

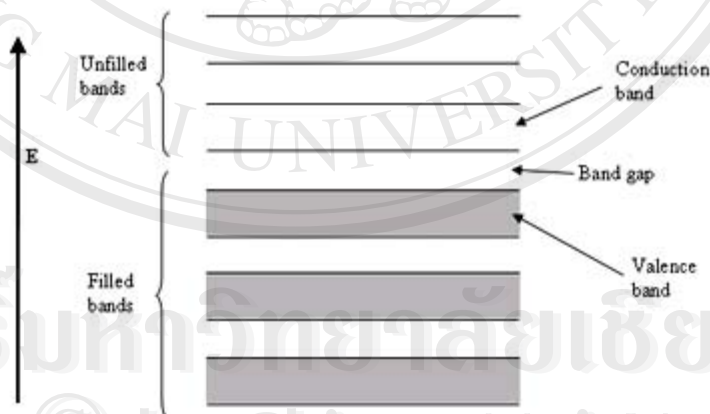
บทที่ 2

ทฤษฎี

2.1 สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor)^(16,17)

สารที่แต่ละอะตอมมีจำนวนอิเล็กตรอน ที่วงแหวนรอบนอกน้อยกว่า 4 ตัว จะเป็นตัวนำไฟฟ้า(Conductors) ที่ดีแต่ถ้ามีเกิน 4 ตัวจะเป็นฉนวนไฟฟ้าที่ดี

ดังนั้นสารกึ่งตัวนำ จึงมีความต้านทานไฟฟ้าสูงกว่าสารที่เป็นตัวนำ เช่น เงิน ทองแดง หรือ เหล็ก แต่มีความต้านทานต่ำกว่าสารที่เป็นฉนวน เช่น แบเคอร์ไลต์ แก้ว หรือ ยาง สารกึ่งตัวนำต่างๆ ไปที่นำมาใช้ในวงการอิเล็กทรอนิกส์ ได้แก่ ซิลิกอน เจอร์มันเนียม ซึ่งมีวาเลนซ์เป็น 4 หรือสารที่มีองค์ประกอบของธาตุกลุ่ม III กับ V ซึ่งในทางฟิสิกส์จะนิยามสารกึ่งตัวนำว่าเป็นฉนวนไฟฟ้าที่มีอุณหภูมิศูนย์องศาสัมบูรณ์ ($T = 0 \text{ K}$) เนื่องจากจะมีประจุอยู่เต็มแถบวาเลนซ์ (Valence band) แต่จะไม่มีอิเล็กตรอนอยู่ในแถบนำ (Conduction band) เลย ดังแสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 แสดงแผนภาพแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำที่ $T = 0 \text{ K}$

แต่ที่อุณหภูมิ $T > 0 \text{ K}$ อิเล็กตรอนอาจถูกกระตุ้นจากแถบวาเลนซ์ให้ขึ้นไปยังแถบการนำได้ ทำให้เกิดมีการนำไฟฟ้าขึ้นได้ในสารเหล่านี้ จึงสามารถนำมาใช้งานต่าง ๆ ที่อุณหภูมิห้องได้ ซึ่ง

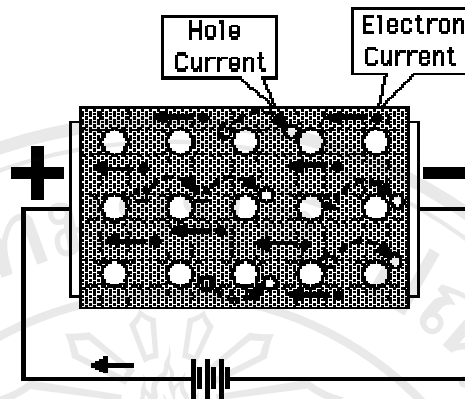
สภาพการนำไฟฟ้าขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของสารเหล่านี้ สารเหล่านี้ยังเป็นสารที่มีลักษณะค่อนข้างมาทางเป็นโลหะ เนื่องจากนำไฟฟ้าได้ดีพอสมควรที่อุณหภูมิห้อง ยังมีสารกึ่งตัวนำประเภทหนึ่งซึ่งเกิดจากการรวมตัวของโลหะ และออกซิเจน เรียกว่า โลหะออกไซด์(Metal oxide) ซึ่งประพฤติตัวคล้ายสารกึ่งตัวนำแต่มีแถบพลังงาน(E_g) กว้างกว่า 2 eV ขึ้นไป ทำให้มีสภาพคล้ายฉนวนที่อุณหภูมิห้อง ถ้าจะให้นำไฟฟ้าได้บ้างต้องทำให้ร้อนขึ้นถึงอุณหภูมิ 100 – 600°C เพื่อให้มีพลังงานความร้อนมากพอที่จะกระตุ้นประจุจากแถบเวเลนซ์ให้ขึ้นไปยังแถบการนำจึงเรียกสารพวกนี้ว่า สารกึ่งตัวนำออกไซด์ที่มีแถบพลังงานกว้าง (Wide band gap oxide semiconductor) ตัวอย่างของสารพวกนี้ได้แก่ TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , MoO_3 และ SnO_2 เป็นต้น สารพวกนี้มีคุณสมบัติพิเศษคือ สภาพการนำไฟฟ้าของสารมักจะไวต่อปริมาณความเข้มข้นของก๊าซหรือไอสาร โดยเฉพาะที่เป็นสารอินทรีย์ เช่น แอลกอฮอล์ และอะซิโตน สารกึ่งตัวนำมีคุณสมบัติดังต่อไปนี้

1. ความต้านทานไฟฟ้า จะเปลี่ยนแปลงไปเมื่ออุณหภูมิเพิ่มเติม
2. เมื่อเติมสารบางอย่างเข้าไป จะทำให้มีคุณสมบัติในการนำไฟฟ้าดีขึ้น
3. เมื่อมีแสงมาตกกระทบ จะมีการเปลี่ยนแปลงความต้านทาน และเมื่อกระแสไฟฟ้าไหล

ผ่านจะสามารถเปล่งแสงออกมาได้

2.1.1 สารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ (Intrinsic Semiconductor)

สารกึ่งตัวนำจะมีอิเล็กตรอนอยู่ในวงโคจรนอกสุดจำนวน 4 อิเล็กตรอน เมื่ออุณหภูมิสิ่งแวดล้อมสูงเกินกว่าศูนย์องศาสัมบูรณ์(absolute zero) อิเล็กตรอนวงนอกอาจหลุดไปจากตำแหน่งในอะตอม ทิ้งหลุมว่าง (hole) ไว้ที่ตำแหน่งนั้น รอจับอิเล็กตรอนจากตำแหน่งอื่นที่อยู่ใกล้กัน เมื่อให้ความต่างศักย์แก่ผลึกซิลิกอนบริสุทธิ์ ทั้งโฮลและอิเล็กตรอนอิสระจะทำให้มีกระแสไฟฟ้าไหลในวงจร อย่างไรก็ตาม กระแสดังกล่าวมีไม่มากนัก กระแสไฟฟ้าที่ไหลในสารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ จะมีทั้งกระแสที่เกิดจากอิเล็กตรอนอิสระและกระแสโฮล อิเล็กตรอนที่หลุดออกไปจากโครงผลึกเนื่องจากได้รับพลังงานจากภายนอกจะเคลื่อนที่ได้โดยอิสระภายในก้อนสารกึ่งตัวนำนั้น ซึ่งในขณะเดียวกัน อิเล็กตรอนอาจเคลื่อนที่เป็นช่วงสั้นๆ ลงไปในช่องว่างที่อิเล็กตรอนอิสระหลุดออกไป (โฮล) กระบวนการนำกระแส ในลักษณะนี้ เรียกว่า hole conduction ดังแสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 แสดงการนำกระแสในสารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ ซึ่งมีทั้งกระแสอิเล็กตรอนและกระแสโฮล

2.1.2 สารกึ่งตัวนำไม่บริสุทธิ์ (Extrinsic Semiconductor)

สารกึ่งตัวนำถ้าอยู่ในสถานะบริสุทธิ์ไม่เหมาะที่จะนำมาใช้ในเชิงปฏิบัติ จึงต้องมีการเติม (Dope) สารบางอย่างลงไปเพื่อให้ไม่บริสุทธิ์เป็นการเพิ่มประสิทธิภาพ โดยสารกึ่งตัวนำไม่บริสุทธิ์ เป็นสารที่เกิดขึ้นจากการเติมสารเจือปนลงไปในสารกึ่งตัวนำแท้ เช่น ซิลิกอน หรือ เจอร์มันเนียม เพื่อให้ได้สารกึ่งตัวนำที่มีสภาพการนำไฟฟ้าที่ดีขึ้น จะได้สารกึ่งตัวนำไม่บริสุทธิ์นี้ แบ่งออกเป็น 2 ประเภทคือ สารกึ่งตัวนำประเภทเอ็น (N-Type) และสารกึ่งตัวนำประเภทพี (P-Type)

ซิลิกอนและเจอร์มันเนียมบริสุทธิ์ เป็นวัสดุตั้งต้น ที่ นำไปผลิตสิ่งประดิษฐ์สารกึ่งตัวนำ อะตอมของแต่ละธาตุมีอิเล็กตรอนวงนอก 4 ตัว ที่อุณหภูมิเดียวกันเจอร์มันเนียมมีอิเล็กตรอนอิสระสูงกว่า จึงนำกระแสได้ดีกว่า ปัจจุบันนิยมใช้ซิลิกอนผลิตสิ่งประดิษฐ์สารกึ่งตัวนำมากกว่า เพราะใช้ได้ที่อุณหภูมิสูงกว่าเจอร์มันเนียม

อิเล็กตรอนวงนอกของธาตุจะเป็นตัวกำหนดคุณสมบัติทางปฏิกิริยาเคมีของธาตุนั้นกับธาตุอื่น และกำหนดคุณสมบัติทางไฟฟ้าของธาตุนั้น คุณสมบัติทางไฟฟ้ากำหนดโดยทฤษฎีแถบพลังงาน (band theory of solids) ซึ่งอธิบายในแง่พลังงานที่อิเล็กตรอนต้องการที่จะทำให้หลุดไปจากอะตอมและกลายเป็นอิเล็กตรอนอิสระ

2.1.2.1 สารกึ่งตัวนำชนิด N

เมื่อมีการเติมอะตอมของสารเจือปนที่อยู่ในหมู่ V (อะตอมที่มีอิเล็กตรอนที่อยู่ในวงโคจรนอกสุดจำนวน 5 อิเล็กตรอน) ลงไปในผลึกสารกึ่งตัวนำที่อยู่ในหมู่ IV (อะตอมที่มีอิเล็กตรอนที่อยู่ในวงโคจรนอกสุดจำนวน 4 อิเล็กตรอน) จะเกิดอิเล็กตรอนอิสระ 1 ตัว ทำให้สารกึ่งตัวนำที่อยู่ในหมู่ IV นี้ นำไฟฟ้าได้แบบ N อะตอม สารเจือปนที่ทำหน้าที่จ่ายอิเล็กตรอนอิสระได้นี้เรียกว่า

ว่าโดเนอร์(Donor : ผู้ให้) และมีประจุไฟฟ้าเป็นบวก สารเจือปนชนิด N ได้แก่ ฟอสฟอรัส (P) อาเซนิก(As) แอนติโมนี(Sb)

2.1.2.2 สารกึ่งตัวนำชนิด P

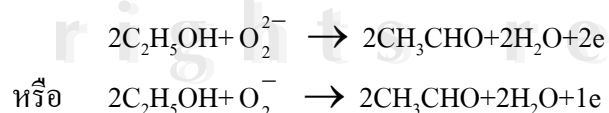
เมื่อมีการเติมอะตอมของสารเจือปนที่อยู่ในหมู่ III (อะตอมที่มีอิเล็กตรอนที่อยู่ในวงโคจรนอกสุดจำนวน 3 อิเล็กตรอน ลงไปในผลึกสารกึ่งตัวนำที่อยู่ในหมู่ IV จะขาดอิเล็กตรอน 1 ตัว เราเรียกสถานะนี้ว่า โฮล(Hole แปลว่า หลุม) โฮลจะจับอิเล็กตรอนที่อยู่ข้างเคียงได้ จึงทำให้เกิดโฮลข้างเคียงจนดูเหมือนว่าโฮลเคลื่อนที่ได้ ผลึกที่มีโฮลเคลื่อนที่ได้นี้จึงมีการนำไฟฟ้าแบบ P อะตอมของสารเจือปนที่ทำให้เกิดโฮลนี้เรียกว่า เอกเซปเตอร์ (Acceptor : ผู้รับ) เมื่อรับอิเล็กตรอนมาแล้วอะตอมนี้จึงมีประจุไฟฟ้าเป็นลบ สารเจือปนชนิด P ได้แก่ โบรอน(B) อินเดียม (In)

2.2 สมบัติของหัวตรวจวัดไอเอทานอลของท่อนาโนคาร์บอน⁽¹⁸⁾

ท่อนาโนคาร์บอน(Carbon nanotubes) มีคุณสมบัติทางไฟฟ้าแบบสารกึ่งตัวนำ เมื่อท่อนาโนคาร์บอนมีอุณหภูมิสูงขึ้น โมเลกุลของออกซิเจน(O_2) ในอากาศจะเกาะติดบริเวณพื้นผิวท่อนาโนคาร์บอนโดยที่โมเลกุลของออกซิเจนจะดึงอิเล็กตรอนพาหะหรืออิเล็กตรอนในแถบนำ (Conduction band) จากผิวของท่อนาโนคาร์บอน แล้วเปลี่ยนสภาพเป็นไอออน แล้วไปยึดติดที่ผิวตามสมการ



จากสมการเคมีจะทำให้โฮลประจุพาหะของท่อนาโนคาร์บอนมีจำนวนเพิ่มขึ้นเมื่อปล่อยไอเอทานอลเข้าไป ท่อนาโนคาร์บอนจะดูดซับ (absorption) โมเลกุลของเอทานอล ซึ่งโมเลกุลของเอทานอลจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนไอออนที่เกาะอยู่ผิวของท่อนาโนคาร์บอน ตามสมการ



จากปฏิกิริยาดังกล่าวทำให้ได้อิเล็กตรอน ซึ่งอิเล็กตรอนดังกล่าวสามารถไปจับคู่กับโฮลบริเวณผิวทำให้จำนวนโฮลลดลง ส่งผลให้สภาพต้านทานไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนมีค่าเพิ่มขึ้น และเมื่อหยุดให้อิเอทานอลสภาพต้านทานก็จะกลับสู่สถานะเดิมอีกครั้ง

2.3 สมบัติของหัวตรวจวัดไอเอทานอลของวัสดุคอมโพสิตระหว่างท่อนาโนคาร์บอนกับพอลิเมอร์ (CNTs-Polymer composites)⁽⁷⁾

หัวตรวจวัดก๊าซ CNTs-Polymer composites จะมีหลักการทำงานโดยการเปลี่ยนแปลงสมบัติการนำไฟฟ้าเมื่อมีโมเลกุลของสารอินทรีย์มาสัมผัสที่สายโซ่ของโมเลกุลพอลิเมอร์

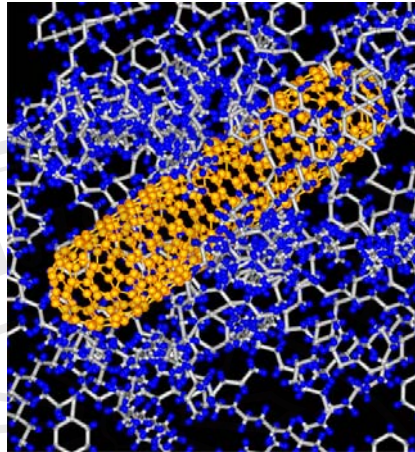
วัสดุคอมโพสิตระหว่างพอลิเมอร์กับท่อนาโน มีสมบัติทางไฟฟ้าได้มาจากท่อนาโนคาร์บอน ส่วนพอลิเมอร์ที่เป็นฉนวนทำหน้าที่เป็นเมทริกซ์(matrix) ซึ่งช่วยคงรูปร่างระหว่างการขึ้นรูป ความสามารถในการนำไฟฟ้าจะขึ้นอยู่กับการสัมผัสกันของอนุภาคของท่อนาโนคาร์บอน ดังแสดงในรูปที่ 2.3 เป็นโมเดลของ CNTs-Polymer composites⁽¹⁹⁾ ซึ่งโมเลกุลพอลิเมอร์(สีน้ำเงิน)อยู่ล้อมรอบท่อนาโนคาร์บอน(สีส้ม)

การตอบสนองทางไฟฟ้าของวัสดุคอมโพสิตระหว่างพอลิเมอร์กับท่อนาโนคาร์บอนจะเกิดขึ้นเนื่องจากมี conducting paths ที่อยู่ภายในวัสดุคอมโพสิต ซึ่ง conducting paths จะเป็นบริเวณที่อยู่ระหว่าง conducting sticks โดยมีระยะห่างที่อิเล็กตรอนสามารถกระโดดข้ามไปได้

เมื่อระยะห่างระหว่างท่อนาโนคาร์บอนที่อยู่ติดกันมีค่าเพิ่มขึ้นจะทำให้ค่าความต้านทานของจุดเชื่อมระหว่างท่อนาโนคาร์บอนมีค่าเพิ่มขึ้นด้วย

เมื่อวัสดุคอมโพสิตระหว่างพอลิเมอร์กับท่อนาโนคาร์บอนมีการดูดซึมไอของสารอินทรีย์จะทำให้พอลิเมอร์มีการขยายตัวเป็นการเพิ่มปริมาตรของ conducting paths และระยะห่างระหว่างท่อนาโนคาร์บอนที่อยู่ติดกัน ดังนั้นความต้านทานจุดเชื่อมระหว่างท่อนาโนคาร์บอนจะเพิ่มขึ้นด้วย⁽²⁰⁾

เมื่อปล่อยไอเอทานอลสัมผัสกับหัวตรวจวัดไอเอทานอล ไอเอทานอลจะสัมผัสกับสายโซ่ของพอลิเมอร์ทำให้เกิดการขยายตัวมีปริมาตรเพิ่มมากขึ้น ทำให้ท่อนาโนคาร์บอนที่อยู่ติดกันแยกออกจากกันมากขึ้นด้วย ส่งผลให้ค่าความต้านทานของหัวตรวจวัดไอเอทานอลมีค่าเพิ่มขึ้นตามไปด้วย



รูปที่ 2.3 แสดง Carbon nanotube – Polymer composite

2.4 สภาพไวการตอบสนอง(Sensitivity, S)

สภาพไวการตอบสนองเป็นตัวแปรที่สำคัญในการวัดความเข้มข้นของไอเอทานอลที่แสดงถึงอัตราการเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนเมื่อได้รับไอเอทานอลซึ่งนิยามตามสมการ

$$\text{สภาพไวการตอบสนอง (S)} = \frac{R_g}{R_a}$$

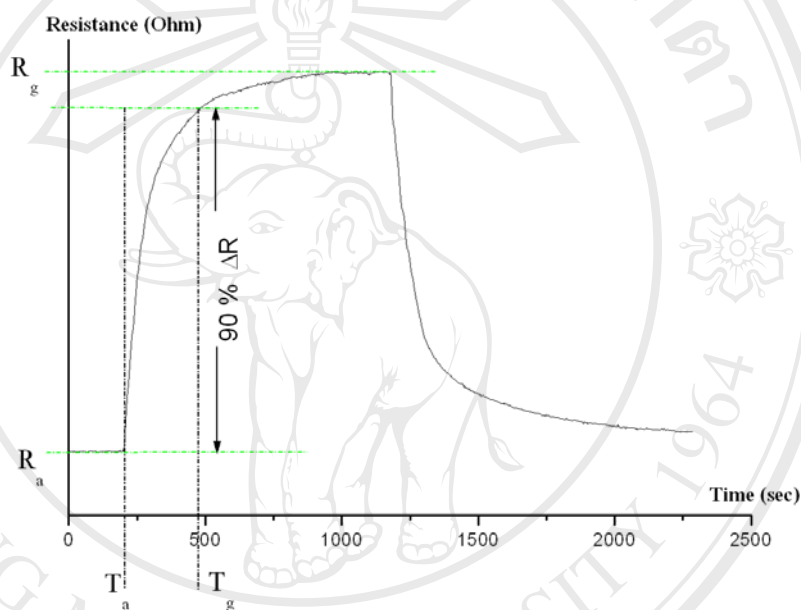
เมื่อ R_g คือ ค่าความต้านทานของหัวตรวจวัดไอเอทานอลในบรรยากาศไอเอทานอล
 R_a คือ ค่าความต้านทานของหัวตรวจวัดไอเอทานอลในอากาศ

2.5 เวลาการตอบสนอง(Response time, τ_{90}^+)

เป็นตัวแปรที่แสดงถึงความรวดเร็วในการตอบสนองต่อไอเอทานอล เมื่อหัวตรวจวัดไอเอทานอลดูดซับไอเอทานอล ค่าความต้านทานไฟฟ้าของหัวตรวจวัดไอเอทานอลจะเปลี่ยนแปลงตามเวลาแล้วจะมีค่าคงที่ค่าหนึ่ง(steady state response) เวลาที่ค่าความต้านทานไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงไปเท่ากับ 90 เปอร์เซ็นต์ ของผลต่างของค่าความต้านทานไฟฟ้าเดิมกับค่าความต้านทานไฟฟ้าที่คงที่แล้วในบรรยากาศของไอเอทานอลดังรูปที่ 2.3 ค่าเวลาการตอบสนองหาได้จาก

$$\tau_{90}^+ = T_g - T_a$$

เมื่อ T_g คือ เวลา ณ จุดที่กราฟมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าเปลี่ยนไป 90 เปอร์เซ็นต์
 T_a คือ เวลา ณ จุดเริ่มต้นมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าเปลี่ยนไป



รูปที่ 2.4 แสดงกราฟการเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้าในการทดสอบหัวตรวจวัดไอเอทานอล เพื่อหาค่าสภาพไวการตอบสนองและเวลาการตอบสนอง

2.6 เวลาในการคืนตัว (Recovery time, τ_{90}^-)

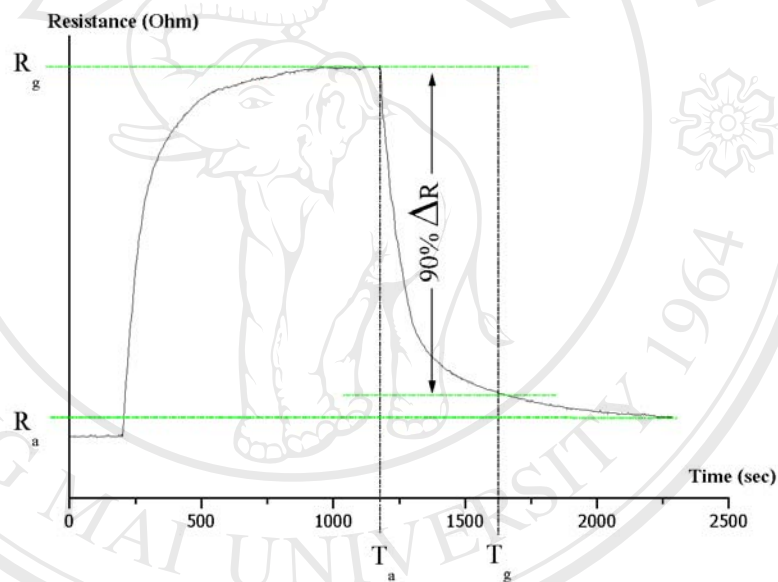
เป็นตัวแปรที่แสดงถึงความรวดเร็วในการคืนตัวเมื่อหัวตรวจวัดไอเอทานอลหยุดทำปฏิกิริยากับไอเอทานอล จะทำให้ค่าความต้านทานไฟฟ้าของสารคืนตัวที่ค่าความต้านทานไฟฟ้าเริ่มต้น โดยจะเปลี่ยนแปลงตามเวลาอยู่ครู่หนึ่ง จากนั้นค่าความต้านทานไฟฟ้าจะคงที่เมื่อเทียบกับเวลา (Steady State Response) เวลาที่มีการเปลี่ยนแปลงสภาพต้านทานไฟฟ้าจนมีค่าเป็น 90 เปอร์เซ็นต์ ของผลต่างของค่าความต้านทานไฟฟ้าที่คงที่แล้วในบรรยากาศไอเอทานอลกับค่า

ความต้านทานไฟฟ้าที่คงที่ในอากาศหลังไม่ได้รับไอเอทานอล ดังรูปที่ 2.4 ค่าเวลาในการคืนตัวหาได้จาก

$$\tau_{90}^- = T_g - T_a$$

เมื่อ T_g คือ เวลา ณ จุดที่กราฟมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าเปลี่ยนไป 90 เปอร์เซ็นต์

T_a คือ เวลา ณ จุดเริ่มต้นมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าเปลี่ยนไป



รูปที่ 2.5 แสดงกราฟการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานไฟฟ้าในการทดสอบหัวตรวจวัดไอเอทานอลเพื่อหาค่าสภาพไวการตอบสนอง และเวลาในการคืนตัว