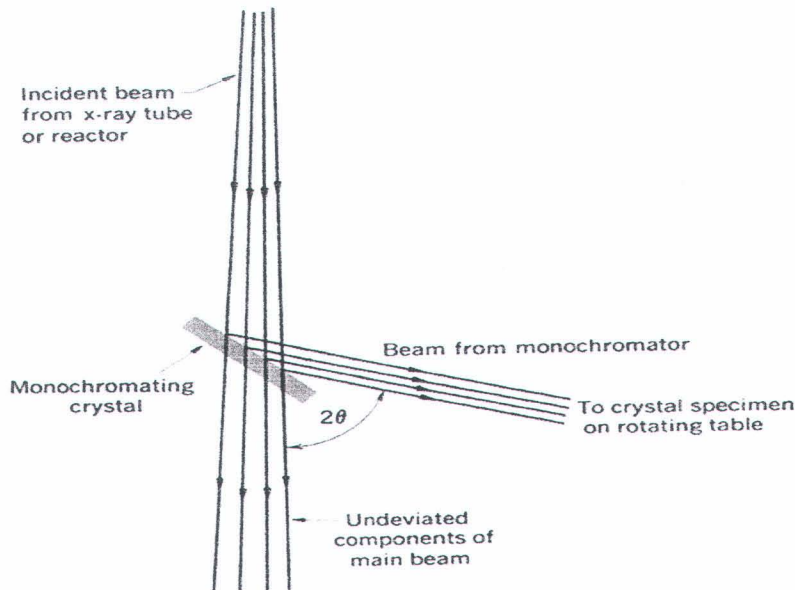
รูปที่ 2.6 การสะท้อนของรังสีเอ็กซ์จากระนาบผลึกที่ขนานกันและระยะห่างของระนาบเท่ากับ d

จากรูปที่ 2.6 ถ้าให้มุมตกกระทบ และมุมดิฟแฟรกชันเท่ากับ θ รังสีดิฟแฟรกชันจะเกิดการแทรกสอดแบบเสริมสร้างได้ในกรณีที่ความแตกต่างของระยะทางการเดินทางของรังสีทั้ง 2 เส้น (เส้น 1 และ 2) มีค่าเป็นจำนวนเต็มเท่าของความยาวคลื่น นั่นคือ

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.2)$$

สมการนี้เรียกว่า เงื่อนไขการดิฟแฟรกชันของ Bragg โดยที่สมการนี้จะเกิดขึ้นได้เมื่อ $\lambda \leq 2d$

ซึ่งในการทดลองจะวัดมุมที่กระเจิงออกจากแนวรังสีเดิม ซึ่งจะมีค่าเท่ากับ 2θ แสดงดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 การวัดมุมจากการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์

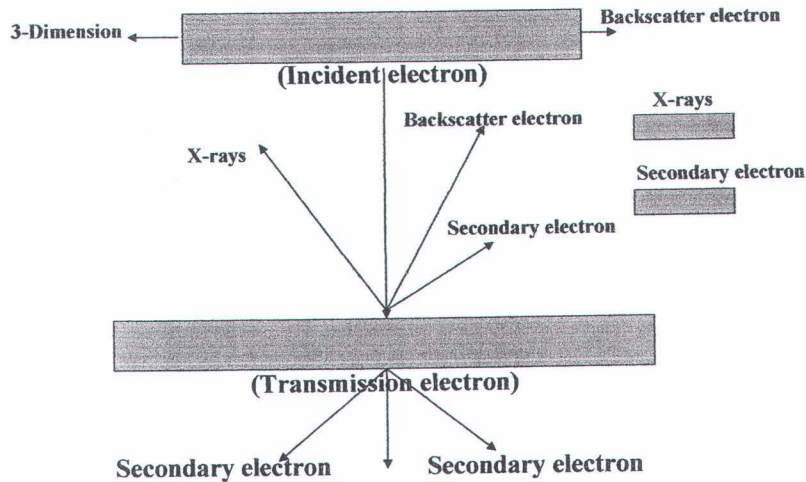
ในการทดลองจะได้กราฟระหว่างความเข้มของรังสีเอ็กซ์ กับค่ามุม 2θ ซึ่งกราฟที่ได้จากวิเคราะห์จะระบุขนาดซึ่งเป็นเลขดัชนี miller (hkl) ไว้ จากกราฟสามารถคำนวณหาค่า d แล้วนำไปคำนวณหาค่าคงที่แลตทิซ (lattice constant) ตัวอย่างเช่น ในโครงสร้างที่เป็น เฮกซะ โกนอล (hexagonal phase) สามารถคำนวณหาค่า d ได้จากสมการ

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.3)$$

2.6 การศึกษาองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ด้วยรังสีเอ็กซ์แบบกระจายพลังงาน (Energy dispersive spectroscope, EDS) [42, 43]

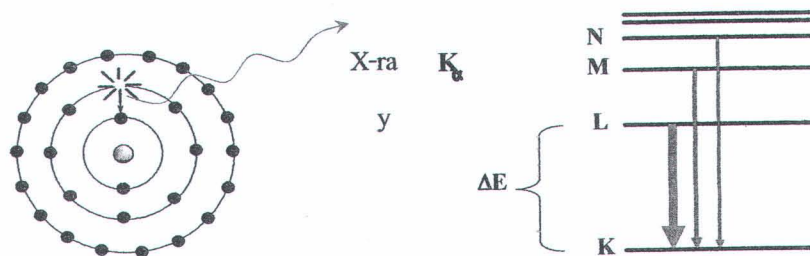
เครื่องเอ็กซ์เรย์แบบกระจายพลังงาน โดยทั่วไปแล้วติดตั้งคู่กับกล้อง SEM เพื่อใช้วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของชิ้นตัวอย่าง โดย EDS เป็นเทคนิคในระดับไมโครที่มีพื้นฐานมาจากลักษณะเฉพาะของรังสีเอ็กซ์ ซึ่งก่อให้เกิดขดคลื่นเมื่อลำอิเล็กตรอนพลังงานสูงกระทบกับตัวอย่าง เนื่องจากธาตุแต่ละชนิดจะให้ลายพิมพ์ของสเปกตรัมที่มีลักษณะเฉพาะจึงใช้ระบุชนิดของธาตุที่มีอยู่ในตัวอย่างได้ ความหนาแน่นของยอดสเปกตรัมอาจใช้หาความเข้มข้นของธาตุแต่ละชนิดในตัวอย่าง สัญญาณรังสีเอ็กซ์จะถูกตรวจจับโดยหัววัด silicon-lithium ในการสร้างให้มี

ประสิทธิภาพต้องตั้งค่าหัววัดในระดับต่ำกว่าเลขอะตอมของธาตุที่จะนำมาวัด โดยทั่วไปธาตุที่หนักกว่าคาร์บอน ($Z=5$) จะสามารถตรวจวัดได้ รูปที่ 2.8 แสดงผลจากการที่อิเล็กตรอนพลังงานสูงตกกระทบพื้นผิวของสารตัวอย่าง



รูปที่ 2.8 การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในเทคนิคการวิเคราะห์ด้วยรังสีเอกซ์แบบกระจายพลังงาน

หลักการทำงานของเครื่องนี้ คือเมื่ออิเล็กตรอนชนกับสารตัวอย่างจะเกิดการถ่ายเทพลังงาน ทำให้อิเล็กตรอนในอะตอมมีพลังงานสูงขึ้น หากพลังงานนั้นมากพอจนสามารถเอาชนะแรงยึดเหนี่ยวของนิวเคลียสได้ อิเล็กตรอนจะหลุดออกจากอะตอมกลายเป็นอิเล็กตรอนอิสระ อิเล็กตรอนในระดับพลังงานที่สูงกว่าจะเข้ามาแทนที่และปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า ที่เรียกว่า รังสีเอกซ์ ดังแสดงในรูปที่ 2.9

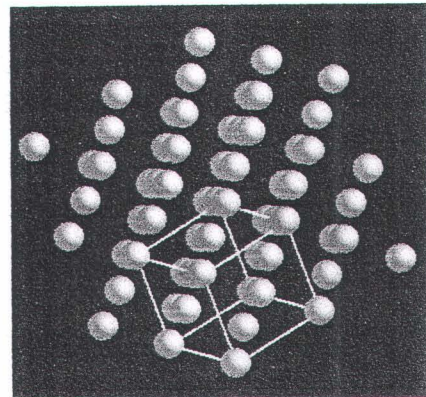
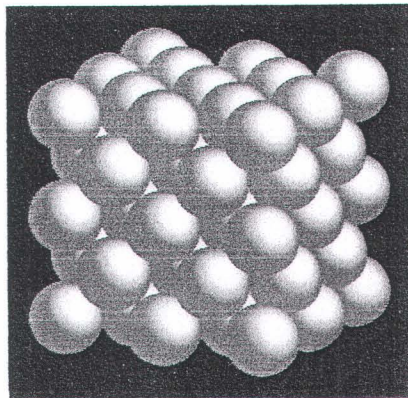


รูปที่ 2.9 การเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานของอิเล็กตรอนภายในอะตอมส่งผลให้เกิดรังสีเอกซ์

ดังนั้นเมื่อนำห้วงความเข้มและพลังงานของรังสีเอ็กซ์ที่เกิดขึ้น แล้วนำมาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอ็กซ์และพลังงานของรังสีเอ็กซ์ จะได้สเปกตรัมการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ ทำให้แยกแยะชนิดของธาตุต่างๆ ได้ ในการพิจารณาค่าพลังงานของฟิสิกการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ ทำให้ระบุได้ว่าค่าพลังงานของรังสีเอ็กซ์ที่เกิดขึ้นเป็นของธาตุนั้นใด เพราะว่าในแต่ละค่าพลังงานของรังสีเอ็กซ์ของแต่ละธาตุมีค่าที่แน่นอน

2.7 สมบัติบางประการของทองคำ (Au properties)

ทองคำมีโครงสร้างแบบ cubic-close pack โดยมีลักษณะทางกายภาพดังรูปที่ 2.10 และมีสมบัติทางกายภาพบางประการดังแสดงในตารางที่ 2.2

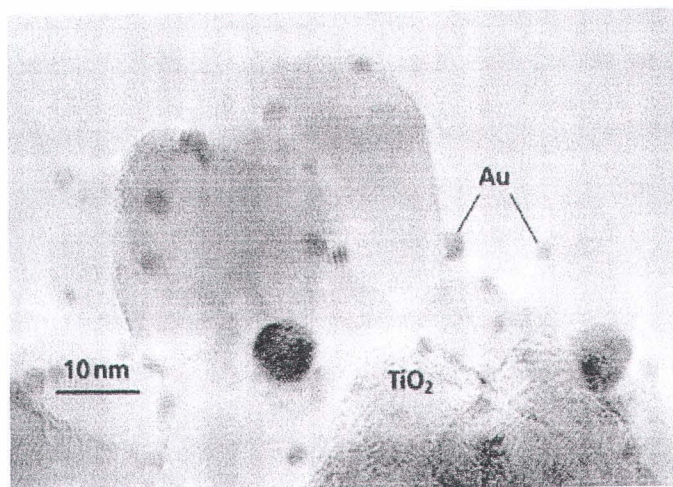


รูปที่ 2.10 โครงสร้างทองคำ [44]

ตารางที่ 2.2 สมบัติทางกายภาพบางประการของทองคำ [44]

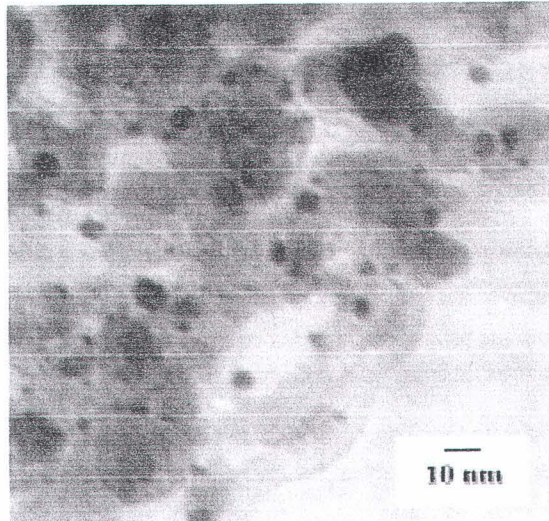
Property	Value
Density	19300 kg m^{-3}
Stable phase at 298 K	solid
Melting point	$1064.18 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Boiling point	$2856 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Thermal conductivity	$320 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Linear expansion coefficient (/K)	14.2×10^{-6}
Refractive index	-
Electrical resistivity	$2.2 \times 10^{-8} \text{ } \Omega \text{ m}$

ในปัจจุบันนี้การประยุกต์ทางการแพทย์ ได้มีการนำอนุภาคทองคำ (Au) ในระดับนาโนเมตรไปใช้ในการรักษาโรคมะเร็ง นอกจากนี้ยังได้มี การใช้ทองคำเป็นสารเจือลงไปในสารซึ่งก็ออกไซด์ก็น่าจะเป็นอีกวิธีหนึ่งที่ทำให้ประสิทธิภาพในการตรวจจับไอเอทานอลของสารซึ่งก็ออกไซด์นั้นดีขึ้น ในกรณีที่ทองคำอยู่ในรูปของ bulk นั้น ทองคำจะไม่ทำปฏิกิริยาทางเคมีกับสารใดๆ และเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ดี หรือมีลักษณะเป็นวัสดุที่เฉื่อยต่อการทำปฏิกิริยา แต่ถ้าทองคำมีขนาดอนุภาคที่เล็กกว่า 10 nm จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีมากแม้ในอุณหภูมิที่ต่ำ [45] Haruta และคณะ [46] พบว่าอนุภาคทองคำที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีการกระจายตัวเกาะตามพื้นผิวของสารตั้งต้น เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ซึ่งสามารถออกซิไดส์คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ให้เป็นคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ได้ โดยคาร์บอนมอนอกไซด์จะถูกกระตุ้นบนพื้นผิว (surface sites) และบริเวณขอบเขต (perimeter sites) ของทองคำ [47] ดังรูปที่ 2.11 เมื่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์รวมกับออกซิเจนบริเวณผิวของสารตั้งต้นทำให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนออกมา เป็นผลให้ความต้านทานของเซนเซอร์ก๊าซลดลง [48]



รูปที่ 2.11 อนุภาคนาโนทองคำที่เกาะตามผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ [49]

จากรูปที่ 2.12 เป็นลักษณะของอนุภาคทองคำซึ่งมีขนาด 10 nm ที่กระจายตัวบนโครงสร้างนาโนซิงก์ออกไซด์ ซึ่งมีลักษณะคล้ายคลึงกับในกรณีของไทเทเนียมไดออกไซด์ในรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.12 อนุภาคนาโนทองคำที่เกาะตามผิวของซิงก์ออกไซด์ [50]

แสดงให้เห็นว่าอนุภาคนาโนทองคำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีมาก เมื่อไม่นานมานี้ได้มีการสร้างเอทานอลเซนเซอร์แบบท่อโดยเจือทองคำ 1% โดยมีผลโดยวิธีออกซิเดชัน ทำให้มีประสิทธิภาพในการตรวจจับไอเอทานอลดีขึ้น [38]

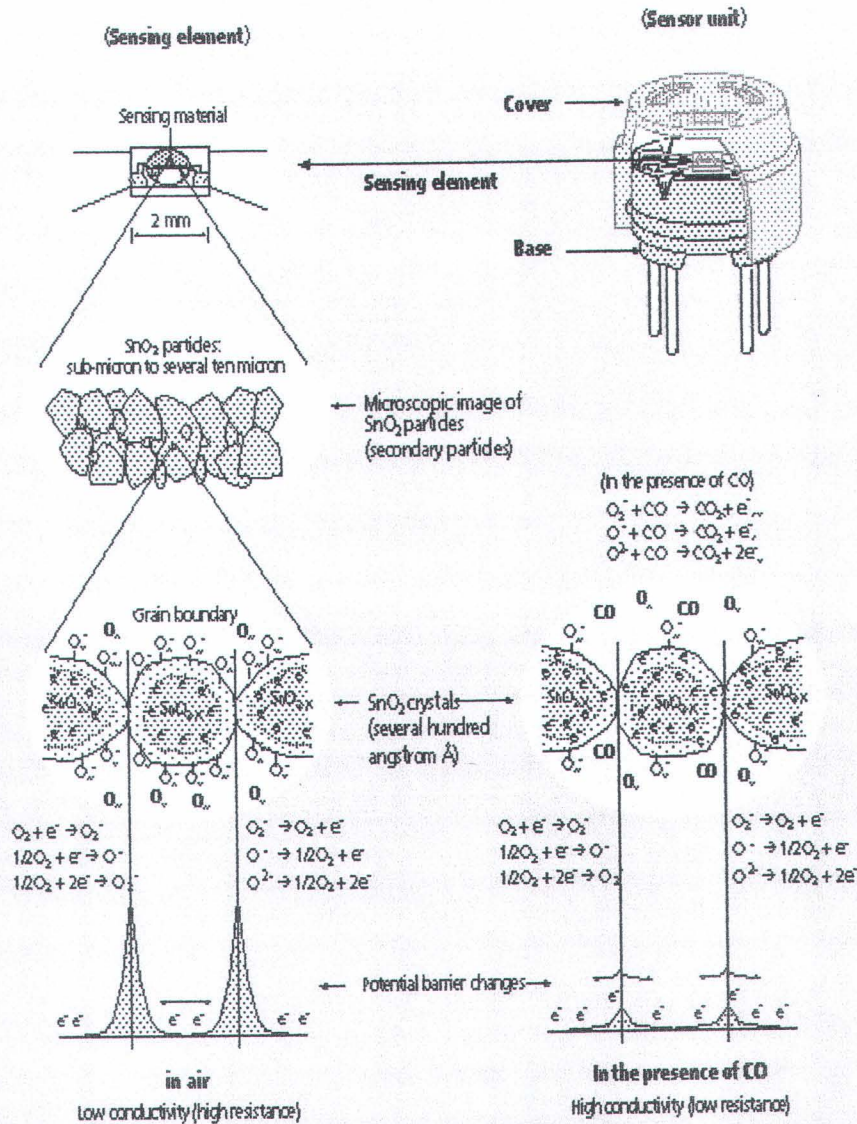
2.8 สมบัติการตอบสนองไอเอทานอลของสารซิงก์ออกไซด์ [51]

สารซิงก์ออกไซด์เป็นสารประกอบโลหะออกไซด์ประเภทหนึ่งที่มีกระบวนการตอบสนองต่อก๊าซ โดยปัจจัยสำคัญที่ทำให้เกิดการตรวจวัดก๊าซคือการทำปฏิกิริยาระหว่างก๊าซที่ผ่านเข้ามากับออกซิเจนไอออนหรือรีแอคทีฟออกซิเจน (reactive oxygen) คือ O_2 , O^{2-} และ O^- ที่มาจับบนพื้นผิวของโครงสร้างนาโนซิงก์ออกไซด์หรือเอทานอลเซนเซอร์ โดยเฉพาะที่บริเวณ grain boundary และพื้นผิวของเอทานอลเซนเซอร์ โดยมีตัวช่วยเร่งให้เกิดปฏิกิริยาได้ง่าย คืออุณหภูมิที่สูงขึ้นของเอทานอลเซนเซอร์ แสดงว่าออกซิเจนไอออนที่เกาะบนพื้นผิวจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของเอทานอลเซนเซอร์ และเมื่ออุณหภูมิลดลงออกซิเจนที่เกาะบนพื้นผิวเป็น O_2^- แต่ถ้าอุณหภูมิสูงขึ้นออกซิเจนไอออน O_2^- ที่เกาะบนพื้นผิวจะแตกตัวเป็น O^{2-} หรือ O^- [52] โดยจะดึงอิเล็กตรอนพาหะหรืออิเล็กตรอนในแถบนำ (conduction band) จากผิวหน้าของสารซิงก์ออกไซด์ แล้วเปลี่ยนสภาพเป็นไอออน O^{2-} หรือ O^- ไปยึดติดที่พื้นผิว ดังสมการที่ 2.4 และสมการที่ 2.5 [53]



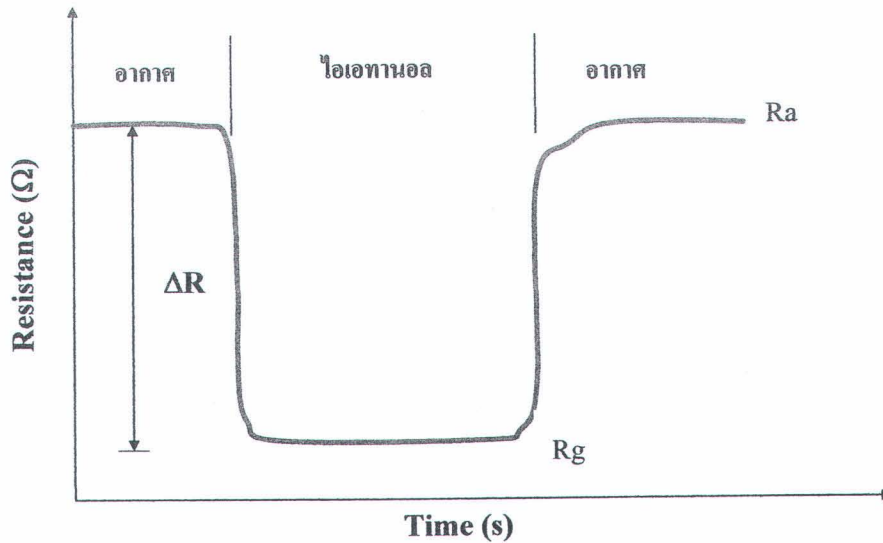
จากสมการเคมี ไอออนลบจะเข้ามายึดติดที่ผิวหน้าของสารประกอบโลหะออกไซด์ในบริเวณที่มี oxygen vacancies โดยการดึงเอาอิเล็กตรอนนี้ทำให้เกิดบริเวณปลดปล่อย (depletion region) ขึ้นบนพื้นผิวของสารประกอบโลหะออกไซด์ มีผลทำให้กำแพงศักย์บริเวณผิวหน้าสูงขึ้น ซึ่งจะขัดขวางการนำไฟฟ้าส่งผลให้สภาพนำไฟฟ้าของสารมีค่าต่ำลง ดังรูปที่ 2.13 และเมื่อปล่อยไอเอทานอลเข้าไปโมเลกุลของออกซิเจนไอออนที่เกาะอยู่ที่ผิวของสารซึ่งออกไซด์จะเข้าทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของเอทานอล ดังสมการที่ 2.6 และสมการที่ 2.7 [53]





รูปที่ 2.13 กำแพงศักย์บริเวณ grain boundary และพื้นผิวเมื่อเกิดการยึดติดของออกซิเจน และหลังจากที่ก๊าซเข้ามาทำปฏิกิริยากับออกซิเจนไอออนแล้ว [52]

จากปฏิกิริยาดังกล่าวทำให้สภาพต้านทานของสารซึ่งกึ่งออกไซด์มีค่าลดลงอย่างรวดเร็ว ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของไอเอทานอลและอุณหภูมิของสารซึ่งกึ่งออกไซด์ และเมื่อหยุดให้ไอเอทานอลกับสารซึ่งกึ่งออกไซด์ สภาพความต้านทานก็จะกลับไปสู่สภาวะเดิมอีกครั้ง ดังนั้นเมื่อเขียนกราฟค่าความต้านทานเทียบกับเวลาที่สารซึ่งกึ่งออกไซด์อยู่ในอากาศ และในบรรยากาศไอเอทานอลจะได้กราฟดังรูปที่ 2.14



รูปที่ 2.14 ความไวในการตอบสนอง และการคืนตัวของเอทานอลเซนเซอร์

2.8.1 สภาพไว (Sensitivity, S) [53]

สภาพไวเป็นตัวแปรที่สำคัญในการวัดความเข้มข้นของไอเอทานอล ที่แสดงถึงอัตราการเปลี่ยนแปลงของความต้านทานไฟฟ้าของโครงสร้างนาโนซิงก์ออกไซด์เมื่อได้รับไอเอทานอลซึ่งมีนิยามดังสมการ [53]

$$S_g = \frac{R_a}{R_g} = \frac{\Gamma_t k_{Eth}(T) [O_{ads}^{ion}]^b [CH_3CH_2OH]^b}{n_0} + 1 \quad (2.8)$$

เมื่อ R_a คือ ค่า electrical resistance ของเอทานอลเซนเซอร์ในอากาศ

R_g คือ ค่า electrical resistance ของเอทานอลเซนเซอร์ในก๊าซผสมระหว่างไอเอทานอลกับอากาศ

Γ_t คือ ค่า time constant

$k_{Eth}(T) = A \exp(-E_a/k_B T)$ คือ ค่า reaction rate constant หรือ reaction rate coefficient เมื่อ E_a คือ ค่า activation energy ของปฏิกิริยา k_B คือ ค่า Boltzmann constant ($1.3806503 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$) ส่วน T คือ ค่า absolute temperature

n_0 คือ ค่า electron density ของเซนเซอร์

โดยทั่วไปแล้ว ความไวในการตอบสนองต่อไอเอทานอลขึ้นกับอุณหภูมิ ดังนั้นอาจพิจารณาได้จาก 2 ตัวแปร ดังนี้คือ

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

2. ค่า ความหนาแน่นอิเล็กตรอนของเซนเซอร์ (n_0)

โดยทั้งสองค่าดังกล่าวเพิ่มขึ้นมีความสัมพันธ์กันแบบเอ็กซ์โพเนนเชียลเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตาม ความไวในการตอบสนองต่อไอเอทานอลของเอทานอลเซนเซอร์แปรผันตรงกับค่า $k_{Eth}(T)$ แต่แปรผกผันกลับกับค่า n_0 สำหรับเอทานอลเซนเซอร์ที่ทำจากซิงก์ออกไซด์เป็นฐานมีค่าอุณหภูมิทดสอบที่ดีที่สุดประมาณที่ 300°C ความสัมพันธ์ของค่าความเข้มข้นไอเอทานอลเขียนใหม่ได้ดังนี้

$$S_g = aC_g^b + 1 \quad (2.9)$$

เมื่อ a คือ ตัวแปรควบคุม

b คือ ตัวเลขกำลัง โดยทั่วไปแล้วมีค่าเป็น 1 หรือ 0.5 [45] ขึ้นอยู่กับประจุบนพื้นผิวของการเกิดปฏิกิริยา ถ้ามีค่าเป็น 1 ออกซิเจนบนพื้นผิวจะแตกตัวมีประจุเป็น -1 คือ O^- แต่ถ้ามีค่าเป็น 0.5 ออกซิเจนบนพื้นผิวจะแตกตัวมีประจุเป็น -2 คือ O^{2-}

C_g คือ ความเข้มข้นของไอเอทานอลในหน่วย ppm
ที่อุณหภูมิทดสอบที่เหมาะสมที่สุดจากสมการ 2.9 เขียนสมการได้ใหม่ดังนี้

$$\log(S_g - 1) = \log a + b \log C_g \quad (2.10)$$

จากสมการที่ 2.10 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\log(S_g - 1)$ กับ $\log C_g$ เป็นแบบเชิงเส้น โดยค่าความชันของกราฟจะเป็นค่า b ซึ่งค่า b จะเป็นค่าที่บ่งบอกถึง oxygen ion species ที่พื้นผิวของเอทานอลเซนเซอร์ที่ทำจากซิงก์ออกไซด์เป็นฐาน



2.8.2 เวลาการตอบสนอง (Response time, τ_{90}^-)

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

$$\tau_{90}^- = t_s - t_{0.9(R_a - R_g)} \quad (2.11)$$

เมื่อ t_s คือ เวลาที่เริ่มต้นปล่อยไอเอทานอล

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

2.8.3 เวลาการคืนตัว (Recovery time, τ_{90}^+)

เวลาการคืนตัวเป็นตัวแปรที่แสดงถึงความไวหรือความรวดเร็วในการคืนตัวของหัววัดของโครงสร้างนาโนซิงก์ออกไซด์ โดยที่ค่าความต้านทานไฟฟ้าของหัววัดจะเปลี่ยนแปลงไปตามเวลา จนมีค่าคงที่ที่เท่ากับค่าความต้านทานเริ่มต้นก่อนการปล่อยไอเอทานอล ดังสมการ

$$\tau_{90}^+ = t_{R_{\min}} - t_{0.9(R_a - R_g)} \quad (2.12)$$

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

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

2.8.4 ปริมาณการตอบสนองของเซนเซอร์ก๊าซ (Response %) [52]

เมื่อทราบค่าความต้านทานเริ่มต้นซึ่งเป็นความต้านทานในอากาศและค่าความต้านทานสุดท้ายในบรรยากาศของไอเอทานอล สามารถหาปริมาณการตอบสนองของหัววัดได้จากสมการ

$$\frac{R_a - R_g}{R_a} \times 100\% \quad (2.13)$$

ซึ่งปริมาณการตอบสนองนี้จะคำนวณออกมาในรูปเปอร์เซ็นต์ โดยปริมาณการตอบสนองของเซนเซอร์ก๊าซจะแปรผันตรงกับอุณหภูมิของเซนเซอร์ก๊าซและความเข้มข้นของไอเอทานอล ซึ่งมีความเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงของออกซิเจนไอออนจาก O_2^- ไปเป็น O^{2-} และ O^-