

บทที่ 2

ทฤษฎีและหลักการ

2.1 การตรวจจับทางเคมีของสารกึ่งตัวนำ

2.1.1 วัสดุตรวจจับทางเคมี

วัสดุที่นิยมนำมาใช้ในการตรวจจับทางเคมีประเภทฟิล์มบางของโลหะออกไซด์ เช่น เหล็กออกไซด์ (Fe_2O_3), ทินออกไซด์ (SnO_2), ซิงค์ออกไซด์ (ZnO), ทังสเตนไตรออกไซด์ (WO_3), และอินเดียมออกไซด์ (In_2O_3) เป็นต้น นิยมทำการเคลือบฟิล์มลงบนฐานรองอลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3), กระจกหรือแก้ว (Glass), ซิลิคอนไดออกไซด์ (SiO_2), และ ซิลิคอน (Silicon) เป็นต้น ซึ่งมีตัวเติมเพื่อช่วยให้ความไวในการตรวจจับดีขึ้น เช่น เงิน (Ag), แพลทินัม (Pt), พลาเดียม (Pd), อลูมิเนียม (Al), และเหล็กออกไซด์ (Fe_2O_3) เป็นต้น มีความสามารถในการตรวจจับก๊าซได้หลากหลาย เช่น คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO), อะซายีน (AsH_3), ไนโตรเจน (N_2), ออกซิเจน (O_2), แอมโมเนีย (NH_3), ไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S), และก๊าซโอโซน (O_3) เป็นต้น

วัสดุโลหะออกไซด์ที่นำมาใช้เป็นวัสดุในการตรวจจับทางเคมี สร้างขึ้นจากกระบวนการปลูกฟิล์มด้วยเทคโนโลยีฟิล์มหนาและเทคโนโลยีฟิล์มบาง เมื่อวัสดุโลหะออกไซด์สัมผัสกับก๊าซและเกิดปฏิกิริยาขึ้นระหว่างชั้นฟิล์มโลหะออกไซด์กับก๊าซทดสอบ จะส่งผลให้ค่าสภาพต้านทานของฟิล์มโลหะออกไซด์เกิดการเปลี่ยนแปลง ซึ่งเราสามารถแบ่งรูปแบบของการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีที่เป็นผลทำให้ค่าสภาพต้านทานของโลหะออกไซด์เปลี่ยนแปลงได้ 2 แบบ คือ ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation Reaction) และปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction Reaction)

ปฏิกิริยาออกซิเดชัน ก๊าซทดสอบจะถูกออกซิไดซ์ (Oxidize) คือให้อิเล็กตรอนแก่ฟิล์มโลหะออกไซด์ และฟิล์มโลหะออกไซด์จะทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์ (Reduce) จะมีผลทำให้ฟิล์มโลหะออกไซด์มีค่าความต้านทานลดลง ส่วนปฏิกิริยารีดักชัน ก๊าซทดสอบจะถูกรีดิวซ์ (Reduce) คือดึงอิเล็กตรอนจากฟิล์มโลหะออกไซด์ และฟิล์มโลหะออกไซด์จะทำหน้าที่เป็นตัวออกซิไดซ์ (Oxidize) มีผลทำให้ฟิล์มโลหะออกไซด์มีค่าความต้านทานเพิ่มขึ้น

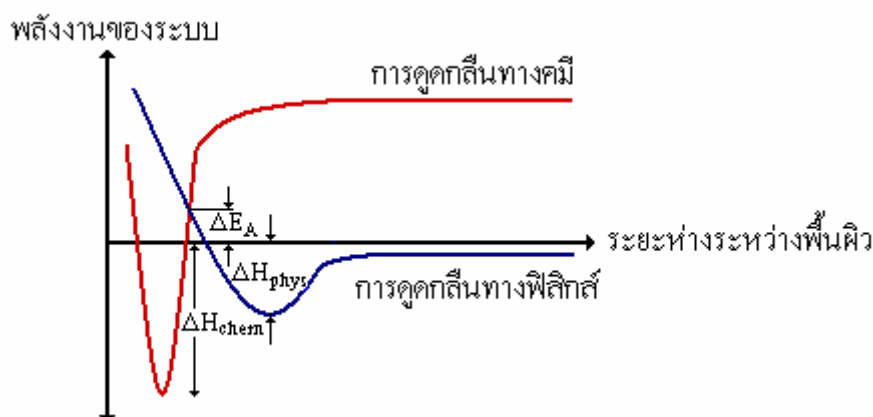
จากเหตุผลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าการตรวจจับทางเคมีของวัสดุสารกึ่งตัวนำ มีความจำเป็นต้องทราบว่า เมื่อสารกึ่งตัวนำสัมผัสกับก๊าซแล้วจะมีผลต่อสภาพต้านทานไฟฟ้าอย่างไร, ขนาดเม็ดเกรนและลักษณะโครงสร้างผลึก มีผลอย่างไรกับการดูดซับก๊าซรวมทั้งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น, การให้ก๊าซเผาไหม้แล้วเกิดปฏิกิริยาอย่างไร, การเติมสารกระตุ้น (Catalysts) มีผลอย่างไรต่อการทำปฏิกิริยาก๊าซเผาไหม้, และขั้นตอนที่ใช้ในกระบวนการทางเคมีและฟิสิกส์ เพื่อควบคุมการทำงานของหัวตรวจวัดก๊าซ

2.1.2 รูปแบบของการดูดกลืนก๊าซ

การดูดกลืนก๊าซที่บริเวณพื้นผิวของสารกึ่งตัวนำโดยทั่วไปจะประกอบด้วย 2 รูปแบบ คือ การดูดกลืนทางฟิสิกส์ (Physisorptions) และการดูดกลืนทางเคมี (Chemisorptions)

การดูดกลืนทางฟิสิกส์ เป็นการดูดกลืนที่ไม่แข็งแรงด้วยพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 0.1 ถึง 0.12 อิเล็กตรอนโวลต์ (eV) ระหว่างรอยสัมผัสทั้งสองของแรงดึงดูดระหว่างขั้วไดโพล (Dipole to Dipole) พลังงานของระบบ (ΔH_{phys}) มีค่าประมาณ 2 ถึง 5 kcal/mol จากรูปที่ 2.1 แสดงแบบจำลอง Lennard-Jones พลังงานของระบบ (ΔH_{phys}) จะมีค่ามากที่สุดบริเวณพื้นผิวหรือระยะห่างระหว่างพื้นผิวมีค่าเข้าใกล้ศูนย์ และในรูปที่ 2.2 การเปลี่ยนแปลงของปริมาณการดูดกลืนทางฟิสิกส์จะขึ้นกับอุณหภูมิ คือ ที่อุณหภูมิต่ำจะมีปริมาณการดูดกลืนทางฟิสิกส์มากที่สุด

การดูดกลืนทางเคมีเป็นพลังงานยึดเหนี่ยวที่มีค่าพลังงานที่ใช้ในการแยกโมเลกุลของก๊าซออกเป็นอะตอม โดยมีค่าพลังงานของระบบ (ΔH_{phys}) มากกว่า 15 kcal/mol จากรูปที่ 2.1 เมื่ออะตอมเข้าใกล้ผิวจะเกิดพันธะเคมี และพลังงานการดูดกลืนทางเคมีมีค่าเป็นลบและมากกว่าพลังงานการดูดกลืนทางฟิสิกส์ และในรูปที่ 2.2 ที่อุณหภูมิสูงจะมีปริมาณการดูดกลืนทางเคมีค่าสูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับปริมาณการดูดกลืนทางฟิสิกส์

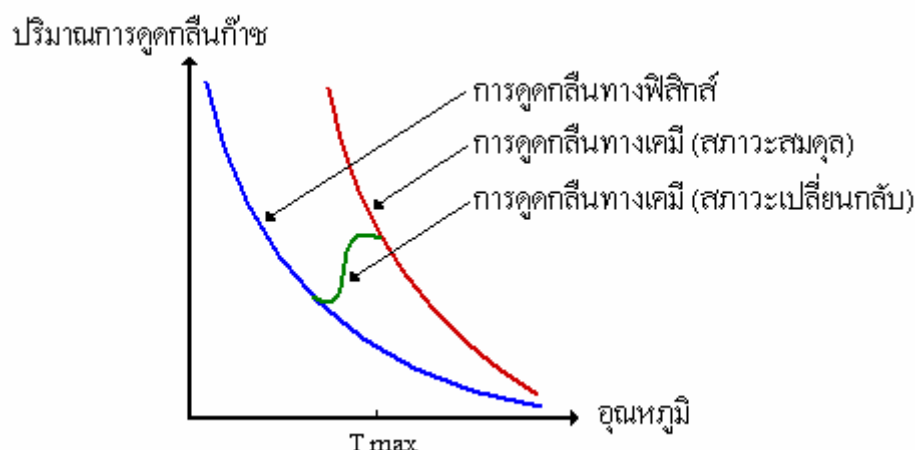


รูปที่ 2.1 แบบจำลอง Lennard-Jones การดูดกลืนทางฟิสิกส์ และการดูดกลืนทางเคมี โดยที่

ΔH_{phys} คือ พลังงานการยึดเหนี่ยวของระบบ

ΔH_{chem} คือ พลังงานการยึดเหนี่ยวของระบบ

ΔE_A คือ พลังงานการกระตุ้นการดูดกลืนทางเคมี



รูปที่ 2.2 ปริมาณการดูดกลืนก๊าซที่อุณหภูมิค่าต่างๆ

2.2 ปฏิริยาของการดูดซับก๊าซที่ผิวของสารกึ่งตัวนำ

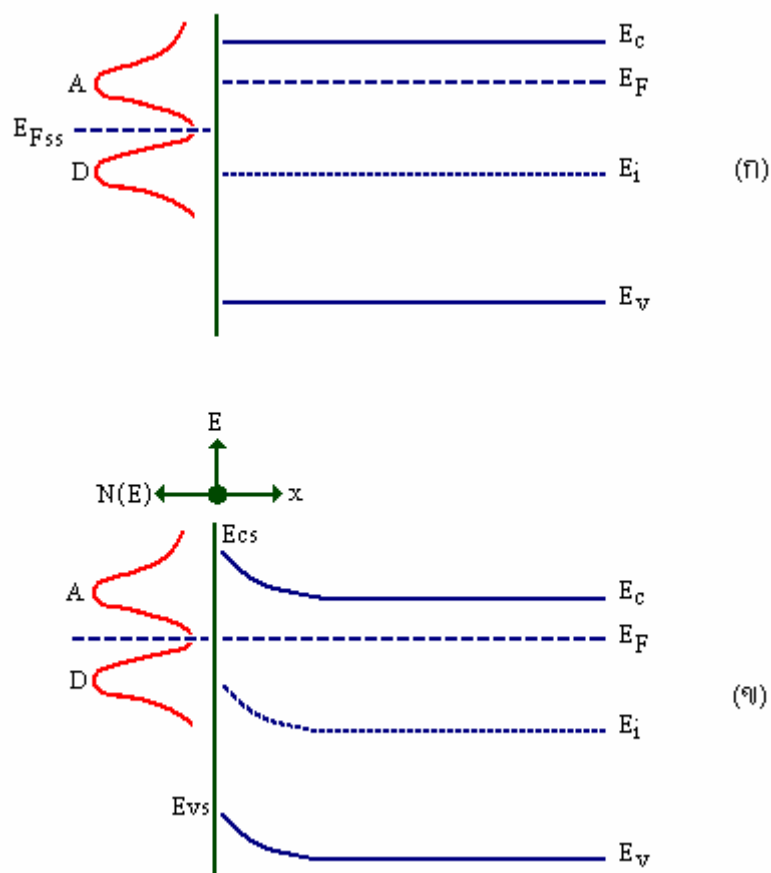
2.2.1 สถานะพื้นผิว (Surface state) ในการตรวจจับทางเคมี

วัสดุโลหะออกไซด์ที่ถูกนำมาใช้ในการตรวจจับก๊าซส่วนมาก จะเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (N-type) เนื่องจากสารกึ่งตัวนำชนิดพี (P-type) มีเสถียรภาพในการตอบสนองต่อก๊าซที่บริเวณผิวของสารน้อยกว่าสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น และเมื่อสารกึ่งตัวนำชนิดพีทำปฏิกิริยากับก๊าซอาจทำให้คุณสมบัติของสารเปลี่ยนไปอย่างถาวร ดังนั้น จึงเน้นพิจารณาถึงสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบริเวณผิวสัมผัสของเนื้อสาร

บริเวณผิวสัมผัสของเนื้อสารนั้น การขาดหายของอะตอมรอบข้าง 1 หรือ 2 อะตอม ทำให้เกิดเป็นพันธะแขวนห้อย (Dangling bonds) ซึ่งจะไม่มีการชดเชยของส่วนที่ขาดหายไปและไม่มีการรวมกับอะตอมรอบข้าง

อินเดียมออกไซด์ (In_2O_3) เป็นวัสดุโลหะออกไซด์ที่มีไอออนลบและไอออนบวกที่มีการจัดเรียงพันธะไม่เป็นระเบียบและไม่แข็งแรง ประจุบวกของอินเดียม (In^+) โดยทั่วไปจะมีประจุลบของออกซิเจนไอออน (O^-) ล้อมรอบอยู่ เมื่อปริมาณไอออนลบที่ล้อมรอบอยู่นั้นมีปริมาณน้อย ไอออนบวกจึงเกิดปฏิกิริยากับอิเล็กตรอนโดยมีความสามารถในการดึงอิเล็กตรอน ดังนั้นการจัดเรียงของแถบความนำในสภาวะนี้จะอยู่ในระดับพลังงานที่ต่ำกว่าแถบความนำจริง และสามารถดึงอิเล็กตรอนจากเนื้อสาร อีกทั้งยังสามารถเกิดปฏิกิริยากับด่างสร้างพันธะที่มีอนุมูล OH^- ซึ่งเหมือนกับว่าที่บริเวณผิวมีเฉพาะไอออนลบ เนื่องจากมีอิเล็กตรอนอิสระที่ทำให้เกิดการจับคู่ทางพันธะ ดังนั้นจะทำให้ระดับพลังงานของประจุลบมีค่าสูงกว่าแถบวาเลนซ์จริง ไอออนเหล่านั้นสามารถดึงไฮโดรเจนหรือให้อิเล็กตรอนแก่เนื้อสาร แต่เมื่อทำปฏิกิริยาเคมีกับกรดที่มีอนุมูล H^+ อิเล็กตรอนอิสระจะไม่สามารถอยู่ในชั้นสถานะผิวได้ ลักษณะการจัดเรียงตัวถูกอธิบายโดย

แบบจำลองของเมดลิ่ง (Madelung model) เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิต่ำ เนื้อสารจะถูกครอบคลุมด้วยไอน้ำที่มีอนุภาค OH^- เกิดพันธะกับไอออนบวกที่พื้นผิว และ H^+ จะอยู่บริเวณที่มีไอออนลบ ดังนั้นอิทธิพลของน้ำในการจับก๊าซทำให้เกิดความไม่ชัดเจน ซึ่งจะพบว่าหัวตรวจจับก๊าซโลหะออกไซด์ชนิดต่างๆ ตอบสนองในบริเวณที่มีความชื้นสูง ที่อุณหภูมิสูง น้ำที่ถูกดูดซับจะถูกขับออกจากบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาหรือบริเวณรอยสัมผัสของสถานะต่างหรือสถานะกรด กับอะตอมผู้ให้หรือผู้รับก็ได้



รูปที่ 2.3 แบบจำลองการเกิดประจุที่ผิวของสารกึ่งตัวนำ อะตอมผู้ให้ (D) และ อะตอมผู้รับ (A)

สถานะผิวจะแสดงถึงความหนาแน่นของระดับพลังงาน $N(E)$

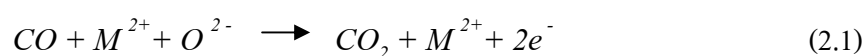
(ก) กรณีที่ไม่มีการแลกเปลี่ยนประจุระหว่างสารกึ่งตัวนำและสถานะที่ผิว

(ข) กรณีที่อิเล็กตรอนจากผิวสารกึ่งตัวนำเคลื่อนที่ไปยังสถานะผิวจนถึงสมดุล

เหตุผลดังกล่าวข้างต้น สามารถอธิบายได้ด้วยแถบพลังงานที่อยู่ในเทอมของสถานะผิว “Surface states” ซึ่งจะมีทั้งสถานะผู้ให้และสถานะผู้รับของอะตอมที่ผิว ดังรูปที่ 2.3 เป็นแบบจำลองแถบพลังงานที่ผิว ประกอบด้วย พลังงานที่แถบนำ (E_c), แถบวาเลนซ์ (E_v), ระดับครึ่ง

ของแถบพลังงาน (E_F), และระดับเฟอร์มิที่สถานะผิว (E_F) สามารถอธิบายได้ว่า ความหนาแน่นของแถบพลังงาน $N(E)$ ซึ่งเป็นฟังก์ชันของ E มีหลายเหตุผลที่ใช้สนับสนุน เช่น ที่ชั้นของผิวที่มีอยู่หลายชั้นนั้นและแสงสามารถทะลุผ่านผลึกได้ โดยที่แต่ละชั้นจะมีระดับพลังงานไม่เท่ากัน ดังนั้นจึงแสดงแถบพลังงานออกเป็น 2 ระดับ ที่อยู่ภายในสถานะผู้รับในเทอมของ A ที่เชื่อมโยงกับไอออนลบ โดยในรูป 2.3 (ก) เป็นแบบจำลองของแถบพลังงาน ถ้าไม่มีการแลกเปลี่ยนประจุระหว่างสถานะผิว และสารกึ่งตัวนำ “flat bands” ซึ่งในกรณีนี้ พลังงานเฟอร์มิของสารกึ่งตัวนำจะไม่มีความสัมพันธ์กับพลังงานเฟอร์มิที่สถานะผิว (E_{Fss}) และในรูป 2.3 (ข) เป็นแบบจำลองแถบพลังงานในภาวะสมดุล คือ บริเวณใกล้กับพื้นผิวของสารกึ่งตัวนำอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่จากระดับพลังงานเฟอร์มิสูง (high E_F) ไปสู่ระดับพลังงานเฟอร์มิต่ำ (low E_F) เกิดความต่างศักย์ 2 ชั้น (double-layer voltage) ที่สถานะผิวอันเนื่องจากการแบ่งแยกของประจุ ทำให้เกิดการยกระดับพลังงานที่ชั้นผิว ทั้ง E_{CS} และ E_{VS} ที่บริเวณผิว เมื่อความต่างศักย์ 2 ชั้น มีค่ามากพอที่จะทำให้ระดับพลังงานเฟอร์มิของทั้งระบบ โดย E_F เท่ากับ E_{Fss} ระบบจะเข้าสู่ภาวะสมดุล และการเปลี่ยนแปลงของแถบพลังงานใกล้กับบริเวณผิวจะถูกเรียกว่า “band bending”

ข้อสำคัญในการพิจารณา คือ การวิเคราะห์ความสามารถในการดูดซับและแบ่งแยกที่สถานะผิว เป็นการฉีดอิเล็กตรอนเข้าไปในสารกึ่งตัวนำ (Reducing agents) หรือรับอิเล็กตรอนจากสารกึ่งตัวนำ (Oxidizing agents) เช่น ไฮโดรเจนเมื่อถูกดูดกลืนจะฉีดอิเล็กตรอนเข้าไปในสารกึ่งตัวนำ และจะได้เป็น H^+ ส่วนออกซิเจนเมื่อถูกดูดกลืนจะจับอิเล็กตรอนจากสารกึ่งตัวนำได้เป็น O^- การอธิบายทางด้านคณิตศาสตร์ สามารถอธิบายได้เหมือนกรณีของสถานะผิว เราใช้เทอมของสถานะผิวในการอธิบายระดับพลังงานพื้นผิวต่อชนิดของการดูดกลืน ตัวอย่างเช่น ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) เคลื่อนเข้าสู่ผิวและทำปฏิกิริยากับโลหะออกไซด์ (M) แสดงดังสมการ (2.1)



ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จะถูกออกซิไดซ์ (Oxidize) คือ ให้อิเล็กตรอนแก่โลหะออกไซด์ และโลหะออกไซด์จะทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์ (Reduce) เป็นการลดจำนวนออกซิเจนของโลหะออกไซด์

กระแสไฟฟ้าในรูปแบบชั้นคู่ (double layer) ในรูป 2.3 (ข) นั้นสามารถแบ่งออกได้ 3 ชนิด โดยทั้งหมดสามารถสร้างแบบจำลองการดูดกลืนที่สถานะผิว ด้วยการสมมุติให้มีระดับพลังงานอยู่เพียง 1 ระดับ ดังนั้น ระดับพลังงานของผู้ให้จะเป็นกลางเมื่อไม่ถูกแรงยึดเหนี่ยว ดังตัวอย่างสมการ (2.2)



และกรณีอะตอมผู้รับจะแสดงความเป็นกลางเมื่อไม่ถูกยึดเหนี่ยว ตามสมการที่ (2.3)



แบบที่ 1 ถ้าอิเล็กตรอนถูกฉีดเข้าไปในสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น จะเกิดขึ้นสะสมของประจุพาหะ (Accumulation layer) ดังรูป 2.4 (ก) การเกิดขึ้นคู่ (double layer) ระหว่างสถานะผิวที่เป็นประจุบวกและอิเล็กตรอนที่ถูกฉีดเข้าไป เนื่องจากอิเล็กตรอนที่ถูกฉีดมีการเคลื่อนที่กระแทกปิดทับผิว และผลทางไฟฟ้าจากชั้นคู่ไม่ลึกมาก จะมีขนาดเพียงไม่กี่อังสตรอม (ประมาณ 10 Å) เข้าไปในเนื้อสารกึ่งตัวนำ ระดับพลังงานเฟอร์มีที่พื้นผิวเปลี่ยนไปเป็น $d\psi$ โดย ψ คือ ความต่างศักย์ของชั้นคู่ ระยะห่างระหว่างชั้นประจุ d มีความสัมพันธ์กับค่าเก็บประจุ (C) ของชั้นคู่ ดังสมการ (2.4)

$$C = \frac{q(dN)}{(d\psi)} = \frac{\epsilon \cdot \epsilon_0}{d} \quad (2.4)$$

โดยที่ C คือ ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า (ฟารัดต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่)
 N คือ ความหนาแน่นประจุที่สถานะผิวต่อพื้นที่
 ϵ คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก
 ϵ_0 คือ ค่าเพอร์มิททิวิตี (Permittivity) สุญญากาศ

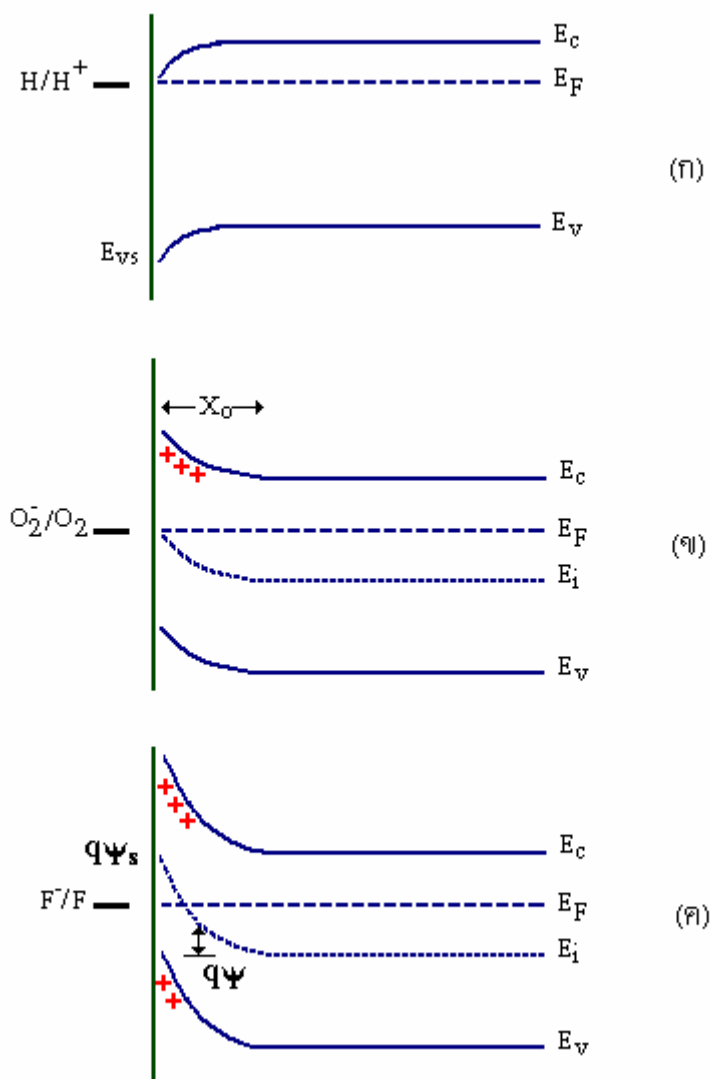
สำหรับชั้นสะสม ค่า d จะมีค่าน้อย ที่สภาวะสมดุล N จะมีค่ามาก การเคลื่อนย้ายประจุเข้าไปในสารกึ่งตัวนำจะดำเนินต่อไปจนสมดุล เมื่อระดับพลังงานเฟอร์มีของสารกึ่งตัวนำเป็นการอธิบายการยึดเหนี่ยวที่สถานะผิว ชั้นสะสมจะเกิดบนสารกึ่งตัวนำชนิดพี เมื่อโฮลถูกฉีดเข้าไปในแถบวาเลนซ์ อิเล็กตรอนจะถูกดึงจากชั้นวาเลนซ์โดยผู้รับที่แข็งแรง ชั้นสะสมจะเกิดขึ้นระหว่างสถานะผิวที่มีประจุลบกับโฮลที่อยู่ในแถบวาเลนซ์

แบบที่ 2 ถ้าอิเล็กตรอนถูกดึงออกจากชั้นแถบความนำของสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น ผู้รับประจุที่สถานะผิวจะเกิดเป็นชั้นปลอดประจุพาหะ (depletion layer) ดังรูป 2.4 (ข) โดยชั้นคู่ (double layer) ที่เกิดขึ้นระหว่างพื้นผิวประจุลบและประจุบวกของอะตอมผู้ให้ในสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น การดึงอิเล็กตรอนจะยังคงดำเนินต่อไปจนกระทั่งถึงระดับพลังงานเฟอร์มีในสารกึ่งตัวนำ ซึ่งจะเป็นสถานะผิวของวัสดุตรวจจับ โดยทั่วไปประจุนี้จะมีค่าๆ หนึ่งในชั้นคู่ อย่างไรก็ตาม ในสารกึ่งตัวนำประจุจะถูกแบ่งเป็นอะตอมผู้ให้และจะมีจำนวนจำกัด การกำหนดจำนวนประจุจะแสดงถึงความ

หนาของชั้นคู่ที่ขยายเข้าไปในสารกึ่งตัวนำ จากสมการ (2.4) ค่า d จะมีค่ามาก ในกรณีของชั้นปลอดประจุพาหะมีความหนาแน่นของประจุที่สถานะผิวมีค่าต่ำ อยู่ในช่วง 0.001 ของชั้นเดี่ยว (mono layer) ส่วนการเกิดชั้นปลอดประจุพาหะของสารกึ่งตัวนำชนิดพี เมื่อโฮลถูกดึงจากแถบวาเลนซ์ โดยอะตอมผู้ให้จากชั้นสถานะออกจากชั้นคู่ระหว่างประจุลบของไอออนผู้รับในเนื้อสารใกล้ผิว และประจุบวกที่สถานะผิว

แบบที่ 3 เป็นแบบที่มีความน่าสนใจน้อยในด้านการตรวจจับก๊าซ ในสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น จะเกิดชั้นกลับ (inversion layer) เมื่อมีความต้องการรับประจุ (oxidizing agent) อย่างรุนแรงที่ผิว รูป 2.4 (ค) แสดงตัวอย่างของฟลูออรีนเป็นตัวออกซิไดซ์ ถ้าสถานะผิวมีระดับพลังงานใกล้เคียงกับแถบวาเลนซ์ จะทำให้พลังงานเฟอร์มิเข้าใกล้ระดับพลังงานของสถานะผิว เพื่อให้เกิดความสมดุลพลังงานเฟอร์มิที่ผิวต้องใกล้เคียงกับแถบวาเลนซ์ ถ้าพลังงานเฟอร์มิอยู่ใกล้แถบวาเลนซ์มากกว่าแถบความนำจะมีความหนาแน่นของโฮลมากพอ ในทางกลับกันอะตอมผู้รับที่สถานะผิวจะมีค่าน้อยในแถบความนำแสดงว่าจะเกิดการดึงอิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์ จากรูปที่ 2.4 (ค) ที่ผิวจะเกิดการกลับชนิดของสาร (inverted) ซึ่งในสารชนิดเอ็นจะเปลี่ยนเป็นชนิดพี ที่ผิว ในกรณีของมอสเฟตชั้นกลับ จะถูกการเหนี่ยวนำ โดยการป้อนศักดาไฟฟ้าที่เกต การป้อนสนามไฟฟ้าด้วยค่าที่มากจะทำให้เกิดประจุบวกที่สารชนิดเอ็น ถ้าค่าสนามไฟฟ้ามีค่ามากพอบางส่วนของประจุบวกจะกลายเป็นโฮลในชั้นวาเลนซ์

ส่วนที่สำคัญที่สุดที่ผิว (Surface layer) ในก๊าซเซนเซอร์ คือ ชนิดชั้นปลอดประจุพาหะ (depletion layer) ส่วนของการวิเคราะห์ในกรณีใช้สถานะผิวต่างๆ ตัวอย่างเช่น โมเลกุลของออกซิเจนจะเป็นตัวรับประจุในสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น ในสมการ (2.1) หลักเลียงการแตกตัวที่ยุ่งยากของออกซิเจน (ในส่วนของพลังงานเคมี) เราจะสมมุติเพียง 1 ระดับชั้นพลังงานสำหรับสถานะผิว และสมมุติความเข้มข้นของสารเจือไม่ขึ้นอยู่กักระยะทาง พิจารณาเฉพาะผลของการดูดกลืนก๊าซต่อการเปลี่ยนแปลงความต้านทานของสารกึ่งตัวนำ โดย μ แสดงถึงศักดาที่สัมพันธ์กับพลังงานศักย์ในเนื้อสาร สถานะผิวที่แสดงโดยรูปแบบง่ายๆ เพียงชั้นเดี่ยว (single layer) ถ้ามีการยึดเหนี่ยวที่ชั้นนี้ ที่ว่างจะเกิดรีดิวซ์ (reducing agent) เช่น O_2^- แต่ถ้าไม่มีการยึดเหนี่ยวในชั้นนี้ บริเวณที่ว่างจะเกิดการออกซิไดซ์ (oxidizing agent) เช่น O_2



รูปที่ 2.4 แบบจำลองแถบพลังงาน surface double layer

- (ก) ชั้นสะสม เมื่อที่ผิวมีสภาพทางไฟฟ้าเป็นบวก อิเล็กตรอนจะถูกดึงดูดเข้าไปในแถบความนำ โดยปล่อยให้บริเวณผิวมีประจุบวก และที่เนื้อสารกึ่งตัวนำจะมีประจุลบ
- (ข) ชั้นปลอดประจุพาหะ เมื่ออิเล็กตรอนที่แถบความนำถูกยึดไว้ที่ผิว ถูกชดเชยด้วยประจุบวก บริเวณผิวของสารกึ่งตัวนำ
- (ค) ชั้นกลับ เกิดขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนถูกยึดไว้ในปริมาณมากๆ แสดงว่ามีการดึงอิเล็กตรอนจากทั้งแถบความนำ และแถบวาเลนซ์

2.2.2 การดูดกลืนออกซิเจน

แบบจำลองของแถบพลังงานที่ผิวสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นที่ดูดกลืน O_2^- ที่สภาวะสมดุล ดังรูป 2.4 (ข) แสดงถึงกรณีสมดุลเมื่อเกิดชั้นคู่ (double layer) การเลื่อนตำแหน่งของระดับพลังงานเฟอร์มิที่ผิวขึ้นไปตำแหน่งอื่นๆ นั้น ขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของ O_2^- / O_2 เพราะว่าฟังก์ชันการกระจายของพลังงานเฟอร์มิที่สมดุลจะมีค่าใกล้เคียงกับระดับพลังงานของสถานะผิว เมื่อออกซิเจนถูกดูดกลืนชั้นคู่จะเกิดขึ้นในสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น โดยชั้นลบ (negative layer) จะเป็นการดูดกลืนออกซิเจนและประจุบวกจะเป็นอะตอมผู้ให้ในเนื้อสารซึ่งจะให้อิเล็กตรอน ประจุรวมในชั้นปลอดประจุพาหะจะสมดุลกับประจุที่ดูดกลืนออกซิเจน ดังสมการ (2.5)

$$N_S = N_D x_0 \quad (2.5)$$

โดยที่ N_S คือ ความหนาแน่นของประจุที่ผิวต่อพื้นที่ (m^{-2})
 N_D คือ ความหนาแน่นของประจุผู้ให้ (m^{-3})
 x_0 คือ ความหนาของบริเวณเขตปลอดประจุพาหะ (m)

เราสามารถวิเคราะห์ด้วยสมการของ Poisson's equation แบบ 1 มิติ

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{qN_D}{\epsilon\epsilon_0} \quad (2.6)$$

โดยที่ ψ คือ ศักดาที่เทียบกับเนื้อสาร

จากรูปที่ 2.4 ในกรณีของชั้นปลอดประจุพาหะ เราให้ $\psi = 0$ ที่ตำแหน่ง $x = x_0$ (ในเนื้อสาร) การลดลงของ ψ ที่ตำแหน่ง ψ_s บริเวณผิว เราสามารถคำนวณได้จากสมการที่ (2.7)

$$q\psi = -\frac{(qN_D)}{2\epsilon\epsilon_0}(x_0 - x)^2 \quad (2.7)$$

โดยใช้เงื่อนไขที่รอยต่อ $\psi = 0$ และ $\frac{d\psi}{dx} = 0$ ที่ $x = x_0$ ดังนั้นที่ผิว $x = 0$ เราจะได้

$$q\psi_s = -\frac{qN_D x_0^2}{2\epsilon\epsilon_0} \quad (2.8)$$

โดยที่ ψ_s คือ ศักดาที่ผิวเทียบเคียงกับเนื้อสาร

จากสมการที่ (2.5) และ (2.8) เราจะได้

$$q\psi_s = -\frac{qN_s^2}{2\epsilon\epsilon_0 N_D} \quad (2.9)$$

กำหนดให้ค่าแฟกซ์ คือฟังก์ชันความหนาแน่นของออกซิเจนที่ถูกดูดกลืน สมการ (2.8) และ (2.9) อยู่ในรูปของสมการช็อตกี (schottky equation) ความหนาแน่นประจุพาหะที่ผิว (n_s) ต่อปริมาตร (m^{-3}) กำหนดโดย Boltzmann factor คือ

$$n_s = N_D \exp(q\psi_s) \quad (2.10)$$

สามารถอธิบายได้ว่า ออกซิเจนจะถูกดูดกลืนจนมีค่าสมดุล นั่นคือระดับพลังงานของออกซิเจนเข้าใกล้กับพลังงานเฟอร์มิ พลังงานเฟอร์มิจะอธิบายถึงการยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนที่ระดับ O_2/O_2^- ที่ระดับพลังงาน E_{O_2} เนื่องจากความหนาแน่นของ O_2 ซึ่งก็คือความหนาแน่นของออกซิเจนที่ถูกดูดกลืน โดยความหนาแน่นนี้จะมีค่าคงที่ภายใต้เงื่อนไขของอุณหภูมิและออกซิเจนที่ความดันคงที่ จากตัวเลขเฟอร์มิ

$$\frac{[O_2^-]}{[O_2]} = \exp\left\{-\frac{(E_F - E_{O_2})}{kT}\right\} \quad (2.11)$$

โดยที่ $[O_2^-] = n_s$ คือ ความหนาแน่นประจุที่ผิว

E_{O_2} คือ ระดับพลังงานที่สัมพันธ์กันของ O_2/O_2^-

จากสมการ (2.4) และ (2.11) ทำให้ได้ค่าความหนาแน่นของชั้นเขตปลอดประจุพาหะที่ผิว (x_0) และสามารถคำนวณประจุความนำที่เกิดขึ้นได้ เพราะว่าในชั้นนี้จะปลอดประจุพาหะ ความนำไฟฟ้าของฟิล์มบางจะขึ้นอยู่กับสภาพความนำ (σ), ความหนา (t), ความยาว (L), และความกว้าง (w) ดังสมการ

$$G = \sigma \left(\frac{wt}{L} \right) \left(\frac{1-x_0}{t} \right) \quad (2.12)$$

สมมุติ ฟิล์มบางได้รับการสัมผัสกับอากาศเพียงด้านเดียว ถ้า x_0 เข้าใกล้ t ความนำไฟฟ้าจะตอบสนองต่อ x_0 จากสมการ (2.13) จะได้

$$\frac{dG}{G} = -\frac{dx_0}{(t - x_0)} \quad (2.13)$$

ด้วยผลของการลดตัวกระทำ (Reducing agent) จะทำให้ค่าของ N_s เปลี่ยนแปลงตามความดัน และ x_0 ที่เปลี่ยนตาม N_s

2.2.3 ปฏิริยาของก๊าซติดไฟกับการดูดกลืนออกซิเจน

ขั้นตอนทางเคมีของกระบวนการออกซิเดชันของก๊าซเผาไหม้ เช่น คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) หรือ ไฮโดรเจน (H_2) การดูดกลืนออกซิเจนจะมีขั้นตอนที่ซับซ้อน สมมุติว่าตัวกระทำที่ถูกดูดกลืนในที่ว่าง คือ O^- เหตุผลที่ใช้ประกอบการสนับสนุน คือ การศึกษาการสั่นของอิเล็กตรอน ตัวอย่างเช่น O_2^- จะมีการสั่น 3 ครั้ง และ O^- จะมีการสั่น 2 ครั้ง พบว่าก๊าซ H_2 , CH_4 , C_2H_6 , และ CO จะจับ O^- ได้เร็ว และจะไม่จับ O_2^- โดยลันส์ฟอร์ด (Lunsford) ได้อธิบายว่า O^- จะเกิดปฏิกิริยามากกว่า O_2^- อย่างไรก็ตาม O_2^- จะไม่ทำปฏิกิริยาทั้งหมด เช่น O_2^- จะทำปฏิกิริยาในรูปของการออกซิไดซ์เอธิลีนออกไซด์ที่มีเงินเป็นตัวคะตะไลต์ การอธิบายรายละเอียดของอัตราส่วน $[O^-] / [O_2^-]$ ตามสมการ(2.14)

$$\frac{[O^-]}{[O_2^-]} = [O_2]^{-1/2} \exp \left[\frac{(-E_{O_2} - E_O - \frac{\Delta G}{2})}{kT} \right] \quad (2.14)$$

โดยที่ E_O คือ พลังงานที่ทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่จาก O เข้าสู่แถบความนำ

ΔG คือ พลังงานที่ใช้ในการย่อยสลายโมเลกุลออกซิเจน

จากการทดสอบทินออกไซด์ (SnO_2), ซิงค์ออกไซด์ (ZnO), และไททาเนียมออกไซด์ (TiO_2) พบว่าที่อุณหภูมิสูง O^- จะเป็นตัวสำคัญสำหรับ SnO_2 ที่สัมผัสกับความดัน O_2 ทำให้ O^- เปลี่ยนรูปที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส สำหรับ ZnO จะเกิดที่ 180 องศาเซลเซียส และ TiO_2 จะเกิดที่ 400 องศาเซลเซียส วัสดุเหล่านี้ ก๊าซเซนเซอร์จะวัดได้ที่อุณหภูมิสูงกว่าที่กล่าวข้างต้น โครงสร้างของปฏิกิริยาบนผิว (Catalyst free surface) โดยมีตัวคะตะไลต์ แสดงได้ดังสมการด้านล่าง



โดยที่ k 's คือ อัตราส่วนคงที่
 R คือ ตัวที่ถูกรีดิวซ์
 n_s คือ ความหนาแน่นของอิเล็กตรอน (e^-) ที่ผิว

เราจะได้สมการที่สถานะผิว (Steady state) ตามสมการ (2.18) และ (2.19)

$$\frac{d[O_2^-]}{dt} = k_1 n_s [O_2] - k_{-1} [O_2^-] - k_2 n_s [O_2^-] \quad (2.18)$$

$$\frac{d[O^-]}{dt} = 2k_2 n_s [O_2^-] - k_3 [R][O^-] = 0 \quad (2.19)$$

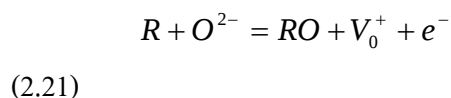
และจากสมการ (2.13) และ (2.14) จะหาประจุที่ผิว $N_s a = [O^-] + [O_2^-]$ จะได้

$$N_s = \left\{ \frac{k_1 n_s [O_2]}{(k_{-1} + k_2 n_s)} \right\} \left\{ \frac{1 + 2k_2 n_s}{k_3 [R]} \right\} \quad (2.20)$$

เมื่อให้ $[R]$ เปลี่ยนแปลง N_s และ n_s เปลี่ยนแปลง นำค่าจากสมการ (2.19) แทนค่าในสมการ (2.10) n_s จะเปลี่ยนตามแบบเอ็กโปเนนเชียลของ N_s เราสามารถพิจารณาจากข้างซ้ายของสมการ (2.18) มีความสัมพันธ์กับ N_s เปรียบเทียบกับข้างขวาของค่าตัวแปรหลัก (n_s) เมื่อเราพิสูจน์สมการ (2.20) ที่เป็นสมการ Quadratic โดยให้ n_s เป็นฟังก์ชันของ $[R]$ เราพบว่ามันเป็นสัดส่วนกับ n_s และจากสมการ (2.20) เราสามารถหาค่าอัตราส่วนของ G กับ $[R]$ ในรูปของความหนาแน่นของก๊าซติดไฟ

2.2.4 การรีดักชันของโลหะออกไซด์

การทำปฏิกิริยาของโลหะออกไซด์กับก๊าซนั้น โลหะออกไซด์จะมีการสูญเสียไอออนของออกซิเจนที่เรียกว่าปฏิกิริยารีดักชันของโลหะ ก๊าซเผาไหม้สามารถดึงไอออนของออกซิเจนออกจากผิวของโลหะออกไซด์ เหลือช่องว่างออกซิเจนซึ่งเรียกว่าอะตอมผู้ให้ ซึ่งมีปฏิกิริยาดังนี้



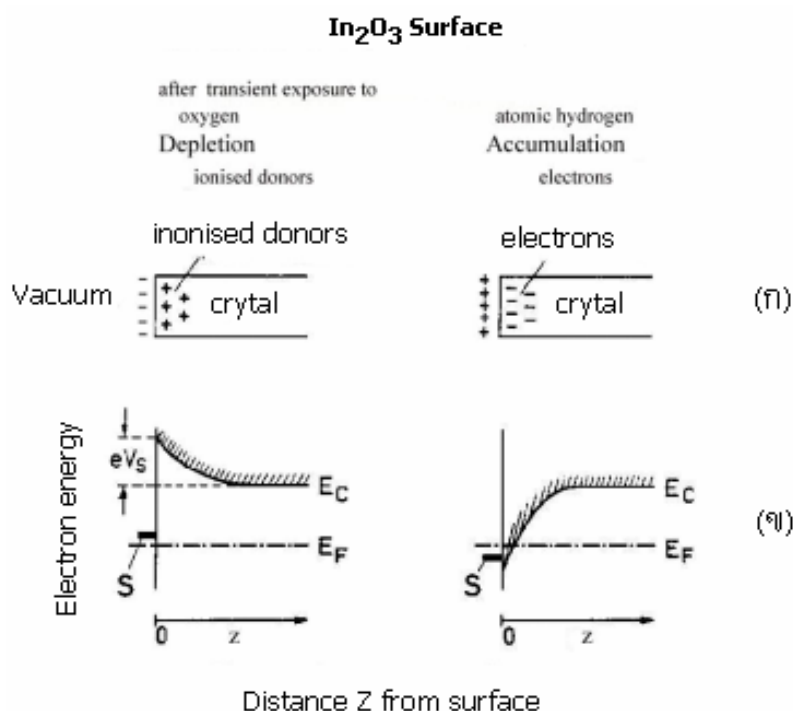
การตรวจจับก๊าซที่ทำปฏิกิริยากับออกซิเจน จะขึ้นอยู่กับค่าคงที่ของการแพร่ที่เกิดขึ้นบริเวณรอยต่อ ตัวอย่างเช่น กระบวนการรีดักชันของโลหะออกไซด์ทำให้เกิดอะตอมที่ว่างของออกซิเจน ดังสมการ(2.21) มีอยู่สองกรณีที่ทำให้วัสดุสามารถตรวจจับก๊าซได้ก็คือ สมการของการแพร่เข้าใกล้ศูนย์ และกรณีที่สมการของการแพร่มีค่าสูง กรณีที่ 1 ค่าคงที่ของการแพร่เข้าใกล้ศูนย์ จะเกิดช่องว่างอยู่ที่ผิว และเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์อย่างรวดเร็ว การทำให้ค่าความต้านทานเปลี่ยนไปสู่สถานะพื้นผิว การเคลื่อนที่ของออกซิเจนสามารถอธิบายถึงปรากฏการณ์ของสถานะผิว ตัวให้อะตอมโลหะ หรือคู่พันธะโลหะอย่างอ่อน โดยที่ O^{2-} จะแตกตัว ส่วนกรณีที่ 2 ถ้าค่าคงที่ของการแพร่มีค่าสูงมาก ช่องว่างถูกแพร่เข้าไปในเนื้อสาร และที่ผิวจะเกิดกระบวนการรีดักชัน โดย R และเกิดการรีดอกซ์เด่นชัดจากอากาศ ดังนั้นค่าความหนาแน่นของเนื้อสารอะตอมผู้ให้จะมีค่าเดียว เป็นค่าฟังก์ชันของความดันของก๊าซเผาไหม้

กรณีที่ค่าคงที่ของการแพร่มีค่าปานกลางจะทำให้เกิดความยุ่งยากเพิ่มขึ้น โดยช่องว่างออกซิเจนจะแพร่อย่างช้าๆ เข้าไปในสารตัวอย่าง การเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นอะตอมผู้ให้โดยใช้เวลานาน ทำให้สรุปได้ว่า เวลาที่ต้องการสำหรับปฏิกิริยารีดอกซ์เคลื่อนไปสู่สถานะผิว ขึ้นอยู่กับเวลาที่สารตัวอย่างอยู่ในก๊าซเผาไหม้

2.3 กลไกในการตรวจจับก๊าซของอินเดียมออกไซด์

อินเดียมออกไซด์ (In_2O_3) อยู่ในกลุ่มที่มีช่องว่างของแถบพลังงาน (Eg) ประมาณ 3.7 อิเล็กตรอนโวลต์ (eV), มีโครงสร้างผลึกแบบโพลิคริสตอล, ลักษณะแลตทิซเป็นลูกบาศก์แบบบอดีเซ็นเตอร์ (body-centered cubic: bcc) จุดบกพร่องจำนวนมากในเนื้ออินเดียมออกไซด์จะอยู่ในรูปที่ว่างของออกซิเจน และโครงสร้างของอินเดียมออกไซด์ที่ประพุดิตัวเป็นผู้ให้อิออน อะตอมผู้ให้เกิดขึ้นที่ตำแหน่งที่ว่างของออกซิเจน

2.3.1 การตรวจจับก๊าซของอินเดียมออกไซด์



รูปที่ 2.5 แถบพลังงานของชั้นปลอดประจุของสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น

(ก) รูปแบบประจุของอินเดียมออกไซด์

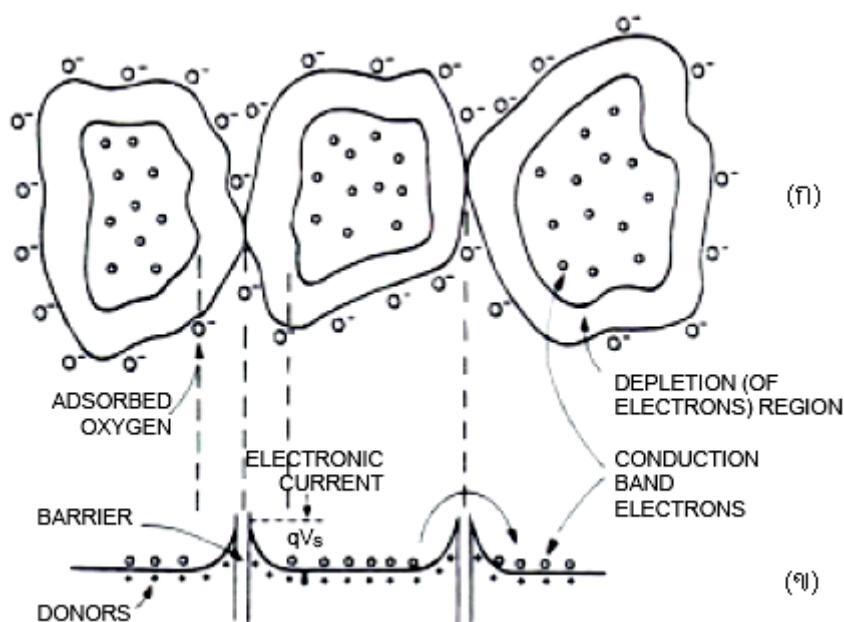
(ข) แถบพลังงานบริเวณผิวของอินเดียมออกไซด์

กลไกการตอบสนองของอินเดียมออกไซด์ ที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของค่าความนำไฟฟ้า แสดงดังรูปที่ 2.5 การดึงหรือการให้อิเล็กตรอนบริเวณผิว และบริเวณที่อยู่รอบพื้นผิวของสารกึ่งตัวนำจะแยกออกไปตามความหนาแน่น และการรวมตัวของอิเล็กตรอนที่มีการรับและการส่ง โดยค่าของหัวตรวจวัดก๊าซจะมีค่าความหนาแน่นของพื้นผิวมากหรือน้อยขึ้นกับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นกับก๊าซดังนี้

โลหะออกไซด์ชนิดเอ็นจะประกอบด้วยช่องว่างขนาดใหญ่อยู่ใต้ชั้นของสารกึ่งตัวนำ เป็นผู้ให้ในเนื้อสาร (Bulk) ตัวอย่างก๊าซออกซิเจนและไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นบนพื้นผิว โดยออกซิเจนจะเกิดการรวมตัวได้เป็นประจุบวก ทำให้เกิดการเร่งให้เพิ่มขึ้นเท่าตัวของประจุผู้ให้ในเนื้อสารและจะรวมตัวขึ้นทำให้แถบความนำโค้งงอขึ้นมากกว่าเดิม ส่วนอะตอมของไฮโดรเจนที่ถูกดูดมาหรือช่องว่างของออกซิเจนที่เกิดขึ้น อิเล็กตรอนจะถูกปล่อยออกมาจากประจุลบที่ผิวของสารกึ่งตัวนำ ทำให้เกิดผลของค่าความโค้งงอของแถบความนำ

2.3.2 ผลจากขอบเกรน (Grain boundary effect)

การเปลี่ยนแปลงที่ผิวของฟิล์มบางโลหะออกไซด์จะเกี่ยวเนื่องกับการดูดกลืน และคาย ไอออนจะมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของค่าสภาพความต้านทานได้เพียงเล็กน้อย แต่ส่วนที่มีผลต่อค่าความต้านทานอย่างมากก็คือ ขอบเกรน (Grain boundaries)



รูปที่ 2.6 แบบจำลองการดูดกลืนออกซิเจนที่ผิวของสารกึ่งตัวนำ

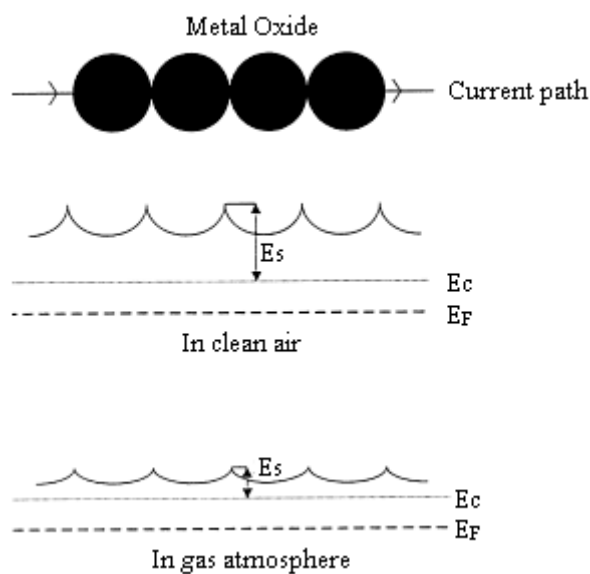
(ก) แบบจำลองทางฟิสิกส์

(ข) แบบจำลองแถบพลังงาน

โครงสร้างผลึกของโลหะออกไซด์ของสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น จะถูกล้อมรอบด้วยแลตทิซของออกซิเจนซึ่งจะประพฤติตัวเป็นผู้ให้อิเล็กตรอน เมื่ออะตอมของออกซิเจนเคลื่อนที่อิเล็กตรอนจากอะตอมผู้ให้ที่ผิวจะถูกดูดกลืน โดยไอออนลบจะเกิดขึ้นตลอดประจุพาหะตามค่าของกำแพงศักย์

ลักษณะของแบบจำลองทางฟิสิกส์ ในการจับคู่ของขอบเกรนที่แสดงถึงเขตปลอดประจุ (Space charge region) และผลของการดีออกซิไดซิงก๊าส (deoxidizing gas) ดังแสดงในรูป 2.6

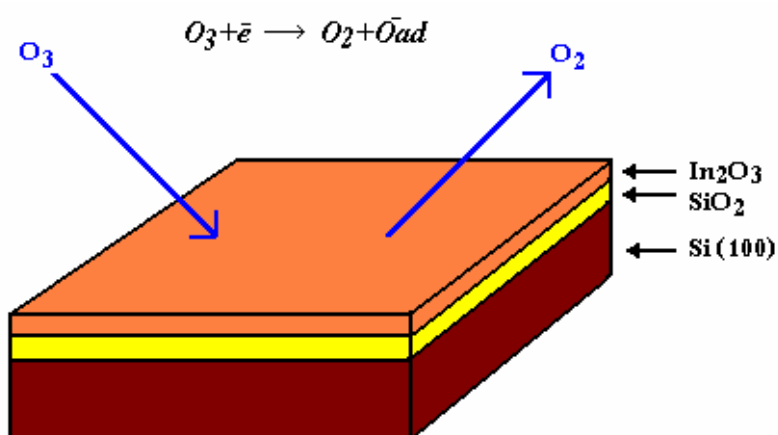
กรณีผลึกที่มีขนาดน้อยกว่าสองเท่าของความกว้างของเขตปลอดประจุ (Debye length) ดังรูปที่ 2.7 แต่ละผลึกจะแสดงตัวเหมือนช่องทางเดินกระแสในเฟตและประจุลบที่ผิวของออกซิเจนลบจะแสดงตัวคล้ายแรงดันเกตในเฟต ทำให้มีผลต่อระดับศักย์ E_c ภายในผลึก



รูปที่ 2.7 กำแพงศักย์ตามทางเดินกระแสในอินเดียมออกไซด์ (ผลึกมีขนาดน้อยกว่าสองเท่าของ Debye length)

2.3.3 ปฏิริยาเคมีระหว่างอินเดียมออกไซด์กับก๊าซโอโซน

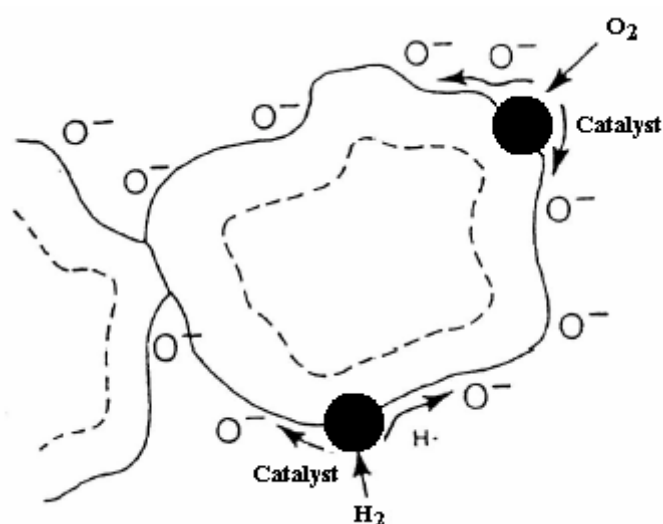
การตรวจจับก๊าซโอโซนของฟิล์มบางอินเดียมออกไซด์จะได้เป็นการออกซิเจน และมีค่าความต้านทานของฟิล์มบางอินเดียมออกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากปฏิกิริยารีดักชันโดยก๊าซทดสอบถูกรีดิวซ์ และทำหน้าที่เป็นตัวออกซิไดซ์ (ก๊าซทดสอบจะดึงอิเล็กตรอนออกจากอินเดียมออกไซด์)



รูปที่ 2.8 การตรวจจับก๊าซโอโซนของฟิล์มบางอินเดียมออกไซด์

2.4 การเติมสารคะตะไลต์

การเติมสารคะตะไลต์ (Catalyst) เพื่อเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี โดยที่ตัวสารเองไม่มีการเปลี่ยนแปลง และไม่มีการเปลี่ยนพลังงานอิสระของปฏิกิริยา แต่ทำให้พลังงานกระตุ้นมีค่าต่ำลง โดยรูปที่ 2.9 แสดงปรากฏการณ์ที่ผิวสัมผัสเมื่อเติมสารคะตะไลต์



รูปที่ 2.9 ปรากฏการณ์ที่ผิวสัมผัสเมื่อเติมสารคะตะไลต์

ตัวอย่างสารคะตะไลต์ เช่น โลหะจำพวกกอลูมิเนียม (Al), เหล็ก (Fe), พลาเดียม (Pd), และแพลทินัม (Pt) เป็นต้น จุดประสงค์เพื่อต้องการเพิ่มความไวในการตอบสนองต่อก๊าซ ลดเวลาการตอบสนองและเวลาการฟื้นฟูสภาพของฟิล์มที่มีต่อก๊าซ