

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

รายงานการวิจัย
เรื่อง

การศึกษาฟิล์มบางทินออกไซด์ก๊าซเซนเซอร์ตรวจจับก๊าซมลพิษ CO

โดยใช้เทคนิค SPRAY CVD

Study of Tin Oxide Thin Film Gas Sensor by SPRAY CVD technique



RCH

TA

A18-9

T45

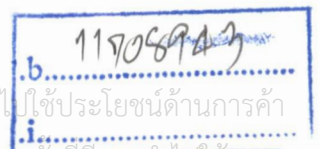
ว3145

เลขหมู่.....

เลขทะเบียน..... 69891

วัน,เดือน,ปี..... 20 ก.พ. 2550

ศูนย์วิจัยอิเล็กทรอนิกส์ คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ประจำปีงบประมาณ 2549



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยฉบับนี้เสร็จอย่างสมบูรณ์ได้ ผู้วิจัยขอขอบพระคุณทุนอุดหนุนการวิจัยเพื่อพัฒนาเศรษฐกิจและสังคมด้วยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ ประจำปี 2549

ขอขอบพระคุณคณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้การสนับสนุนในการวิจัย

ขอขอบพระคุณ อาจารย์และเจ้าหน้าที่ ศูนย์วิจัยอิเล็กทรอนิกส์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ สจล. ที่ให้การสนับสนุนและอำนวยความสะดวกในการวิจัย

ขอขอบคุณ คุณจรัญ ศรีธาราธิคุณ ที่ให้คำปรึกษาโครงการวิจัยและริเริ่มการทำงานวิจัยนี้

ขอขอบคุณ ดร.สามารถ คงทวีเลิศ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สจล. ที่อำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการด้านเครื่องมือและอุปกรณ์ และคำแนะนำทางวิชาการ

รังสรรค์ เมืองเหล็ก

1 ก.พ. 2550

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทคัดย่อ

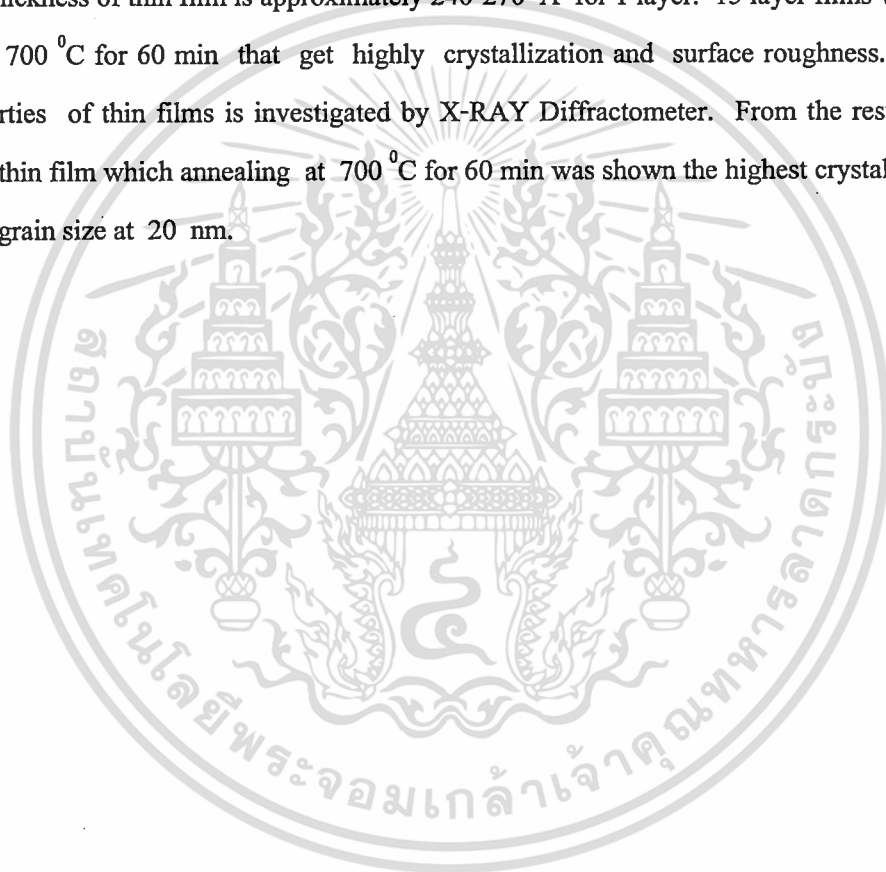
งานวิจัยนี้ได้ทำการการศึกษาฟิล์มบางทินออกไซด์ก๊าซเซนเซอร์ตรวจ จับก๊าซมลพิษ CO โดยใช้ เทคนิค SPRAY CVD ลงบนฐานรองซิลิคอน โดยใช้ทินคลอไรด์($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ในสารละลายเอทิลแอลกอฮอล์ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) เป็นสารตั้งต้น โดยการทดลองนี้จะการสร้างฟิล์มด้วยเทคนิคการสเปรย์ลงบนแผ่นซิลิคอนที่มีฐานรองเป็นฮีตเตอร์อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที ที่จำนวนชั้นที่สเปรย์ 5, 10 และ 15 ชั้น แล้วทำการแอนนัลที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ตามลำดับ คุณสมบัติของฟิล์มบางจะถูกตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด(Scanning Electron Microscope : SEM), AFM (Atomic Force Microscope) และ เครื่องวัดความถี่เบนด้วยรังสีเอ็กซ์(XRD)

พบว่าความหนาฟิล์มต่อการเคลือบ 1 ครั้ง มีความหนาประมาณ 240-270 อังสตรอม ที่จำนวนชั้น 15 ชั้นและแอนนัลที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะได้ฟิล์มที่มีโครงสร้างความเป็นผลึกสูงและมีความเรียบ คุณสมบัติทางผลึกของฟิล์มบางจะถูกตรวจสอบด้วยเครื่องรังสีเอ็กซ์ จากผลของรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบว่าฟิล์มที่การแอนนัลที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง มีค่าความเป็นผลึกสูงสุด และมีขนาดเกรน(Grain size) ประมาณ 20 นาโนเมตร

ABSTRACT

This research the Study of Tin Oxide Thin Film Gas Sensor by SPRAY CVD technique on silicon substrate were studied. Tin chloride dehydrate($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in Ethyl alcohol here uses as precursors. In this experiment, Tin Oxide Thin Film was prepared by SPRAY technique on Silicon dioxide at 400°C on heater substrate for 30 min with 5, 10, 15 layers and then annealing the temperature $500, 600$ and 700°C for 60 min respectively. The properties of thin films were investigated by Scanning Electron Microscope(SEM), Atomic Force Microscope(AFM) and X-RAY Diffraction(XRD).

The thickness of thin film is approximately $240\text{-}270 \text{ \AA}$ for 1 layer. 15 layer films which annealing at 700°C for 60 min that get highly crystallization and surface roughness. The crystal properties of thin films is investigated by X-RAY Diffractometer. From the result of XRD pattern thin film which annealing at 700°C for 60 min was shown the highest crystallinity with average grain size at 20 nm.



สารบัญ

หน้า

กิตติกรรมประกาศ	I
บทคัดย่อภาษาไทย	II
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	III
สารบัญ	IV
สารบัญตาราง	VI
สารบัญภาพ	VII
รายการสัญลักษณ์.	IX
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 ทินออกไซด์ (SnO_2)	2
1.3 วัตถุประสงค์และขอบเขตของการวิจัย	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2 ทฤษฎี	
2.1 ปฏิริยาของการดูดซับก๊าซที่ผิวของสารกึ่งตัวนำ	4
2.1.1 สถานะพื้นผิว (Surface state) ในการตรวจจับทางเคมี	4
2.1.2 การดูดกลืนออกซิเจน	9
2.1.3 ปฏิริยาของก๊าซติดไฟกับการดูดกลืนออกซิเจน	11
2.1.4 การรีดักชันของโลหะออกไซด์	12
2.2 กลไกในการตรวจจับก๊าซของทินออกไซด์	13
2.2.1 ผลจากเนื้อสาร	13
2.2.2 ผลจากผิวของสารกึ่งตัวนำ	13
2.2.3 ผลจากขอบเกรน	15
2.3 วัสดุซิลิคอน	18
2.3.1 โครงสร้างของผลึกซิลิคอน	18
2.3.2 ชนิดผลึกซิลิคอน	20
บทที่ 3 การวิเคราะห์ฟิล์มบาง	
3.1 การวิเคราะห์โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์	25
3.1.1 หลักการทั่วไปของการเกิดรังสีเอกซ์	25

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญต่อ

	หน้า
3.1.2 สมบัติของรังสีเอกซ์	25
3.1.3 การดูดกลืนรังสีเอกซ์	25
3.1.4 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	26
3.1.5 ความสามารถในการตรวจวิเคราะห์ของเครื่องเอกซ์เรย์ดิฟแฟร็กโตมิเตอร์ (x-ray diffractometer , XRD)	27
3.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	29
3.2.1 ทฤษฎี	29
3.2.2 หลักการเกิดภาพ	30
3.2.3 สัญญาณภาพจากรังสีเอกซ์ (X-ray image, XRI)	31
3.2.4 ส่วนประกอบพื้นฐานของ SEM	32
บทที่ 4 กระบวนการสร้างฟิล์ม	
4.1 ขบวนการโซล-เจล	34
4.1.1 หลักการทางเคมีของ โซล-เจล	34
4.1.2 การเตรียมสารละลายโซล-เจล	35
4.2 กระบวนการเตรียมโซล-เจลทินออกไซด์	37
4.3 กระบวนการสร้างฟิล์มบาง	43
บทที่ 5 ผลการทดลอง	
5.1 การศึกษาหาค่าความหนาฟิล์มบางทินออกไซด์	41
5.2 การศึกษาความเป็นผลึกของฟิล์มบางทินออกไซด์	42
5.2.1 กล้องจุลทรรศน์แบบสแกนนิ่ง	42
5.2.2 เครื่องวัดความเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์	44
บทที่ 6 สรุปผล	47
บรรณานุกรม	49
ประวัติผู้เขียน	50

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 1.1 ตัวอย่างชนิดของเซนเซอร์และวัสดุที่ใช้ทำเซนเซอร์

2



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญญภาพ

หน้า

รูปที่ 2.1 แบบจำลองการเกิดประจุที่ผิวของสารกึ่งตัวนำ อะตอมผู้ให้(D) และ อะตอมผู้รับ(A) สถานะผิวจะแสดงที่ความหนาแน่นของระดับพลังงาน N(E)	5
รูปที่ 2.2 Surface double layers แบบต่างๆ	8
รูปที่ 2.3 ความสัมพันธ์ระหว่างความต้านทานของเซนเซอร์ที่อุณหภูมิ	14
รูปที่ 2.4 การเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานของทินออกไซด์ต่ออุณหภูมิที่บรรยากาศของ ก๊าซต่างๆ	15
รูปที่ 2.5 โครงสร้างแถบพลังงานของทินออกไซด์	16
รูปที่ 2.6 โครงสร้างและแบบจำลองของสารกึ่งตัวนำ	17
รูปที่ 2.7 แบบจำลองกำแพงศักย์ที่ขอบเกรน	17
รูปที่ 2.8 กำแพงศักย์ตามทางเดินกระแสในทินออกไซด์ก๊าซเซนเซอร์	18
รูปที่ 2.9 แบบจำลองของอะตอมซิลิคอน	19
รูปที่ 2.9 แบบจำลองพันธะโควาเลนต์ระหว่างอะตอมซิลิคอน	19
รูปที่ 2.10 โครงสร้างของผลึกซิลิคอน	20
รูปที่ 2.11 ลักษณะโครงสร้างพลังงานของผลึกซิลิคอนบริสุทธิ์	11
รูปที่ 2.12 การเกิดอิเล็กตรอนอิสระและโฮลภายในโครงสร้างแถบพลังงาน	22
รูปที่ 2.13 การเกิดอิเล็กตรอนอิสระและโฮลภายในโครงสร้างแถบพลังงานชนิดเอ็น	23
รูปที่ 2.14 การเกิดอิเล็กตรอนอิสระและโฮลภายในโครงสร้างแถบพลังงานชนิดพี	24
รูปที่ 3.1 ลักษณะของการตรวจสอบวัฏภาคและแบบจำลองสำหรับการพิสูจน์กฎของ แบรกก์	26
รูปที่ 3.2 การวิเคราะห์วัฏภาคโครงสร้างผลึกในสารตัวอย่างเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน ของสาร อย่างที่เป็นฟิล์มและผงละเอียด	27
รูปที่ 3.3 การวิเคราะห์วัฏภาคองค์ประกอบสารตัวอย่างเชิงปริมาณของสารตัวอย่างที่เป็น ฟิล์มและผงละเอียด	28
รูปที่ 3.4 การวิเคราะห์หาความเครียดระดับจุลภาคซึ่งสามารถคำนวณได้จากความกว้างพีก การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์	28
รูปที่ 3.5 หน่วยควบคุมอุณหภูมิ HTK16	29
รูปที่ 3.6 การเกิดอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับตัวอย่าง	31
รูปที่ 3.7 ส่วนประกอบพื้นฐานของ SEM	33

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญญภาพต่อ

	หน้า
รูปที่ 4.1 กระบวนการเตรียมแบบโซลเจล	35
รูปที่ 4.2 ลำดับขั้นตอนต่าง ๆ ของกระบวนการเตรียมด้วยเทคนิคโซลเจล	37
รูปที่ 4.3 ขั้นตอนการเตรียมสารละลายโซลเจลทินออกไซด์	38
รูปที่ 4.4 การสร้างฟิล์มโดยการสเปรย์	38
รูปที่ 4.5 ขั้นตอนในการเตรียมฟิล์มบางทินออกไซด์	39
รูปที่ 4.6 ภาพตัดขวางของแผ่นผลึกซิลิกอนเริ่มแรก	39
รูปที่ 4.7 ภาพตัดขวางของแผ่นผลึกที่ผ่านกระบวนการออกซิเดชันเริ่มแรก	40
รูปที่ 5.1 ภาพถ่ายตัดขวางของฟิล์มบางทินออกไซด์ที่ความหนา 5 ชั้น	41
รูปที่ 5.2 ความสัมพันธ์ของความหนาคู่จำนวนชั้นในการเคลือบฟิล์ม	41
รูปที่ 5.3 เป็นภาพถ่าย SEM(ก) และ AFM(ข) จำนวน 5 ชั้น แอนนีสที่ 700 องศาเซลเซียส	42
รูปที่ 5.4 เป็นภาพถ่าย SEM(ก) และ AFM(ข) จำนวน 10 ชั้น แอนนีสที่ 700 องศาเซลเซียส	43
รูปที่ 5.5 เป็นภาพถ่าย SEM(ก) และ AFM(ข) จำนวน 15 ชั้น แอนนีสที่ 700 องศาเซลเซียส	44
รูปที่ 5.8 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกฟิล์มบางทินออกไซด์ความหนา 5, 10 และ 15 ชั้น ด้วย เครื่อง XRD หลังการแอนนีสที่ 700 องศาเซลเซียส	45
รูปที่ 5.7 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกฟิล์มบางทินออกไซด์ความหนา 15 ชั้น ด้วยเครื่อง XRD ด้วยเครื่อง XRD หลังการแอนนีสที่ 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียสตามลำดับ	45

รายการสัญลักษณ์

สัญลักษณ์	ความหมาย	หน่วย
E_V	พลังงานที่แถบวาเลนซ์	eV
E_i	พลังงานที่ระดับครึ่งของแถบพลังงาน	eV
E_F	แถบพลังงานที่ระดับเฟอร์มิที่สถานะผิว	eV
$N(E)$	ความหนาแน่นของแถบพลังงาน	cm ⁻³
E_S	กำแพงศักย์	eV
E_F	ระดับเฟอร์มิ	eV
E_D	ระดับผู้ให้	eV
E_C	ระดับต่ำสุดของแถบความนำ	eV
E_V	ระดับสูงสุดของแถบวาเลนซ์	eV
E_{CD}	ความถี่ของระดับผู้ให้	eV
E_{cv}	ช่องว่างพลังงานระหว่าง E_C และ E_V	eV
N_S	ความหนาแน่นของประจุบนผิวต่อพื้นที่	m ⁻²
n_S	ความหนาแน่นของประจุบนผิวต่อปริมาตร	m ⁻³
N_D	ความหนาแน่นของอะตอมผู้ให้	m ⁻³
λ_0	ความหนาของชั้นปลอดประจุ	Angstrom
ψ_S	ศักย์ที่ผิวเทียบกับเนื้อสาร	eV
μ	ความแตกต่างของพลังงานระหว่างแถบความนำและแถบเฟอร์มิ	eV
$[O_2] = N_S$	ความหนาแน่นประจุที่ผิว	1/m ²
E_{O_2}	ระดับพลังงานที่สัมพันธ์กันของ O_2/O_2	eV

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันได้มีการพัฒนาเพื่อการวิเคราะห์ทางด้านเคมี โดยมีเครื่องมือที่ทันสมัยหลายอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์ และมีอุปกรณ์ที่สามารถตรวจจับ อะตอม โมเลกุล หรือ ไอออนได้อย่างรวดเร็ว อย่างไรก็ตาม เครื่องมือเหล่านี้มักจะมีราคาแพง ซึ่งต้องสั่งซื้อจากต่างประเทศ โดยเฉพาะอย่างยิ่งอุปกรณ์ทางด้านเครื่องมือวัด ทางศูนย์วิจัยอิเล็กทรอนิกส์ ได้ประสบความสำเร็จในการสร้างอุปกรณ์สารกึ่งตัวนำประเภทซิลิกอนโดยการใช้พลาสมาเทคโนโลยี ประกอบกับการได้สร้างเซนเซอร์ชนิดต่าง ๆ อย่างเช่น เซนเซอร์แรงดัน, เซนเซอร์ทางแสง และ saw เซนเซอร์ เป็นต้น ดังนั้นจากความรู้และเทคโนโลยีต่าง ๆ มีอยู่ในห้องปฏิบัติการของศูนย์วิจัย จึงทำให้มีศักยภาพเพียงพอในการพัฒนาเซนเซอร์วัดก๊าซ CO โดยการใช้ Silicon planar technology ที่จะประยุกต์ใช้งานด้านต่าง ๆ และพัฒนาเซนเซอร์ด้านต่าง ๆ ต่อไป ความสำคัญและบทบาทของเครื่องมือวัดที่ใช้งานด้านเซนเซอร์ ที่ส่งเสริมและพัฒนาประเทศได้อย่างรวดเร็ว ในปี พ.ศ. 2536 จึงได้มีการดำเนินโครงการวิจัยการพัฒนาฟิล์มบาง Tin Oxide ด้วยเทคนิค Sputtering สำหรับก๊าซเซนเซอร์ ซึ่งทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดเล็กและปริมาณครั้งมาก ทำให้ราคาอุปกรณ์ต่อตัวถูกลง อีกทั้งยังสามารถรวมกับวงจรรีเลย์ทรอนิกส์อื่นๆ ลงชิพได้ ต่อมาได้หันมาสนใจโลหะออกไซด์ที่อยู่ในรูปของสารละลาย ซึ่งมีความได้เปรียบที่สามารถควบคุมความสม่ำเสมอของเนื้อฟิล์ม ความเข้มข้นและปริมาณสารเจือได้ง่าย ไม่ต้องใช้เครื่องมือที่ราคาแพง ต้นทุนการผลิตต่ำมาก โดยคณะผู้ทำวิจัยซิลิกอนเซนเซอร์ ได้พิจารณาเห็นว่า ฟิล์มบาง Tin Oxide โดยใช้เทคนิค SPRAY CVD เป็นวิธีการทำได้ง่ายและไม่ต้องเสียค่าใช้จ่ายในสร้างน้อยมากเมื่อเทียบกับวิธีการ Sputtering

มนุษย์เราได้ให้ความสนใจกับการตรวจวัดปริมาณสารทั้งระหว่างขบวนการผลิตและเมื่อสิ้นสุดการผลิตกระบวนการเพื่อวิเคราะห์ ป้องกันอันตรายและควบคุมปริมาณสารที่จะเกิดขึ้น ไม่ว่าจะเป็นการวัดทางกายภาพ หรือทางเคมี การวัดทางกายภาพเช่นการวัดปริมาตร มวล เป็นต้น ในส่วนของตัวอย่างการวัดทางเคมีในปัจจุบันมีเครื่องมือต่างๆ เช่น การวัดค่าพีเอช ความเข้มข้น เป็นต้น ดังตารางที่ 1.1 เป็นตัวอย่างชนิดต่างๆของเซนเซอร์และวัสดุที่ใช้ทำเซนเซอร์

ตารางที่ 1.1 ตัวอย่างชนิดของเซนเซอร์และวัสดุที่ใช้ทำเซนเซอร์[1]

ชนิดเซนเซอร์	วัสดุเซนเซอร์	การทำงานของเซนเซอร์
อุณหภูมิ	(Mn,Cu)(Mn,Co,Ni) ₂ O ₄ , CoAl ₂ O ₄ ,NiAl ₂ O ₄ , BaTiO ₃ , VO ₂ , (Mn,Zn)Fe ₂ O ₄	NTC Thermister PTC Thermister Temperature switch
ความชื้น	MgCr ₂ O ₄ -TiO ₂ , V ₂ O ₅ , -TiO ₂ , ZnCr ₂ O ₄ -LiZnVO ₄ , Al ₂ O ₃ , Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ ZrO ₂ -MgO	ความนำไฟฟ้า
ก๊าซ	SnO ₂ , ZnO, γ-FeO ₃ , α-FeO ₃ , TiO ₂ , MgO CoO-MgO, ZrO ₂ -CaO	ความนำไฟฟ้า
ไอออน	PbS-Ag ₂ S, CdS-AgS CuS-Ag ₂ S	ไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโตรด
ระยะทาง-ความเร็ว	Pb(Zr,Ti)O ₃	เพียโซอิเล็กตริก
แสง	PbTiO ₃ , LiTaO ₃ LiNbO ₃ , Pb(Zr,Ti)O ₃ CaF ₂ , LiB ₄ O ₇	Pyroelectricity Infrared detection Thermoluminescence

ในประเทศไทยเองในส่วนของโรงงานอุตสาหกรรมต่างๆ อาคารสิ่งปลูกสร้างจำนวนมาก ยังคงละเลยการใช้งานเซนเซอร์เหล่านี้เนื่องจากขาดความเข้าใจในการใช้งานที่ถูกต้องและราคาค่อนข้างสูง อีกทั้งยังต้องนำเข้าจากต่างประเทศแทบทั้งสิ้น ดังจะได้ยินข่าวการระเบิดหรือไฟไหม้เนื่องจากก๊าซติดไฟรั่ว หรือเสียชีวิตเนื่องจากก๊าซพิษสะสมในห้องมากเกินไป

1.2 ทินออกไซด์ (SnO₂)

ทินออกไซด์ถูกใช้เป็นวัสดุพื้นฐานในการทำอุปกรณ์แบบต่างๆ ของการตรวจวัดก๊าซ ทินออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น ความกว้างของแถบพลังงาน (E_g) ≈ 3.6 eV มีโครงสร้างแบบ tetragonal ค่าสภาพความนำไฟฟ้าของทินออกไซด์เป็นผลมาจากช่องว่างในอะตอมออกซิเจน ซึ่งจะทำได้เป็นอะตอมผู้ให้

ในปีค.ศ.1968 ทินออกไซด์ก๊าซเซนเซอร์ถูกสร้างขึ้นเพื่อตรวจจับ LPG (Liquefied Petroleum Gas) ซึ่งคือก๊าซหุงต้มทั่วไปจำพวก โพรเพนบิวเทน เป็นต้น ต่อมาได้พัฒนาเพื่อใช้ตรวจจับก๊าซชนิดอื่นด้วย เช่น คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO), แอลกอฮอล์ (C_2H_5OH), ไนตรัส (NO_2), ไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) และไฮโดรเจน (H_2) เป็นต้น

สำหรับกระบวนการพื้นฐานของการเตรียมฟิล์มโดยวิธีการของโซล-เจล จะเริ่มจากการเตรียมสารละลายตั้งต้นที่จะกลายเป็นเจล (Gel-precursor solution) หรือเรียกโดยย่อว่า โซล (Sol) เพื่อใช้ในการเคลือบฟิล์มลงบนฐานรอง เปลี่ยนโซลที่เคลือบบนผิวให้กลายเป็น เจล (Gel) และกลายเป็นฟิล์มทินออกไซด์ด้วยกระบวนการให้ความร้อน 3 ขั้นตอน คือ การทำให้แห้ง (Drying) อบที่อุณหภูมิประมาณ 120 องศาเซลเซียส เพื่อไล่ความชื้น จากนั้นทำพรี-แอนนัล (Pre-annealing) ที่ 400 องศาเซลเซียส และขั้นตอนสุดท้ายคือการแอนนัลฟิล์ม (Film annealing) ที่อุณหภูมิประมาณ 500-700 องศาเซลเซียส เพื่อทำให้เกิดโครงสร้างโพลีคริสตัล [2]

1.3 วัตถุประสงค์และขอบเขตของการวิจัย

1. ศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพของฟิล์มบางทินออกไซด์ที่เตรียมจากเทคนิคโซล-เจล
2. โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-rays diffraction XRD) เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึกของฟิล์มที่ได้จากการแอนนัลที่อุณหภูมิต่างๆ
3. ศึกษารูปร่างของผลึกด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบสแกนนิ่ง (Scanning electron microscope SEM)
4. หาค่าความหนาของฟิล์มบางทินออกไซด์ที่ได้จากการเตรียมแบบเทคนิคโซล-เจล

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ทราบถึงวิธีการเตรียมกระบวนการ โซลเจล
2. ทราบถึงอัตราส่วนที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ทินออกไซด์
3. ทราบถึงโครงสร้างผลึกทินออกไซด์
4. ทราบถึงวิธีการขึ้นรูปฟิล์ม
5. เพื่อเป็นแนวทางในการพัฒนาและประยุกต์ใช้ทางด้านอุตสาหกรรม

บทที่ 2

ทฤษฎี

2.1 ปฏิกริยาของการดูดซับก๊าซที่ผิวของสารกึ่งตัวนำ

2.1.1 สถานะพื้นผิว (Surface state) ในการตรวจจับทางเคมี [3]

โลหะเซมิคอนดักเตอร์ส่วนใหญ่จะเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดอื่น เราจะเน้นถึงสารกึ่งตัวนำชนิดอื่นและปฏิกริยาที่เกิดบนผิวสัมผัสของสาร ส่วนสารกึ่งตัวนำชนิดพีจะไม่ค่อยเสถียรเท่าชนิดเอ็นเพราะเมื่อเกิดปฏิกริยากับก๊าซรอบๆทำให้คุณสมบัติของสารเปลี่ยนไปอย่างถาวร

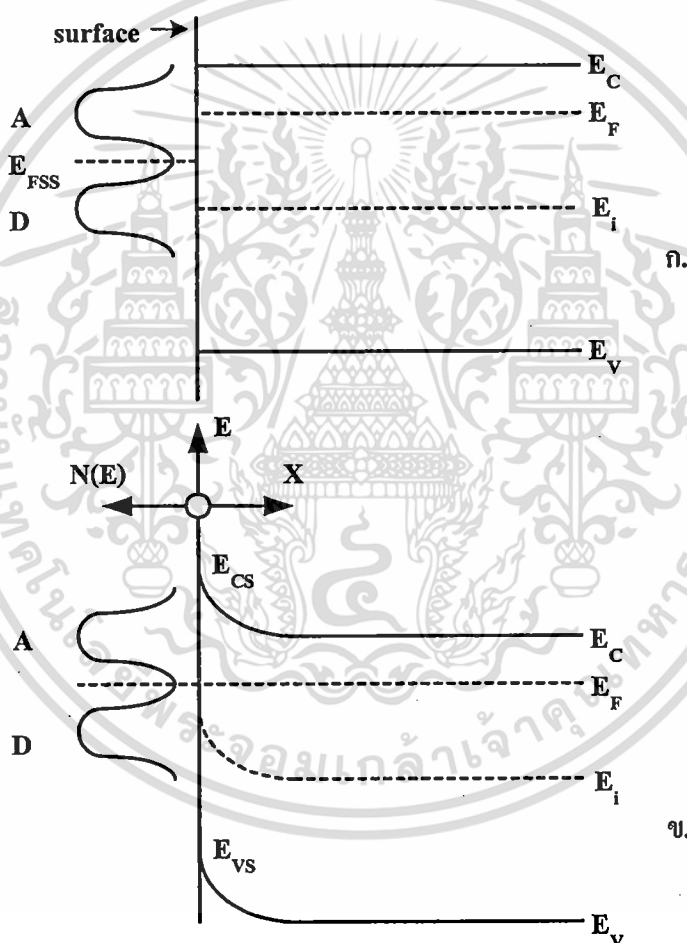
ที่ผิวสัมผัสของเนื้อสาร อะตอมจะมีพันธะขาดไป 1 หรือ 2 อะตอม ทำให้เกิดเป็นพันธะแขวนห้อย (Dangling bonds) ซึ่งจะไม่มีการชดเชยของส่วนที่หายไปและจะไม่มีการรวมกับอะตอมรอบข้างได้

โลหะออกไซด์ที่เราศึกษาคือทินออกไซด์ ไอออนลบและไอออนบวกมีพันธะอย่างหลวมๆ ประจุบวกของ Sn^+ ไอออนจะมีประจุลบ O^- ไอออนล้อมรอบอยู่ เมื่อมีปริมาณไอออนลบรอบๆตัวมันน้อย ไอออนบวกจะสามารถเกิดปฏิกริยากับอิเล็กตรอน ดังนั้นการจัดเรียงของแถบนำในกรณีนี้จะมีพลังงานต่ำกว่าแถบความนำจริงและสามารถดึงอิเล็กตรอนจากเนื้อสารได้ อีกทั้งยังสามารถสร้างพันธะกับด่างที่มีอนุมูล OH^- ซึ่งมีอิเล็กตรอนอิสระมาใช้ในการเกิดพันธะ ทำให้เหมือนกับว่าที่ผิวมีเฉพาะไอออนลบ มีผลให้แถบพลังงานของประจุลบมีค่าสูงกว่าแถบวาเลนซ์ที่เป็นจริง ไอออนเหล่านี้มันสามารถดึงโฮล หรือให้อิเล็กตรอนแก่เนื้อสาร แต่ในกรณีโมเลกุลของกรด ที่มีอนุมูล H^+ อิเล็กตรอนอิสระจะไม่สามารถอยู่ในชั้นสถานะผิวได้ ลักษณะการจัดเรียงตัวถูกอธิบายโดยแบบจำลองของ Madelung เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิต่ำ เนื้อสารจะถูกปกคลุมด้วยไอน้ำที่มีอนุมูล OH^- จับกับไอออนบวกที่พื้นผิว และ H^+ จะอยู่บริเวณที่มีไอออนลบ อิทธิพลของน้ำในการจับก๊าซทำให้เกิดความไม่ชัดเจน ถึงแม้เราได้ตั้งข้อสังเกตว่าโลหะออกไซด์เซมิคอนดักเตอร์ต่างๆตอบสนองในความชื้นสูงๆ ในขณะที่อุณหภูมิสูง น้ำที่ถูกดูดซับสามารถถูกขับออกจากบริเวณที่เกิดปฏิกริยากับก๊าซเบสหรือกรดกับอะตอมผู้ให้หรือผู้รับก็ได้

เหตุผลดังกล่าวจะสามารถอธิบายได้จากแถบพลังงานที่อยู่ในเทอมของสถานะผิว "Surface states" ซึ่งจะมีทั้งสถานะผู้ให้และสถานะผู้รับของอะตอมที่ผิว ดังรูปที่ 2.1 แบบจำลองแถบพลังงานที่ผิว E_c คือพลังงานที่แถบความนำ E_v คือพลังงานที่แถบวาเลนซ์ E_f เป็นพลังงานที่ระดับครึ่งของแถบพลังงานและ E_s คือแถบพลังงานที่ระดับเฟอร์มิที่สถานะผิว สามารถเขียนได้ว่า ความหนาแน่นของแถบพลังงาน $N(E)$ ซึ่งเป็นฟังก์ชันของ E มีเหตุผลหลายข้อที่สนับสนุนเช่น ที่ชั้นของผิวที่มีอยู่หลายชั้นที่แสงสามารถทะลุผ่านผลึกได้ โดยที่แต่ละชั้นจะมีระดับพลังงานไม่เท่ากัน ดังนั้นจึงแสดงแถบพลังงาน 2 ระดับที่อยู่ภายในสถานะผู้รับในเทอมของ A ที่เชื่อมโยงกับไอออน โดยรูปที่ 2.1(ก)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เป็นแบบจำลองของแถบพลังงาน ถ้าไม่มีการแลกเปลี่ยนประจุระหว่างสถานะพื้นผิว และสารกึ่งตัวนำ “flat bands” เราสังเกตว่าอย่างไรก็ตาม ในกรณีนี้พลังงานเฟอร์มิของสารกึ่งตัวนำไม่มีความจำเป็นจะมีความสัมพันธ์ต่อพลังงานเฟอร์มิของสถานะพื้นผิว (เราใช้ E_{FSS} เพื่ออธิบายการกระทำของพลังงานเฟอร์มิ) ในรูปที่ 2.1(ข) เราแสดงถึงกรณีสมดุล อิเล็กตรอนถูกเคลื่อนย้ายจากบริเวณ E_F สูง ใกล้บริเวณพื้นผิวของสารกึ่งตัวนำไปสู่บริเวณ E_F ต่ำ ในสถานะพื้นผิว การแบ่งแยกประจุนำไปสู่ความต่างศักย์ 2 ชั้น ในตัวอย่างนี้ การเพิ่มของระดับพลังงานที่พื้นผิว(รวมระดับ E_{CS} และ E_{VS} ที่ผิว) เมื่อความต่างศักย์ของ 2 ชั้นมีประสิทธิภาพทำให้ E_F คงที่ตลอดระบบ เรามีความสมดุล (ฟังก์ชันเฟอร์มิอธิบายถึงการไม่ว่างของทุกระดับพลังงาน) การเคลื่อนย้ายของแถบ ใกล้พื้นผิวเรียกว่า “การหักเหของแถบ”

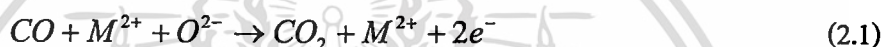


- รูปที่ 2.1 แบบจำลองการเกิดประจุที่ผิวของสารกึ่งตัวนำ อะตอมผู้ให้(D) และอะตอมผู้รับ(A) สถานะผิวจะแสดงที่ความหนาแน่นของระดับพลังงาน $N(E)$
- ก. ในกรณีที่ไม่มีแลกเปลี่ยนประจุระหว่างสารกึ่งตัวนำและสถานะผิว
- ข. ในกรณีที่อิเล็กตรอนจากผิวของสารกึ่งตัวนำเคลื่อนที่ไปยังสถานะผิวจนถึงสมดุล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปแบบของฟังก์ชันการกระจายเฟอร์มิเป็นแบบเอ็กซ์โปเนนเชียล ซึ่งขึ้นอยู่กับพยายามให้เกิดความไม่ว่างของ E_F พลังงานเฟอร์มิจะถูกประมาณที่ครึ่งหนึ่งระหว่างกลุ่มผู้ให้และกลุ่มผู้รับ ดังแสดงในรูปที่ 2.1 ถ้ามีเพียง 1 ระดับพลังงาน ในทำนองเดียวกันพลังงานเฟอร์มิจะเข้าสู่ระดับที่สมดุล อาจกล่าวได้ว่า เมื่อเข้าสู่สมดุลจะเกิดการโค้งงอของแถบพลังงาน (band bending)

ที่น่าสนใจสำหรับเราคือ การวิเคราะห์สารที่สามารถถูกดูดซับและแบ่งแยกสถานะผิว มันจะฉีดอิเล็กตรอนเข้าไปในสารกึ่งตัวนำ(ลดออกซิเจน) หรือรับอิเล็กตรอนจากสารกึ่งตัวนำ(เพิ่มออกซิเจน) เช่น ไฮโดรเจนเมื่อถูกดูดกลืนจะฉีดอิเล็กตรอนเข้าไปในสารกึ่งตัวนำและจะได้เป็น H^+ ส่วนออกซิเจนเมื่อถูกดูดกลืนจะจับอิเล็กตรอนจากสารกึ่งตัวนำและได้เป็น O^- การอธิบายทางคณิตศาสตร์จะอธิบายได้เหมือนกรณีของสถานะผิว เราใช้เทอมของสถานะผิวเพื่ออธิบายระดับพลังงานพื้นผิวต่อชนิดของการดูดกลืน ตัวอย่างของการพิจารณาก็คือ CO เคลื่อนเข้าสู่ผิวทำปฏิกิริยากับโลหะออกไซด์ดังสมการ (2.1) เมื่อ O^{2-} เปลี่ยนไปเป็นสถานะก๊าซ



ไอออนบวกโลหะ M ทางด้านซ้ายเป็นสารที่ไม่สามารถระเหยได้โดยง่ายหรือไม่แพร่เข้าไปในเนื้อสาร มันจะมีประจุเกิดขึ้นและถูกส่งไปยังสารกึ่งตัวนำและเกิดพฤติกรรมที่สถานะผิวอีกครั้ง

กระแสไฟฟ้าในรูปแบบชั้นคู่ (Double layer) มีรูปแบบดังแสดงในรูป 2.1(ข) มีอยู่ 3 แบบ เราจะอธิบายกรณีเหล่านี้ด้วยรูปแบบง่ายๆของการดูดซับของสถานะพื้นผิว สมมุติให้มีเพียง 1 ระดับชั้นพลังงาน

แบบที่ 1 ถ้าอิเล็กตรอนถูกฉีดเข้าไปในสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นจะเกิดชั้นสะสมประจุดังรูปที่ 2.2(ก) เกิดชั้นคู่ระหว่างสถานะผิวที่เป็นประจุบวกและอิเล็กตรอนที่ถูกฉีดเข้าไป เพราะว่าอิเล็กตรอนที่ถูกฉีดมีการเคลื่อนที่จนมาปิดทับผิวและผลทางไฟฟ้าจากชั้นคู่จะไม่ลึก จะมีขนาดเพียงไม่กี่อังสตรอมเข้าไปในสารกึ่งตัวนำ ระดับพลังงานเฟอร์มิที่พื้นผิวเปลี่ยนไปเป็น $d\psi$ โดย ψ คือความต่างศักย์ของชั้นคู่ ในรูปที่ 2.2(ก) ระยะห่างระหว่างชั้นประจุ d มีความสัมพันธ์กับค่าเก็บประจุ (C) ของชั้นคู่ (Faradays/unit area) ดังสมการ (2.2)

$$C = q(dN)/(d\psi) = \epsilon_r \epsilon_0 / d \quad (2.2)$$

N คือความหนาแน่นประจุที่สถานะผิวต่อพื้นที่

ϵ_r คือค่าคงที่ไดอิเล็กตริก

ϵ_0 คือ permittivity ของสุญญากาศ

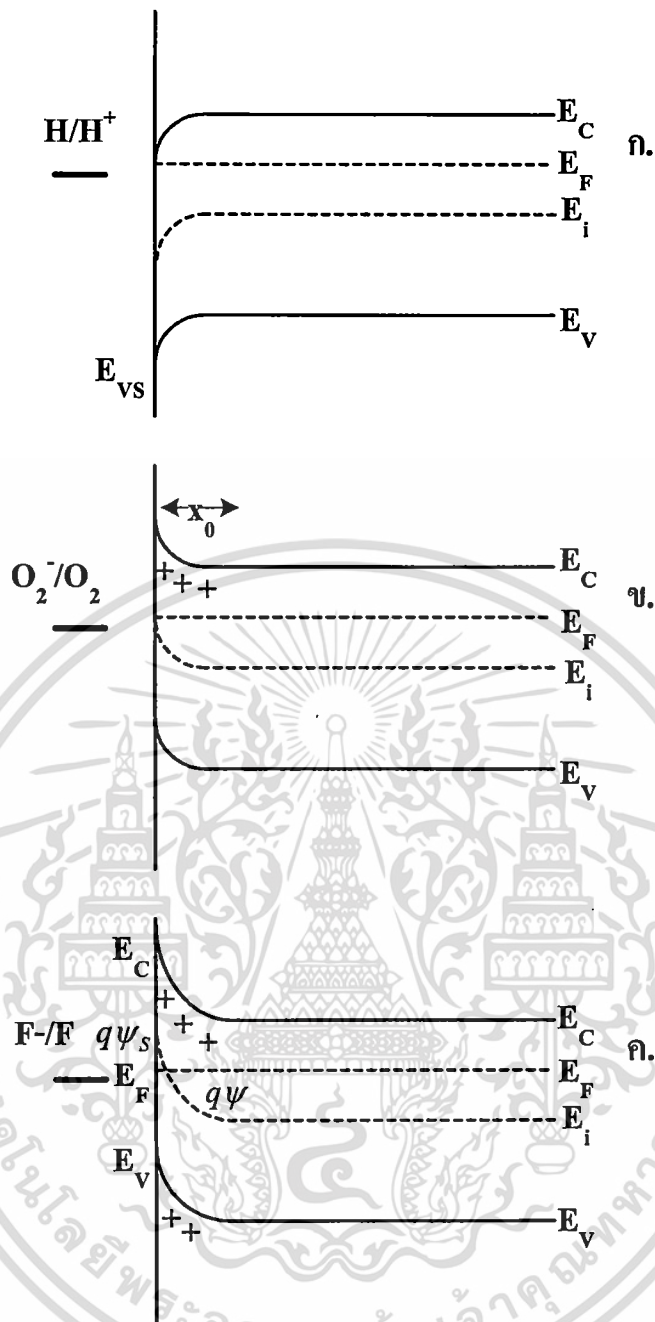
ในกรณีชั้นสะสม ค่า d จะมีค่าน้อย จากสมการจะได้ N ที่มีค่ามาก การเคลื่อนย้ายประจุเข้าไปในสารกึ่งตัวนำจะดำเนินไปจนสมดุลที่พลังงานเฟอร์มิของสารกึ่งตัวนำ อธิบายการว่างของสถานะผิว ชั้นสะสมจะเกิดบนบนสารกึ่งตัวนำชนิดพี เมื่อโฮลถูกฉีดเข้าไปในแถบวาเลนซ์ (อิเล็กตรอนถูกดึงจากชั้นแถบวาเลนซ์โดยผู้ให้ที่มีค่าสูง) ชั้นสะสมจะเกิดขึ้นระหว่างสถานะผิวที่มีประจุลบกับโฮลที่อยู่ในแถบวาเลนซ์

แบบที่ 2 ถ้าอิเล็กตรอนถูกดึงจากแถบความนำของสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น โดยสถานะผิวที่เป็นตัวรับประจุที่ไม่แข็งแรงมากกับบริเวณปลอดประจุจะเกิดขึ้นที่พื้นผิว โดยแสดงดังรูป 2.2(ข) โดยชั้นคู่(double layer) ที่เกิดขึ้นระหว่างชั้นพื้นผิวประจุลบและไอออนผู้ให้ประจุบวก(เคลื่อนที่ไม่ได้) ในสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น การดึงอิเล็กตรอนจะดำเนินไปจนกระทั่งถึงพลังงานเฟอร์มิในสารกึ่งตัวนำ ซึ่งเป็นสถานะผิวของวัสดุตรวจจับ โดยทั่วไปประจุนี้จะมีค่าๆหนึ่งในชั้นคู่ อย่างไรก็ตาม ในสารกึ่งตัวนำประจุจะมาจากไอออนตัวให้ซึ่งจะมีปริมาณจำกัด การกำหนดจำนวนประจุจะแสดงถึงความหนาของชั้นคู่ที่ขยายเข้าไปในสารกึ่งตัวนำ ในขณะเดียวกันจากสมการที่ 2.2 ค่า d จะมีค่ามาก กรณีในเขตปลอดประจุ ความหนาแน่นของประจุของสถานะผิวจะต่ำอยู่ในช่วง 0.001 ของชั้นเดี่ยว(monolayer) สำหรับสารกึ่งตัวนำชนิดพีบริเวณปลอดประจุเพิ่มขึ้น เมื่อโฮลถูกดึงมาจากแถบวาเลนซ์ โดยอะตอมสถานะผิวผู้ให้ออกจากชั้นคู่ระหว่างประจุลบของไอออนผู้รับใกล้ๆผิวและประจุบวกที่สถานะผิว

แบบที่ 3 ของชั้นผิวซึ่งมีความน่าสนใจน้อยในด้านของการตรวจจับก๊าซ ยกเว้นในกรณีของชิ้นงาน FET-based คือชั้นกลับ(Inversion layer) ในสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น ชั้นเปลี่ยนถูกสร้างเมื่อเกิดการออกซิไดซ์อย่างรุนแรงที่บนผิว ในรูปที่ 2.2(ค) เราให้ฟลูออรีนเป็นตัวออกซิไดซ์ ถ้าสถานะผิวมีระดับพลังงานใกล้กับแถบวาเลนซ์ จะทำให้พลังงานเฟอร์มิเข้าใกล้ระดับพลังงานของสถานะผิว เพื่อให้เกิดความสมดุล พลังงานเฟอร์มิที่ผิวต้องใกล้กับแถบวาเลนซ์ ถ้าพลังงานเฟอร์มิอยู่ใกล้แถบวาเลนซ์มากกว่าแถบความนำ ความเข้มข้นของโฮลจะปรากฏออกมา ขณะที่อะตอมตัวรับที่สถานะผิวจะมีค่าต่ำในแบบจำลอง ซึ่งแสดงว่าเกิดการดึงอิเล็กตรอนจากชั้นวาเลนซ์ แสดงไว้ในรูปที่ 2.2(ค) ที่ผิวจะเกิดการเปลี่ยน วัสดุชนิดเอ็นจะเป็นชนิดพี

ส่วนที่สำคัญที่สุดของพื้นผิวในก๊าซเซนเซอร์ คือชั้นปลอดประจุ (Depletion layer) ส่วนของการวิเคราะห์ในกรณีใช้สถานะผิวต่างๆ ตัวอย่างเช่น โมเลกุลของออกซิเจนจะเป็นตัวรับบนสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น ซึ่งสมการ (2.1) หลีกเลี่ยงการแตกตัวที่อยู่ยากของออกซิเจน (ในส่วนของพลังงานเคมี) เราจะสมมุติเพียง 1 ระดับชั้นพลังงานสำหรับสถานะผิวและสมมุติความเข้มของสารเจือไม่ขึ้นอยู่กับระยะทาง พิจารณาเฉพาะผลของการดูดกลืนก๊าซต่อการเปลี่ยนแปลงความต้านทานของสารกึ่งตัวนำ โดย μ แสดงถึงศักดาที่สัมพันธ์กับพลังงานศักย์ในเนื้อสาร สถานะผิวที่แสดงโดยรูปแบบต่างๆที่ ชั้นเพียง 1 ชั้น ถ้ามีการยึดเหนี่ยวที่ชั้นนี้ ที่ว่างจะเกิด Reducing agent เช่น O_2^- แต่ถ้าไม่มีการยึดเหนี่ยวในชั้นนี้ บริเวณที่ว่างจะเกิด oxidizing agent เช่น O_2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.2 Surface double layers แบบต่างๆ

- (ก) ชั้นสะสม เมื่อที่ผิวมีสภาพทางไฟฟ้าเป็นบวก อิเล็กตรอนจะถูกดึงดูดเข้าไปในแถบความนำ โดยปล่อยให้บริเวณผิวมีประจุบวกและเนื้อสารกึ่งตัวนำจะมีประจุลบ
- (ข) ชั้นปลอดประจุพาหะ เมื่ออิเล็กตรอนที่แถบความนำถูกยึดไว้ที่ผิว ถูกชดเชยด้วยประจุบวกบริเวณผิวของสารกึ่งตัวนำ
- (ค) ชั้นกลับ เกิดขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนถูกยึดไว้ในปริมาณมากๆ ซึ่งแสดงว่ามีการดึงอิเล็กตรอนจากทั้งแถบความนำและแถบวาเลนซ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.2 การดูดกลืนออกซิเจน

แบบจำลองของแถบพลังงานที่ผิวสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นดังรูป 2.2(ข) ในการดูดกลืน O_2 แสดงถึงกรณีสมดุคที่ซึ่งชั้นคูได้เกิดขึ้นจากพลังงานเฟอร์มิที่พื้นผิวขึ้นไปจนถึงตำแหน่งอัตราส่วน O_2/O_2 ได้อธิบายโดยพลังงานเฟอร์มิ เพราะว่าฟังก์ชันการกระจายของพลังงานเฟอร์มิที่สมดุคจะมีค่าใกล้กับระดับพลังงานของสถานะผิว เมื่อออกซิเจนถูกดูดกลืนชั้นคูจะเกิดขึ้นในสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นพร้อมกับที่ชั้นลบจะดูดกลืนออกซิเจนและประจุบวกจะเป็นผู้ให้ในเนื้อสาร ซึ่งจะให้อิเล็กตรอน ประจุรวมในชั้นปลอดประจุพาหะจะสมดุคกับประจุที่ดูดกลืนออกซิเจน เราจะได้

$$N_S = N_D \chi_0 \quad (2.3)$$

N_S คือ ความหนาแน่นของประจุที่ผิวต่อพื้นที่ $(1/m^2)$

N_D คือ ความหนาแน่นของประจุผู้ให้ $(1/m^3)$

χ_0 คือ ความหนาของบริเวณเขตปลอดประจุพาหะ (m)

ซึ่งพิจารณาได้โดยใช้สมการ Poisson's equation พิสูจน์ใน 1 มิติ

$$d^2\psi / dx^2 = -qN_D / \epsilon_r \epsilon_0 \quad (2.4)$$

ψ คือ ศักดาที่เทียบกับเนื้อสารในรูปที่ 2.2 ในกรณีของชั้นปลอดประจุพาหะ เราให้ $\psi = 0$ ที่ตำแหน่ง $x = \chi_0$ (ในเนื้อสาร) การลดลงของ ψ ที่ตำแหน่ง ψ_s ซึ่งอยู่ที่ผิว เราจะได้

$$\psi = -(qN_D / 2\epsilon_r \epsilon_0)(\chi_0 - x)^2 \quad (2.5)$$

ใช้เงื่อนไขรอยต่อ $\psi = 0$ และ $d\psi/dx = 0$ ที่ $x = x_0$ ดังนั้นที่ผิว ($x = 0$) เราได้

$$\psi_s = -qN_D \chi_0^2 / 2\epsilon_r \epsilon_0 \quad (2.6)$$

จากสมการที่ (2.3) และ (2.6) เราจะได้

$$\psi_s = -qN_S^2 / 2\epsilon_r \epsilon_0 N_D \quad (2.7)$$

ให้กำหนดค่าคือฟังก์ชันความหนาแน่นของออกซิเจนที่ถูกดูดกลืน สมการ (2.6) และ (2.7) ฟอร์มตัวอยู่ในรูปสมการช็อตกี (Schottky equation) n_s คือความหนาแน่นประจุพาหะที่ผิวต่อปริมาตร (m^{-3}) กำหนดโดย Boltzmann factor คือ

$$n_s = N_D \exp(q\psi_s / kT) \quad (2.8)$$

จากคำอธิบายข้างบน ออกซิเจนจะถูกดูดกลืนจนมีค่าสมดุล นั่นคือระดับพลังงานของออกซิเจนเข้าใกล้กับพลังงานเฟอร์มิ พลังงานเฟอร์มิจะอธิบายถึงการยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนบนระดับ O_2/O_2^- ที่ระดับพลังงาน E_{O_2} เนื่องจากความหนาแน่นของ O_2 ซึ่งก็คือความหนาแน่นของออกซิเจนที่ถูกดูดกลืน โดยความหนาแน่นนี้จะมีค่าคงที่ภายใต้เงื่อนไขว่า อุณหภูมิและความดันของออกซิเจนคงที่ จากสมการเฟอร์มิ

$$[O_2^-]/[O_2] = \exp[-(E_F - E_{O_2})/kT] \quad (2.9)$$

เมื่อ $[O_2^-] = N_s$ คือความหนาแน่นประจุที่ผิว

E_{O_2} คือระดับพลังงานที่สัมพันธ์กันของ O_2^-/O_2 (รูป 2.2ข)

จากสมการ (2.2) และ (2.9) เราได้แสดงความหมายของ χ_0 ซึ่งก็คือความหนาแน่นของชั้นปลอดประจุพาหะที่ผิว เราสามารถหาค่าการเปลี่ยนแปลงค่าความนำเพราะชั้นนี้ปลอดประจุพาหะ ความนำของฟิล์มบางจะขึ้นอยู่กับค่าสภาพความนำไฟฟ้า σ ความหนา t ความยาว L และ ความกว้าง W มีค่าดังสมการ

$$G = \sigma(Wt/L)(1 - \chi_0/t) \quad (2.10)$$

สมมติให้เพียงด้านเดียวของฟิล์มสัมผัสกับอากาศ ถ้า x_0 เข้าใกล้ t ค่าความนำจะตอบสนองต่อ χ_0 จากสมการ (2.10) เราจะได้

$$dG/G = -dx_0/(t - x_0) \quad (2.11)$$

จากผลของ Reducing agent จะได้ว่า ค่าของ N_s เปลี่ยนแปลงตามความดัน และ χ_0 เปลี่ยนแปรตาม N_s

2.1.3 ปฏิริยาของก๊าซติดไฟกับการดูดกลืนออกซิเจน

ขั้นตอนทางเคมีในการออกซิเดชันของก๊าซเผาไหม้เช่น CO หรือ H₂ โดยการดูดกลืนออกซิเจนจะมีขั้นตอนซับซ้อน ซึ่งในที่นี้เราสมมุติให้ตัวที่ถูกดูดกลืนคือ O⁻ การหาเหตุผลประกอบเพื่อสนับสนุนความคิดนี้ โดยมีการศึกษาการกำหนดของการหมุนของอิเล็กตรอน เมื่อ O₂⁻ ให้สัญญาณกำหนด 3 ครั้ง ส่วน O⁻ ให้ 2 ครั้งพบได้ว่า H₂, CH₄, C₂H₆ และ CO จะลดปริมาณของสัญญาณ O⁻ อย่างรวดเร็ว แต่ O₂⁻ ไม่ลด Lunstord ได้อธิบายว่า O⁻ จะมีความไวมากกว่า O₂⁻ ใดๆก็ตาม O₂⁻ ก็จะไม่มีความไวเลย ตัวอย่างเช่น O₂⁻ ในรูปของการออกซิไดซ์เอริลินออกไซด์ที่มีเงินเป็นตัวแคโทดลิธ การอธิบายรายละเอียดอัตราส่วนของ [O⁻]/[O₂⁻] ที่คาดหวังไว้ตามอุณหพลศาสตร์โดยไม่มี การเลื่อนของพันธะเคมีคือ

$$[O^-]/[O_2^-] = [O_2]^{-1/2} \exp[(-E_{O_2} - E_O - \Delta G/2)/kT] \quad (2.12)$$

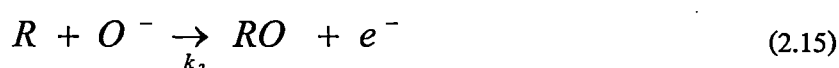
เมื่อ E₀ คือพลังงานที่ต้องใช้เคลื่อนที่อิเล็กตรอนจากอะตอม O เข้าสู่แถบความนำ

ΔG คือระดับพลังงานในการย่อยสลายโมเลกุลออกซิเจน

ซึ่งพบได้จากการทดลองกับ SnO₂, ZnO และ TiO₂ ที่อุณหภูมิสูง O⁻ ฟอร์มตัวเป็นส่วนสำคัญสำหรับ ZnO ที่ความดันของออกซิเจนปานกลาง O⁻ ส่วนใหญ่ฟอร์มตัวเหนือ 180 องศาเซลเซียส สำหรับ TiO₂ ส่วนใหญ่ฟอร์มตัวเหนือ 400 องศาเซลเซียส และสำหรับ SnO₂ เหนือ 150 องศาเซลเซียส

สำหรับวัสดุเหล่านี้ ก๊าซเซนเซอร์จะวัดได้ที่อุณหภูมิสูงกว่าที่กล่าวถึง สำหรับออกไซด์ทั้งสามตัวไม่มีการรายงานที่ใช้ในอุณหภูมิห้อง

รูปแบบปกติของ catalyst free surface ได้ถูกอธิบายด้วยปฏิกิริยา 3 อย่างคือ



เมื่อ k 's คือ อัตราส่วนคงที่

R คือ ตัวที่ถูกรีดิวซ์

n_s คือ ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่พื้นผิว ณ สถานะพื้นผิวเราได้ว่า

$$d[O_2^-]/dt = k_1 n_s [O_2] - k_{-1} [O_2^-] - k_2 n_s [O_2^-] \quad (2.16)$$

$$d[O^-]/dt = 2k_2 n_s [O_2^-] - k_3 [R][O^-] = 0 \quad (2.17)$$

และจากสมการ (2.16) และ(2.17) เราพบว่าประจุที่พื้นผิว $N_s = [O^-] + [O_2^-]$ คือ

$$N_s = \{k_1 n_s [O_2] / k_{-1} + k_2 n_s\} \{1 + 2k_2 n_s / k_3 [R]\} \quad (2.18)$$

เมื่อให้ $[R]$ เปลี่ยนแปลง N_s และ n_s เปลี่ยนแปลง นำค่าจากสมการ (2.17) แทนค่าในสมการ (2.8) n_s จะแปรแบบเอ็กซ์โปเนนเชียลตาม N_s เราสามารถพิจารณาจากข้างซ้ายของสมการ (2.16) มีความสัมพันธ์กับ N_s เปรียบเทียบกับข้างขวาที่ค่าตัวแปรหลัก (n_s) เมื่อเราพิสูจน์สมการ (2.18) ที่เป็นสมการ quadratic โดยให้ n_s เป็นฟังก์ชันของ $[R]$ เราพบว่ามันเป็นสัดส่วนกับ n_s และจากสมการ (2.18) เราสามารถหาค่าอัตราส่วนของ G กับ $[R]$ ในรูปของความหนาแน่นของก๊าซติดไฟ

2.1.4 การรีดักชันของโลหะออกไซด์

ในการทำปฏิกิริยาของโลหะออกไซด์กับก๊าซ โลหะออกไซด์จะมีการสูญเสียไอออนของออกซิเจน ซึ่งจะเรียกว่าปฏิกิริยารีดักชันของโลหะ ก๊าซเผาไหม้จะสามารถดึง ไอออนของออกซิเจนออกจากผิวของโลหะออกไซด์ เหลือช่องว่างออกซิเจนซึ่งเรียกว่าอะตอมผู้ให้ ซึ่งมีปฏิกิริยาดังนี้



ความสามารถในการตรวจจับก๊าซที่ทำปฏิกิริยากับออกซิเจนจะขึ้นอยู่กับค่าคงที่ของการแพร่ที่เกิดขึ้นบริเวณรอยต่อ ตัวอย่างเช่น กระบวนการรีดักชันของโลหะออกไซด์ทำให้เกิดอะตอมที่ว่างของออกซิเจน ดังสมการ (2.19) มีอยู่ 2 กรณีที่ทำให้วัสดุสามารถตรวจจับก๊าซได้ก็คือ สมการของการแพร่เข้าใกล้ศูนย์และกรณีที่สมการของการแพร่มีค่าสูง กรณีที่ 1 ถ้าค่าคงที่ของการแพร่เข้าใกล้ศูนย์ จะเกิดช่องว่างอยู่ที่ผิวและเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์อย่างรวดเร็ว การทำให้ค่าความต้านทานเปลี่ยนไปสู่สถานะพื้นผิว การเคลื่อนที่ของออกซิเจนสามารถอธิบายถึงปรากฏการณ์ของสถานะผิว ตัวให้ของอะตอมโลหะ(หรือคู่พันธะโลหะอย่างอ่อน) ซึ่ง O^{2-} จะแตกตัว ในกรณีที่ 2 ถ้าค่าคงที่ของการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แพร่มีค่าสูงมาก ช่องว่างจะถูกแพร่เข้าไปเนื้อสารและที่ผิวเกิดกระบวนการรีดักชัน โดย R และเกิดการรี-ออกซิเดชัน โดยอากาศ ดังนั้นค่าความหนาแน่นของเนื้อสารอะตอมผู้ให้ มีค่าเดียวเป็นค่าฟังก์ชันของความดันของก๊าซเผาไหม้

ความยุ่งยากจะเพิ่มขึ้น ถ้าค่าคงที่ของการแพร่มีค่าปานกลาง ช่องว่างออกซิเจนจะแพร่อย่างช้าๆเข้าไปในสารตัวอย่าง การเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นอะตอมผู้ให้ โดยใช้เวลานานๆจะสรุปได้ว่า เวลาที่ต้องการสำหรับปฏิกิริยารีดอกซ์เคลื่อนไปสู่สถานะผิว ขึ้นอยู่กับเวลาที่สารตัวอย่างอยู่ในก๊าซเผาไหม้

2.2 กลไกในการตรวจจับก๊าซของทินออกไซด์

ทินออกไซด์ จะมีการจัดเรียงผลึกแบบทรงเหลี่ยมสี่หน้า(tetragonal) ซึ่งมีความกว้างของแถบพลังงาน 3.5-3.8 อิเล็กตรอน โวลต์ จุดบกพร่องจำนวนมากในเนื้อทินออกไซด์จะอยู่ในรูปที่ว่างในอะตอมออกซิเจนซึ่งจะแสดงตัวเป็นผู้ให้อิออน แต่ส่วนที่มีผลต่อการแสดงตัวเป็นอะตอมผู้ให้ก็คือที่ว่างในอะตอมออกซิเจน โดยกระบวนการที่มีผลต่อค่าความนำไฟฟ้าของทินออกไซด์มีต่างๆ ดังนี้ [4]

2.2.1 ผลในเนื้อสาร

จุดบกพร่องในเนื้อทินออกไซด์ปกติจะเป็นที่ว่างในอะตอมออกซิเจน 1 และ 2 ไอออน จากแบบจำลองจุดบกพร่องสำหรับผลึกทินออกไซด์บริสุทธิ์กับช่องว่างออกซิเจนสองประจุลบจะมีสมการที่อุณหภูมิต่ำๆดังนี้

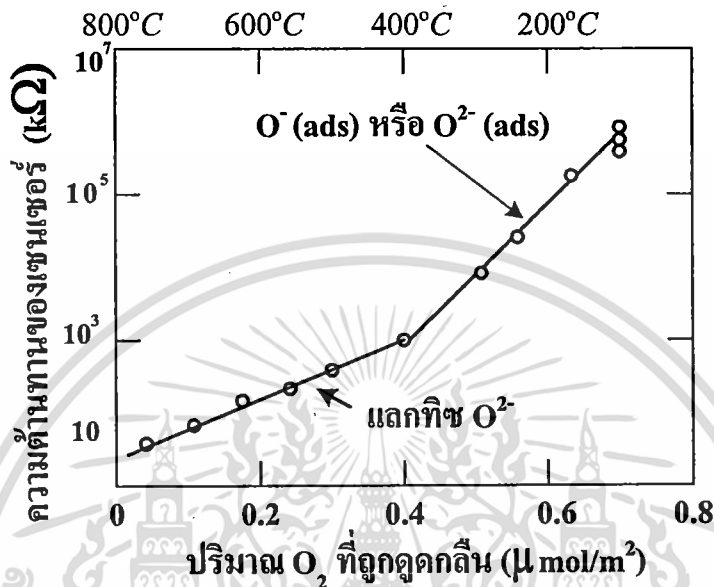


ที่อุณหภูมิต่ำกว่านี้ของการดูดกลืนออกซิเจนจะเป็นส่วนสำคัญกว่า ดังรูปที่ 2.3 ช่องว่างเหล่านี้จะเพิ่มอะตอมผู้ให้ในแถบพลังงาน แสดงว่าจะมีระดับของอะตอมผู้ให้อยู่ 2 ระดับที่ทำให้เกิดช่องว่างของออกซิเจน

2.2.2 ผลจากผิวของสารกึ่งตัวนำ

ในบรรยากาศปกติออกซิเจนจะถูกดูดกลืนที่ผิวของโลหะออกไซด์และเกิดการดึงอิเล็กตรอนออกจากแถบความนำ ทำให้ค่าสภาพความต้านทานเพิ่มขึ้น ซึ่งจะมีออกซิเจนอยู่ 3 แบบคือ O_2 , O^{-} และ O^{2-} โดยแบบแรกจะเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิประมาณ 100 องศาเซลเซียส ในขณะที่รูปแบบอื่นจะเกิดที่อุณหภูมิประมาณ 400 องศาเซลเซียส

นอกจากนี้ยังพบว่าการดูดกลืนออกซิเจนจากช่วง 200 ถึง 550 องศาเซลเซียส จะทำให้ค่าความต้านทานลดลงตามปริมาณของ O^- ทำให้รู้ว่าไอออนลบจะยังคงถูกดูดกลืนที่ผิวซึ่งทำให้ความต้านทานสูงที่ 400 องศาเซลเซียส ดังรูปที่ 2.4 ค่าการเปลี่ยนแปลงความต้านทานของทินออกไซด์กับอุณหภูมิต่างๆภายใต้บรรยากาศของก๊าซต่างๆ โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



รูปที่ 2.3 ความสัมพันธ์ระหว่างความต้านทานของเซนเซอร์ที่อุณหภูมิ 800 ถึง 200 องศาเซลเซียส กับปริมาณ O_2 ที่ถูกดูดกลืน

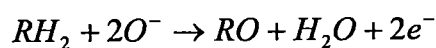


(2.21)

การลดลงของความต้านทานในช่วงของการเพิ่มอุณหภูมิจาก 0 ถึงประมาณ 250 องศาเซลเซียสเป็นคุณสมบัติปกติของสารกึ่งตัวนำ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจนถึงจุดที่ความต้านทานเพิ่มก็เริ่มเกิดการฟอร์มตัวของ O^- และ O^{2-} และเมื่อถึงอุณหภูมิค่าหนึ่งจะเกิดการแตกสลายของไอออนเหล่านี้ทำให้ค่าความต้านทานของทินออกไซด์ลดลงอีกครั้ง

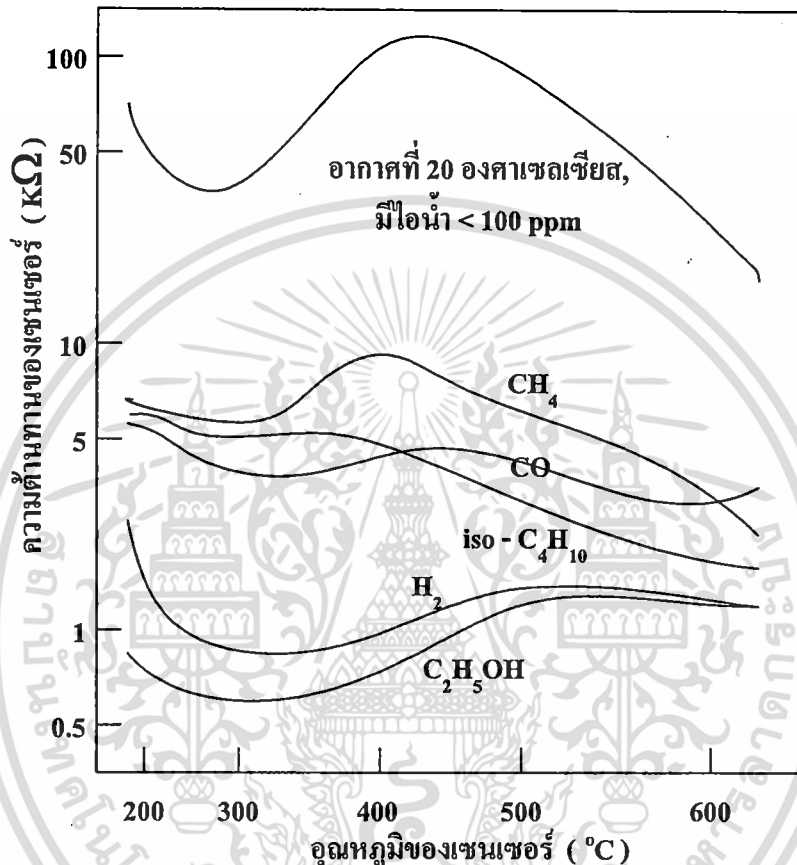
การลดลงของความต้านทานของทินออกไซด์ก๊าซเซนเซอร์เมื่ออยู่ในบรรยากาศของก๊าซเผาไหม้สามารถอธิบายได้คือ ปริมาณไอออนของออกซิเจนบนผิวลดลงเนื่องจากการทำปฏิกิริยาระหว่างก๊าซกับ O^- ทำให้เกิดอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ในเนื้อสาร

ตัวอย่าง RH_2 คือก๊าซติดไฟใดๆ จะเกิดปฏิกิริยากับ O^- ดังนี้



(2.22)

จากปฏิกิริยาจะเห็นว่า การลดลงของความดันออกซิเจนจะไม่มีผลต่อความต้านทานมากนัก ในการตรวจจับก๊าซ กลไกอื่นที่สามารถใช้อธิบายจะเกี่ยวข้องกับวัฏจักรการดูดกลืนออกซิเจนของ ก๊าซทดสอบจะได้ผลสรุปในการใช้ออกซิเจนของผิวที่ดูดซับ นั่นคือเกิดการเคลื่อนย้ายของ ออกซิเจนจากบรรยากาศรอบๆ ความหนาแน่นสมดุลของออกซิเจนที่ถูกพื้นผิวดูดซับต่อความ เข้มข้นของก๊าซรอบๆจะเป็นตัวกำหนดความต้านทานของเซนเซอร์

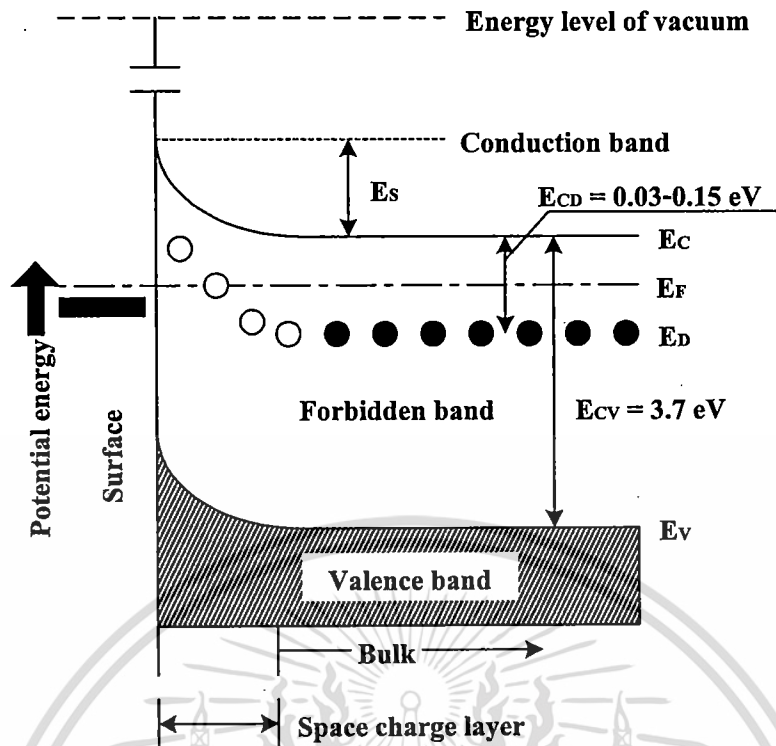


รูปที่ 2.4 การเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานของทินออกไซด์ต่ออุณหภูมิที่บรรยากาศของก๊าซต่างๆ

2.2.3 ผลจากขอบเกรน

การเปลี่ยนแปลงที่ผิวซึ่งเกิดจากการดูดกลืนหรือคายไอออนจะมีค่าไม่มากพอที่อธิบายถึง การที่ความต้านทานเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ ส่วนที่มีผลต่อความต้านทานมากกว่าก็คือ ขอบเกรน

ผลึกทินออกไซด์จะเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นที่ประกอบด้วยแลกทิจบกร่องของออกซิเจน ซึ่งแสดงตัวเป็นผู้ให้อิเล็กตรอน เมื่ออะตอมของออกซิเจนหลุดออกอิลเล็กตรอนจากอะตอมผู้ให้ บริเวณพื้นผิวจะถูกดูดกลืนเป็นไอออนลบ เกิดการฟอร์มตัวของชั้นปลอดประจุมีค่าขึ้นอยู่กั กัมพวงค์กั โดยแถบพลังงานจะเป็นดังรูป 2.5



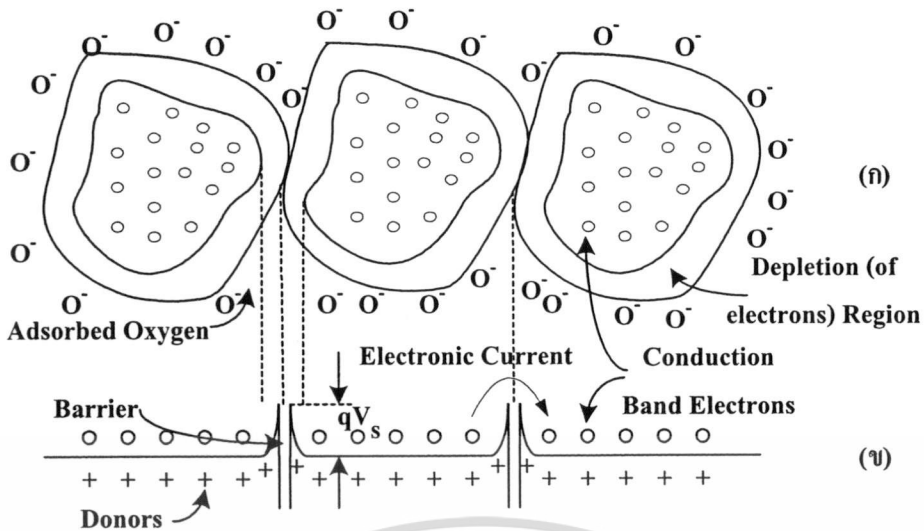
รูปที่ 2.5 โครงสร้างแถบพลังงานของทินออกไซด์

(■) คือออกซิเจนประจุลบที่ถูกดูดกลืน คือศักย์ที่ผิวเกิดจากการดูดซับ O_2 หรือ O^- ,
 $(O_2 + e \rightleftharpoons O_2^{ad}$ หรือ $\frac{1}{2} O_2 + e \rightleftharpoons O_2^{ad})$

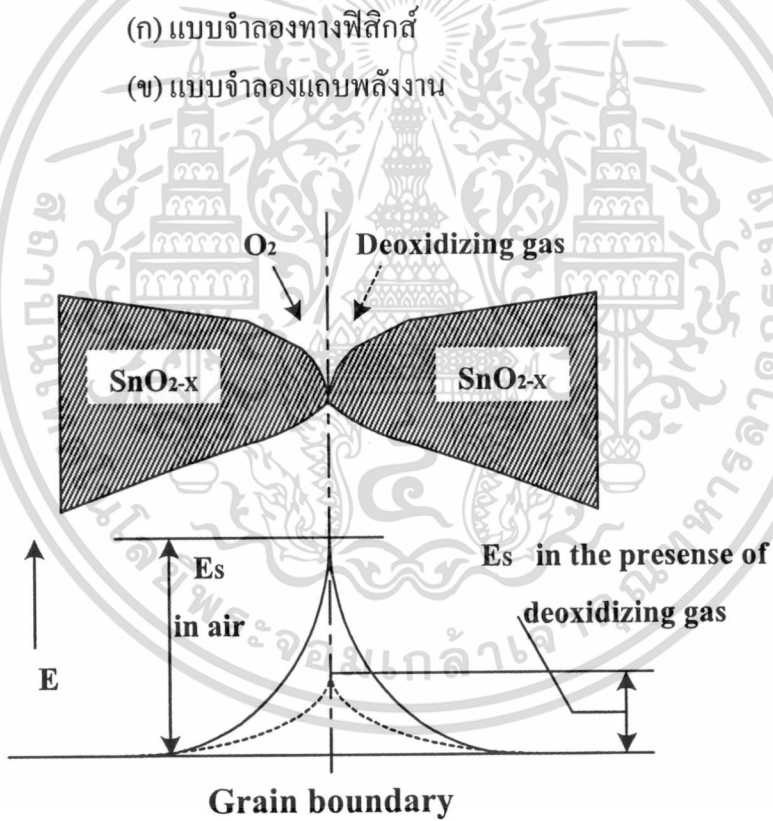
E_s	คือค่าแฟงศักย์
E_F	คือระดับเฟอร์มิ
E_D	คือระดับผู้ให้
E_C	คือระดับต่ำสุดของแถบความนำ
E_V	คือระดับสูงสุดของแถบวาเลนซ์
E_{CD}	คือความลึกของระดับผู้ให้
E_{CV}	คือช่องว่างพลังงานระหว่าง E_C และ E_V

แบบจำลองทางฟิสิกส์สำหรับการจับคู่ของขอบเกรนแสดงถึงบริเวณปลอดประจุและผลของการดูดซับไอซิงก์ก๊าซ ดังรูปที่ 2.6

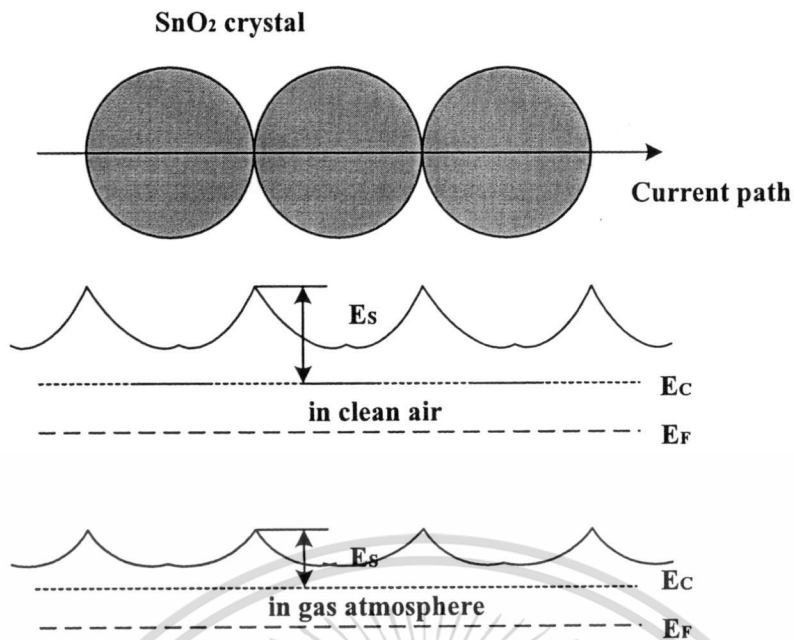
กรณีผลึกมีขนาดน้อยกว่าสองเท่าของ Debye length ดังรูปที่ 2.8 แต่ละผลึกจะแสดงตัวเหมือนช่องทางเดินกระแสในเฟตและประจุลบที่ผิวของออกซิเจนลบจะแสดงตัวคล้ายแรงดันเกตในเฟต ทำให้มีผลต่อระดับศักย์ E_C ภายในผลึก



รูปที่ 2.6 โครงสร้างและแบบจำลองของสารกึ่งตัวนำ (ค่าแรงศักย์ที่เกิดจากการดูดกลืนออกซิเจน)



รูปที่ 2.7 แบบจำลองค่าแรงศักย์ที่ขอบเกรน



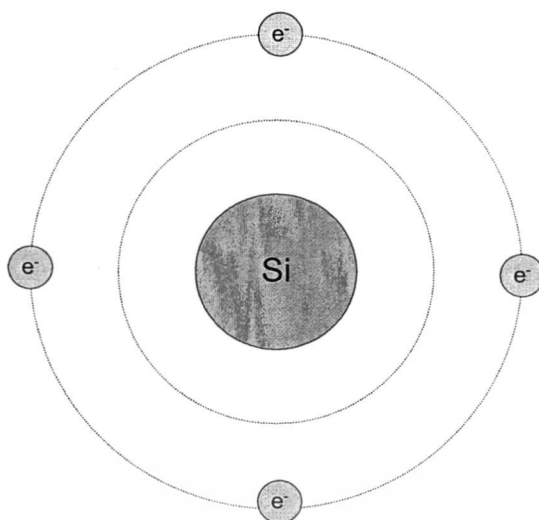
รูปที่ 2.8 กำแพงศักย์ตามทางเดินกระแสในทินออกไซด์ก๊าซเซนเซอร์
(ผลึกมีขนาดน้อยกว่าสองเท่าของ Debye length)

2.3 วัสดุซิลิกอน[5]

2.3.1 โครงสร้างของผลึกซิลิกอน

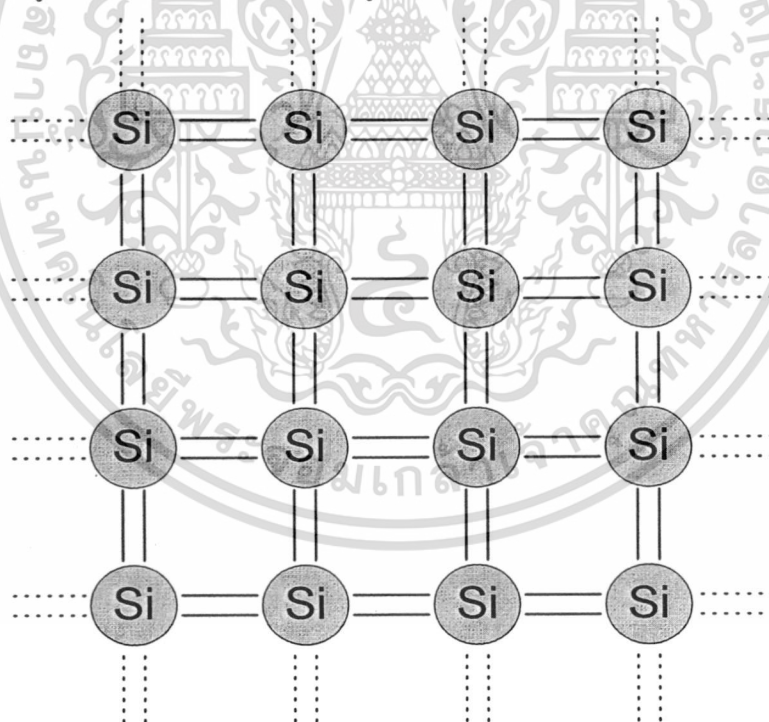
ซิลิกอนเป็นสารกึ่งตัวนำที่ประกอบขึ้นจากอะตอมของธาตุซิลิกอนหลายๆ อะตอมมาอยู่ใกล้ชิดกัน โดยอะตอมดังกล่าวจะมีการยึดเกาะเกี่ยวซึ่งกันและกันเพื่อความมั่นคงของอะตอม การเกาะเกี่ยวกันระหว่างอะตอมซิลิกอนเหล่านี้เรียกว่า พันธะ (bond) กลไกในการเกาะเกี่ยวหรือการเกิดพันธะนี้มีอยู่หลายชนิดด้วยกัน แต่ในที่นี้จะกล่าวถึงเฉพาะพันธะที่เกิดขึ้นในผลึกซิลิกอนเท่านั้น

ในผลึกซิลิกอนเมื่ออะตอมของซิลิกอนเข้ามาอยู่ใกล้ชิดกันจะทำให้วงโคจรชั้นนอกสุดของแต่ละอะตอมซิลิกอนซึ่งประกอบด้วยอิเล็กตรอนวงนอกสุด (valence electron) อยู่ถึง 4 ตัว ดังแสดงในรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 แบบจำลองของอะตอมซิลิคอน

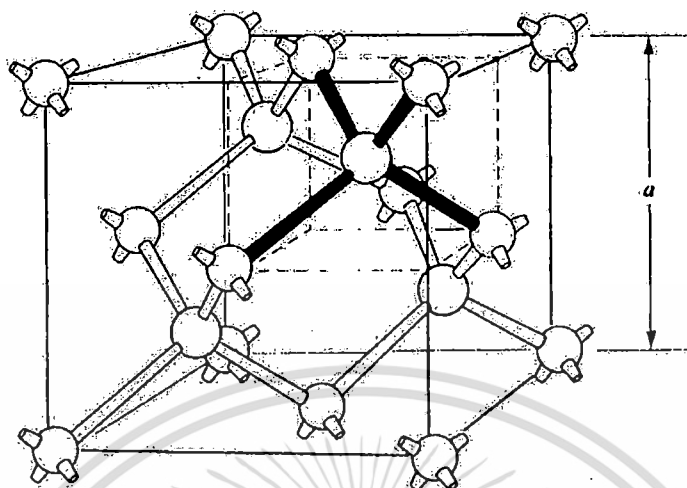
เกิดการทับซ้อนกัน อันจะทำให้เกิดพันธะแบบที่เรียกว่า พันธะโควาเลนต์ (covalent bond) เกิดขึ้น โดยพันธะดังกล่าวนี้เกิดจากอะตอมที่อยู่ใกล้เคียงกันจะมีการใช้อิเล็กตรอนวงนอกสุดร่วมกัน ทั้งนี้ก็เพื่อให้อะตอมอยู่ในภาวะที่มั่นคง ดังแสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.9 แบบจำลองพันธะโควาเลนต์ระหว่างอะตอมซิลิคอน

จากรูปข้างต้นจะเป็น โครงสร้างของผลึกซิลิคอนบริสุทธิ์ในสองมิติ โดยอะตอมจะมีการใช้อิเล็กตรอนวงนอกสุดทั้ง 4 ร่วมกันกับอิเล็กตรอนนี้เองทำให้อะตอมข้างเคียง 4 อะตอม เกิดพันธะเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โควาเลนต์ชั้น 4 พันธะด้วยกัน การใช้อิเล็กตรอนร่วมกันนี้เองทำให้อะตอมของซิลิคอนต่างๆ มีความมั่นคง และสามารถประกอบรวมกันเป็นโครงสร้างของผลึกซิลิคอน ดังแสดงในรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 โครงสร้างของผลึกซิลิคอน

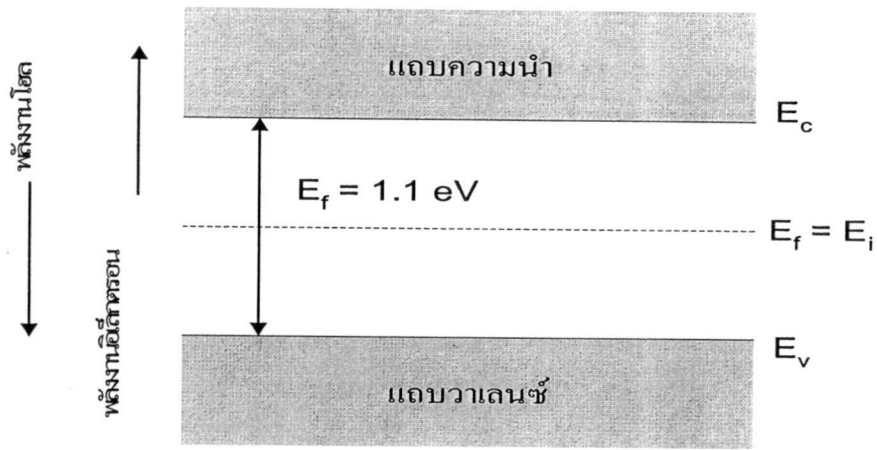
3.2.2 ชนิดของผลึกซิลิคอน

ผลึกสารกึ่งตัวนำซิลิคอนนั้นสามารถแบ่งออกได้เป็นสองชนิดใหญ่ๆ ได้คือ ซิลิคอนบริสุทธิ์และซิลิคอนเจือปน

1 ซิลิคอนบริสุทธิ์ (Intrinsic Silicon)

ผลึกซิลิคอนซึ่งไม่ได้ถูกเติมหรือเจือปนด้วยอะตอมสารเจือของธาตุอื่น จะมีลักษณะแถบพลังงานดังแสดงในรูปที่ 2.11

จากภาพเป็นลักษณะ โครงสร้างพลังงานของซิลิคอนบริสุทธิ์ ซึ่งประกอบไปด้วยแถบวาเลนซ์ แถบความนำและแถบพลังงานต้องห้าม โดยระดับพลังงานซึ่งแสดงเป็นเส้นประ โครงงที่อยู่ระหว่างกึ่งกลางแถบวาเลนซ์และแถบความนำ คือระดับพลังงานเฟอร์มี สำหรับสารกึ่งตัวนำซิลิคอนบริสุทธิ์



รูปที่ 2.11 ลักษณะโครงสร้างพลังงานของผลึกซิลิคอนบริสุทธิ์

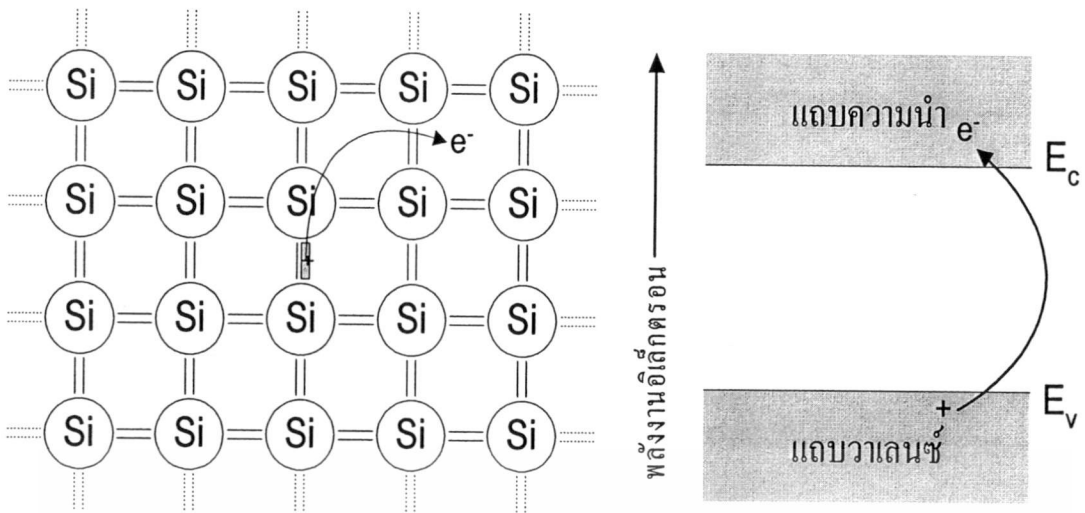
ระดับพลังงานนี้จะถูกเรียกว่าเป็นระดับพลังงานอินทรีนซิก และเมื่อทำการพิจารณาแถบพลังงานของซิลิคอนบริสุทธิ์ การที่พันธะโควาเลนซ์ถูกแตกออกเนื่องจากการกระตุ้นด้วยพลังงานภายนอก นั่นก็คือการที่อิเล็กตรอนภายในแถบวาเลนซ์ ได้รับพลังงานจากภายนอกเพิ่มขึ้นมากพอที่จะเปลี่ยนแปลงไปอยู่ที่ในระดับพลังงานในแถบความนำ และจะทำให้เกิดที่ว่าง (โฮล) ขึ้นที่แถบวาเลนซ์ดังแสดงในรูปที่ 2.12 โดยสภาพความนำไฟฟ้าของซิลิคอนบริสุทธิ์จะมีค่ามากหรือน้อยขึ้นอยู่กับจำนวนของอิเล็กตรอนในแถบความนำและโฮลในแถบวาเลนซ์นี้ ซึ่งการเกิดประจุพาหะในซิลิคอนบริสุทธิ์จะเกิดได้เฉพาะในกรณีนี้เท่านั้น และจำนวนอิเล็กตรอนอิสระที่เกิดขึ้นในแถบความนำ จะมีจำนวนเท่ากับจำนวนของโฮลที่เกิดขึ้นในแถบวาเลนซ์สามารถเขียนสมการได้เป็น

$$n = p = n_i \quad (2.31)$$

โดยที่ n = ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนอิสระ

p = ความหนาแน่นของโฮล

n_i = ความหนาแน่นอินทรีนซิก



รูปที่ 2.12 การเกิดอิเล็กตรอนอิสระและโฮลภายในโครงสร้างแถบพลังงาน

2. ซิลิคอนเจือปน (Extrinsic Silicon)

ซิลิคอนบริสุทธิ์หรือที่เรียกว่าอินทรินซิกซิลิคอนนั้น ตามความจริงแล้วจะถูกนำไปใช้งานเพื่อการสร้างเป็นสิ่งประดิษฐ์สารกึ่งตัวนำได้น้อยมาก ทั้งนี้เนื่องจากซิลิคอนบริสุทธิ์มีสภาพความนำไฟฟ้าต่ำและมีค่าจำกัด โดยค่าความนำไฟฟ้าจะเปลี่ยนแปลงได้เฉพาะในกรณีที่ได้รับการกระตุ้นจากพลังงานภายนอก เช่น ความร้อนหรือแสง เป็นต้น ดังนั้นถ้าต้องการเพิ่มสภาพความนำไฟฟ้าให้ เกิดแก่ผลึกซิลิคอนจึงมีการเติมอะตอมสารเจือธาตุอื่นเข้าไปในผลึกด้วย ผลึกซิลิคอนที่ถูกเจือปนด้วยอะตอมของธาตุเจือปน (impurity atom) ถูกเรียกว่า ซิลิคอนเจือปน หรือ เอ็กทรินซิกซิลิคอน ทำให้ผลึกซิลิคอนดังกล่าวมีคุณสมบัติที่น่าสนใจและเป็นประโยชน์อย่างยิ่งต่อการนำไปใช้สร้างเป็นสิ่งประดิษฐ์สารกึ่งตัวนำต่างๆ

สำหรับอะตอมของธาตุที่นำมาใช้เป็นสารเจือปน (impurity) เดิมลงไปในผลึกซิลิคอนบริสุทธิ์นั้นสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ชนิด คือ

(1) อะตอมธาตุเจือปนชนิดเอ็น (n-type impurity atom)

ได้แก่อะตอมของธาตุหมู่ที่ 5 ของตารางธาตุ เช่น ฟอสฟอรัส สารหนู พลวง เป็นต้น เมื่อเติมเข้าไปในผลึกซิลิคอนบริสุทธิ์แล้วจะทำให้ได้ผลึกซิลิคอนชนิดเอ็น สามารถนำไฟฟ้าได้ดี โดยมีอิเล็กตรอนอิสระจำนวนมาก อะตอมสารเจือชนิดเอ็นนี้ถูกเรียกว่า อะตอมผู้ให้ (donor atom)

(2) อะตอมธาตุเจือชนิดพี (p-type impurity atom)

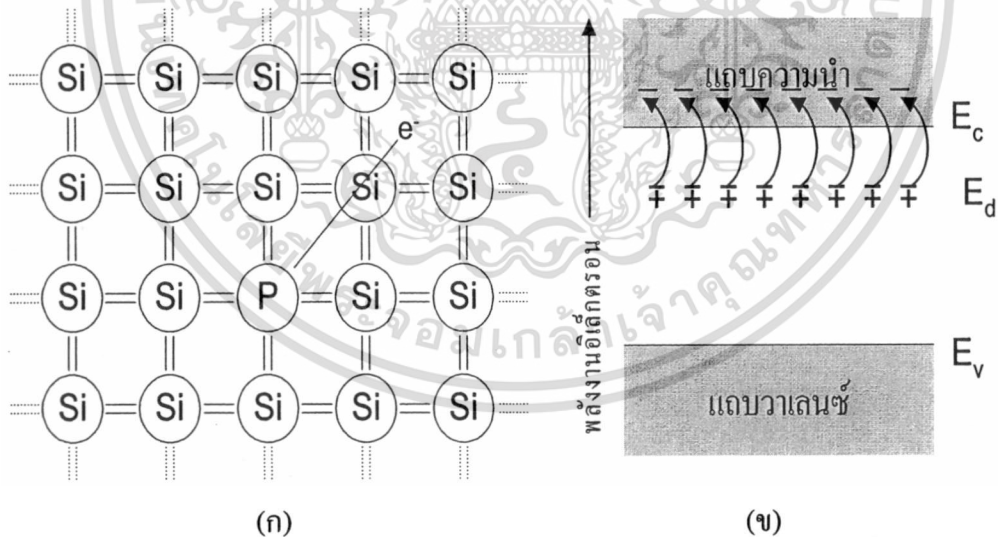
ได้แก่อะตอมธาตุเจือชนิดพีในหมู่ที่ 3 ของตารางธาตุเช่น โบรอน อะลูมิเนียม อินเดียม เป็นต้น เมื่อเติมเข้าไปในผลึกซิลิคอนบริสุทธิ์แล้ว จะทำให้ผลึกซิลิคอนชนิดพี สามารถนำไฟฟ้าได้ดี โดยมีโฮลซึ่งเป็นประจุพาหะชนิดบวกจำนวนมาก อะตอมสารเจือชนิดพีนี้ถูกเรียกว่าอะตอมผู้รับ (acceptor atom)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ส่วนซิลิคอนเจือปนที่ได้หลังจากการเติมอะตอมสารเจือแล้วสามารถแบ่งได้เป็น 2 ชนิด คือ

1. ผลึกซิลิคอนชนิดเอ็น (n-type silicon)

ได้แก่ผลึกซิลิคอนที่ถูกเติมด้วยอะตอมสารเจือชนิดเอ็น หรืออะตอมผู้ให้ เช่น อะตอมของฟอสฟอรัสซึ่งเป็นธาตุในหมู่ที่ 5 ดังนั้นจึงมีวาเลนซ์อิเล็กตรอน 5 ตัวเมื่ออะตอมถูกเติมเข้าไปในผลึกซิลิคอนก็จะไปเกาะเกี่ยวกับอะตอมข้างเคียงอีก 4 อะตอม ซึ่งอยู่รอบๆ เกิดเป็นพันธะโควาเลนซ์ขึ้น 4 พันธะ ดังนั้นจึงเหลือวาเลนซ์อิเล็กตรอนอีก 1 ตัว ซึ่งไม่มีพันธะจับอยู่ อิเล็กตรอนดังกล่าวนี้จะอยู่ในอิทธิพลของนิวเคลียสด้วยแรงยึดเหนี่ยวเพียงเล็กน้อยเกือบจะเป็นอิสระ ดังนั้นที่อุณหภูมิห้องปกติพลังงานความร้อนก็สามารถทำให้อิเล็กตรอนดังกล่าวได้รับพลังงานและหลุดออกมาเป็นอิสระได้เคลื่อนที่ไปมาได้อย่างเสรีกลายเป็นอิเล็กตรอนอิสระอยู่ในแถบความนำ และสามารถนำไฟฟ้าได้ ในสภาพเช่นนี้ปรากฏการณ์พันธะแตกเนื่องจากพลังงานความร้อนก็จะทำให้อิเล็กตรอนที่อยู่ในพันธะโควาเลนซ์หลุดมาเป็นอิสระได้เช่นกัน และทิ้งให้เกิดโฮล ซึ่งเป็นประจุไฟฟ้าชนิดบวกเกิดขึ้นในแถบวาเลนซ์ แต่ปริมาณโฮล และอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นเนื่องจากพันธะแตกนี้จะมีจำนวนน้อย ดังนั้นในผลึกซิลิคอนชนิดนี้จึงมีปริมาณของประจุพาหะอิเล็กตรอนที่มากกว่าโฮล ทำให้ผลึกซิลิคอนชนิดนี้จึงนำไฟฟ้าได้ด้วยประจุพาหะชนิดลบ (Negative charge) ดังนั้นเราจึงเรียกผลึกซิลิคอนชนิดนี้ว่าผลึกซิลิคอนชนิดเอ็น (n : ย่อมาจาก negative) การเกิดอิเล็กตรอนอิสระเนื่องจากอะตอมสารเจือผู้ให้ และลักษณะแถบพลังงานของผลึกซิลิคอนชนิดเอ็น แสดงได้ดังในรูปที่ 2.13 (ก) และ (ข) ตามลำดับ

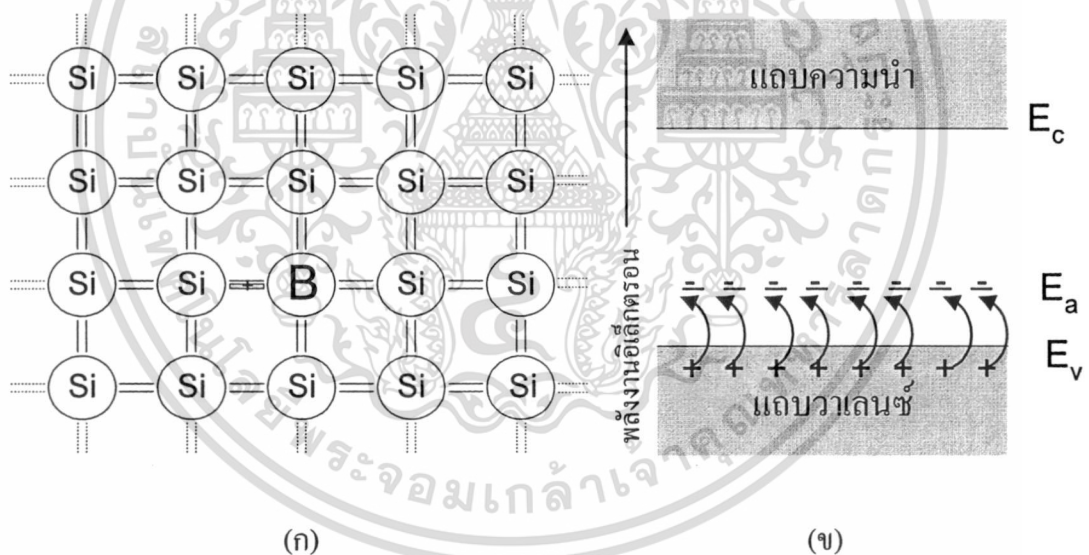


รูปที่ 2.13 การเกิดอิเล็กตรอนอิสระและโฮลภายในโครงสร้างแถบพลังงานชนิดเอ็น

2. ผลึกซิลิคอนชนิดพี (p-type silicon)

ได้แก่ผลึกซิลิคอนที่ถูกเติมด้วยอะตอมสารเจือชนิดพี หรือที่เรียกว่า อะตอมผู้รับ เช่น อะตอมของโบรอน ซึ่งเป็นธาตุในหมู่ที่ 3 ดังนั้นจึงมีวาเลนซ์อิเล็กตรอนเพียง 3 ตัว เมื่ออะตอม

สารเจือผู้รับถูกเติมเข้าไปในผลึกซิลิคอนก็จะไปเกาะเกี่ยวกับอะตอมของผลึกซิลิคอนที่อยู่ข้างเคียงอีก 4 อะตอม แต่อะตอมสารเจือชนิดนี้มีวาเลนซ์อิเล็กตรอน 3 ตัว ดังนั้นจึงสามารถเกาะเกี่ยวและเกิดเป็นพันธะโควาเลนซ์ได้เพียง 3 ตัวพันธะเท่านั้น ส่วนอีกหนึ่งพันธะไม่มีความสมบูรณ์เนื่องจากขาดอิเล็กตรอน ดังนั้นจึงทำให้อิเล็กตรอนที่อยู่ในพันธะโควาเลนซ์ใกล้ๆ มีโอกาสที่จะเข้าไปอยู่ในที่ดังกล่าวเพื่อทำให้เป็นพันธะที่สมบูรณ์ เมื่ออิเล็กตรอนหลุดออกไปจากพันธะโควาเลนซ์ก็จะทำให้เกิดโฮลขึ้นมา โฮลซึ่งเป็นประจุพาหะชนิดบวกสามารถนำไฟฟ้าได้ อะตอมของสารเจือชนิดนี้ เมื่อได้อิเล็กตรอนเพิ่มเข้ามาก็จะเปลี่ยนสภาพไปเป็นไอออนลบ และขณะเดียวกันอิเล็กตรอนและโฮลจำนวนเล็กน้อยที่สามารถเกิดขึ้นได้เช่นกัน เนื่องจากพลังงานจากความร้อนซึ่งทำให้พันธะแตกออก ดังนั้นในผลึกซิลิคอนชนิดพีจึงมีปริมาณของประจุพาหะโฮลมากกว่าจำนวนของอิเล็กตรอน และสามารถนำไฟฟ้าได้ด้วยประจุพาหะชนิดบวก (positive charge) เราจึงเรียกผลึกซิลิคอนชนิดนี้ว่า ผลึกซิลิคอนชนิดพี (p : ย่อมาจาก positive) การเกิดโฮลเนื่องจากอะตอมสารเจือผู้รับและลักษณะแถบพลังงานของผลึกซิลิคอนชนิดพีแสดงได้ดังในรูปที่ 2.14 (ก) และ (ข) ตามลำดับ



รูปที่ 2.14 การเกิดอิเล็กตรอนอิสระและโฮลภายในโครงสร้างแถบพลังงานชนิดพี

บทที่ 3

การวิเคราะห์ฟิล์มบาง

3.1 การวิเคราะห์โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์[6]

เมื่อปี ค.ศ. 1895 W.C. Rontgen ได้ค้นพบรังสีเอกซ์ (X-rays) ซึ่งเป็นสเปกตรัมของการแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าช่วงหนึ่ง มีความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 0.1-100 อังสตรอม (Å) หรือเท่ากับ 0.01-10 นาโนเมตร แต่ที่ใช้ในทางเคมีวิเคราะห์จะอยู่ในช่วง 0.07-0.2 นาโนเมตร รังสีเอกซ์จัดว่าเป็นแหล่งพลังงานที่สำคัญในการศึกษาทางวิทยาศาสตร์หลาย ๆ ด้าน การเกิดอันตรกิริยาของรังสีเอกซ์กับสสารนั้นก่อให้เกิดปรากฏการณ์ต่าง ๆ เช่น เกิดการเปล่งแสงบางชนิด (emission) การดูดกลืน (absorption) การกระเจิง (scattering) หรือเกิดการเลี้ยวเบน (diffraction) เป็นต้น ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของแต่ละสารที่สามารถนำมาใช้ในการวิเคราะห์ทางเคมีได้ดังนี้ คือ

1. ใช้วิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุต่าง ๆ ในสารทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ
2. ใช้ศึกษาโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งสามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับการเกิดพันธะเคมี
3. ใช้ศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึก หรือ โมเลกุลของสารด้วยการใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์

3.1.1 หลักการทั่วไปของการเกิดรังสีเอกซ์

รังสีเอกซ์เกิดจากการระดมยิง (bombard) วัตถุ เช่น โลหะหรือสารประกอบ ด้วยอนุภาคที่มีพลังงานสูง เช่น ลำอิเล็กตรอน โปรตอน หรือ โฟตอน (รังสีเอกซ์หรือรังสีแกมมา) อิเล็กตรอนของอะตอมในวัตถุนั้น เมื่อถูกระดมยิงทำให้อิเล็กตรอนในชั้นภายในหลุดออกไป เมื่อเกิดที่ว่างขึ้น อิเล็กตรอนจากเชลล์นอกซึ่งมีพลังงานสูงกว่าจะเข้ามาแทนที่

3.1.2 สมบัติของรังสีเอกซ์

รังสีเอกซ์มีลักษณะคล้ายรังสีแกมมา ดังนั้นเมื่อรังสีเหล่านี้ผ่านเข้าไปในวัตถุจะเกิดปรากฏการณ์หลาย ๆ อย่าง เช่น การดูดกลืน การเลี้ยวเบน เกิดอันตรกิริยากับวัตถุ ทำให้วัตถุนั้นเกิด ไอออนไนเซชัน เป็นต้น

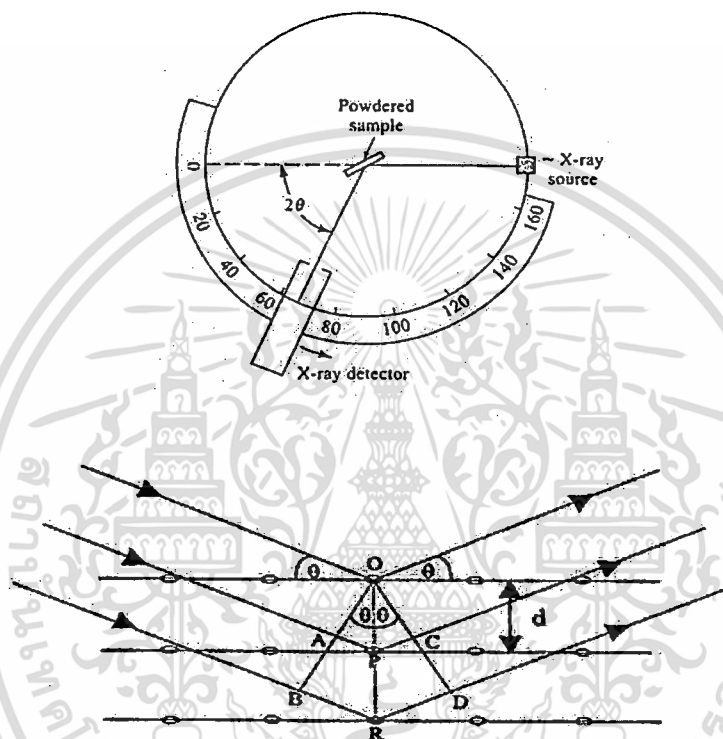
3.1.3 การดูดกลืนรังสีเอกซ์

เมื่อให้ลำรังสีเอกซ์แคบๆ ผ่านวัตถุที่บางๆ ความเข้มหรือกำลังของรังสีเอกซ์จะลดลงเนื่องจากถูกดูดกลืนและเกิดการกระเจิง ผลที่เกิดจากการกระเจิงสำหรับธาตุเบา ๆ จะมีน้อยมาก การดูดกลืนรังสีเอกซ์จะเกิดขึ้นมากกว่า เช่น ในกรณีการศึกษาการดูดกลืนสเปกตรัมของเงินและตะกั่ว พบว่า การทำให้อิเล็กตรอนในชั้น K ของเงินหลุดนั้นง่ายกว่าของตะกั่ว โดยที่ตะกั่วมีเลข

อะตอมสูงกว่าเงิน ปรากฏการณ์จะเป็นเช่นนี้กับธาตุอื่น ๆ ด้วย นั่นคือ อิเล็กตรอนในชั้น K ของธาตุที่มีเลขอะตอมต่ำกว่าจะทำให้หลุดออกไปง่ายกว่าธาตุที่มีเลขอะตอมสูงกว่า

3.1.4 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

เมื่อลำรังสีเอกซ์ตกกระทบผิวหน้าผลึก โดยทำมุม θ บางส่วนของรังสีเอกซ์จะเกิดการกระเจิงด้วยชั้นอะตอมที่ผิวหน้า อีกส่วนหนึ่งของรังสีเอกซ์จะผ่านไปยังชั้นที่ 2 ของอะตอม ซึ่งบางส่วนก็เกิดการกระเจิงและส่วนที่เหลือก็จะผ่านเข้าไปยังชั้นที่ 3 ของอะตอม ดังแสดงในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 ลักษณะของการตรวจสอบวัสดุภาคและแบบจำลองสำหรับการพิสูจน์กฎของแบรกก์

ลำรังสีเอกซ์ที่ผ่านเข้าไปในแต่ละชั้นของอะตอม จะเกิดการเลี้ยวเบนเป็นแบบเดียวกัน ถ้าอะตอมในผลึกอยู่กันอย่างเป็นระเบียบและห่างเท่า ๆ กัน การเลี้ยวเบนนี้ก็มีลักษณะคล้ายกับการเลี้ยวเบนด้วยเกรตติงแบบสะท้อน (reflection) สิ่งสำคัญในการเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ขึ้นอยู่กับภาวะ 2 ประการ คือ

- รังสีที่ตกกระทบ รังสีที่เลี้ยวเบนและเส้นตรงตั้งฉากกับผิวหน้าต้องอยู่ระนาบเดียวกัน
- ระยะห่างระหว่างชั้นของอะตอมควรมีค่าใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

เมื่อปี ค.ศ. 1912 W.L.Bragg ได้ใช้ลำรังสีเอกซ์แคบ ๆ ให้กระทบผิวหน้าผลึกเป็นมุม θ เพื่อให้เกิดการเลี้ยวเบนและการกระเจิง เมื่อเกิดอันตรกิริยากับอะตอมที่ O, P และ R ถ้า

$$AP + PC = n\lambda \quad \text{เมื่อ } n = \text{ตัวเลขจำนวนเต็ม}$$

รังสีที่กระเจิงจะอยู่ในทิศทางที่ OCD ผลึกก็จะทำหน้าที่สะท้อนรังสีเอกซ์ จะเห็นว่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$AP = PC = d \sin \theta \quad (d = \text{ระยะระหว่างชั้นของผลึก})$$

ดังนั้น อาจเขียนใหม่ได้ว่า เมื่อคลื่นแสงเกิดการแทรกสอดแบบเสริมกัน (constructive interference) ที่มุม θ ได้เป็น

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

สมการนี้เรียกว่า Bragg equation

รังสีเอกซ์จะเกิดการสะท้อนจากผลึกได้ ถ้ามุมตกกระทบเป็นแบบ

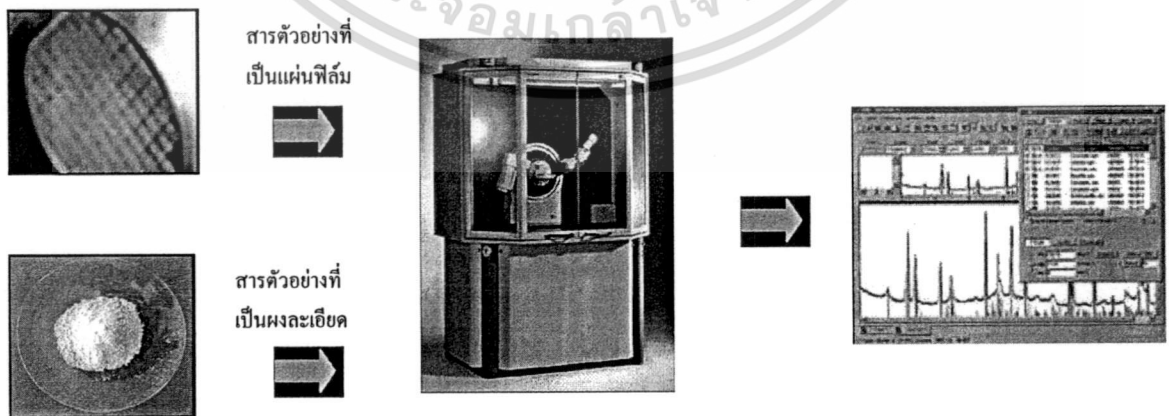
$$\sin \theta = n\lambda / 2d$$

ส่วนมุมอื่น ๆ จะเกิดการหักล้างกัน (destructive interference)

เทคนิคนี้เป็นการตรวจสอบโดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบบนผิววัตถุซึ่งมีโครงสร้างเป็นรูปผลึกและมีการจัดเรียงของอะตอมอย่างเป็นระเบียบที่มีลักษณะเป็นระนาบ (hkl) จะทำให้เกิดการกระเจิง (scattering) ของรังสีเอกซ์เกิดขึ้น หลังจากนั้นรังสีเอกซ์จะเกิดการเลี้ยวเบน โดยที่มุมเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ออกจากผลึกจะเป็นลักษณะเฉพาะตามชุดระนาบนั้น ๆ และสามารถที่จะเกิดการแทรกเสริมกันได้เมื่อเป็นรังสีที่เลี้ยวเบนมาจากชุดระนาบเดียวกัน เมื่อนำเครื่อง ตรวจวัด (detector) มาวางที่ตำแหน่งมุมที่เกิดการเลี้ยวเบน ก็จะสามารถตรวจสอบได้ว่ารังสีที่ตรวจจับได้นั้นมาจากระนาบใดและมีปริมาณเท่าใด โดยดูจากค่ามุมและความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ปรากฏ ซึ่งสารประกอบแต่ละชนิดจะมีรูปแบบการเลี้ยวเบนที่เป็นลักษณะเฉพาะแตกต่างกันไปตามลักษณะ โครงสร้าง

3.1.5 ความสามารถในการตรวจวิเคราะห์ของเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (x-ray diffractometer , XRD)[7]

1. วิเคราะห์วัสดุภาค โครงสร้างผลึกในสารตัวอย่างเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน (Phase analysis)

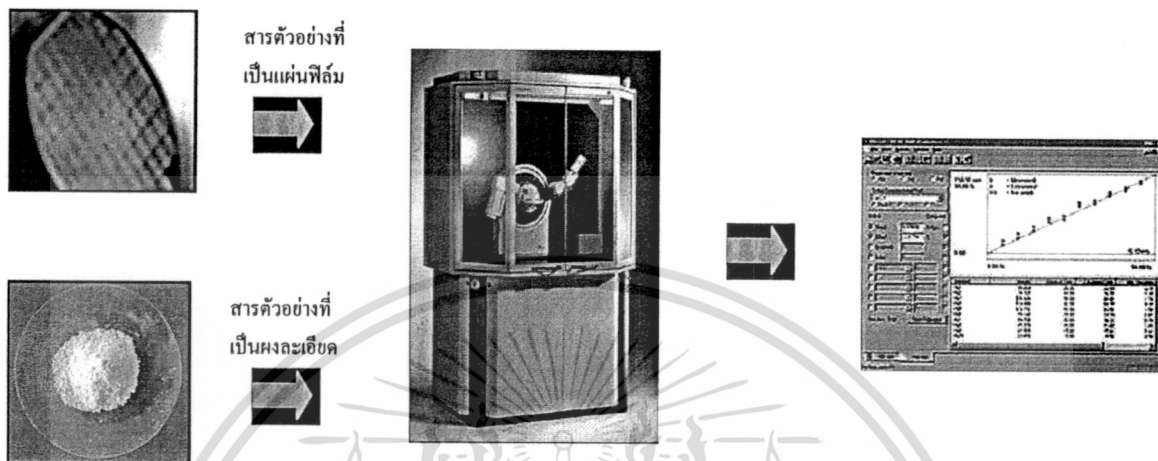


รูปที่ 3.2 การวิเคราะห์วัสดุภาค โครงสร้างผลึกในสารตัวอย่างเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐานของสาร
อย่างที่เป็นฟิล์มและผงละเอียด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุที่เป็นผลึกจะมีลักษณะแตกต่างกันขึ้นกับการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในผลึก ดังนั้นรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จึงสามารถใช้เป็นตัวชี้บ่งได้ว่าสารตัวอย่างนั้นประกอบด้วยวัสดุที่เป็นผลึกชนิดใดบ้าง

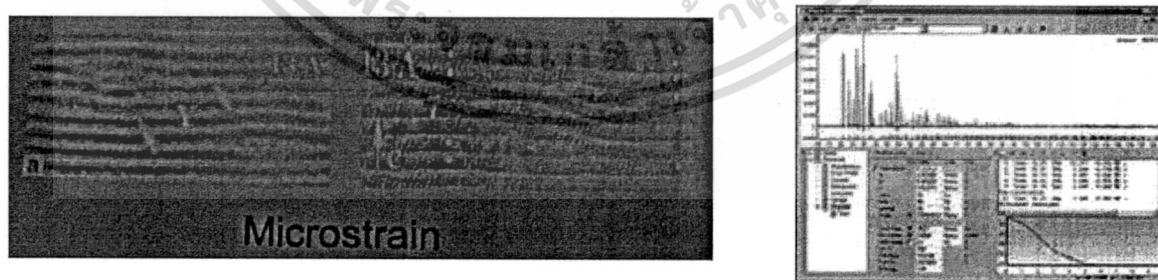
2. วิเคราะห์วัสดุองค์ประกอบในสารตัวอย่างในเชิงปริมาณ (Quantitative analysis)



รูปที่ 3.3 การวิเคราะห์วัสดุองค์ประกอบสารตัวอย่างเชิงปริมาณของสารตัวอย่างที่เป็นฟิล์มและผงละเอียด

ความเข้มของพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จะเป็นค่าที่แปรผันตามปริมาณของวัสดุที่เป็นผลึกภายในสารตัวอย่าง ดังนั้นจึงสามารถใช้ค่าความเข้มของพีคคำนวณหาปริมาณของวัสดุองค์ประกอบต่าง ๆ ในสารตัวอย่างได้

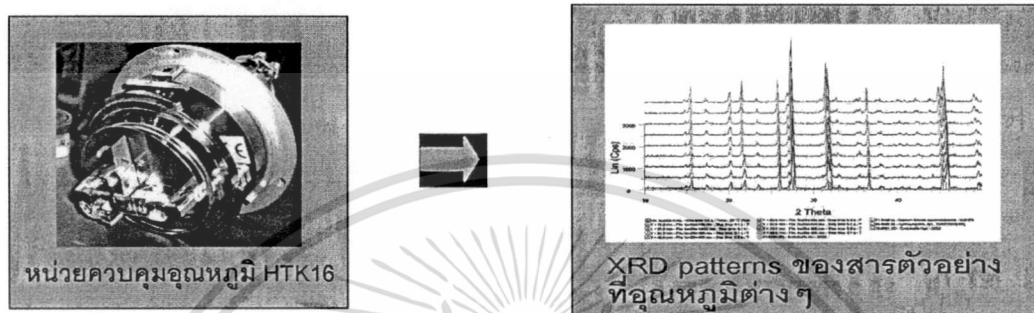
3. วิเคราะห์ขนาดของผลึก (Crystalline size) และ ความเครียดระดับจุลภาค (Microstrain)



รูปที่ 3.4 การวิเคราะห์หาความเครียดระดับจุลภาคซึ่งสามารถคำนวณได้จากความกว้างพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

ความกว้างของพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เป็นผลเนื่องมาจากเครื่องมือและลักษณะทางกายภาพของสารตัวอย่าง ได้แก่ ความเครียดจุลภาค ขอบเกรนของผลึก และขนาดของตัวอย่าง ดังนั้นจึงสามารถคำนวณหาขนาดผลึกและความเครียดจุลภาคจากความกว้างของพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ได้

4. วิเคราะห์โครงสร้างของสารประกอบที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อได้รับความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ กัน



รูปที่ 3.5 หน่วยควบคุมอุณหภูมิ HTK16

เมื่อใช้หน่วยควบคุมอุณหภูมิ HTK16 ร่วมกับเครื่อง XRD จะทำให้สามารถวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ภายใต้ภาวะตั้งแต่อุณหภูมิห้องจนถึง 1600°C ทั้งในบรรยากาศปกติ สุญญากาศ หรือบรรยากาศของก๊าซเฉื่อยได้

3.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด(SEM)

3.2.1 ทฤษฎี

อนุภาคอิเล็กตรอนถูกค้นพบโดย Sir J.J. Thomson ในปี 1897 หลังจากนั้นในปี 1924 Louis de Broglie พบว่าอิเล็กตรอนมีพฤติกรรมคล้ายคลื่น จึงทำให้เกิดแนวความคิดว่าน่าจะสามารถนำอิเล็กตรอนมาสร้างเป็นเลนส์ซึ่งจะได้ลักษณะคล้ายคลึงกับกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง แต่จะมีกำลังในการแจกแจงสูงกว่ากล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงเนื่องจากความยาวคลื่นของอิเล็กตรอนมีค่าสั้นกว่าความยาวคลื่นของแสง ถ้าใช้ศักย์ไฟฟ้ามีค่ามากพอ โดย Carl Stomer ได้เริ่มทำการศึกษาลักษณะการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในสนามแม่เหล็กที่มีลักษณะสมมาตร ปี 1927-8 ได้มีการสร้างเลนส์แม่เหล็กโดย Denis Gabor แต่ไม่ประสบความสำเร็จ เนื่องจากความรู้ในเรื่องระบบเลนส์แม่เหล็กยังไม่ดีพอ ต่อมา Max Knoll และ Ennst Ruska ได้สร้างและทดสอบเลนส์แม่เหล็กได้ผลเช่นกัน มีการนำแนวความคิดเรื่องระบบเลนส์ของ Carl Stomer มาใช้ในการออกแบบเลนส์แม่เหล็กและได้ปรับปรุงอยู่หลายครั้ง ในที่สุดก็ได้มีการสร้างกล้องแบบส่องกราดเป็นเครื่องแรกโดย Manfred Von Ardenne ในปี 1930 ซึ่งลักษณะการทำงานโดยทั่วไป คือ เมื่อแคโทดซึ่งเป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนได้รับพลังงานจะปลดปล่อยอิเล็กตรอนแล้วอิเล็กตรอนจะถูกเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เร่งโดยสนามไฟฟ้าผ่านมายังระบบเลนส์และจะถูกควบคุมการกราดบน ผิวของตัวอย่างโดย scanning coils ซึ่งพื้นที่ในการกราดบนผิวตัวอย่างนี้เป็นสัดส่วนกับกำลังขยายที่ปรากฏบนจอรับภาพ ซึ่งจะทำให้ความสามารถในการแจกแจงรายละเอียดภาพ (image resolution) ของกล้องชนิดนี้มีมากกว่ากล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงมากมายหลายเท่าและไม่เพียงแต่สามารถมองเห็นภาพของตัวอย่างที่จะศึกษาเท่านั้น ยังสามารถนำสัญญาณอื่น ๆ ที่เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับตัวอย่างมาใช้ศึกษาคุณลักษณะอย่างอื่นของตัวอย่าง เช่น การวิเคราะห์หาธาตุในตัวอย่างที่สนใจ และ ศึกษาการเรียงตัวของผลึกในตัวอย่าง เป็นต้น

ในกรณีที่เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุประกอบอยู่ด้วยเรียกว่า กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนวิเคราะห์ (analytical electron microscope) โดยในการวิเคราะห์ธาตุจะเป็นการวิเคราะห์เฉพาะจุด (spot analysis) หรือพื้นที่ที่เล็ก ๆ ที่อิเล็กตรอนเป็นหัววัดเรียกว่า อิเล็กตรอนโพรบไมโครอะนาลิซิส (electron probe microanalysis, EPMA) โดยใช้การวิเคราะห์ธาตุด้วยการวัดรังสีเอกซ์เฉพาะตัว (characteristic x-ray) ซึ่งมีทั้งแบบเวฟเลงก์ดิสเพอร์ซีฟเอกซ์เรย์สเปกโทรโฟโตเมทรี (wavelength dispersive x-ray spectrophotometry, WDS) และแบบเอนเนอร์ยีดิสเพอร์ซีฟเอกซ์เรย์สเปกโทรโฟโตเมทรี (energy dispersive x-ray spectrophotometry, EDS)

3.2.2 หลักการเกิดภาพ

อิเล็กตรอนปฐมภูมิจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนจะถูกเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าสูง (1000-3000 อิเล็กตรอน โวลต์ หรือมากกว่า) ที่สามารถปรับค่าได้ จากนั้นจึงถูกดึงดูดลงสู่เบื้องล่างโดยผ่านแผ่นแอโนด (anode plate) ภายใต้ภาวะความดันสูญญากาศ 10^{-5} ถึง 10^{-7} ทอร์ และมีชุดคอนเดนเซอร์เลนส์ที่จะปรับลำอิเล็กตรอนให้มีขนาดเล็กลง เพื่อที่จะเป็นการเพิ่มความเข้มของลำอิเล็กตรอน จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะวิ่งลงสู่เบื้องล่างโดยผ่านเลนส์วัตถุ ซึ่งทำหน้าที่ปรับลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้มีจุดโฟกัสบนผิวตัวอย่างพอดี และอิเล็กตรอนที่ตกกระทบผิววัตถุหรือตัวอย่างจะมีขนาดในช่วง 5-200 นาโนเมตร โดยมีชุดขดลวดควบคุมการส่องกราดของลำอิเล็กตรอนทำหน้าที่ควบคุมทิศทางเคลื่อนที่ของลำอิเล็กตรอนบนผิวตัวอย่าง ซึ่งผู้ใช้สามารถกำหนดได้โดยผ่านทางชุดควบคุม ขณะที่ลำอิเล็กตรอนกระทบผิวตัวอย่างจะเกิดอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมธาตุในวัตถุหรือตัวอย่างและเกิดการถ่ายโอนพลังงานที่ชั้นความลึกจากพื้นผิวที่ระดับต่างๆสัญญาณภาพที่ได้จากสัญญาณอิเล็กตรอนชนิดต่าง ๆ ที่เกิด คือ

1. สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron image, SEI) หรือเป็นกลุ่มอิเล็กตรอนพลังงานต่ำ 3-5 อิเล็กตรอน โวลต์ เกิดที่พื้นผิวระดับไมลิก (ไม่เกิน 10 นาโนเมตร) โดยเกิดกับธาตุที่มีแรงยึดเหนี่ยวที่ผิวต่ำ

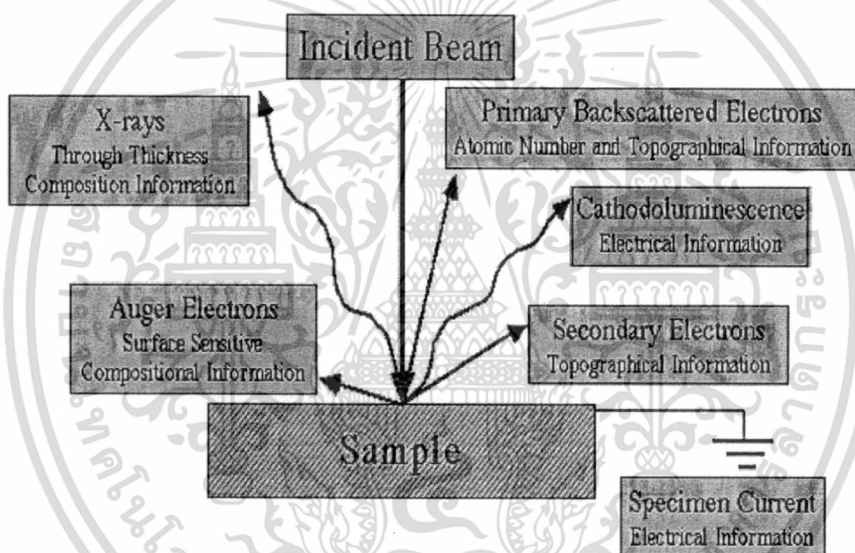
2. สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (backscattered electron image, BEI) หรือเป็นกลุ่มอิเล็กตรอนที่สูญเสียพลังงานให้กับอะตอมในชิ้นงานเพียงบางส่วนและกระเจิงกลับออกมา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ซึ่งมีพลังงานสูงกว่าอิเล็กตรอนทุติยภูมิ เกิดที่พื้นผิวระดับลึกกว่า 10 นาโนเมตร โดยเกิดได้คึกกับธาตุที่มีเลขอะตอมสูง

3.2.3 สัญญาณภาพจากรังสีเอกซ์ (X-ray image, XRI)

ชนิดที่เป็นรังสีเอกซ์เฉพาะตัวเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่เกิดจากอิเล็กตรอนในระดับชั้นโคจรต่าง ๆ (K, M, L,...) ถูกกระตุ้น หรือได้รับพลังงานมากพอจนหลุดออกจากวงโคจรออกมา ทำให้อะตอมต้องรักษาสสมดุลของโครงสร้างรวมภายในอะตอมโดยการดึงอิเล็กตรอนจากชั้นโคจรถัดไปเข้ามาแทนที่ และต้องลดระดับพลังงานภายใน เนื่องจากอิเล็กตรอนที่ถูกดึงมาแทนที่มีระดับพลังงานสูงกว่า โดยปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า เพื่อให้ตัวเองมีพลังงานเท่ากับชั้นโคจรที่ไปแทนที่ ซึ่งคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านี้มีความยาวคลื่นเฉพาะในแต่ละธาตุ จึงสามารถนำมาใช้ประโยชน์กันในการวิเคราะห์ธาตุตามระดับพลังงานของตัว อย่าง ได้ทั้งเชิงปริมาณและคุณภาพ



รูปที่ 3.6 การเกิดอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับตัวอย่าง

สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนเหล่านี้จะถูกเปลี่ยนมาเป็นสัญญาณภาพปรากฏบนจอรับภาพได้โดยต้องเลือกใช้อุปกรณ์ในการตรวจวัดให้เหมาะสมกับสัญญาณแต่ละชนิด โดยทั่วไปสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิใช้ตัวตรวจวัดชนิดพลาสติกเรืองแสง (plastic scintillation detector) สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนกระเจิงกลับจะใช้ตัวตรวจวัดที่เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพีเอ็นจังก์ชันหรือ ตัวตรวจวัดชนิด

โรบินสัน (Robinson detector) และสัญญาณภาพจากรังสีเอกซ์ ใช้หัววัดรังสีชนิดสารกึ่งตัวนำประเภทซิลิกอนลิเทียม (lithium drifted silicon, Si(Li)) ทำงานร่วมกับอุปกรณ์ในการ

วิเคราะห์พลังงานของรังสีเอกซ์เฉพาะตัว ซึ่งอุปกรณ์ในการวิเคราะห์นั้นมีแบบช่องเดี่ยว (Single channel analyzer, SCA) และอุปกรณ์วิเคราะห์แบบหลายช่อง (Multichannel analyzer, MCA)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดทั่วไปประกอบด้วยโครงสร้างที่คล้ายคลึงกัน โครงสร้างที่เห็นได้ชัดเจนแบ่งออกเป็น 2 ส่วนใหญ่ ๆ คือ ส่วนที่ลักษณะคล้ายปล่องภายในกลวง เรียกว่า คอลัมน์ (column) และส่วนที่เป็นตู้ควบคุมระบบไฟฟ้าทั้งหมด เรียกว่า หน่วยคอนโซล (console unit) ทั้งสองส่วนนี้เป็นลักษณะภายนอกทั่วไปของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ไม่ว่าจะป็นรุ่นใด โดยคอลัมน์ประกอบด้วยส่วนประกอบพื้นฐานที่ทำให้กำเนิดอิเล็กตรอนแล้วรวบรวมให้ส่งไปยังผิวของตัวอย่างที่วางอยู่ในช่องตัวอย่างบริเวณฐานคอลัมน์และอุปกรณ์ซึ่งรับสัญญาณที่เกิดภายหลังอิเล็กตรอนกระทบกับตัวอย่างก็จะถูกจัดวางไว้ในบริเวณนี้เช่นกัน ส่วนหน่วยคอนโซลนั้นภายในเป็นแผงควบคุมระบบไฟฟ้า ระบบสุญญากาศและระบบถ่ายภาพ การควบคุมลำแสงอิเล็กตรอนภายในคอลัมน์ก็จำเป็นต้องใช้ปุ่มบังคับที่อยู่บนแผงควบคุมของหน่วยคอนโซลนอกเหนือ จาก 2 ส่วน ซึ่งเป็นส่วนสำคัญของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแล้วยังมีส่วนประกอบอื่นๆ อีก คือ ระบบทำสุญญากาศ ระบบทำไฟฟ้าแรงสูง และระบบทำความเย็นโดยการหมุนเวียนน้ำเย็น

3.2.4 ส่วนประกอบพื้นฐานของ SEM

1. แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนอยู่ด้านปลายบนสุดของคอลัมน์ประกอบด้วยหลอดโลหะทั้งสแตนท์ที่บิดเป็นรูปตัววี เรียกว่า ฟิลาเมนต์ (Filament) มีรูอยู่ปลายกรวย เมื่อกระแสไฟฟ้าตั้งแต่ 100 โวลต์เข้าสู่ฟิลาเมนต์หลอดตัววี ดังกล่าวก็จะมีความร้อนสูงประจุอิเล็กตรอนซึ่งเป็นประจุลบก็จะกระจายออกมาและถูกดึงดูดด้วยแผ่นขั้วบวกที่อยู่ด้านล่าง ผ่านรูของกรวยลงสู่สนามแม่เหล็กที่สามารถรวบรวมประจุอิเล็กตรอนที่มีอยู่ให้เป็นลำแสงอิเล็กตรอนที่มีความหนาแน่นพอที่จะฉายลงบนสารตัวอย่าง

2. เเลนส์ควบคุมลำแสงอิเล็กตรอนและขดลวดขับเคลื่อนลำแสงอิเล็กตรอน เป็นชุดอุปกรณ์ที่ทำงานร่วมกัน เเลนส์ควบคุมลำแสงอิเล็กตรอนจะทำหน้าที่รวบรวมอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้เป็นลำแสงรูปรกรวยที่เล็กที่สุดและสมมาตรที่สุดเท่าที่จะเป็นไปได้ก่อนตกกระทบบนผิวตัวอย่าง พร้อมกับใช้ขด ลวดสนามแม่เหล็กไฟฟ้า ซึ่งเรียกว่าสแกนคอยล์ (Scan coil) ขับหรือผลักให้ลำแสงอิเล็กตรอนปฐม-ภูมิเคลื่อนที่กราดไปบนผิวของตัวอย่างในแนวที่ต้องการเป็นบริเวณรูปสี่เหลี่ยมจัตุรัส

3. ช่องใส่ตัวอย่าง เป็นช่องสุญญากาศอยู่ใต้เลนส์ มีอุปกรณ์ตรวจสอบ หรือรวบรวมสัญญาณต่าง ๆ ที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างลำแสงอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับผิวตัวอย่าง ส่วนที่สำคัญที่สุดของช่องใส่ตัวอย่าง คือ ฐานวางตัวอย่าง และ ปุ่มควบคุมเพื่อเลื่อนฐานนี้ให้เคลื่อนที่ไปมาภายในช่องใส่ตัวอย่างได้อย่างน้อย 6 ทิศทาง คือ แนวนอน หรือ แนวราบ 4 ทิศทาง (X , Y direction) และแนวตั้ง ขึ้น - ลง พร้อมทั้งมีส่วนที่ควบคุมการเบี่ยงและการหมุนของตัวอย่างได้

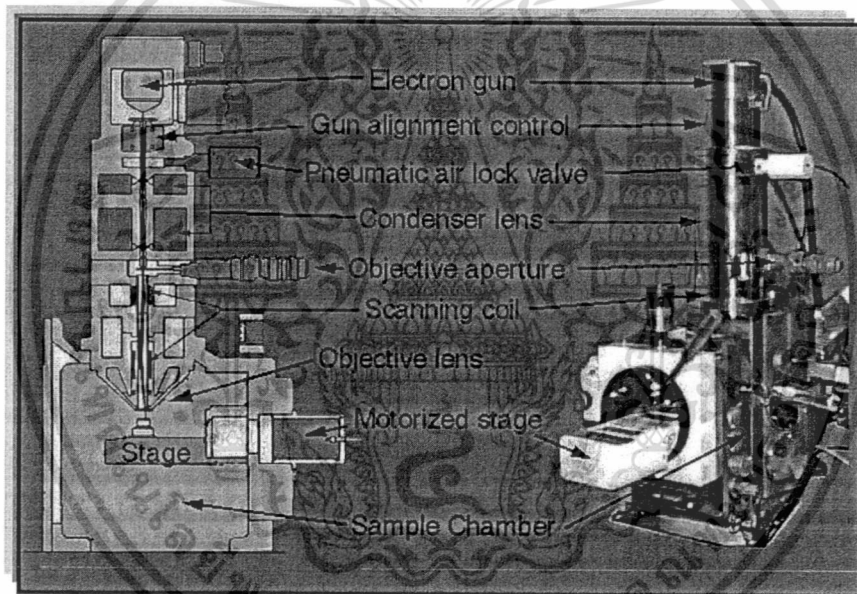
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รอบทิศทาง ช่องใส่ตัวอย่างของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดสมัยใหม่ประกอบด้วย 2 ส่วน คือ ส่วนในซึ่งเป็นช่องใหญ่ อีกส่วนหนึ่งเป็นส่วนนอก ตัวอย่างที่ต้องการจะตรวจสอบต้องใส่ในช่องเล็กภายนอกแล้วดูดอากาศออกให้เป็นภาวะสุญญากาศ ก่อนจะเปิดประตูกันระหว่างช่องเล็กกับช่องใหญ่ภายในเพื่อสอดใส่ตัวอย่าง

4. อุปกรณ์รวบรวมสัญญาณ เป็นแท่งแก้วไวสคาบผิวด้วยอะลูมิเนียม ส่วนปลายของแท่งนี้ล้อมด้วยตาข่ายที่ต่อกับวงจรไฟฟ้าประจุบวกขนาด 30–250 โวลต์ เพื่อดึงคู่อิเล็กตรอนทุติยภูมิอันเกิดจากปฏิกิริยาระหว่างประจุอิเล็กตรอนปฐมภูมิกระทบกับผิวตัวอย่างให้มากที่สุดเท่าที่จะทำได้

5. อุปกรณ์สร้างภาพและถ่ายภาพ ทำหน้าที่เปลี่ยนแปลงสัญญาณที่ได้รับเป็นภาพ และภาพที่ปรากฏบนจอ CRT จะถูกบันทึกด้วยกล้องรูปแบบต่างๆ อุปกรณ์สร้างภาพจะประกอบด้วยท่อนำแสงและเครื่องขยาย และเปลี่ยนสัญญาณอิเล็กตรอนให้แสงไฟฟ้าปรากฏบนจอภาพ



รูปที่ 3.7 ส่วนประกอบพื้นฐานของ SEM

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

กระบวนการสร้างฟิล์ม

4.1 ขบวนการโซล-เจล

4.1.1 หลักการทางเคมีของโซล-เจล [8]

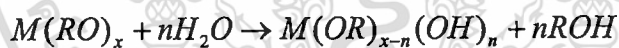
โซล (Solution, Sol) คือของผสมหรือคอลลอยด์ที่มีเฟสรวมกันของสารที่กระจายตัวอยู่ในสารที่เป็นตัวกลาง ส่วนที่เป็นอนุภาคซึ่งกระจายอยู่ในตัวกลางมักจะเป็นอนุภาคของคอลลอยด์ หรือกลุ่มของโพลิเมอร์ ซึ่งมีขนาดอยู่ระหว่างโมโนเมอร์และโมเลกุลขนาดใหญ่

เจล (Gel) คือสารที่มีโครงสร้างที่เป็นโมเลกุลของแข็งเรียงต่อกัน โดยปลายทั้งสองด้านเป็นเฟสของของเหลวซึ่งมีลักษณะเป็นเฟสแบบต่อเนื่อง

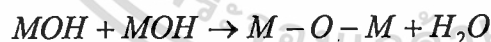
เมื่อมีการสร้างสารเซรามิกส์ขึ้นจากสารละลายในระบบของโซล-เจล โดยรวมไปถึงการตกตะกอนของอนุภาคโลหะออกไซด์จากสารละลาย เริ่มต้นด้วยโซลซึ่งไม่มีความเสถียรเกิดการรวมตัวกันในลักษณะเป็นเครือข่ายเชื่อม โยงต่อเนื่องไปเรื่อยๆ จนได้โครงสร้างที่แน่นรวมตัวกัน ซึ่งเป็นการเกิดเป็นเจลนั่นเอง

สารตั้งต้นที่ใช้เตรียมโซล กลุ่มที่นิยมใช้ก็คือ กลุ่มอัลโคไซด์ของโลหะ ($M(RO)_x$) เมื่อ M เป็นไอออนบวกของโลหะ ส่วน R ก็คือกลุ่มของอัลคิล พอลิเมอร์ในขบวนการโซลเจล เริ่มต้นด้วยการละลายสารตั้งต้นในตัวทำละลายชนิดต่างๆซึ่งมักจะใช้สารอินทรีย์ พอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นจะอาศัย 2 ขั้นตอนสำคัญคือ ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและปฏิกิริยาcondensation โดยมีขั้นตอนดังนี้

1. ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis reaction)



2. ปฏิกิริยาcondensation (Condensation reaction)

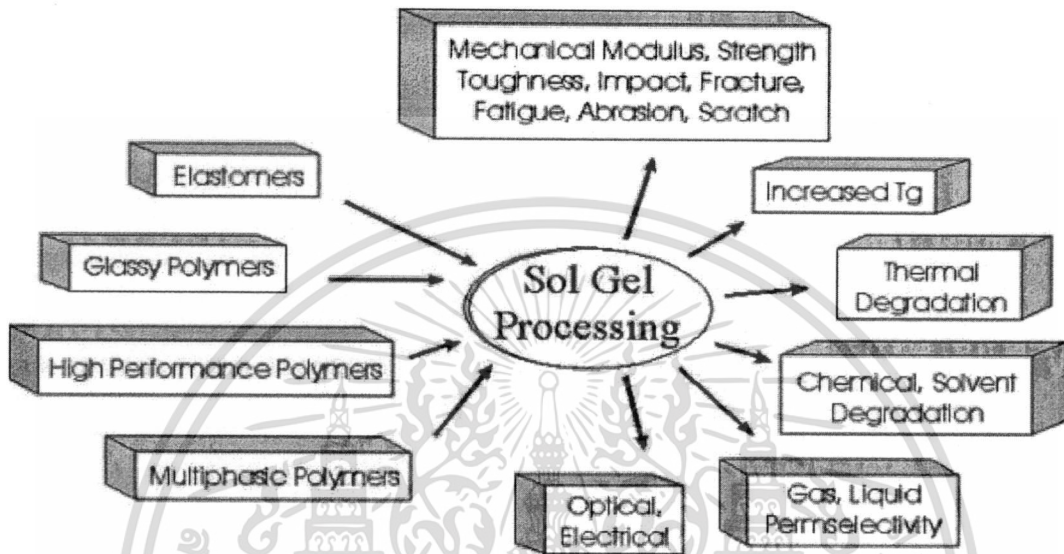


ในช่วงของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ภายในโซลจะมีการสร้างกลุ่มของอัลโคไซด์โพลิเมอร์ขึ้นต่อเนื่องเป็นสายและเริ่มจับตัวเป็นกลุ่มก้อน สุดท้ายหลังปฏิกิริยาcondensationสิ้นสุด กลุ่มของโมเลกุลที่จับตัวกันนี้ จะมีการเชื่อมต่อกันจนกลายเป็นกลุ่มของโมเลกุลขนาดใหญ่และกลายเป็นพอลิเมอร์ในที่สุด

โครงสร้างของเจลพอลิเมอร์จะเป็นแบบใด ขึ้นอยู่กับค่าฟังก์ชันนอลิตี (Functionality, f) ของสารตั้งต้นที่ใช้ค่า f ก็คือ จำนวนพันธะทั้งหมดที่โมโนเมอร์สามารถสร้างขึ้นได้ เพราะตัวโมโนเมอร์เองสามารถสร้างพันธะขึ้นได้อย่างน้อยที่สุด 2 พันธะในหน่วยพื้นฐานของพอลิเมอร์

4.1.2 การเตรียมสารละลายโซล-เจลทีนออกไซด์บริสุทธิ์

กระบวนการเตรียมแบบโซล-เจล (Sol-gel) เป็นกระบวนการเตรียมเชิงเคมี สามารถเตรียมได้จากวัสดุซิลิกาไดออกไซด์ โพลีเมอร์ จนได้สมบัติ ค่ามอดูลัส ความแข็งแรงกระแทก ความแข็งแรงโค้งงอ การสลายตัวทางความร้อน การสลายตัวทางเคมี สมบัติทางแสงที่ดีขึ้นเหมาะแก่การนำไปประยุกต์ใช้ต่อไป (รูปที่ 4.1)



รูปที่ 4.1 กระบวนการเตรียมแบบโซลเจล

การเตรียมแผ่นฟิล์มบางด้วยวิธีโซล-เจล (Sol-gel) เป็นกระบวนการเตรียมเชิงเคมีประเภทหนึ่งที่ได้รับคามนิยมอย่างสูง เนื่องจากเป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพสูงในการผลิตชิ้นงานที่มีคุณภาพ และนอกจากนี้ยังสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานในการผลิตวัสดุได้หลายรูปแบบเช่น การผลิตสารเร่งปฏิกิริยา (catalysts) ตัวดูดซับ (adsorbents) แผ่นฟิล์มบาง (thin films) การฉาบผิววัสดุ (coatings) เชื้อเพลิงนิวเคลียร์ (nuclear fuels) แผ่นกรองและเส้นใยเซรามิกแก้วชนิดพิเศษ พงษ์วัสดุชีวภาพ (biomaterials) ต่าง ๆ ในที่นี้จะกล่าวเฉพาะการเตรียมแผ่นฟิล์มบาง

คำว่า โซล-เจล เป็นเทอมที่มีลักษณะเฉพาะตัว และเกี่ยวข้องกับเทคนิคต่าง ๆ มากมายที่สามารถนำมาใช้เพื่อเตรียมสารที่มีความบริสุทธิ์สูงจากข้อมูล <http://www.cerac.com>

เทคนิคโซล-เจล ประกอบด้วยขั้นตอนหลักต่อไปนี้

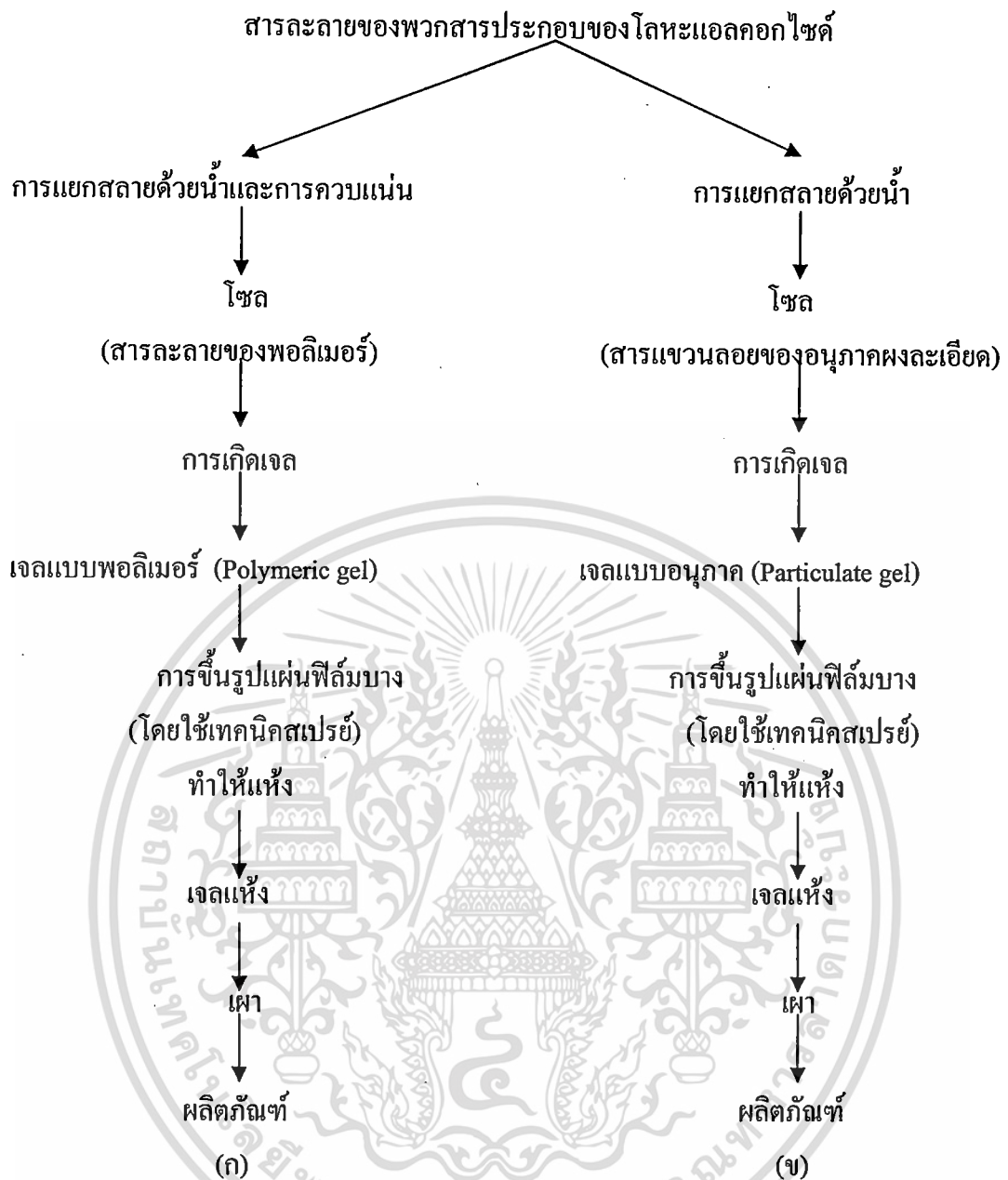
เตรียม โซล จากการผสมสารตั้งต้นที่มีขนาดอนุภาคเล็กกว่า 0.1 ไมโครเมตร ชนิดต่าง ๆ ในปริมาณที่เหมาะสมลงในของเหลวแล้วทำให้อนุภาคเหล่านี้มีการกระจายตัวไปทั่วของเหลวอย่างเสถียร (มีสภาพเป็นคอลลอยด์แบบเสถียร) ทำการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นด้วยการระเหยของเหลวบางส่วนออกไป หรือปล่อยให้ทิ้งไว้เป็นเวลานานหรือมีการเติมสารนำไฟฟ้า (electrolyte) ที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เหมาะสมลงไป เพื่อเหนี่ยวนำให้เกิดการสร้างพันธะที่เชื่อมต่อกันเป็นโครงข่ายต่อเนื่องในสามมิติ คล้ายคลึงกับกระบวนการเกิดพอลิเมอร์ ซึ่งจะทำให้ตัวโซลมีความหนืดมากขึ้นเรื่อย ๆ จนกลายเป็น เจล (มวลกึ่งแข็ง) กระบวนการที่คล้ายกับการเกิดพอลิเมอร์ (polymerization) ซึ่งจะเป็นกลไก สำคัญที่คอยควบคุมการยึดเกาะกันขององค์ประกอบทางเคมี และช่วยป้องกันไม่ให้เกิดมีการแยก ออกไปกองอยู่ด้านใดด้านหนึ่งมากเกินไป ในการเกิดเจล (gelation) อาศัยกลไกการแยกสลาย ด้วยน้ำ (hydrolysis) และกลไกการควบแน่น (condensation) เป็นสำคัญ ทำการระเหยของเหลวที่ อยู่ในตัวเจลออกไป (dehydration) ความแข็งแรงของตัวเจลจะช่วยป้องกันไม่ให้อะตอมย้าย ตำแหน่งหรือหลุดแยกออกไปจากกัน ในระหว่างที่มีการทำให้เจลแห้ง จึงช่วยให้สามารถรักษา ความสม่ำเสมอและเป็นเนื้อเดียวกันในระดับโมเลกุลให้คงอยู่ได้ นอกจากนี้การกำจัดของเหลว ออกไปจากตัวเจลภายใต้ภาวะวิกฤตยวดยิ่ง (supercritical) หรือภาวะวิกฤตเกิน (hypercritical) ทำให้ไม่มีการหดตัวของเจลที่แห้งแล้วจึงไม่มีการเกาะกลุ่มก้อนแน่นขนาดใหญ่เกิดขึ้น จึงมีความ ประสิทธิภาพลดข้อยเจลที่แห้งแล้วให้กลายเป็นผงละเอียดได้ง่าย (สามารถใช้ลูกบดพลาสติกในการ บดขยี้ได้) เกิดโอกาสที่จะมีการปนเปื้อนเนื่องจากการบดขยี้มีน้อยและสามารถทำการเผาเจล ที่ปราศจากน้ำให้เปลี่ยนไปเป็นสารประกอบตามต้องการ

แผ่นฟิล์มบางที่เตรียมได้โดยวิธีการ โซล-เจลจะมีฟิล์มที่มีขนาดอนุภาคเล็กละเอียดมาก ประมาณ 20-50 นาโนเมตร และมีพื้นที่ผิวหน้ามาก การเผาทำให้ผลึกเกิดการแน่นตัวจึงสามารถ กระทำได้ด้วยการใช้อุณหภูมิไม่สูงมาก

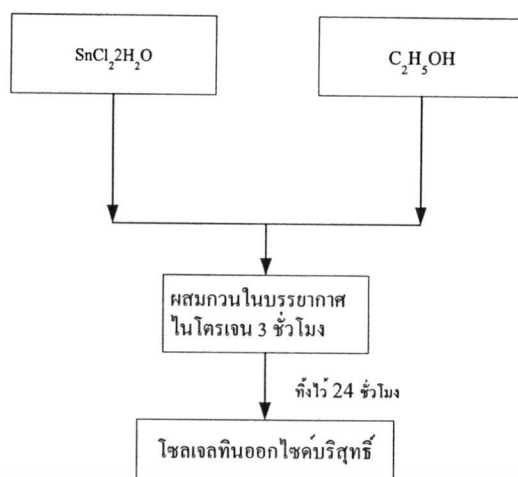
การจัดแบ่งประเภทของวิธีการเตรียมแบบ โซล-เจล นั้นสามารถกระทำได้โดยพิจารณาจาก การเลือก โซล หรือสารละลายมาใช้เป็นสารตั้งต้นดังแสดงได้ด้วยไดอะแกรมพื้นฐานของขั้นตอน การเตรียมแบบพอลิเมอร์ และแบบคอลลอยด์ในรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.2 ลำดับขั้นตอนต่างๆของกระบวนการเตรียมด้วยเทคนิคโซลเจล
แบบ (ก) พอลิเมอร์ และ (ข) คอลลอยด์

4.2 กระบวนการเตรียมโซลเจลทินออกไซด์

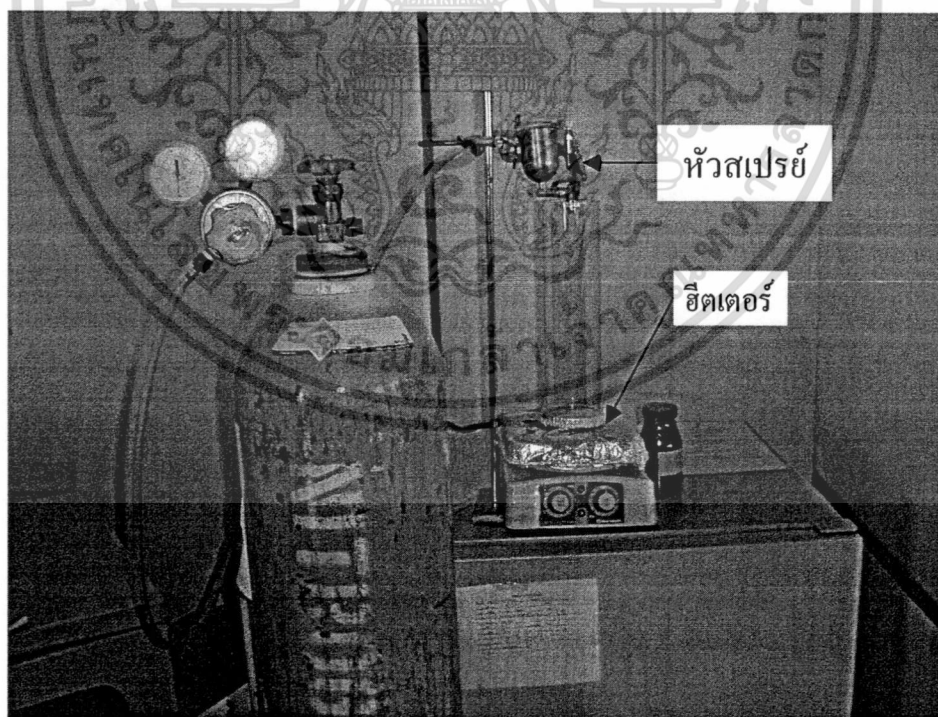
สารเริ่มต้นคือ ทินคลอไรด์ ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ผสมกับตัวทำละลายคือเอทิลแอลกอฮอล์ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) กวนในบรรยากาศไนโตรเจน 3 ชั่วโมงจนสารละลายใส ทิ้งไว้อีก 24 ชั่วโมง ดังรูป 4.3



รูปที่ 4.3 ขั้นตอนการเตรียมสารละลายโพลี-เจลทินออกไซด์

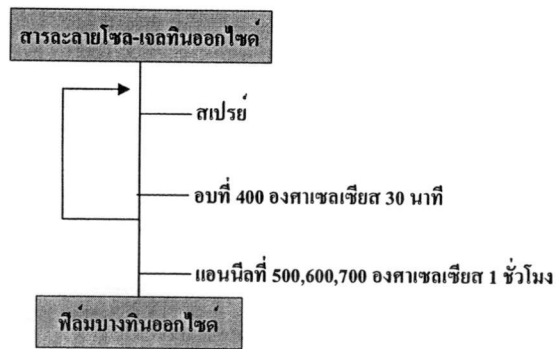
4.3 กระบวนการสร้าง

การเคลือบฟิล์มและอบตามขั้นตอนในรูปที่ 4.4 และรูปที่ 4.5 [9] จะเริ่มจากการสเปรย์สารละลายโพลี-เจลทินออกไซด์ลงบนฐานรองซิลิคอนที่มีออกไซด์ปกคลุมอยู่ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาทีและแอนนีสที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส ตามลำดับเพื่อให้เนื้อทินออกไซด์เกิดการเรียงตัวของผลึกแบบโพลีคริสตัล



รูปที่ 4.4 เครื่องสร้างฟิล์มโดยการสเปรย์

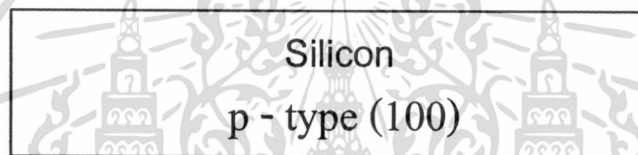
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.5 ขั้นตอนในการเตรียมฟิล์มบางทินออกไซด์

1. แผ่นผลึกซิลิกอนเริ่มต้น (Starting Wafer)

ใช้แผ่นผลึกเดี่ยวของซิลิกอนที่มีผิวหน้าขัดมันเป็นกระจกเงา ชนิดที่ระนาบของผลึกคือ (100) มีค่าความหนาของแผ่นผลึก 400 μm โดยภาพตัดขวางแสดงดังในรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.6 ภาพตัดขวางของแผ่นผลึกซิลิกอนเริ่มต้นแรก

2. การทำความสะอาดผิวแผ่นผลึกเริ่มต้น (Initial cleaning)

- ทำความสะอาดผิวด้วยน้ำบริสุทธิ์ (deionized Water) ในเครื่องสั่นความถี่สูง (Supersonic cleaning)
- ล้างด้วยน้ำบริสุทธิ์
- กัดผิวหน้าด้วยกรดกัดแก้ว (HF) 5% เป็นเวลา 2 นาที
- ล้างด้วยน้ำบริสุทธิ์
- ต้มในกรดไนตริก (HNO_3) เป็นเวลา 10 นาที เพื่อกำจัดเศษ โลหะที่ผิวหน้า
- ล้างด้วยน้ำบริสุทธิ์
- ต้มในน้ำบริสุทธิ์เป็นเวลา 5 นาที
- ล้างด้วยน้ำบริสุทธิ์
- เป่าแห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน
- ต้มในไตรโคลโรเอทิลีน (Trichloroethylene) เป็นเวลา 5 นาที เพื่อกำจัดสิ่งสกปรกประเภทไขมัน
- ล้างด้วยอะซิโตน (Acetone) ในเครื่องสั่นความถี่สูง เป็นเวลา 3 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- ล้างด้วยน้ำบริสุทธิ์
- จุ่มลงในกรดคัดแก้ว (HF) 5% เป็นเวลา 20 วินาที
- ล้างด้วยน้ำบริสุทธิ์
- เป่าแห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน

3. กระบวนการออกซิเดชันเริ่มแรก (First oxidation)

เพื่อการสร้างชั้นซิลิกอนไดออกไซด์ให้มีความหนา 5000 Å จึงทำการออกซิเดชัน โดยการนำแผ่นผลึกซิลิกอนที่ทำความสะอาดแล้ว ทิ้งไว้ในบรรยากาศของก๊าซออกซิเจนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส

- ออกซิเดชันแบบแห้งเป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยอัตราการไหลของก๊าซออกซิเจน 1.2 ลิตร ต่อนาที
- ออกซิเดชันแบบชื้นเป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยอัตราการไหลของก๊าซออกซิเจน 1.0 ลิตร ต่อนาที
- ออกซิเดชันแบบแห้งเป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยอัตราการไหลของก๊าซออกซิเจน 1.2 ลิตร ต่อนาที แผ่นผลึกดังแสดงรูปที่ 4.7



รูปที่ 4.7 ภาพตัดขวางของแผ่นผลึกที่ผ่านกระบวนการออกซิเดชันเริ่มแรก

4. กระบวนการเคลือบสารละลายโซลเจลทินออกไซด์ที่ละชั้น 1 ชั้น ระยะเวลาสูง 30 เซนติเมตร ที่ความดัน 5 บาร์ โดยใช้ก๊าซไนโตรเจนเป็นตัวพาสเปร์ย์สารละลายโซลเจลลงบนแผ่นซิลิกอนที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที

5. การแอนนีลลิ่ง (Annealing)

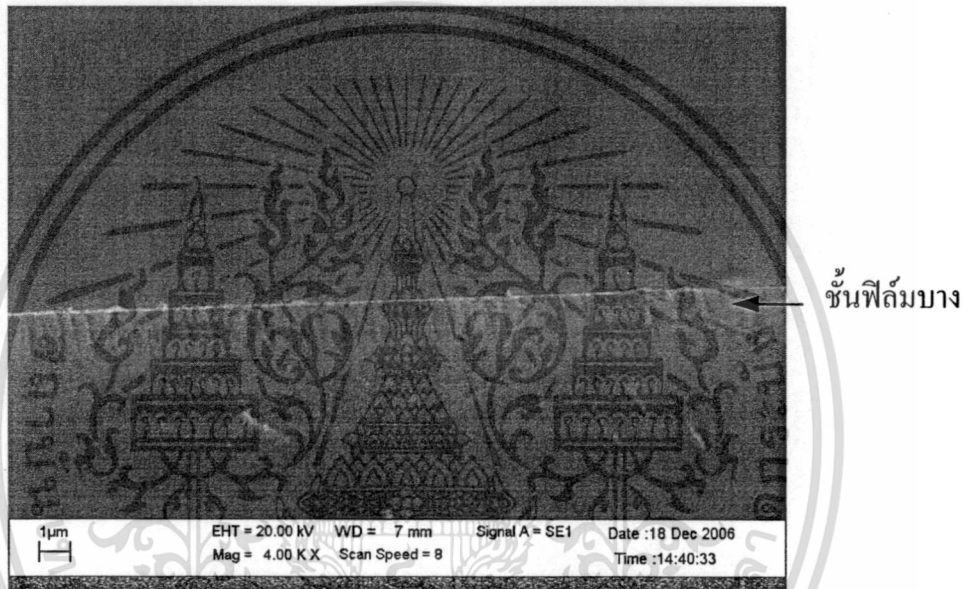
เพื่อให้ฟิล์มเกิดการจัดเรียงโครงสร้างผลึกแบบโพลีคริสตัล โดยอบฟิล์มที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ในบรรยากาศไนโตรเจนต่อออกซิเจน 700:300 ลูกบาศก์ มิลลิเมตรต่อนาที หรือในบรรยากาศธรรมดาที่ก็ได้

บทที่ 5

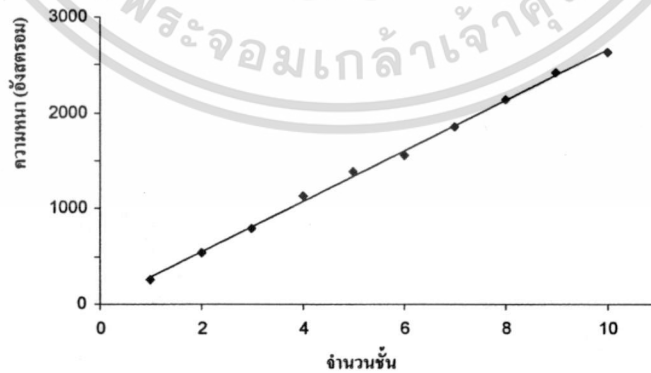
ผลการทดลอง

5.1 การศึกษาหาค่าความหนาฟิล์มบางทินออกไซด์

เราสามารถหาความหนาตามจำนวนชั้นในการเคลือบได้จากกล้องจุลทรรศน์แบบสแกนนิ่ง (SEM) ดังรูปที่ 5.1 ภาพถ่ายตัดขวางของฟิล์มบางทินออกไซด์ที่ความหนา 5 ชั้น และรูปที่ 5.2 ความสัมพันธ์ของความหนาต่อจำนวนชั้นในการเคลือบฟิล์ม



รูปที่ 5.1 ภาพถ่ายตัดขวางของฟิล์มบางทินออกไซด์ที่ความหนา 5 ชั้น



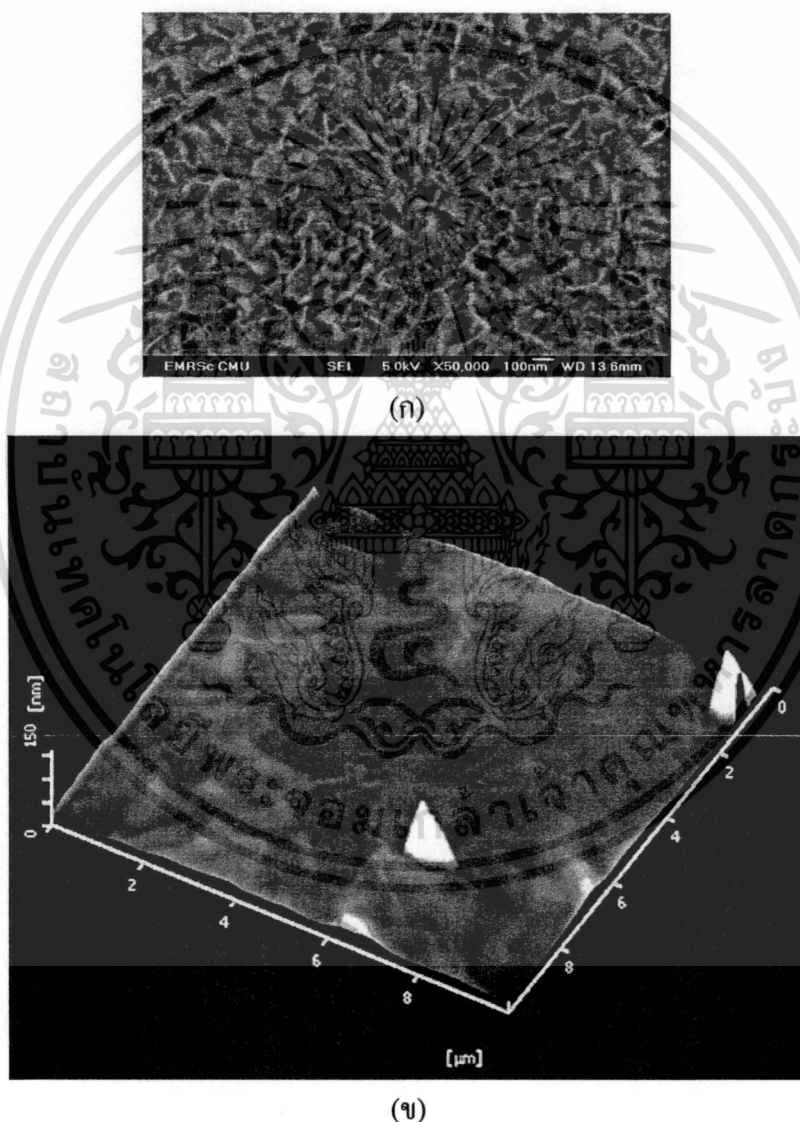
รูปที่ 5.2 ความสัมพันธ์ของความหนาต่อจำนวนชั้นในการเคลือบฟิล์ม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5.2 การศึกษาความเป็นผลึกของฟิล์มบางทินออกไซด์

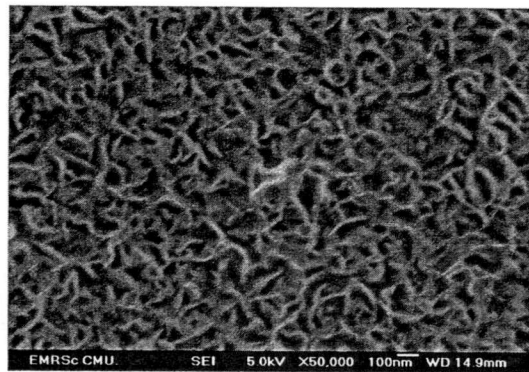
5.2.1 กล้องจุลทรรศน์แบบสแกนนิ่ง และ AFM (Atomic Force Microscope)

จากกล้องจุลทรรศน์แบบสแกนนิ่ง (SEM) เราสามารถศึกษาความเป็นผลึกของฟิล์มบางทินออกไซด์หลังการแอนนัลที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และส่วน AFM เป็นเครื่องมือทดสอบโครงสร้างพื้นผิวและอนุภาคบนพื้นผิวในระดับนาโน เหมาะกับพื้นผิวที่หลากหลายทั้งที่เป็นฉนวนและนำไฟฟ้าได้ มีระดับความสูงต่ำ Roughness ไม่เกิน 4 ไมครอน และขนาดภาพสแกนใหญ่ที่สุดไม่เกิน 150 ไมครอน แสดงผลการทดสอบดังรูปที่ 5.3 และ 5.4 ส่วนรูปที่ 5.5 เป็นฟิล์มบางทินออกไซด์ โดยใช้กำลังขยาย 10,000 เท่า

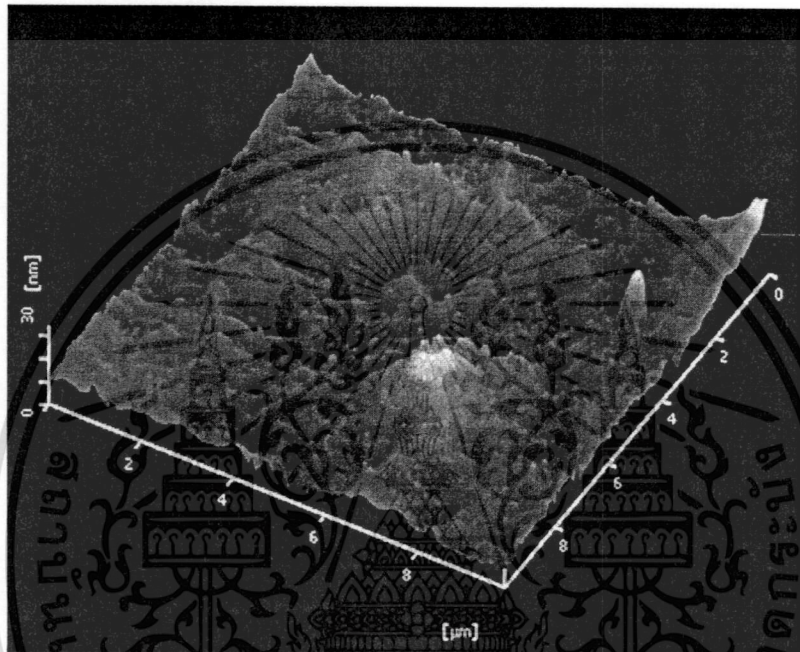


รูปที่ 5.3 เป็นภาพถ่าย SEM(ก) และ AFM(ข) จำนวน 5 ชั้น แอนนัลที่ 700 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

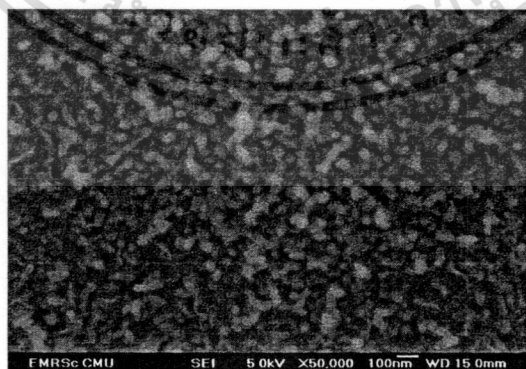


(ก)



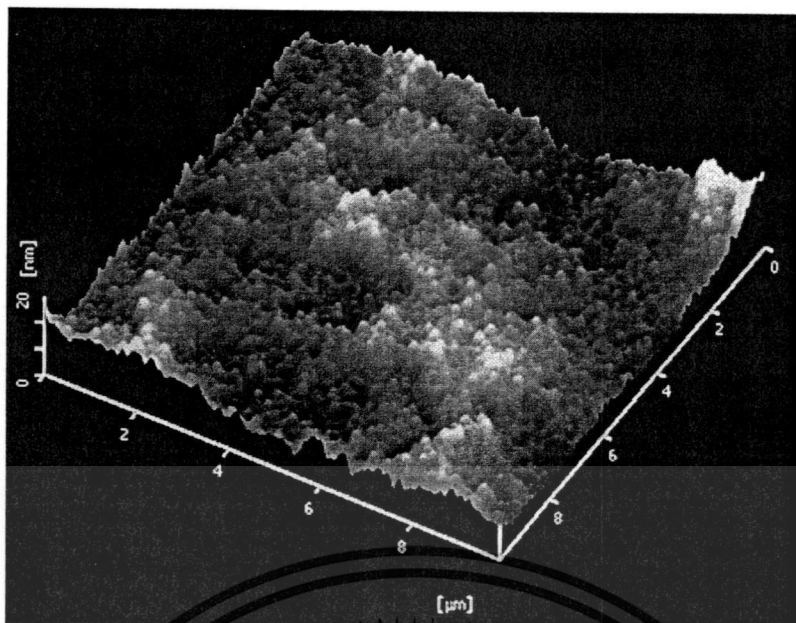
(ข)

รูปที่ 5.4 เป็นภาพถ่าย SEM(ก) และ AFM(ข) จำนวน 10 ชั้น แอนนิตที่ 700 องศาเซลเซียส



(ก)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



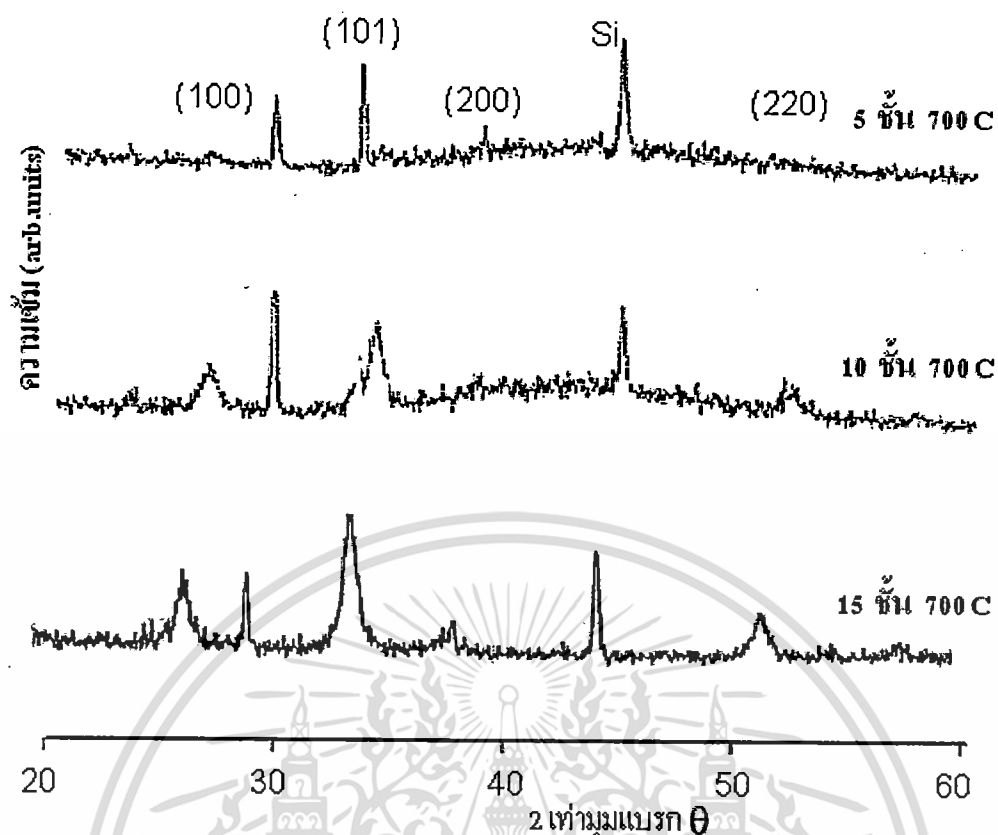
(ข)

รูปที่ 5.5 เป็นภาพถ่าย SEM(ก) และ AFM(ข) จำนวน 15 ชั้น แอนนีสที่ 700 องศาเซลเซียส

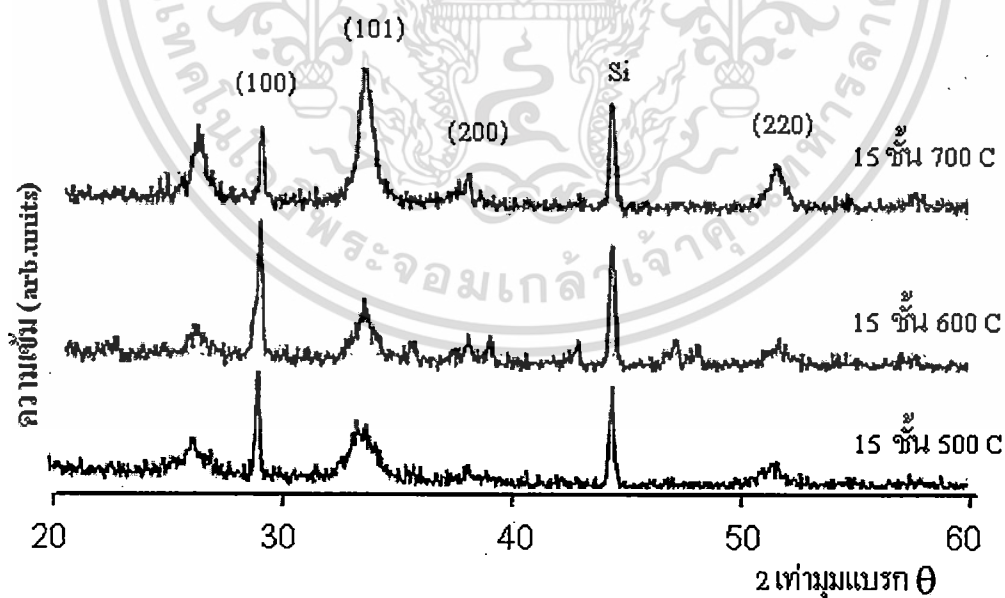
จากภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดและ AFM ของฟิล์มบางทินออกไซด์ ที่จำนวนชั้นที่ทำการสเปรย์ 5, 10 และ 15 ชั้น และทำการแอนนีสที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส พบว่าเมื่อขนาดความหนาของชั้นฟิล์มที่เพิ่มจะมีผลต่อความเป็นผลึกสูงและผิวหน้ามีความสม่ำเสมอขนาดเกรน(Grain size) ประมาณ 20 นาโนเมตร ซึ่งเกรน คือบริเวณที่โครงสร้างผลึกมีการจัดเรียงตัวในทิศทางเดียวกันและแนวพรหมแดนระหว่างเกรนต่างๆ ที่มีการจัดเรียงตัวให้ทิศทางแตกต่างกันเรียกว่าขอบเขตรอยต่อเกรน เกรนและขอบเขตเกรนรอยต่อของเกรนจะมีผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงฟิสิกส์ต่างๆ

5.2.2 เครื่องวัดความเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์

ศึกษาความเป็นผลึกของฟิล์มบางทินออกไซด์ได้จากเครื่องวัดความเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ (XRD) หลังการแอนนีสที่อุณหภูมิต่างๆ ได้ผลดังรูปที่ 5.6 และรูปที่ 5.7 ของฟิล์มทินออกไซด์



รูปที่ 5.6 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกฟิล์มบางทินออกไซด์ความหนา 5, 10 และ 15 ชั้น ด้วยเครื่อง XRD หลังการแอนนีสที่ 700 องศาเซลเซียส



รูปที่ 5.7 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกฟิล์มบางทินออกไซด์ความหนา 15 ชั้น ด้วยเครื่อง XRD ด้วยเครื่อง XRD หลังการแอนนีสที่ 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลการศึกษาจากเครื่องวัดความเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางของทินออกไซด์ในรูปที่ 5.8 ที่มีความหนาในการเคลือบ 5, 10 และ 15 ชั้น แอนนูลที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส และรูปที่ 5.9 แอนนูลที่ 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส ที่ความหนา 15 ชั้น เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าฟิล์มมีโครงสร้างเป็นโพลีคริสตัล โดยในสเปกตรัมของเอ็กซ์เรย์มียอดสัญญาณปรากฏขึ้นที่ค่าของมุม 2θ คือ 26.7° , 34.0° , 37.8° และ 52.1° ซึ่งสอดคล้องกับการเรียงตัวของโครงผลึกทินออกไซด์ในระนาบ (100) (101) (200) และ (220) ตามลำดับ โดยที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส มีความสูงมากที่สุด [10]



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 6

สรุปผลการทดลอง

การเตรียมทินออกไซด์โดยการใช้กระบวนการโซล-เจล เตรียมสารเริ่มต้นคือ ทินคลอไรด์ ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ผสมกับตัวทำละลายคือเอทิลแอลกอฮอล์ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) กวนในบรรยากาศไนโตรเจน 3 ชั่วโมง จนสารละลายใส ทิ้งไว้อีก 24 ชั่วโมง แล้วนำโซล-เจล ทินออกไซด์ไปทำการสร้างฟิล์มด้วยเทคนิคการสเปรย์

การสร้างฟิล์มด้วยเทคนิคการสเปรย์ขั้นตอนจะเริ่มจากสารละลายโซล-เจล ทินออกไซด์ สเปรย์ลงบนฐานรองซิลิคอนที่มีออกไซด์ปกคลุมอยู่ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาทีและแอนนีสที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ตามลำดับ เพื่อให้เนื้อฟิล์มทินออกไซด์เกิดการเรียงตัวของผลึกแบบโพลีคริสตัล

การสร้างฟิล์มทินออกไซด์ที่เตรียมโดยกระบวนการโซล-เจล บนฐานรองซิลิคอนและทำการขึ้นรูปฟิล์มด้วยเทคนิคสเปรย์นั้น ลักษณะของฟิล์มที่ได้สามารถยึดเกาะกับแผ่นฐานรองได้ดี

การหาค่าความหนาของฟิล์มบางทินออกไซด์ที่เตรียมจากสารละลายโซล-เจล ทินออกไซด์ โดยการสเปรย์ที่ความสูง 30 เซนติเมตร แรงดัน 5 บาร์ หลังการผ่านการแอนนีสในขั้นตอนสุดท้ายแล้ว จากรูป SEM จะได้ว่า การเคลือบฟิล์ม 1 ครั้ง จะมีค่าความหนาประมาณ 240-270 อังสตรอม

การศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการแอนนีส โดยทำการแอนนีสที่ 500, 600, และ 700 องศาเซลเซียส 1 ชั่วโมง จากนั้นศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบสแกนนิ่ง(SEM) และ AFM จากภาพถ่ายผิวหน้าจะเห็นว่า เนื้อสารทินออกไซด์จะเกิดการรวมกลุ่มกันได้ตั้งแต่ 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส โดยที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส จะได้ผลดีที่สุดและได้ขนาดเกรน(Grain size) ประมาณ 20 นาโนเมตร จะมีการรวมกลุ่มของเนื้อสารมากที่สุด จากการศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์(XRD) ทั้งในส่วนของทินออกไซด์พบว่าต่างก็เกิดขดสัญญาณหลักที่มุม 2θ ทั้ง 4 คือ 26.7° , 34.0° , 37.8° และ 52.1° ตามลำดับ โดยที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส จะมีความเข้มของสัญญาณสูง

ในขั้นต่อไปเราจะพัฒนาเป็นเซนเซอร์ตรวจจับก๊าซ CO โดยการใช้เทคโนโลยีสารกึ่งตัวนำห้องปฏิบัติการ ศูนย์วิจัยอิเล็กทรอนิกส์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ข้อเสนอแนะ

ในการเตรียมฟิล์มบางทินออกไซด์ พบปัญหาและเทคนิคบางประการที่สามารถนำไปปรับปรุงการทดลองเพื่อให้ผลลัพธ์ออกมาดีที่สุดที่สุดปัญหาและข้อเสนอแนะ

1. คุณภาพของฟิล์มบางขึ้นกับเทคนิคการเตรียมและสเปรย์
2. ไม่ควรเก็บสารละลายโซล-เจล นานเกิน 2 วัน ซึ่งจะส่งผลให้ได้ฟิล์มบางที่คุณภาพต่ำ
3. การวัดความหนาของฟิล์มบางทินออกไซด์ทำได้ยาก เพราะต้องใช้ความชำนาญมาก



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บรรณานุกรม

- [1] อติศักดิ์ ศรีจุม. “การศึกษาคุณสมบัติการตอบสนองต่อก๊าซของทินออกไซด์.” วิทยานิพนธ์ วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมไฟฟ้า บัณฑิตวิทยาลัย, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. 2541.
- [2] นฤพร วณีสอน. “การเตรียมแผ่นฟิล์มหนาของพีแซดที โดยเทคนิคสปินโคตติง.” วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์ บัณฑิตวิทยาลัย, มหาวิทยาลัยเชียงใหม่. 2542.
- [3] S. M. Sze. **Semiconductor Sensors**. USA : John Wiley & Sons, Inc. 1994
- [4] Kousuke Ihokura, Joseph Watson. **The Stannic Oxide Gas Sensor: Principles and Applications**. Florida : CRC Press, Inc. 1994.
- [5] สมเกียรติ ศุกเดช. **เซมิคอนดักเตอร์ฟิสิกส์**. กรุงเทพมหานคร : แผนกตำรา คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. 2542.
- [6] วีระศักดิ์ อุดมกิจเดชา และ สุพจน์ หารหนองบัว. **เครื่องมือวิจัยทางวัสดุศาสตร์ : ทฤษฎีและหลักการทำงานเบื้องต้น**. โรงพิมพ์แห่งจุฬาลากรณ์มหาวิทยาลัย. 2543.
- [7] Willhelm Conrad Rontgen. **Introduction to Power X-ray Diffraction(XRD), HistoryBasic Principles**. Folie.2001 Bruker AXS All Rights Reseaved.
- [8] C. J. Brinker and G. W. Scherer. 1992. **Sol-Gel Sciences**. New York : Academic Press.
- [9] Sung-Soon Park and J.D. Mackenzie. “Sol-gel-derived tin oxide thin films.” *Thin Solid Films*, vol. 258, 1995. pp. 268-273.
- [10] อารณ ธีรมงคลศรี, มานะ ศรียุทธศักดิ์. “การศึกษาคุณสมบัติของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เตรียมได้จากเทคนิคโซลเจล.” การประชุมวิชาการทางวิศวกรรมไฟฟ้า ครั้งที่ 18. พ.ศ. 2538. หน้า 494-498.

ประวัติผู้เขียน

ชื่อผู้เขียน	นายรังสรรค์ เมืองเหลือ
วันเดือนปีเกิด	วันที่ 12 มกราคม พ.ศ. 2513
ภูมิลำเนา	พิจิตร
วุฒิการศึกษา	วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมไฟฟ้า)
สถานที่สำเร็จการศึกษา	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ประวัติการทำงาน	ตำแหน่ง นักวิจัย(ชำนาญการ) ระดับ 7 ศูนย์วิจัยอิเล็กทรอนิกส์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง เขตลาดกระบัง กรุงเทพมหานคร 10520



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้