การพัฒนาโครงสร้างแท่งนาโนสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์สำหรับระบบโมดูลอุปกรณ์ตรวจวัดสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่ายอัจฉริยะ

นางสาวฐิติพร แก้วอยู่

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ
ปีการศึกษา 2568
ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ

การพัฒนาโครงสร้างแท่งนาโนสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์สำหรับระบบโมดูลอุปกรณ์ตรวจวัดสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่ายอัจฉริยะ

นางสาวฐิติพร แก้วอยู่

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาหลักสูตร
วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ
ปีการศึกษา 2568

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ

ใบรับรองโครงร่างวิทยานิพนธ์

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ

เรื่อง การพัฒนาโครงสร้างแท่งนาโนสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์สำหรับระบบโมดูลอุปกรณ์ตรวจวัดสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่ายอัจฉริยะ

โดย นางสาวฐิติพร แก้วอยู่

ได้รับอนุมัติให้นับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย / หัวหน้าภาควิชา

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ

(ดร.ศักย์ศรณ์ ลิ้มวิเชียร)

..... อาจารย์ที่ปรึกษา

(รองศาสตราจารย์ ดร.น้ำผึ้ง ผังไพบูลย์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

(ดร.มติ ห่อประทุม)

..... กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เสฏฐวุฒิ ดวงจันทร์)

ชื่อ : นางสาวฐิติพร แก้วอยู่
ชื่อวิทยานิพนธ์ : การพัฒนาโครงสร้างแท่งนาโนสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์สำหรับระบบโมดูลอุปกรณ์ตรวจวัดสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่ายอัจฉริยะ
สาขาวิชา : ฟิสิกส์ประยุกต์
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : รองศาสตราจารย์ ดร.น้ำผึ้ง ผังไพบูลย์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม : ดร.มติ ห่อประทุม
ปีการศึกษา : 2568

พลังปัญญาไทย

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มุ่งศึกษาการปรับปรุงโครงสร้างและพื้นผิวของแท่งนาโนทินออกไซด์ที่เตรียมโดยเทคนิคดีซี แมกนีตรอนสปัตเตอริงร่วมกับการเอียงมุมแผ่นรองรับเพื่อพัฒนาโครงสร้างนาโนที่เหมาะสมต่อการใช้งานเป็นอุปกรณ์ตรวจจับแก๊ส ปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อการตอบสนองของอุปกรณ์ตรวจจับแก๊ส คือ อัตราส่วนของพื้นที่ผิวต่อปริมาตร ความเป็นผลึกและวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยา โดยจะศึกษาการปรับปรุงพื้นผิว โดยมีการศึกษาเพื่อนำมาเปรียบการปรับปรุงพื้นผิว 3 แบบ คือ (1) การอบอ่อน (2) การพลาสมาแก๊สออกซิเจน และ (3) การพลาสมาแก๊สออกซิเจนร่วมกับการอบอ่อน ผลการทดลองพบว่า การผสมผสานพลาสมาแก๊สออกซิเจนร่วมกับการอบอ่อนให้ผลดีที่สุด โดยแท่งนาโนมีการเชื่อมต่อกันบริเวณพื้นผิว ระยะห่างเพิ่มขึ้น ความเป็นผลึกสูงสุด และช่องว่างแถบพลังงานลดลงเหลือ 3.84 eV ใกล้เคียงกับสมบัติของวัสดุกึ่งตัวนำ จากนั้นทำศึกษาผลของกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในกระบวนการพลาสมาแก๊สออกซิเจนต่อประสิทธิภาพการตอบสนองต่อสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่าย พบว่าการตอบสนองต่อฟอร์มัลดีไฮด์เพิ่มขึ้นอย่างมากที่กำลังไฟฟ้า 25 วัตต์ให้โครงสร้างที่เหมาะสมที่สุดและสามารถตรวจวัดฟอร์มัลดีไฮด์ได้ถึง 2%

จากนั้นนำทำการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยานาโนโลหะบนแท่งนาโนที่ปรับปรุงด้วยพลาสมาแก๊สออกซิเจน พบว่าการไม่เคลือบนาโนโลหะให้การตอบสนองต่อแก๊สดีที่สุด แต่การเคลือบแพลทินัมช่วยลดเวลาในการตอบสนองและการคืนสภาพของเซ็นเซอร์ เนื่องจากโมเลกุลแก๊สแพร่กระจายและสลายตัวเร็วขึ้น ขณะที่การเคลือบทองไม่ช่วยเพิ่มความไว และทำการศึกษาการปรับปรุงเทคนิคการเตรียมโครงสร้างโดยการเอียงมุมร่วมกับการหมุนแผ่นรองรับ พบว่าแท่งนาโนที่ได้มีอัตราส่วนระหว่างพื้นที่ผิวต่อปริมาตรมากที่สุด ซึ่งเพิ่มบริเวณปฏิกิริยาระหว่างแก๊สกับพื้นผิว

เซ็นเซอร์ ทำให้ประสิทธิภาพการตรวจวัดแก๊สดีขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งจากผลการทดลองแสดงให้เห็นถึงการปรับปรุงพื้นผิวด้วยพลาสมาแก๊สออกซิเจนร่วมกับการอบอ่อนและการออกแบบโครงสร้างด้วยการเอียงมุมและหมุนแผ่นรองรับสามารถเพิ่มความเป็นผลึกของแท่งนาโน เพิ่มการเชื่อมต่อของแท่งนาโน และปรับช่องว่างแถบพลังงานให้เหมาะสม ส่งผลให้เซ็นเซอร์ตอบสนองต่อฟอร์มัลดีไฮด์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ ขณะเดียวกันการเคลือบนาโนโลหะช่วยลดเวลาในการตอบสนองและการคืนสภาพของเซ็นเซอร์ งานวิจัยนี้จึงเป็นแนวทางที่ชัดเจนสำหรับการพัฒนาเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊สที่มีประสิทธิภาพสูงและเหมาะสมต่อการใช้งานจริง

(มีจำนวนทั้งสิ้น 135 หน้า)

คำสำคัญ : แท่งนาโนทินออกไซด์, ระบบแมกนีตรอน สปัตเตอริง, อุปกรณ์ตรวจจับแก๊สสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์, สารประกอบอินทรีย์ระเหยง่าย

_____ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

Name : Miss Thitiporn Kaewyou
Thesis Title : Development of metal oxide semiconductor nanostructures for smart volatile organic compound detection device modules.
Major Field : Applied Physics
King Mongkut's University of Technology North Bangkok
Thesis Advisor : Associate Professor Dr. Nampueng Pangpaiboon
Co-Advisor : Dr. Mati Horprathum
Academic Year : 2025

ABSTRACT

This study investigates the structural and surface modification of tin oxide nanorods synthesized by DC magnetron sputtering with a tilted substrate angle, aiming to develop nanostructures suitable for gas sensor applications. Key factors affecting sensor performance include surface-to-volume ratio, crystallinity, and catalytic materials. Three surface modification methods were compared: annealing, oxygen plasma treatment, and the combination of both. The combined treatment produced the best results, with well-connected nanorods, increased inter-rod spacing, highest crystallinity, and a reduced energy band gap of 3.84 eV, approaching semiconductor properties. The effect of plasma power on sensor response to volatile organic compounds was studied, revealing that a plasma power of 25 W optimized the nanorod structure and significantly enhanced formaldehyde detection up to 2%.

Furthermore, noble metal nanoparticle decorating was also examined; while undecorated nanorods showed the highest gas sensitivity, platinum decorating reduced response and recovery times due to faster gas molecule diffusion and decomposition, whereas gold coating did not improve performance. Additionally, structural preparation combining substrate tilting and rotation produced nanorods

with the highest surface-to-volume ratio, maximizing the reactive surface area and further improving sensor efficiency. The results demonstrate that oxygen plasma treatment combined with annealing, along with optimized nanorod alignment through substrate tilting and rotation, enhances crystallinity, inter-rod connectivity, and band gap properties, leading to highly effective formaldehyde sensors. Noble metal coating, particularly platinum, can further improve response and recovery times. This study provides a clear approach for developing high-performance gas sensors suitable for applications.

(Total 135 Pages)

Keywords: Tin oxide nanorods, Magnetron sputtering, Metal oxide semiconductor gas sensor, volatile organic compounds

_____ Advisor

กิตติกรรมประกาศ

โครงงานฉบับนี้สำเร็จสมบูรณ์ได้โดยความกรุณาเป็นอย่างยิ่งจาก รองศาสตราจารย์ ดร. น้ำผึ้ง ผังไพบูลย์ อาจารย์ที่ปรึกษาโครงงานหลัก และ ดร. มติ ห่อประทุม อารย์ที่ปรึกษาร่วม ที่ได้ให้คำปรึกษาแนะนำความรู้ และข้อคิดเห็นต่างๆ ของการทำโครงงานมาโดยตลอด และขอขอบคุณทีมวิจัยเทคโนโลยีเซนเซอร์แสงไฟฟ้าเคมี (Opto-Electrochemical Sensing Research Team : OEC) หน่วยวิจัยอุปกรณ์สเปกโทรสโกปีและเซนเซอร์ (Spectroscopic and Sensing Devices Research Group : SSDRG) ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (National Science and Technology Development Agency : NSTDA) ที่คอยให้การสนับสนุนและอำนวยความสะดวก ทั้งด้านสถานที่ เครื่องมือและอุปกรณ์ต่างๆ ในการทำวิจัย รวมทั้งถ่ายทอดทักษะ ความรู้ ความชำนาญทั้งด้านทฤษฎีและปฏิบัติ ผู้จัดทำโครงงานต้องขอขอบคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ ที่นี้

ขอขอบพระคุณ ดร. ศักย์ศรณ์ ลิ้มวิเชียร ประธานกรรมการ และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เสฏฐวุฒิ ดวงจันทร์ที่ได้กรุณาเสียสละเวลาเป็นกรรมการสอบโครงงานในครั้งนี้และให้คำแนะนำในการนำไปแก้ไขปรับปรุงการทำโครงงานให้สมบูรณ์ต่อไป

กลุ่มผู้จัดทำขอขอบพระคุณบิดามารดา และครอบครัว ที่ได้ให้การสนับสนุน ให้ความช่วยเหลือ และให้กำลังใจผู้วิจัยด้วยดีเสมอมา จนสำเร็จการศึกษา

สุดท้ายนี้ ผู้จัดทำโครงงานหวังเป็นอย่างยิ่งว่าโครงงานฉบับนี้จะเป็นประโยชน์ต่อผู้ที่มีความสนใจ หรือมีความประสงค์ที่จะทำการศึกษาในวิชาฟิสิกส์ที่เกี่ยวข้องกับการเตรียมแท่งนาโนทินออกไซด์ ด้วยระบบแมกนีตรอนสปัตเตอริง สำหรับประยุกต์ใช้เป็นโครงสร้างเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊สสารอินทรีย์ระเหยง่าย

ฐิติพร แก้วอยู่

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ ค
กิตติกรรมประกาศ จ
สารบัญ ฉ
สารบัญตาราง ฌ
สารบัญรูปภาพ ญ
บทที่ 1 บทนำ 1
1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา 1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย 4
1.3 ขอบเขตของการศึกษา 4
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ 5
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง 6
2.1 อุปกรณ์ตรวจจับแก๊สสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ 6
2.1.1 โครงสร้างของเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊ส 6
2.1.2 สารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ (Metal oxide semiconductor : MOS) 8
2.1.3 กลไกการตรวจจับแก๊ส 9
2.1.4 การทดสอบประสิทธิภาพของอุปกรณ์ตรวจจับแก๊ส 12
2.2 การปลูกฟิล์มสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ 14
2.2.1 ระบบดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอริง 14
2.2.1.1 อันตรกิริยาระหว่างไอออนและผิวของเป้าสารเคลือบ 16
2.2.1.2 การก่อเกิดฟิล์ม 18
2.2.1.3 ระบบการเคลือบฟิล์มแบบดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอริง 19
2.2.2 ระบบการเคลือบฟิล์มแบบการควบคุมแก๊สไวปฏิกิริยา 20
2.2.3 เทคนิคการเคลือบแบบเอียงมุม 21
2.2.4 เทคนิคการเคลือบแบบเอียงมุมและหมุน 23
2.2.5 การปรับปรุงพื้นผิวด้วยพลาสมา 26
2.2.5.1 กระบวนการเกิดพลาสมา 27
2.2.5.2 การประยุกต์ใช้งานของพลาสมา 28

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.2.5.3 การประยุกต์ใช้งานของพลาสมา	29
2.3 เครื่องมือวิเคราะห์	31
2.3.1 การถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning Electron Microscope : FE-SEM)	31
2.3.2 การศึกษาโครงสร้างผลึกจากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์	33
2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	35
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	40
3.1 วัสดุและสารเคมี	45
3.2 เครื่องมือและโปรแกรม	51
3.2.1 เครื่องสปัตเตอริง	51
3.2.2 เครื่องพลาสมา	52
3.2.3 เครื่องเฟมโตเซเคินเลเซอร์ (femtosecond laser)	54
3.2.4 เครื่องอบอ่อน (annealing process)	55
3.2.5 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning Electron Microscope : FE-SEM)	56
3.2.6 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffractometer : XRD)	57
3.2.7 อุปกรณ์ทดสอบแก๊ส	58
3.3 ขั้นตอนและวิธีการดำเนินการทดลอง	61
3.3.1 เตรียมฐานรองชิ้นงาน	61
3.3.2 การทำความสะอาดแผ่นกระจกสไลด์	61
3.3.3 การเตรียมแท่งนาโนทินออกไซด์ในระบบสปัตเตอริง	62
3.3.4 การเตรียมแท่งนาโนทินออกไซด์ในระบบสปัตเตอริงโดยเทคนิคการควบคุมแก๊สไวปฏิกิริยา	63
3.3.5 ปรับปรุงพื้นผิวด้วยพลาสมา	64
3.3.6 กระบวนการเคลือบอนุภาคของโลหะแพลทินัมและทอง	65
3.3.7 การทดสอบแก๊ส	66
บทที่ 4 ผลการทดลอง	68

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.1 ศึกษาลักษณะทางกายภาพของโครงสร้างแท่งนาโนทินออกไซด์เมื่อทำการปรับปรุงพื้นผิว	68
4.2 ศึกษากำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการพลาสมาแก๊สออกซิเจนเพื่อปรับปรุงโครงสร้างแท่งนาโนทินออกไซด์ที่มีส่งผลในการตอบสนองต่อสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่าย	74
4.2.1 ค่าการตอบสนองที่ความเข้มข้น 50%	80
4.2.2 ค่าการตอบสนองของแก๊สที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส	81
4.2.3 เวลาในการตอบสนองของแก๊ส	82
4.2.4 เวลาในการคืนสภาพ	83
4.2.5 เปรียบเทียบค่าการตอบสนองของแก๊สที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส	84
4.3 ศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพของเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊สด้วยการเคลือบวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนโครงสร้างแท่งนาโนทินออกไซด์ที่ส่งผลในการตอบสนองต่อสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่าย	85
4.3.1 ค่าการตอบสนองของแก๊สที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส	90
4.3.2 เวลาในการตอบสนองของแก๊ส	91
4.3.3 เวลาในการคืนสภาพ	92
4.3.4 เปรียบเทียบค่าการตอบสนองของแก๊สที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส	93
4.4 ศึกษาการเพิ่มพื้นที่ผิวของโครงสร้างแท่งนาโนทินออกไซด์ที่ได้จากการเตรียมด้วยระบบดีซี แมกนีตรอนสปัตเตอริงร่วมกับเทคนิคการเอียงมุมและหมุนแผ่นรองรับ และการใช้เทคนิคการควบคุมแก๊สไวปฏิกิริยาที่ส่งผลในการตอบสนองต่อสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่าย	94
4.4.1 ค่าการตอบสนองของแก๊สที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส	97
4.4.2 เวลาในการตอบสนองของแก๊ส	98
4.4.3 เวลาในการคืนสภาพ	99
4.4.4 เปรียบเทียบค่าการตอบสนองของแก๊สที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส	100
4.4.5 ความเสถียรของแก๊สเซ็นเซอร์ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส	101
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย	103
5.1 สรุปผลการวิจัย	103
5.2 ข้อเสนอแนะ	105
บรรณานุกรม	107

ประวัติผู้เขียน 117

สารบัญตาราง

ตารางที่ หน้า
3-1 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของทินออกไซด์ 45
3-2 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของแพลทินัม 47
3-3 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของทองคำ 48
3-4 เงื่อนไขในเทคนิคการเอียงมุมและหมุนแผ่นรองรับ 63
3-5 เงื่อนไขในเทคนิคการเอียงมุมและหมุนแผ่นรองรับ 64
3-6 เงื่อนไขในการทำพลาสมาแท่งนาโนทินออกไซด์ 65
3-7 เงื่อนไขในการเคลือบอนุภาคนาโนของโลหะบนแท่งนาโนทินออกไซด์ 65
3-8 เงื่อนไขในการทดสอบประสิทธิภาพแก๊ส 66

สารบัญรูปภาพ

ภาพที่	หน้า
2-1 การใช้ประโยชน์ของแก๊สเซนเซอร์ชนิดสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์	7
2-2 ลักษณะของแผ่นเซรามิกเผาร่วมอุณหภูมิต่ำ	7
2-3 การใช้ประโยชน์ของแก๊สเซนเซอร์ชนิดสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์	8
2-4 เซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊สชนิดสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ชนิดเอ็นเมื่อสัมผัสกับแก๊สรีดิวซ์	14
2-5 แสดงแบบจำลองระบบเครื่องสปัตเตอริง	16
2-6 แสดงอันตรกิริยาระหว่างไอออนและผิวเป้าของสารเคลือบ	19
2-7 ก) - ซ) ขั้นตอนการเกิดฟิล์ม	17
2-8 ระบบการเคลือบฟิล์มแบบดีซี สปัตเตอริง	19
2-9 ภาพจำลองแผนผังของลำดับเวลาแก๊ส Ar และ N_2 ระหว่างการสปัตเตอร์ในพลาสมา กราฟแสดงอัตราการไหลของแก๊สแต่ละชนิดตามฟังก์ชันของเวลา	21
2-10 แบบจำลองการเคลือบแบบเอียงมุม	22
2-11 แบบจำลองทิศทางของอะตอมเป้าสารเคลือบที่วิ่งชนแผ่นรองรับสำหรับการก่อเกิดโครงสร้างแท่งนาโน	22
2-12 แบบจำลองการเคลือบฟิล์มด้วยเทคนิคเอียงมุมและหมุน	23
2-13 แสดงลักษณะทางกายภาพด้วยถ่ายตัดขวาง SEM ของฟิล์มที่เตรียมด้วยการเคลือบแบบเอียงมุมและหมุน	24
2-14 แสดงความสัมพันธ์ของการก่อเกิดโครงสร้างแท่งนาโนกับอุณหภูมิจุดหลอมเหลววัสดุสารที่แตกต่างกัน	25
2-15 แบบจำลองโครงสร้างแท่งนาโนที่เตรียมด้วยเทคนิคการเคลือบแบบเอียงมุมและหมุน	25
2-16 สถานะต่างๆของสสาร	26
2-17 ขั้นตอนการประยุกต์ใช้งานของพลาสมา : การทำความสะอาดผิว (Plasma cleaning)	28
2-18 ขั้นตอนการประยุกต์ใช้งานของพลาสมา: เพิ่มความขรุขระเชิงจุลภาคของพื้นผิว (Plasma Surface Etching)	29
2-19 ขั้นตอนการประยุกต์ใช้งานของพลาสมา: การเคลือบผิวด้วยพลาสมา (Coating by plasma polymerization)	29
2-20 แสดงองค์ประกอบภายในของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	31
2-21 การตกกระทบและการสะท้อนของรังสีเอ็กซ์	34

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
2-22 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์	34
2-23 (a) การตอบสนองต่อแก๊ส, (b) เวลาตอบสนอง และ (c) เวลาในการคืนสภาพ เป็นฟังก์ชัน ของความเข้มข้นของ NO_2 ที่อุณหภูมิการทำงานที่เหมาะสมที่ 150 °C	37
2-24 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างการตอบสนองของโครงสร้างนาโนคอลัมน์อาร์เรย์ของทินออกไซด์ (SnO_2 nanocolumn arrays) กับอุณหภูมิการทำงานต่อแก๊ส (a) CO และ (b) H_2 ที่ความเข้มข้น 1000 ppm ภายใต้การไหลของอากาศที่ 500 sccm	38
2-25 การตอบสนองของเซนเซอร์ Au@SnO_2 และ SnO_2 ต่อ VOCs ชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้น 100 ppm ที่อุณหภูมิ 140 °C	39
3-1 ลักษณะโครงสร้างผลึกของทินออกไซด์	46
3-2 แก๊สอากาศ	48
3-3 สารฟอร์มัลดีไฮด์	49
3-4 สารเอทานอล	50
3-5 สารโทลูอีน	51
3-6 อุปกรณ์และส่วนประกอบภายนอกของเครื่องสปัตเตอริง	52
3-7 อุปกรณ์และส่วนประกอบภายนอกของเครื่องพลาสมา	54
3-8 อุปกรณ์และส่วนประกอบของเครื่องเฟมโตเซเคินเลเซอร์	55
3-9 เครื่องอบอ่อนด้วยเตาเผาเซรามิกไฟฟ้า	56
3-10 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด บริษัท Hitachi รุ่น S-8030	57
3-11 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ รุ่น TTRX III ของบริษัท Rigaku	58
3-12 แผนผังการทดสอบแก๊ส	59
3-13 โปรแกรมควบคุมแก๊ส	60
3-14 โปรแกรมควบคุมอุปกรณ์ทดสอบแก๊ส	61
3-15 กระบวนการทำความสะอาดแผ่นกระจกสไลด์	62
4-1 ภาพพื้นผิวและภาคตัดขวางจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FE-SEM) ของโครงสร้างแท่งนาโนทินออกไซด์ที่เตรียมในระบบดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอริง ร่วมกับเทคนิคการเอียงมุมแผ่นรองรับที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว ก) โครงสร้างดั้งเดิม, ข) อบอ่อน, ค) พลาสมาแก๊สออกซิเจน 25 วัตต์ และ ง) พลาสมาแก๊สออกซิเจน 25 วัตต์และนำไปอบอ่อน	69

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
4-2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของแท่งนาโนทินออกไซด์ (เส้นสีน้ำเงิน) และความสัมพันธ์ระหว่างการทำมุมของแท่งนาโนทินออกไซด์กับแผ่นรองรับ (เส้นสีส้ม) ที่เตรียมในระบบดีซี แมกนีตรอนสปัตเตอริงร่วมกับเทคนิคการเอียงมุมแผ่นรองรับ	71
4-3 กราฟแสดงการเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแท่งนาโนทินออกไซด์จากการใช้เทคนิคการเอียงมุมแผ่นรองรับ	72
4-4 แผนภาพ Tauc สำหรับการวิเคราะห์ค่าช่องว่างของแถบพลังงานของแท่งนาโนทินออกไซด์	73
4-5 ภาพพื้นผิวและภาคตัดขวางจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FE-SEM) ของโครงสร้างแท่งนาโนทินออกไซด์ที่เตรียมในระบบดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอริงร่วมกับเทคนิคการเอียงมุมแผ่นรองรับ โดยกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการพลาสมา ก) 0 วัตต์ ข) 25 วัตต์ และ ค) 75 วัตต์ ตามลำดับ	75
4-6 ภาพพื้นผิวและภาคตัดขวางจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FE-SEM) ของโครงสร้างแท่งนาโนทินออกไซด์ที่เตรียมในระบบดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอริงร่วมกับเทคนิคการเอียงมุมแผ่นรองรับ จากการนำทุกเงื่อนไขไปอบอ่อน ก) อบอ่อนโดยไม่มีการพลาสมา ข) 25 วัตต์ และ ค) 75 วัตต์ ตามลำดับ	77
4-7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของแท่งนาโนทินออกไซด์กับกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการพลาสมา (เส้นสีน้ำเงิน) และความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของแท่งนาโนทินออกไซด์หลังจากนำไปอบอ่อนกับกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการพลาสมาร่วมกับการอบอ่อน (เส้นสีส้ม) ของโครงสร้างแท่งนาโนทินออกไซด์ที่เตรียมในระบบดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอริงร่วมกับเทคนิคการเอียงมุมแผ่นรองรับ	78
4-8 กราฟแสดงการเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแท่งนาโนทินออกไซด์จากการใช้เทคนิคการเอียงมุมแผ่นรองรับ	79
4-9 แสดงประสิทธิภาพการเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์ของเซ็นเซอร์แท่งนาโนทินที่อุณหภูมิในการทำงาน 200, 250 และ 300 องศาเซลเซียส ตรามลำดับ	80
4-10 แสดงประสิทธิภาพการตรวจจับแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์ของเซ็นเซอร์แท่งนาโนทินออกไซด์ ก) ค่าความต้านทานของอุเซ็นเซอร์ในการตรวจจับแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์ ข) ความสามารถในการตอบสนองเซ็นเซอร์ในการตรวจจับแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์	81

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
4-11 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการตอบสนองของเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊สกับความเข้มข้นของแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์ที่อุณหภูมิในการทำงาน 250 องศาเซลเซียส	82
4-12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการคืนสภาพของเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊สกับความเข้มข้นของแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์ที่อุณหภูมิในการทำงาน 250 องศาเซลเซียส	83
4-13 แสดงการเปรียบเทียบการตอบสนองของเซ็นเซอร์ในการตรวจจับแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์, เอทานอลและโทลูอีนที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียสของแท่งนาโนทินออกไซด์ที่ความเข้มข้น 50%	84
4-14 ภาพพื้นผิวและภาคตัดขวางจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FE-SEM) ของโครงสร้างแท่งนาโนทินออกไซด์ที่เตรียมในระบบดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอริงร่วมกับเทคนิคการเอียงมุมแผ่นรองรับและนำไปพลาสมาด้วยแก๊สออกซิเจน 25 วัตต์ โดยที่ ก) ไม่มีการเคลือบอนุภาคโลหะ, ข) เคลือบอนุภาคแพลทินัม และ ค) เคลือบอนุภาคทอง ตามลำดับ	86
4-15 ภาพพื้นผิวและภาคตัดขวางจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FE-SEM) ของโครงสร้างแท่งนาโนทินออกไซด์ที่เตรียมในระบบดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอริงร่วมกับเทคนิคการเอียงมุมแผ่นรองรับจากนั้นนำไปพลาสมาด้วยแก๊สออกซิเจน 25 วัตต์และอบอ่อน โดยที่ ก) ไม่มีการเคลือบอนุภาคโลหะ, ข) เคลือบอนุภาคแพลทินัม และ ค) เคลือบอนุภาคทอง ตามลำดับ	87
4-16 กราฟแสดงการเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแท่งนาโนทินออกไซด์จากการใช้เทคนิคการเอียงมุมแผ่นรองรับจากนั้นนำไปพลาสมาด้วยแก๊สออกซิเจน 25 วัตต์และอบอ่อน โดยที่ ไม่มีการเคลือบอนุภาคโลหะ (เส้นสีดำ), เคลือบอนุภาคแพลทินัม (เส้นสีแดง) และเคลือบอนุภาคทอง (เส้นสีน้ำเงิน)	88
4-17 กราฟแสดงการเปรียบเทียบรูปแบบสเปกตรัมของเครื่องสเปกโตรสโคปีรังสีเอกซ์แบบกระจายพลังงานพลังงานของแท่งนาโนทินออกไซด์จากการใช้เทคนิคการเอียงมุมแผ่นรองรับจากนั้นนำไปพลาสมาด้วยแก๊สออกซิเจน 25 วัตต์และอบอ่อน โดยที่ ไม่มีการเคลือบอนุภาคโลหะ (เส้นสีดำ), เคลือบอนุภาคแพลทินัม (เส้นสีแดง) และเคลือบอนุภาคทอง (เส้นสีน้ำเงิน)	89
4-18 แสดงประสิทธิภาพการตรวจจับแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์ของเซ็นเซอร์แท่งนาโนทินออกไซด์ ก) ค่าความต้านทานของเซ็นเซอร์ในการตรวจจับแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์ ข) ความสามารถในการตอบสนองของเซ็นเซอร์ในการตรวจจับแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์	90

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
4-19 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการตอบสนองของเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊สกับความเข้มข้นของแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์ที่อุณหภูมิในการทำงาน 250 องศาเซลเซียส	91
4-20 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการคืนสภาพของเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊สกับความเข้มข้นของแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์ที่อุณหภูมิในการทำงาน 250 องศาเซลเซียส	92
4-21 แสดงการเปรียบเทียบการเซ็นเซอร์ในการตรวจจับแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์, เอทานอลและโทลูอีนที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียสของแท่งนาโนทินออกไซด์ที่ความเข้มข้น 50%	93
4-22 ภาพพื้นผิวและภาคตัดขวางจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FE-SEM) ของโครงสร้างแท่งนาโนทินไดออกไซด์ที่เตรียมในระบบดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอริง ร่วมกับ ก) การเอียงมุมแผ่นรองรับ และ ข) การเอียงมุมและหมุนแผ่นรองรับ และการใช้เทคนิคการควบคุมแก๊สไวปฏิกิริยาร่วมกับ ค) การเอียงมุมแผ่นรองรับ และ ง) การเอียงมุมและหมุนแผ่นรองรับ จากการนำทุกเงื่อนไขไปทำพลาสมาด้วยแก๊สออกซิเจนที่กำลังไฟฟ้า 25 วัตต์และอบอ่อน ตามลำดับ	95
4-23 กราฟแสดงการเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแท่งนาโนทินไดออกไซด์จากการใช้เทคนิคการเอียงมุมแผ่นรองรับ	96
4-24 แสดงประสิทธิภาพการตรวจจับแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์ของเซ็นเซอร์แท่งนาโนทินออกไซด์ ก) ค่าความต้านทานของเซ็นเซอร์ในการตรวจจับแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์	97
ข) ความสามารถในการตอบสนองของเซ็นเซอร์ในการตรวจจับแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์	
4-25 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการตอบสนองของเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊สกับความเข้มข้นของแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์ที่อุณหภูมิในการทำงาน 250 องศาเซลเซียส	98
4-26 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการคืนสภาพของเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊สกับความเข้มข้นของแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์ที่อุณหภูมิในการทำงาน 250 องศาเซลเซียส	99
4-27 แสดงการเปรียบเทียบการตรวจจับแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์, เอทานอลและโทลูอีนที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียสของแท่งนาโนทินออกไซด์ที่ความเข้มข้น 50%	100
4-28 แสดงประสิทธิภาพการตรวจจับแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์ของเซ็นเซอร์แท่งนาโนทินออกไซด์ที่ค่าความเข้มข้น 10%	
ก) ค่าความต้านทานของเซ็นเซอร์ในการตรวจจับแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์	101
ข) ความสามารถในการตอบสนองของเซ็นเซอร์ในการตรวจจับแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์	

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา

มลพิษทางอากาศนับเป็นปัญหาสำคัญที่ส่งผลกระทบต่อสุขภาพของมนุษย์อย่างหลีกเลี่ยงไม่ได้ แม้ว่าจะไม่สามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่า แต่มลพิษทางอากาศประกอบด้วยสารปนเปื้อนจำนวนมากที่สามารถเข้าสู่ร่างกายผ่านการหายใจ และส่งผลกระทบต่อสุขภาพทั้งในระยะสั้นและระยะยาว องค์การอนามัยโลก (World Health Organization : WHO) รายงานเมื่อปี พ.ศ. 2565 ว่าประชากรกว่า 99% ทั่วโลกกำลังหายใจเอาอากาศที่มีมลพิษเข้าสู่ร่างกายมากเกินไป ซึ่งส่งผลให้มีผู้เสียชีวิตหลายล้านคนต่อปี แม้จะมีมาตรการล็อกดาวน์ในช่วงการระบาดของไวรัสโคโรนา [1] หนึ่งในแหล่งกำเนิดของมลพิษทางอากาศที่ส่งผลต่อสุขภาพ คือ สารอินทรีย์ระเหยง่าย (Volatile Organic Compounds : VOCs) ซึ่งเป็นกลุ่มของสารประกอบอินทรีย์ที่สามารถระเหยเป็นไอได้ง่ายภายใต้สภาวะอุณหภูมิและความดันปกติ โดยทั่วไป VOCs มักพบในผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ เช่น สีทาบ้าน สารตัวทำละลาย น้ำยาดัดผม สารฆ่าแมลง และน้ำมันเชื้อเพลิง เป็นต้น [2] การได้รับ VOCs อย่างต่อเนื่องสามารถทำลายเนื้อเยื่อปอดอย่างถาวรและส่งผลต่อระบบภูมิคุ้มกันของร่างกาย

เนื่องจาก VOCs สามารถพบได้ในชีวิตประจำวัน การตรวจวัดและจำแนก VOCs จึงมีความสำคัญอย่างยิ่ง วิธีมาตรฐานที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย ได้แก่ เทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography : GC) ร่วมกับแมสสเปคโตรมิเตอร์ (Mass Spectrometer : MS) ซึ่งสามารถแยกชนิดของแก๊สที่ตรวจวัดได้อย่างแม่นยำและให้ค่าการตอบสนองที่สูง อย่างไรก็ตามเครื่องมือเหล่านี้มีราคาสูงและต้องการการบำรุงรักษาที่ซับซ้อน [3] จึงได้มีการพัฒนาอุปกรณ์ตรวจวัดที่สามารถตอบสนองต่อ VOCs ได้อย่างรวดเร็ว โดยนิยมใช้สารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ (Metal Oxide Semiconductor : MOS) ที่อาศัยหลักการทำงานของเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊สที่จะอาศัยหลักการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุ เมื่อมีการดูดซับหรือปลดปล่อยแก๊สที่พื้นผิวของฟิล์ม ที่ภายในโครงสร้างของสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์จะมีช่องว่างของออกซิเจน (Oxygen Vacancies) ซึ่งทำหน้าที่เป็นตำแหน่งดักจับอิเล็กตรอน เมื่อได้รับความร้อนที่อุณหภูมิสูงเพียงพออิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์ (Valence Band) จะถูกกระตุ้นให้ข้ามไปยังแถบการนำ (Conduction Band) ส่งผลให้วัสดุสามารถนำไฟฟ้าได้ นอกจากนี้สารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ยังมีคุณสมบัติที่เหมาะสมในการนำมาทำ

เป็นเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊สนั่นคือความเสถียรสูงและให้ค่าการตอบสนองที่ดี ตัวอย่างของวัสดุที่นิยมใช้ได้แก่ ซิงค์ออกไซด์ (Zinc oxide : ZnO) [4-6], ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide : TiO_2) [7,8], ทินออกไซด์ (Tin oxide : SnO_2) [9-11] และทังสเตนไตรออกไซด์ (Tungsten trioxide : WO_3) [12,13] จากกลุ่มโลหะออกไซด์เหล่านี้ ทินออกไซด์ซึ่งเป็นสารกึ่งตัวนำชนิด n (n-type semiconductor) ได้รับความนิยมเป็นพิเศษสำหรับการตรวจจับแก๊ส เนื่องจากมีความไวสูง การตอบสนองรวดเร็ว และตรวจจับแก๊สได้อย่างหลากหลาย อย่างไรก็ตามพบว่าต้องใช้อุณหภูมิในการทำงานที่ค่อนข้างสูง (มากกว่า 400 °C) เพื่อให้สามารถตอบสนองต่อแก๊สที่ต้องการทดสอบได้อย่างเหมาะสม แม้ว่าจะมีการเคลือบอนุภาคนาโนของโลหะทองที่พื้นผิวของแท่งนาโนทินออกไซด์แล้วก็ตาม นอกจากนี้ปัจจัยต่าง ๆ ในการเตรียมชั้นโลหะออกไซด์ เช่น ความเป็นผลึกของโครงสร้าง (Crystal Structure), ส่วนต่อประสานระหว่างวัสดุ (Heterojunction), การใช้สารเคลือบ (Catalyst Material) และอัตราส่วนพื้นที่ผิวต่อปริมาตร (Surface-to-Volume Ratio) ก็มีผลโดยตรงต่อการเพิ่มประสิทธิภาพในการตรวจจับก๊าซ อาจกล่าวได้ว่าการพัฒนาโครงสร้างของวัสดุให้มีพื้นที่ผิวสัมผัสกับแก๊สเป้าหมายมากขึ้น ส่งผลให้การตอบสนองของเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊สแม่นยำและรวดเร็วขึ้น

ด้วยเหตุนี้จึงมีงานวิจัยศึกษาการพัฒนาโครงสร้างนาโนของวัสดุสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ในรูปแบบต่าง ๆ สำหรับใช้เป็นเซ็นเซอร์แก๊ส ได้แก่ แท่งนาโน (nanorods), อนุภาคนาโน (nanoparticles) และนาโนคอลัมน์ (nanocolumnar) เป็นต้น โดยวิธีการสร้างโครงสร้างนาโนในรูปแบบต่าง ๆ นั้น สามารถทำได้ 2 วิธี ได้แก่ 1. เทคโนโลยีบนลงล่าง (Top-Down Approach) เป็นกระบวนการที่ลดขนาดของวัสดุจากขนาดใหญ่ไปสู่ระดับนาโน เช่น การใช้เทคนิคนาโนลิโทกราฟี (nanolithography) การขึ้นรูปด้วยลำแสงอิเล็กตรอน (Electron-beam lithography : EBL) และการกัดโดยปฏิกิริยาไอออน (Reactive ion etching : RIE) กระบวนการเหล่านี้สามารถควบคุมขนาดและรูปร่างของโครงสร้างนาโนได้อย่างแม่นยำ แต่มีต้นทุนสูง ใช้เวลานาน และจำกัดพื้นที่การผลิต และ 2. เทคโนโลยีล่างขึ้นบน (Bottom-Up Approach) เป็นกระบวนการที่สร้างโครงสร้างนาโนจากการรวมตัวของอะตอมหรือโมเลกุล ซึ่งเป็นแนวทางที่สามารถใช้กับการผลิตจำนวนมากได้ เช่น การเคลือบโดยไอเชิงเคมี (Chemical Vapor Deposition : CVD) อย่างไรก็ตามกระบวนการนี้มีข้อจำกัดบางประการ เช่น การควบคุมขนาดและการกระจายตัวของโครงสร้างนาโนที่ทำได้ยาก และต้องใช้อุณหภูมิสูง ส่งผลต่อความสามารถในการผลิตซ้ำของกระบวนการ ด้วยข้อจำกัดของเทคโนโลยี CVD จึงมีการศึกษาการใช้กระบวนการ เคลือบไอเชิงฟิสิกส์ (Physical Vapor Deposition : PVD) ซึ่งเป็นเทคนิคที่สามารถควบคุมโครงสร้างนาโนได้แม่นยำกว่า และสามารถเคลือบฟิล์มบางของโลหะ สารกึ่ง

ตัวนำ และฉนวนลงบนวัสดุฐานรองได้อย่างมีประสิทธิภาพ เทคนิคที่ได้รับความนิยมในกระบวนการ PVD ได้แก่ เทคนิคสปัตเตอริง (Sputtering) เนื่องจากสามารถเคลือบฟิล์มบางของวัสดุได้หลายประเภท (โลหะ สารกึ่งตัวนำ และฉนวน) ลงบนวัสดุฐานรองชนิดต่าง ๆ ได้ อีกทั้งยังสามารถสร้างโครงสร้างระดับนาโนโดยอาศัยปรากฏการณ์บดบังตัวเอง (shadowing effect) และปรากฏการณ์การแพร่ของอะตอมสารเคลือบบนพื้นผิว (adatom surface diffusion) ที่ตกลงมาบนแผ่นรองรับ ซึ่งจากปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นทำให้สามารถควบคุมฟลักซ์ของสารเคลือบให้ทำมุมกับเส้นตั้งฉากมากกว่า 70 องศา ทำให้อะตอมของสารที่มาก่อตัวลงบนแผ่นรองรับเกิดการบดบังตัวเองจึงทำให้เกิดการแยกเป็นแท่งนาโนที่มีลักษณะเอียง เรียกเทคนิคนี้ว่า การเคลือบแบบเอียงมุม (Oblique Angle Deposition : OAD) และยังสามารถควบคุมโครงสร้างนาโนแบบต่าง ๆ ให้มีความซับซ้อนยิ่งขึ้นได้จากการหมุนแผ่นรองรับในขณะทำการเคลือบ โดยเรียกเทคนิคนี้ว่า การเคลือบแบบเอียงมุมและหมุนแผ่นรองรับ (Glancing Angle Deposition : GLAD) [9, 12, 13] แต่อย่างไรก็ตามกระบวนการสปัตเตอริงก็ยังมีข้อจำกัดในเรื่องของความเป็นผลึกที่ต่ำเนื่องจากมีค่าการไอออไนซ์ที่น้อย [16] ด้วยเหตุนี้เทคนิคการควบคุมแก๊สไวปฏิกิริยา (Reactive Gas-Timing : RGT) จึงได้รับการพัฒนาขึ้นเพื่อช่วยปรับปรุงกระบวนการรีแอคทีฟ แมกนีตรอน สปัตเตอริงแบบทั่วไปให้มีประสิทธิภาพที่สูงขึ้น เนื่องจากเป็นเทคนิคที่ควบคุมลำดับการไหลของแก๊สไวปฏิกิริยาให้เปิดและปิดในระหว่างกระบวนการสะสมฟิล์มทำให้มีการเพิ่มพลังงานต่ออะตอมและอัตราการเกิดปฏิกิริยาระหว่างแก๊สปฏิกิริยาและแก๊สออกซิเจนเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ฟิล์มมีองค์ประกอบและสมบัติที่สามารถปรับแต่งได้หลากหลาย และมีอัตราการสะสมของฟิล์มสูง นอกจากนี้ยังเป็นเทคนิคที่สามารถดำเนินการได้ที่อุณหภูมิห้อง [17, 18]

เมื่อนำโครงสร้างแท่งนาโนที่พัฒนาขึ้นจากกระบวนการ OAD และ GLAD มาใช้เป็นเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊ส พบว่าพื้นที่ผิวสัมผัสต่อแก๊สมีสูงกว่าโครงสร้างแบบฟิล์มบางทั่วไป แต่อย่างไรก็ตามช่องว่างระหว่างแท่งนาโนที่กว้างเกินไป [19, 20] อาจส่งผลให้ความสามารถในการนำไฟฟ้าและการตอบสนองของเซ็นเซอร์ลดลง เพื่อแก้ไขปัญหานี้จึงมีการนำพลาสมาแก๊สออกซิเจน (oxygen plasma treatment) เข้ามาช่วยในการปรับปรุงพื้นผิว กระบวนการนี้ช่วยให้แท่งนาโนสามารถเชื่อมต่อกันได้ดีขึ้น เพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสต่อแก๊สได้มากขึ้น และกระตุ้นการเกิดช่องว่างของออกซิเจนซึ่งมีบทบาทสำคัญในการเพิ่มการตอบสนอง และความไวของเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊ส [5, 21, 22] และนอกจากนี้ยังมีการใช้อนุภาคนาโนของโลหะ (ทอง แพลทินัม ฯลฯ) เคลือบลงบนโครงสร้างเพื่อเพิ่มความไวในการตอบสนอง ความจำเพาะ และยังลดอุณหภูมิการทำงานทำให้สามารถตรวจจับแก๊สที่อุณหภูมิต่ำได้ [23, 24]

ในงานวิจัยนี้มีจุดมุ่งหมายที่จะพัฒนาโครงสร้างแท่งนาโนของชั้นฟิล์มทินออกไซด์สำหรับใช้เป็นวัสดุฐานรองของเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊ส โดยสร้างโครงสร้างแท่งนาโนของทินออกไซด์ด้วยกระบวนการรีแอคทีฟ แมกนีตรอน สปัตเตอริงร่วมกับเทคนิค OAD และ GLAD จากวิธีดังกล่าวชั้นฟิล์มนาโนทินออกไซด์จะถูกควบคุมลักษณะทางสัณฐานวิทยา ความหนา และสามารถผลิตซ้ำได้เหมาะสมสำหรับใช้เป็นวัสดุฐานรองของเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊ส จากนั้นชั้นฟิล์มนาโนทินออกไซด์จะถูกปรับปรุงพื้นผิวด้วยออกซิเจนพลาสมาเพื่อเพิ่มสมบัติทางไฟฟ้าให้เหมาะสมต่อการใช้งานจริงที่ต้องการความไวและความแม่นยำสูง เพื่อประโยชน์ในการนำไปใช้ตรวจวัดสารพิษที่เป็นอันตรายต่อสุขภาพได้อย่างมีประสิทธิภาพ

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1 ปลูกฟิล์มนาโนทินออกไซด์โดยเทคนิค ดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอริง ร่วมกับเทคนิคการเคลือบแบบเอียงมุมแผ่นรองรับและหมุนแผ่นรองรับที่มุมแตกต่างกัน สำหรับใช้เป็นเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊ส

1.2.2 ปลูกฟิล์มนาโนทินออกไซด์โดยเทคนิค ดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอริง แบบควบคุมเวลาแก๊สไวปฏิกิริยา ร่วมกับเทคนิคการเคลือบแบบเอียงมุมแผ่นรองรับและหมุนแผ่นรองรับที่มุมแตกต่างกัน สำหรับใช้เป็นเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊ส

1.2.3 เปรียบเทียบความไวและขีดจำกัดในการตรวจวัดของเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊สที่มีฟิล์มนาโนทินออกไซด์ที่ปลูกด้วยวิธี ดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอริง แบบไม่ควบคุมและแบบควบคุมเวลาแก๊สไวปฏิกิริยา

1.2.4 ศึกษาความจำเพาะเจาะจง ความไว และขีดจำกัดในการตรวจวัดของเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊สเมื่อมีการเจือสารตัวเร่งปฏิกิริยาบนโครงสร้างชั้นฟิล์มนาโนทินออกไซด์

1.3 ขอบเขตของการศึกษา

กรอบในการวิจัยการพัฒนาโครงสร้างนาโนโลหะออกไซด์สำหรับอุปกรณ์แก๊สเซนเซอร์นี้ จะทำการพัฒนาเตรียมนาโนโลหะออกไซด์ (SnO_2 ทินออกไซด์) ซึ่งเป็นวัสดุสารที่ตอบสนองต่อการตรวจจับสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่ายได้ดี ที่นำมาเตรียมด้วยกระบวนการเคลือบโดยไอเชิงฟิสิกส์ร่วมกับเทคนิคการเคลือบแบบเอียงมุมและหมุนแผ่นรองรับ (Glancing Angle Deposition technique : GLAD) ซึ่งเป็นกระบวนการทำเสร็จในขั้นตอนเดียวและสามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการตรวจจับที่ไว นอกจากยังมีเทคนิคการควบคุมแก๊สไวปฏิกิริยาในระหว่างการเคลือบฟิล์ม (Reactive Gas-timing :

RGT) ที่ซึ่งจะทำให้เกิดความบกพร่องในโครงสร้างผลึก และเกิดรูพรุนระดับโนนาภายในโครงสร้าง เป็นการเพิ่มการตอบสนองในการตรวจจับที่ดีขึ้น ทั้งนี้เทคนิคที่ใช้โครงสร้างที่พัฒนาขึ้นสามารถเพิ่มความจำเพาะเจาะจงและความไวต่อการตรวจวัดได้ โดยการเคลือบอนุภาควัสดุที่มีความไวต่อการทำปฏิกิริยา เช่น อนุภาคทอง (Au), อนุภาคแพลทินัม (Pt) และพาลาเดียม (Pd) โดยการศึกษาทั้งหมดมุ่งเน้นให้โครงสร้างนาโนโลหะออกไซด์ที่เตรียมขึ้น มีสมบัติในการตรวจจับสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่ายชนิดต่าง ๆ ได้ดีที่สุด เพื่อเป็นองค์ความรู้ในการนำไปต่อยอดสร้างเป็นชั้นฟิล์มของระบบโมดูลอุปกรณ์ตรวจวัดสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่ายแบบไร้สายสำหรับการตรวจวัดคุณภาพสิ่งแวดล้อมบนพื้นฐานระบบอินเทอเน็ตทุกสรรพสิ่ง

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 ได้ฟิล์มนาโนทินออกไซด์โดยเทคนิค ดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอริง ร่วมกับเทคนิคการเคลือบแบบเอียงมุมแผ่นรองรับและหมุนแผ่นรองรับที่มุมแตกต่างกัน สำหรับใช้เป็นเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊ส

1.4.2 ได้ฟิล์มนาโนทินออกไซด์โดยเทคนิค ดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอริง แบบควบคุมเวลาแก๊สไวปฏิกิริยา ร่วมกับเทคนิคการเคลือบแบบเอียงมุมแผ่นรองรับและหมุนแผ่นรองรับที่มุมแตกต่างกัน สำหรับใช้เป็นเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊ส

1.4.3 ทราบความไวและขีดจำกัดในการตรวจวัดของเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊สที่มีฟิล์มนาโนทินออกไซด์ที่ปลูกด้วยวิธี ดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอริง แบบไม่ควบคุมและแบบควบคุมเวลาแก๊สไวปฏิกิริยา

1.4.4 ทราบความจำเพาะเจาะจง ความไว และขีดจำกัดในการตรวจวัดของเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊สเมื่อมีการเจือสารตัวเร่งปฏิกิริยาบนโครงสร้างชั้นฟิล์มนาโนทินออกไซด์

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นศึกษาการเตรียมโครงสร้างแท่งนาโนของทินออกไซด์ (SnO_2 Nanorods) โดยใช้เทคนิค ดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอริง (Direct Current Magnetron Sputtering : DCMS) ร่วมกับเทคนิคการเอียงมุมแผ่นรองรับ (Oblique Angle Deposition : OAD) เพื่อสร้างชั้นฟิล์มบางของทินออกไซด์บนพื้นผิวของอิเล็กโทรดชนิดประสาน (Interdigitated Electrodes) จากนั้นได้มีการปรับปรุงพื้นผิวด้วยการพลาสมาแก๊สออกซิเจนและการเคลือบผิวด้วยอนุภาคนาโนของแพลทินัม (Pt) และทอง (Au) เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของวัสดุในการใช้งานเป็นเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊สสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ โดยการทำงานของเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊สจะอาศัยหลักการเปลี่ยนแปลงทาง โดยเซ็นเซอร์จะประกอบไปด้วยสองฟังก์ชันหลัก ได้แก่ ฟังก์ชันตัวรับ (Receptor Function) สำหรับจำแนกชนิดและปริมาณของแก๊ส และฟังก์ชันทรานดิวเซอร์ (Transducer Function) สำหรับแปลงผลของปฏิกิริยาเคมีเป็นสัญญาณทางไฟฟ้า โดยลักษณะของสัญญาณไฟฟ้าที่ได้จะแตกต่างกันตามชนิดของวัสดุที่ใช้และประเภทของแก๊สเป้าหมาย

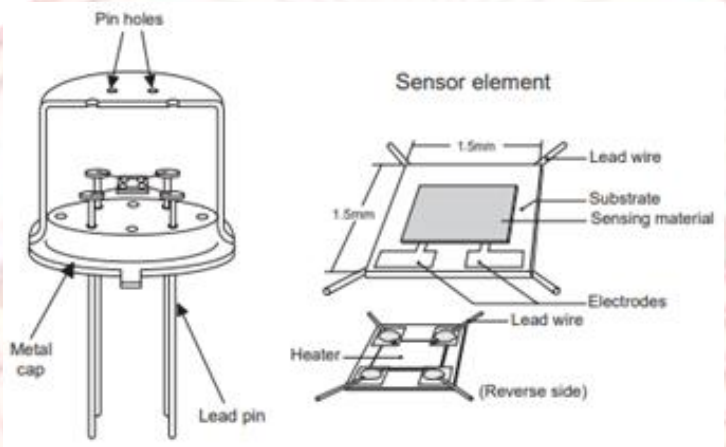
เพื่อประเมินความเหมาะสมของโครงสร้างแท่งนาโนทินออกไซด์ที่เตรียมขึ้นสำหรับการเป็นเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊ส จึงได้ทำการวิเคราะห์สมบัติต่าง ๆ ทางวัสดุ เช่น โครงสร้างทางกายภาพ รวมถึงการทดสอบประสิทธิภาพการตอบสนอง, เวลาในการตอบสนอง และเวลาในการคืนสภาพของเซ็นเซอร์ ดังนั้นความเข้าใจในหลักการทางวิชาการและองค์ความรู้ที่เกี่ยวข้องถือเป็นพื้นฐานสำคัญในการพัฒนาเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊สที่มีประสิทธิภาพ

2.1 อุปกรณ์ตรวจจับแก๊สสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์

2.1.1 โครงสร้างของเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊ส

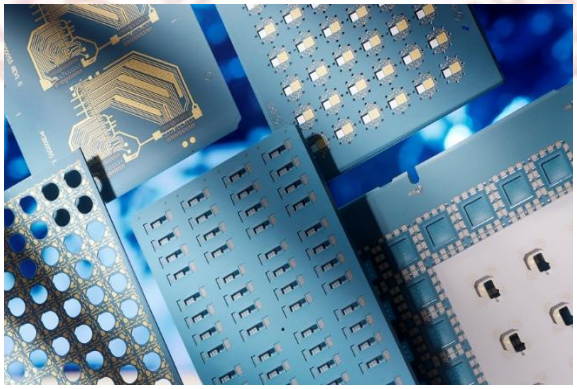
โดยทั่วไปเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊สชนิดสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ (Metal Oxide Semiconductor : MOS) ประกอบด้วยองค์ประกอบหลัก คือ วัสดุทำปฏิกิริยา (Active Material) ซึ่งทำหน้าที่ในการเกิดปฏิกิริยากับแก๊สเป้าหมายโดยสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์จะถูกเคลือบลงบน

แผ่นรองรับ (Substrate) ที่ได้เตรียมขั้วไฟฟ้าไว้ล่วงหน้า โดยใช้โครงสร้างขั้วไฟฟ้าแบบอิเล็กโทรดชนิดประสาน (Interdigitated Electrodes : IDE) ซึ่งช่วยให้สามารถวัดการเปลี่ยนแปลงของสัญญาณไฟฟ้าได้อย่างแม่นยำ นอกจากนี้ยังแหล่งให้ความร้อน (Heater) เพื่อให้ความร้อนกระตุ้นการเกิดปฏิกิริยาเคมีบนพื้นผิวสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ได้อย่างมีประสิทธิภาพเนื่องจากปฏิกิริยาการดูดซับและคายแก๊ส (adsorption/desorption) ที่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติไฟฟ้าของวัสดุจะเกิดขึ้นได้เมื่อมีการให้อุณหภูมิกับเซ็นเซอร์



ภาพที่ 2-1 โครงสร้างภายในของเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊สสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ [25]

โดยในงานวิจัยนี้ฐานของแก๊สเซ็นเซอร์จะมีการใช้เทคโนโลยีเซรามิกเผาร่วมอุณหภูมิต่ำ (Low-Temperature Co-fired ceramic : LTCC) เป็นเทคโนโลยีที่ใช้ในการสร้างวงจรอิเล็กทรอนิกส์แบบหลายชั้น (multilayer electronic circuits) โดยใช้แผ่นเซรามิกเป็นฐานและมีการเผาร่วม (co-firing) ตัวนำและวัสดุเซรามิกทั้งหมดพร้อมกันที่อุณหภูมิต่ำกว่า 850 องศาเซลเซียส [26, 27]



ภาพที่ 2-2 ลักษณะของแผ่นเซรามิกเผาร่วมอุณหภูมิต่ำ [28]

ดังนั้น LTCC-GASSET จึงเป็นเทคโนโลยีเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊สที่ใช้สารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์บนพื้นฐานเซรามิกเผาร่วมที่อุณหภูมิต่ำซึ่งมีขนาดเล็กใช้พลังงานต่ำ (40 – 70 มิลลิวัตต์ต่อช่องวัด) และรองรับการสื่อสารข้อมูลแบบเรียลไทม์ผ่านระบบอินเทอร์เน็ตทุกสรรพสิ่ง (Internet of Things : IoT) เซ็นเซอร์นี้สามารถตรวจจับแก๊สสำคัญ ได้แก่ ไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S), แอมโมเนีย (NH_3) และสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่าย (VOCs) โดยสามารถสร้างเป็นอาเรย์เพื่อตรวจวัดแก๊สหลายชนิดพร้อมกันด้วยโครงสร้าง LTCC ที่แข็งแรงและทนทาน เทคโนโลยีนี้เป็นต้นแบบระดับห้องปฏิบัติการและได้ทดสอบในสภาวะจำลองและพัฒนาต่อยอดสู่ผลิตภัณฑ์เชิงนวัตกรรมของประเทศไทย นอกจากนี้ LTCC-GASSET ยังได้รับการจดสิทธิบัตรในประเทศไทย (คำขอเลขที่ 1801005900-2561 และ 2301005878-2566) พัฒนาโดย ดร.คทา จารุวงศ์รังสี และคณะจากศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (NECTEC) ภายใต้หน่วยงานเทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติสำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.)

ภาพที่ 2-3 การใช้ประโยชน์ของแก๊สเซนเซอร์ชนิดสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ [29]

2.1.2 สารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ (Metal oxide semiconductor : MOS)

สารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์เป็นวัสดุที่ได้รับความนิยมอย่างมากในการพัฒนาเป็นเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊ส เนื่องจากมีคุณสมบัติที่โดดเด่นหลายประการ ได้แก่ การนำไฟฟ้าและการนำความร้อนที่

ดี มีความเสถียรทางความร้อนและเคมี อุณหภูมิในการทำงานที่ต่ำและมีความไวในการตอบสนองต่อแก๊สเป้าหมาย [30-32] นอกจากนี้อุปกรณ์ที่ใช้สารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ยังมีความแม่นยำสูง และกระบวนการตรวจวัดไม่ซับซ้อนทำให้สามารถนำไปใช้งานได้อย่างกว้างขวาง โดยจะแบ่งออกเป็น 2 ประเภท ได้แก่ สารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ชนิดเอ็น (n-type semiconductor) วัสดุในกลุ่มนี้มีอิเล็กตรอน (electron) เป็นพาหะนำไฟฟ้าหลัก และโฮล (hole) เป็นพาหะรอง ทำให้มีปริมาณประจุลบมากกว่าประจุบวก เมื่อตัวเซ็นเซอร์สัมผัสกับแก๊สรีดักชัน เช่น ไฮโดรเจน (H_2) หรือคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) อิเล็กตรอนจะถูกปลดปล่อยออกมาส่งผลให้ค่าความต้านทานของเซ็นเซอร์ลดลง ตรงกันข้ามหากสัมผัสกับแก๊สออกซิไดซ์ เช่น ไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2) จะเกิดการดึงอิเล็กตรอนออกจากพื้นผิว ทำให้ค่าความต้านทานเพิ่มขึ้น ตัวอย่างเช่น ซิงค์ออกไซด์ (zinc oxide : ZnO), ไทเทเนียมไดออกไซด์ (titanium dioxide : TiO_2), ทินออกไซด์ (tin oxides : SnO_2) และทังสเตนไตรออกไซด์ (tungsten trioxide : WO_3) เป็นต้น [4-15]

ในขณะที่สารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ชนิดพี (p-type semiconductor) วัสดุในกลุ่มนี้มีโฮลเป็นพาหะนำไฟฟ้าหลัก และอิเล็กตรอนเป็นพาหะรองทำให้มีปริมาณประจุบวกมากกว่าประจุลบ พฤติกรรมของเซ็นเซอร์ p-type จะตรงข้ามกับเซ็นเซอร์ n-type เมื่อสัมผัสกับแก๊สรีดักชันค่าความต้านทานจะเพิ่มขึ้น ในขณะที่เมื่อสัมผัสกับแก๊สออกซิไดซ์ค่าความต้านทานจะลดลง ตัวอย่างเช่น คอปเปอร์ออกไซด์ (copper oxide: CuO) และ นิกเกิลออกไซด์ (nickel oxide: NiO) เป็นต้น [33, 34]

2.1.3 กลไกการตรวจจับแก๊ส

สารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์เป็นวัสดุที่เกิดจากการรวมตัวกันระหว่างโลหะและออกซิเจน ซึ่งมีโครงสร้างผลึกที่ส่งผลต่อคุณสมบัติทางไฟฟ้าและทางแสงของวัสดุ โดยสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ส่วนใหญ่จะมีช่องว่างระดับพลังงาน (Energy band gap : E_g) มากกว่า 2 อิเล็กตรอนโวลต์ขึ้นไป ซึ่งทำให้พฤติกรรมทางไฟฟ้าของวัสดุในสภาวะอุณหภูมิห้องคล้ายกับฉนวน อย่างไรก็ตามสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์สามารถเปลี่ยนพฤติกรรมเป็นตัวนำไฟฟ้าได้เมื่อได้รับพลังงานที่เพียงพอ โดยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิระหว่าง 100 ถึง 600 องศาเซลเซียสจะช่วยเพิ่มพลังงานให้แก่อิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์ (Valence Band) ทำให้อิเล็กตรอนสามารถกระโดดข้ามไปยังแถบการนำ (Conduction Band) ส่งผลให้เกิดการนำไฟฟ้า คุณสมบัตินี้เป็นปัจจัยสำคัญที่ทำให้สารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ถูกนำไปใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์และเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊ส [35, 36] ซึ่งต้องอาศัยอุณหภูมิที่สูงเพื่อเพิ่มความไวในการตรวจจับและปรับปรุงประสิทธิภาพการทำงานของอุปกรณ์

ในการพัฒนาเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊สจำเป็นต้องมีการเคลือบชั้นฟิล์มของสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ลงบนแผ่นรองรับ (Substrate) เพื่อให้สามารถตรวจจับแก๊สได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้แผ่นรองรับ LTCC (Low-Temperature Cofired Ceramics) ซึ่งมีคุณสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้าที่ทนทานต่ออุณหภูมิสูงและสามารถออกแบบลวดลายของอิเล็กโทรดได้ กระบวนการเริ่มต้นจากการวาดลวดลายอิเล็กโทรดแบบ interdigitate ลงบนแผ่นรองรับ LTCC เพื่อกำหนดโครงสร้างของเซ็นเซอร์ จากนั้นเคลือบฟิล์มทินออกไซด์ลงบนพื้นผิวของแผ่นรองรับ โดยใช้กระบวนการเคลือบไอเชิงฟิสิกส์ (PVD) และเทคนิคเอียงมุม (OAD) เพื่อควบคุมโครงสร้างของฟิล์มให้อยู่ในรูปของแท่งนาโน (Nanorods) หลังจากเคลือบฟิล์มแล้ว จะนำไปวาดลวดลายเพิ่มเติมเพื่อสร้างจุดเชื่อมต่อกับแหล่งให้ความร้อน (Heater) ซึ่งมีบทบาทสำคัญในการกระตุ้นปฏิกิริยาบนพื้นผิวของฟิล์มทินออกไซด์ เนื่องจากความร้อนที่เกิดขึ้นจะช่วยเพิ่มพลังงานให้กับอิเล็กตรอนในโครงสร้างทำให้ฟิล์มสามารถตอบสนองต่อแก๊สเป้าหมายได้

การตรวจจับแก๊สของสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์อาศัยหลักการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุ เมื่อมีการดูดซับหรือปลดปล่อยแก๊สที่พื้นผิวของฟิล์ม ภายในโครงสร้างของสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์จะมีช่องว่างของออกซิเจน (Oxygen Vacancies) ซึ่งทำหน้าที่เป็นตำแหน่งดักจับอิเล็กตรอน เมื่อได้รับความร้อนที่อุณหภูมิสูงเพียงพออิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์จะถูกกระตุ้นให้ข้ามไปยังแถบการนำส่งผลให้วัสดุสามารถนำไฟฟ้าได้ เมื่อสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์สัมผัสกับแก๊สออกซิเจน (O_2) ในบรรยากาศ แก๊สออกซิเจนจะเข้ามาจับกับช่องว่างของออกซิเจนบนพื้นผิวของฟิล์มโดยดึงอิเล็กตรอนจากแถบการนำส่งผลให้เกิดออกซิเจนไอออนลบ (O_2^-, O^-, O^{2-}) ซึ่งชนิดของไอออนที่เกิดขึ้นขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของวัสดุ [36] ดังสมการ

ที่อุณหภูมิต่ำ (X < 100°C)

$$O_2\ (gas) \longleftrightarrow O_2\ (absorbed) \qquad \text{(สมการที่ 2-1)}$$

$$O_2\ (absorbed) + e^- \longleftrightarrow O_2^- \qquad \text{(สมการที่ 2-2)}$$

ที่อุณหภูมิ (100°C ≤ X ≤ 300°C)

$$O_2^- + e^- \longleftrightarrow 2O^- \qquad \text{(สมการที่ 2-3)}$$

ที่อุณหภูมิสูง (X > 300°C)

$$O^- + e^- \longleftrightarrow O^{2-} \qquad \text{(สมการที่ 2-4)}$$

กระบวนการนี้เป็นหลักการสำคัญที่ทำให้สารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์สามารถใช้เป็นเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊ส ได้ โดยค่าความต้านทานที่เปลี่ยนแปลงไปสามารถนำไปวิเคราะห์เพื่อระบุชนิดและปริมาณของแก๊สที่ต้องการตรวจวัด

เมื่อไอออนลบของออกซิเจนยึดเกาะที่บริเวณพื้นผิวของสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ในบริเวณที่มีช่องว่างของออกซิเจนไอออนลบเหล่านี้จะดึงอิเล็กตรอนออกจากสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ ทำให้เกิดบริเวณปลอดประจุ (Depletion Region) ที่พื้นผิวผลที่เกิดขึ้นคือการเกิดกำแพงศักย์ (Potential Barrier) ที่ขอบเกรนของโครงสร้างผลึกส่งผลให้การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในวัสดุลดลงซึ่งทำให้ความสามารถในการนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ลดลง และพร้อมที่จะทำปฏิกิริยากับแก๊สที่จะใช้ในการทดสอบ โดยแก๊สที่จะทำปฏิกิริยาเคมีกับสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์สามารถแบ่งได้ 2 ชนิด คือ แก๊สรีดิวซ์ (reducing gas) และแก๊สออกซิไดซ์ (oxidizing gas)

กรณีที่แก๊สทดสอบเป็นแก๊สรีดิวซ์ ทำปฏิกิริยากับออกซิเจนไอออน (O^-, O_2^-) ที่ดูดซับอยู่บนพื้นผิวของสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์จะเกิดกระบวนการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอน โดยแก๊สรีดิวซ์จะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนไอออนทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ทางเคมีใหม่ที่ถูกปล่อยออกสู่บรรยากาศ และอิเล็กตรอนที่ถูกออกซิเจนดึงไปก่อนหน้านี้จะถูกปล่อยคืนกลับไปยังสารกึ่งตัวนำ ตัวอย่างแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ (CO) ไฮโดรเจน (H_2) และมีเทน (CH_4) เป็นแก๊สทดสอบ ตัวอย่างปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้น [36]

$$CO\ (gas) + O^-\ (ads) \longrightarrow CO_2{}^+ e^- \qquad \text{(สมการที่ 2-5)}$$

$$H_2\ (gas) \longrightarrow H_2O + e^- \qquad \text{(สมการที่ 2-6)}$$

เมื่อแก๊สรีดิวซ์ทำปฏิกิริยากับออกซิเจนไอออนที่ยึดติดอยู่บนพื้นผิวของฟิล์ม ทำให้ไอออนออกซิเจนปลดปล่อยอิเล็กตรอนกลับคืนสู่สารกึ่งตัวนำการคืนอิเล็กตรอนทำให้บริเวณปลอดประจุหดตัว (กำแพงศักย์ลดลง) ส่งผลให้ค่าความต้านทานไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำลดลง

กรณีที่แก๊สทดสอบเป็นแก๊สออกซิไดซ์ทำปฏิกิริยากับสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ อิเล็กตรอนจากพื้นผิวของสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์จะถูกดึงออกไปและทำให้เกิดผลิตภัณฑ์เคมีใหม่ที่ถูกปล่อยออกสู่บรรยากาศ ตัวอย่างแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2) และออกซิเจน (O_2) เป็นแก๊สทดสอบ ตัวอย่างปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้น [9, 12]

$$NO_2\ (gas) + e^- \longrightarrow NO^{2-}\ (ads) \qquad \text{(สมการที่ 2-7)}$$

$$NO^{2-}\ (ads) + O^-\ (ads) + 2e^- \longrightarrow NO\ (gas) + 2O^{2-}\ (ads) \qquad \text{(สมการที่ 2-8)}$$

จากสมการจะเห็นได้ว่าแก๊สออกซิไดซ์จะเข้ามาดึงอิเล็กตรอนเพิ่มเติมจากพื้นผิวของสารกึ่งตัวนำ ทำให้บริเวณปลอดประจุขยายตัว (กำแพงศักย์เพิ่มขึ้น) ส่งผลให้ค่าความต้านทานของสารกึ่งตัวนำเพิ่มขึ้น

2.1.4 การทดสอบประสิทธิภาพของอุปกรณ์ตรวจจับแก๊ส

การทดสอบประสิทธิภาพเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊สของสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์สามารถศึกษาค่าต่าง ๆ ได้ ดังต่อไปนี้

ค่าการตอบสนอง (Sensor response : S)

ค่าการตอบสนองแสดงถึงความสามารถของเซ็นเซอร์ในการตรวจจับแก๊สเป้าหมาย จะขึ้นอยู่กับปริมาณความเข้มข้นของของแก๊สทดสอบ โดยสามารถคำนวณจากอัตราส่วนระหว่างค่าความต้านทานของเซ็นเซอร์ในสภาวะที่ไม่มีแก๊สทดสอบกับค่าความต้านทานเมื่อได้รับแก๊สทดสอบ

กรณีแก๊สรีดิวซ์สามารถคำนวณได้จาก

$$S = \frac{R_a}{R_g} \qquad \text{(สมการที่ 2-9)}$$

เมื่อ R_a คือ ค่าความต้านทานของเซ็นเซอร์ในสภาวะที่ไม่มีแก๊สทดสอบ

R_g คือ ค่าความต้านทานของเซ็นเซอร์เมื่อได้รับแก๊สทดสอบ

กรณีแก๊สออกซิไดซ์สามารถคำนวณได้จาก

$$S = \frac{R_g}{R_a} \qquad \text{(สมการที่ 2-10)}$$

เมื่อ R_g คือ ค่าความต้านทานของเซ็นเซอร์เมื่อได้รับแก๊สทดสอบ

R_a คือ ค่าความต้านทานของเซ็นเซอร์ในสภาวะที่ไม่มีแก๊สทดสอบ

โดยสมการที่ใช้ในการคำนวณค่าการตอบสนองนี้เป็นกรณีของสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ n-type หากเป็น p-type สมการที่ใช้ในการคำนวณจะสลับกัน

เวลาในการตอบสนอง (Response time : t_{res})

เวลาในการตอบสนอง คือ เวลาที่เซ็นเซอร์ใช้ในการเปลี่ยนค่าความต้านทานจากสถานะเริ่มต้นไปยังค่าที่เสถียรหลังจากได้รับแก๊สเป้าหมาย เมื่อสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ทำปฏิกิริยา

กับแก๊สจะทำให้ค่าความต้านเกิดการเปลี่ยนแปลงตามเวลา (transient) และเข้าสู่ค่าคงที่ (steady state response)

$$T_{res} = \left[T_{R_{air1}} - \{(T_{R_{air1}} - T_{R_{gas1}}) \times \frac{90}{100}\}\right] \times T_{R_{air1}} \quad \text{(สมการที่ 2-11)}$$

<u>เวลาในการคืนสภาพ (Recovery time : t_{rec})</u>

เวลาในการคืนสภาพคือเวลาที่เซ็นเซอร์ใช้ในการกลับคืนสู่ค่าความต้านทานเดิมเมื่อไม่มีแก๊สเป้าหมาย จากการที่สารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์เกิดการทำปฏิกิริยากับแก๊สทดสอบจะทำให้ค่าความต้านไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงไปตามเวลา และเข้าสู่ค่าคงที่ เมื่อหยุดจ่ายแก๊สทดสอบค่าความต้านทานจะกลับเข้าสู่ค่าเดิม

$$T_{rec} = \left[T_{R_{air2}} - \{(T_{R_{air2}} - T_{R_{gas2}}) \times \frac{90}{100}\}\right] \times T_{R_{air2}} \quad \text{(สมการที่ 2-12)}$$

<u>ค่าการเลือกจำเพาะ (Selectivity)</u>

ความสามารถของเซ็นเซอร์ในการตรวจจับแก๊สเป้าหมายโดยไม่ตอบสนองต่อแก๊สชนิดอื่น ซึ่งจะใช้ค่าการตอบสนองในกรเปรียบเทียบระหว่างแก๊สหลายชนิดที่เข้ามาทำปฏิกิริยา

<u>ค่าความเสถียร (Stability) และความสามารถในการทำซ้ำ (Repeatability)</u>

ความสามารถของเซ็นเซอร์ในการให้ค่าผลลัพธ์ที่เหมือนกันเมื่อทำการทดสอบซ้ำ และความสามารถในการทำงานได้อย่างมีเสถียรภาพเป็นระยะเวลานานโดยไม่มีการเสื่อมสภาพของเซ็นเซอร์

<u>การทดสอบประสิทธิภาพ (Performance)</u>

ในการทดสอบประสิทธิภาพของอุปกรณ์ตรวจจับแก๊สสามารถบอกได้จากค่าการตอบสนองที่สามารถคำนวณได้จากค่าสมบัติทางไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงไประหว่างก่อนและหลังจ่ายแก๊สทดสอบ ในกรณีนี้จะยกตัวอย่างกรณีแก๊สทดสอบเป็นแก๊สรีดิวซ์ เมื่อมีแก๊สทดสอบเข้าไปทำปฏิกิริยาค่าความต้านจะลดลง โดยกระบวนการทดสอบสามารถแบ่งออกได้เป็น 5 ช่วง (ภาพที่ 2-4) ดังต่อไปนี้

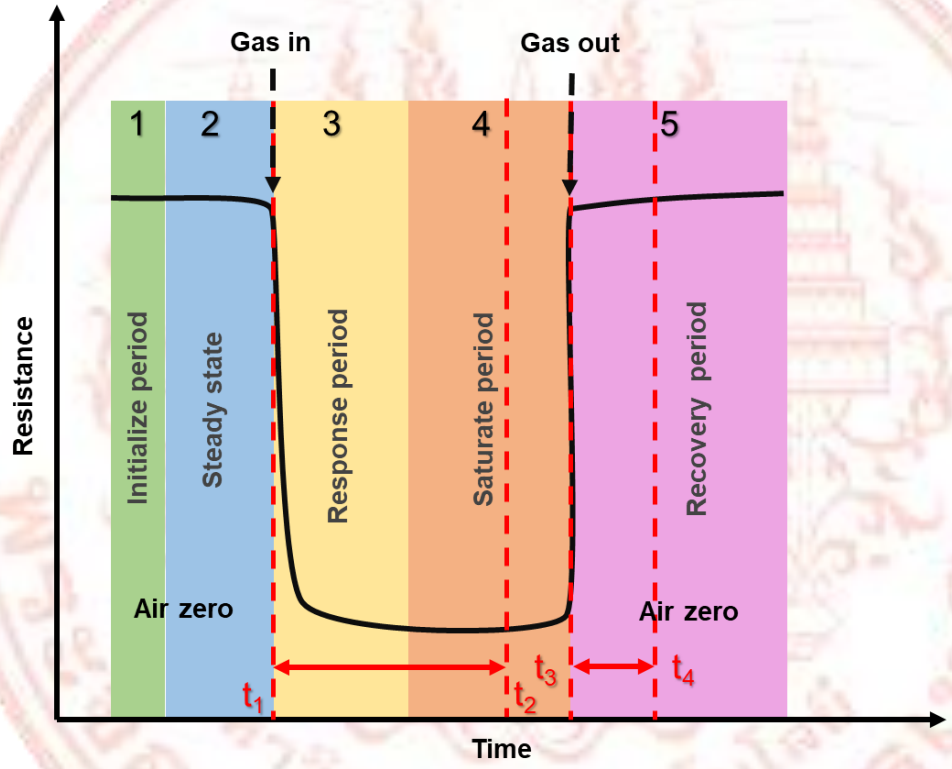
ช่วงที่ 1 (initialization) เป็นช่วงที่เริ่มมีการจ่ายอากาศที่ปราศจากความชื้น (Air zero) เข้าสู่ระบบพบว่าค่าความต้านทานของสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์เริ่มมีการเปลี่ยนแปลง

ช่วงที่ 2 (steady state) เป็นช่วงที่ค่าความต้านของอุปกรณ์ตรวจจับแก๊สอยู่ในสภาะสมดุล พร้อมที่จะจ่ายแก๊สทดสอบเข้าสู่ระบบ

ช่วงที่ 3 (response) เป็นช่วงที่ค่าความต้านไฟฟ้าเกิดการเปลี่ยนแปลงเนื่องจากมีแก๊สทดสอบมาทำปฏิกิริยาของพื้นผิวของสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์

ช่วงที่ 4 (saturate) เป็นช่วงที่ค่าความต้านทานไฟฟ้าเข้าสู่สภาวะคงที่

ช่วงที่ 5 (recovery) เป็นช่วงที่หยุดจ่ายแก๊สทดสอบและกลับมาจ่ายอากาศปราศจากความชื้นเข้าสู่ระบบ เพื่อทำให้ค่าความต้านทานกลับสู่สภาวะสมดุลเหมือนช่วงที่ 2 เพื่อเตรียมพร้อมในการใช้งานต่อไป



ภาพที่ 2-4 เซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊สชนิดสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ชนิดเอ็นเมื่อสัมผัสกับแก๊สรีดิวซ์

2.2 การปลูกฟิล์มสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์

2.2.1 ระบบดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอริง

สปัตเตอริง (Sputtering) เป็นกระบวนการที่ทำให้อะตอมบริเวณพื้นผิวของเป้าสารเคลือบ (Target) หลุดออกมาและสะสมลงบนแผ่นรองรับ (Substrate) โดยอาศัยแรงชนจากอนุภาคพลังงานสูงที่มีการแลกเปลี่ยนพลังงานและโมเมนตัมระหว่างอนุภาคที่วิ่งเข้าชนกับอะตอมที่พื้นผิวของเป้าสารเคลือบ ซึ่งอาจเป็นอนุภาคที่มีประจุหรือเป็นกลางทางไฟฟ้า กระบวนการนี้มักดำเนินการภายใต้

สภาวะสุญญากาศที่เหมาะสม เพื่อควบคุมสภาพแวดล้อมให้เกิดการสะสมฟิล์มบางอย่างมีประสิทธิภาพ โดยการให้ค่าความต่างศักย์สูงตกคร่อมกับขั้วแอโนด (Anode) ซึ่งมีศักย์ไฟฟ้าเป็นบวกอยู่ด้านเดียวกับแผ่นรองรับ และขั้วแคโทด (Cathode) ที่มีศักย์ไฟฟ้าเป็นลบอยู่ฝั่งเดียวกับเป้าสารเคลือบ จากนั้นป้อนแก๊สเฉื่อย เช่น แก๊สอาร์กอน (Ar) เข้าสู่ระบบ แก๊สอาร์กอนจะถูกเร่งให้แตกตัวเป็นไอออนบวก (Ion^+, Ar^+) และอิเล็กตรอนอิสระที่ช่วงความดันประมาณ 10^{-1} -10^{-3} มิลลิบาร์ ไอออนบวกจะถูกเร่งให้เคลื่อนที่เข้าหาเป้าสารเคลือบซึ่งมีศักย์ไฟฟ้าเป็นลบ ในขณะที่อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจะถูกเร่งไปยังขั้วแอโนดที่มีศักย์ไฟฟ้าเป็นบวก โดยระหว่างที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ด้วยความเร็วสูงจะเกิดการชนกับอะตอมของแก๊สภายในระบบทำให้เกิดการถ่ายเทพลังงานและโมเมนตัม ซึ่งจะมีผลลัพธ์ที่แตกต่างกันขึ้นอยู่กับระดับพลังงานของอิเล็กตรอนที่ชน กรณีที่พลังงานของอิเล็กตรอนเข้าชนน้อยกว่าพลังงานศักย์ของการแตกตัว (Ionized potential) ของอะตอมที่ถูกชน เมื่ออิเล็กตรอนถูกกระตุ้นให้ไปอยู่ในระดับพลังงานที่สูงกว่าจากนั้นอิเล็กตรอนก็จะกลับสู่ระดับพลังงานเดิมในสภาวะพื้น โดยปลดปล่อยพลังงานในรูปโฟตอนของแสงออกมา แต่ในกรณีที่พลังงานของอิเล็กตรอนที่เข้าชนมากกว่าพลังงานศักย์ของการแตกตัวของอะตอมที่ถูกชนจะทำให้อิเล็กตรอนดังกล่าวหลุดจากวงโคจรเป็นอิเล็กตรอนอิสระและไอออนบวก ซึ่งอนุภาคทั้งสองจะถูกเร่งให้เคลื่อนที่ภายใต้สนามไฟฟ้า

เมื่ออิเล็กตรอนอิสระจะเคลื่อนที่ไปยังแอโนดระหว่างทางก็จะชนกับอะตอมของแก๊สเป็นไอออนและอิเล็กตรอนอิสระอีกหลายครั้ง ส่วนไอออนบวกนั้นจะเคลื่อนที่ไปยังแคโทด และในขณะเดียวกันที่บริเวณผิวของเป้าสารเคลือบ เมื่อถูกไอออนบวกชนด้วยโมเมนตัมค่าหนึ่งจะเกิดการถ่ายเทพลังงานทำให้อนุภาคของเป้าสารเคลือบหลุดออกมาส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของอะตอมอิสระ อาจจะเป็นไอออนบางส่วนและอิเล็กตรอนจำนวนหนึ่งเรียกว่า อิเล็กตรอนอันดับสอง (Secondary electron) ซึ่งอิเล็กตรอนนี้ถูกเร่งให้เคลื่อนไปยังแอโนดในระหว่างการเคลื่อนที่จะมีการชนกับอะตอมของแก๊สและเกิดการแตกตัวเป็นไอออนกับอิเล็กตรอนอิสระเช่เดียวกัน ดังนั้นการแตกตัวของอะตอมแก๊สที่เกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องและเข้าสู่สภาวะสมดุลนี้เรียกว่า “โกลวดิสชาร์จ (Glow discharge)” จะสังเกตเห็นได้จากการเรืองแสงของแก๊สที่เกิดขึ้น ส่วนอะตอมของสารเคลือบที่หลุดออกมาสามารถก่อตัวเป็นฟิล์มบางที่มีคุณภาพสูง บนพื้นผิววัสดุรองรับ จากที่ได้กล่าวมากระบวนการสปัตเตอริง เป็นกระบวนการเคลือบฟิล์มโดยอาศัยการถ่ายเทพลังงานหรือโมเมนตัมของไอออนไปสู่อนุภาคหรืออะตอมของเป้าสารเคลือบ โดยที่การถ่ายเทพลังงานดังกล่าวเป็นไปตามสมการที่ (2-13) [35,36]

$$\frac{E_t}{E_i} = \frac{\frac{1}{2}m_t v_t^2}{\frac{1}{2}m_i v_i^2} = \frac{4m_i m_t}{(m_i+m_i)^2} cos^2\,\theta \qquad \text{(สมการที่ 2-13)}$$

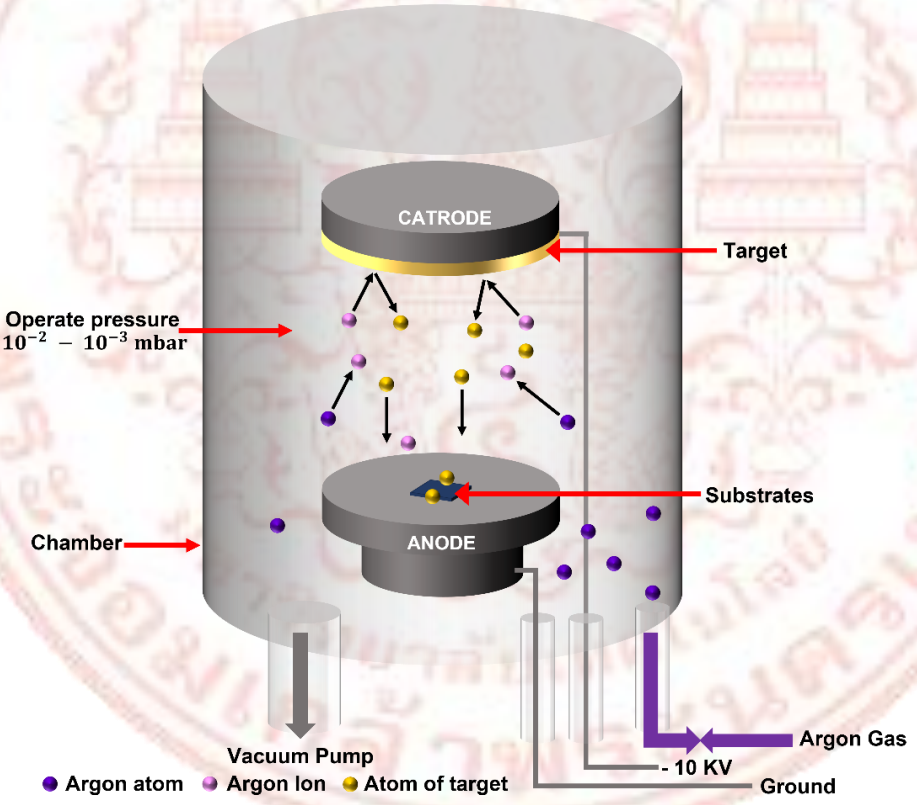
เมื่อ E คือ พลังงาน (eV)

m คือ มวลของอนุภาค

v คือ ความเร็ว

ϵ คือ มุมที่เบนไปจากแนวการชนแบบ head-on collision

สัญลักษณ์ i และ t แทนอะตอมของเป้า ถ้า cos θ เท่ากับ 1 ค่าอัตราส่วนการถ่ายเทพลังงานจะมีค่าเท่ากับพจน์ของ $\frac{4m_i m_t}{(m_i+m_i)^2}$ และถ้า m_i มีค่าน้อยกว่า m_t มาก ๆ แสดงให้เห็นว่า เมื่ออิเล็กตรอนวิ่งเข้าชนเป้าสารเคลือบ ด้วยมวลอิเล็กตรอนที่มีค่าน้อยมากเมื่อเปรียบเทียบกับมวลของไอออนทำให้อะตอมที่ผิวเป้าสารเคลือบได้รับพลังงานน้อยเกินไปจึงไม่สามารถเกิดการสปัตเตอริงได้ [37]

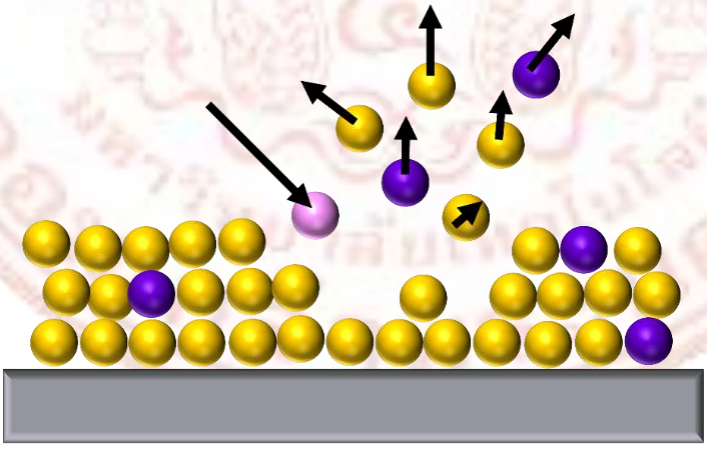


ภาพที่ 2-5 แสดงแบบจำลองระบบเครื่องสปัตเตอริง [37]

2.2.1.1 อันตรกิริยาระหว่างไอออนและผิวของเป้าสารเคลือบ

กระบวนการที่เกิดขึ้นเมื่อไอออนชนกับผิวของเป้าสารเคลือบเป็นกระบวนการที่ซับซ้อน ซึ่งสามารถอธิบายได้ในหลายขั้นตอนหลักที่สำคัญ เริ่มต้นจากการสะท้อนของ

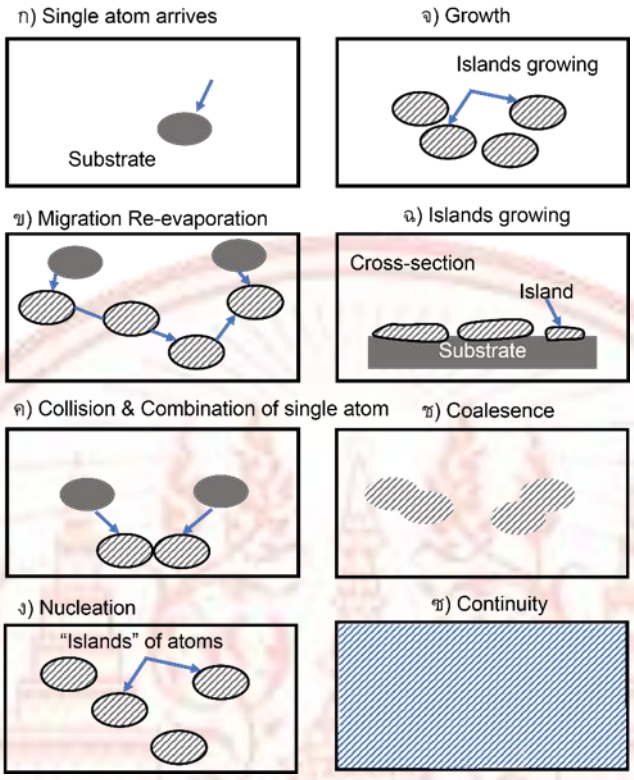
ไอออนที่ชนกับผิวของเป้าสารเคลือบ ซึ่งไอออนส่วนใหญ่ที่สะท้อนกลับจะมีสถานะเป็นกลางทางไฟฟ้า เนื่องจากเกิดการรวมตัวกับอิเล็กตรอนบริเวณผิวหน้าวัสดุที่ทำหน้าที่เป็นเป้าหมาย ในการชนไอออนนี้จะทำให้พลังงานบางส่วนจากไอออนถูกถ่ายโอนไปยังอิเล็กตรอนในระดับผิว ซึ่งทำให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สอง (Secondary electrons) เมื่อไอออนมีพลังงานสูงพอ จากนั้นในขั้นตอนที่สองไอออนที่มีพลังงานสูงจะเกิดการชนกับผิวสารเคลือบ จนทำให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สองออกจากวัสดุ กระบวนการนี้เกิดขึ้นเมื่อไอออนมีพลังงานเพียงพอในการถ่ายโอนพลังงานให้กับอิเล็กตรอนในระดับผิวซึ่งทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงในสถานะของอิเล็กตรอนในวัสดุ ในขั้นตอนถัดมาไอออนจะฝังตัวลงในผิวสารเคลือบ กระบวนการนี้เรียกว่า Ion implantation ซึ่งทำให้ไอออนฝังตัวลึกลงในโครงสร้างของวัสดุ โดยมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างที่เกิดขึ้นในระดับอะตอม และสามารถมีขนาดการฝังตัวที่ประมาณ 10 อังสตรอมต่อพลังงานไอออน 1 กิโลอิเล็กตรอนโวลต์ กระบวนการนี้มีผลต่อคุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของวัสดุที่ถูกฝังตัวไอออน และในลำดับสุดท้ายการชนของไอออนบนผิวสารเคลือบจะส่งผลให้เกิดการจัดเรียงตัวใหม่ของอะตอมที่ผิวสารเคลือบ กระบวนการนี้ทำให้เกิดความบกพร่องในโครงสร้างผลึกของวัสดุ (Lattice defects) ซึ่งจะส่งผลให้โครงสร้างผิวของวัสดุมีการเปลี่ยนแปลงจากสภาพเดิม กระบวนการนี้เรียกว่า "Altered surface layers" ซึ่งมีผลโดยตรงต่อคุณสมบัติทางกายภาพของวัสดุ เช่น ความแข็งแรง การต้านทานการสึกหรอและการนำไฟฟ้า [37]



ภาพที่ 2-6 แสดงอันตรกิริยาระหว่างไอออนและผิวเป้าของสารเคลือบ [36]

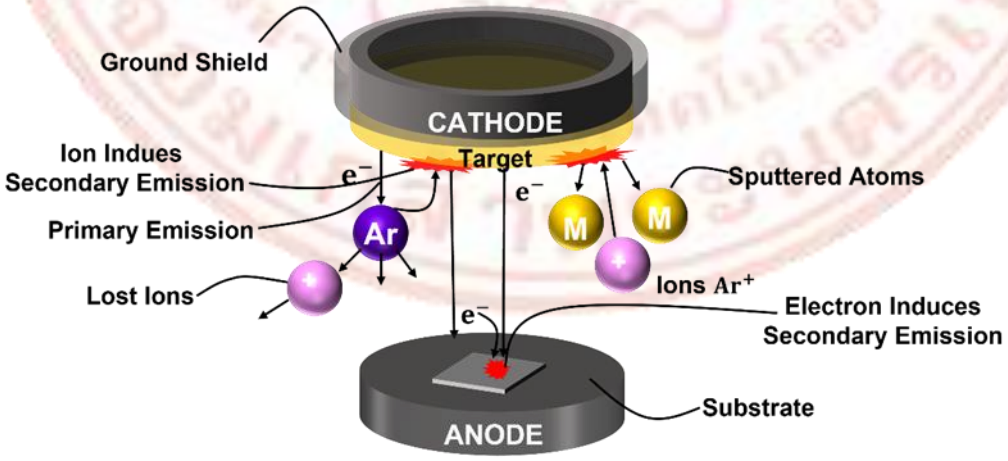
2.2.1.2 การก่อเกิดฟิล์ม

กระบวนการเคลือบฟิล์มด้วยระบบดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอริง (DC Magnetron Sputtering) ได้รับการพัฒนาจากระบบดีซี สปัตเตอริง เพื่อเพิ่มอัตราการเคลือบที่สูงขึ้นและความสม่ำเสมอของชั้นฟิล์มที่ดีกว่า โดยในโครงงานนี้ได้ใช้ระบบดังกล่าวในการเคลือบฟิล์มโครงสร้างแท่งนาโนไทเทเนียมไนไตรด์ จากภาพที่ 2-6 แสดงระบบการเคลือบฟิล์มแบบดีซี สปัตเตอริง ซึ่งฟิล์มบางที่ได้จากกระบวนการสปัตเตอริงจะหมายถึงการเคลือบสารบนชิ้นงานหรือผิววัสดุรองรับที่มีความหนาของชั้นฟิล์มไม่เกิน 1 ไมโครเมตร สำหรับการก่อเกิดฟิล์มบางในระบบสุญญากาศ สารเคลือบที่ตกกระทบผิวแผ่นรองรับส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของอะตอมหรือโมเลกุล ซึ่งจะมีกระบวนการเกิดฟิล์ม ดังภาพ 2-6 (ก, ข) เมื่ออะตอมตกลงสู่ผิวรองรับ อะตอมของสารเคลือบจะถ่ายเทพลังงานให้กับอะตอมในแลตทิซของแผ่นรองรับ (substrate lattice) และเกิดพันธะหลวมๆ ระหว่างกัน ซึ่งเรียกอะตอมเหล่านี้ว่า adatom หากอะตอมเหล่านี้มีพลังงานมากพออาจเคลื่อนที่ไปยังตำแหน่งอื่น และระหว่างการเคลื่อนที่อาจมีการรวมตัวกันระหว่างอะตอมที่มีการเคลื่อนที่ได้ และอะตอมสารเคลือบอาจถูกชนจากอะตอมที่เข้ามาใหม่หรือเกิดการระเหยหลับและรวมตัวกันระหว่างอะตอมที่แพร่ออกมา เมื่ออะตอมรวมตัวกัน อาจเกิดเป็นอะตอมคู่ ดังภาพ 2-6 ค) ซึ่งมีความเสถียรมากกว่าอะตอมเดี่ยว การรวมตัวกันของอะตอมจะขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของอะตอมเดี่ยวและอัตราการเคลือบ (deposition rate) อะตอมคู่ที่เกิดขึ้นอาจรวมตัวกับอะตอมเดี่ยวเพื่อเกิดเป็นสามอะตอม (triplets), สี่อะตอม (quadruplets) หรือรูปแบบอื่นๆ การรวมตัวกันในลักษณะนี้เรียกว่า การเกิดนิวเคลียส ดังภาพ 2-6 ง) ซึ่งทำให้เกิดกลุ่มอะตอมกึ่งเสถียร (quasi-stable islands) จากนั้นกลุ่มอะตอมจะเริ่มเติบโตจนกลายเป็นกลุ่มก้อนที่เรียกว่า การโตเป็นกลุ่มก้อน (islands growth) ดังภาพ 2-6 จ) และภาพที่ 2-6 ฉ) กลุ่มอะตอมจะโตขึ้นและเกิดการชนกับกลุ่มข้างเคียงจนรวมกันเป็นกลุ่มก้อนของกลุ่มอะตอม ซึ่งเรียกว่า การรวมกันของกลุ่มอะตอม (coalescence) ดังภาพที่ 2-6 ช) ในขณะที่กลุ่มอะตอมรวมกันอะตอมจะประพฤติตัวคล้ายของเหลว (Liquidlike behavior) ระหว่างการรวมตัวกันของกลุ่มอะตอมและจะมีการจัดเรียงตัวในเชิงผลึกวิทยา (Crystallographic orientation) การรวมกลุ่มกันของอะตอมเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว จนกระทั่งการรวมกันของกลุ่มอะตอมเกิดการเชื่อมต่อกันอย่างต่อเนื่องดังภาพที่ 2-6 ซ) [37]



ภาพที่ 2-7 ก) - ซ) ขั้นตอนการเกิดฟิล์ม [37]

2.2.1.3 ระบบการเคลือบฟิล์มแบบดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอริง



ภาพที่ 2-8 ระบบการเคลือบฟิล์มแบบดีซี สปัตเตอริง [37]

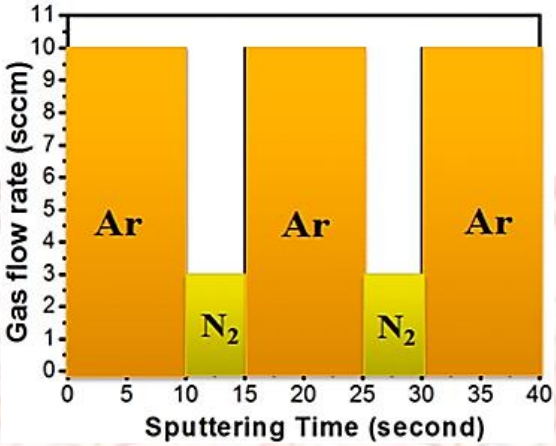
ในระบบการเคลือบฟิล์มแบบดีซี สปัตเตอริง มีข้อจำกัดในการเพิ่มอัตราการสปัตเตอริง เนื่องจากการเพิ่มยีลด์หรือการเพิ่มปริมาณไอออนที่วิ่งชนเป้าสารเคลือบสามารถทำได้เพียงการเพิ่มแรงดันไฟฟ้าระหว่างขั้วอิเล็กโทรดหรือเพิ่มความดัน ซึ่งจะมีขีดจำกัดสูงสุดที่ความหนาแน่นกระแสประมาณ 1 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และความดันประมาณ 1 x 10 มิลลิบาร์ นอกจากนี้ในระบบดีซี สปัตเตอริงทั่วไปอะตอมของแก๊สที่เกิดการไอออไนซ์มีค่าน้อยกว่า 1 เปอร์เซ็นต์ และเมื่อความดันสูงขึ้นจะทำให้ปริมาณแก๊สแทรกตัวในฟิล์มบางที่ได้มีค่าสูงขึ้น เพื่อแก้ไขข้อจำกัดนี้ในปัจจุบันได้มีการพัฒนาระบบโดยการใส่สนามแม่เหล็กลงไปบริเวณด้านขั้วคาโทดที่ติดกับเป้าสารเคลือบ ซึ่งระบบนี้เรียกว่า “ดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอริง (DC Magnetron Sputtering)” การใช้สนามแม่เหล็กจะช่วยเพิ่มกระบวนการไอออไนซ์โดยทำให้สนามแม่เหล็กมีทิศทางขนานกับผิวหน้าของเป้าสารเคลือบ และตั้งฉากกับสนามไฟฟ้า ซึ่งจะช่วยเพิ่มระยะทางการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนให้ยาวขึ้น อำนาจของสนามแม่เหล็กทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่เป็นทางโค้งและชนกับอะตอมของแก๊สเฉื่อยมากขึ้น เมื่อแก๊สเกิดการไอออไนซ์มากขึ้นจะทำให้อัตราการสปัตเตอร์สูงขึ้น [36]

จากทฤษฎีพบว่า เมื่ออิเล็กตรอนเคลื่อนที่ภายใต้สนามแม่เหล็กในทิศทางตั้งฉากกับสนามแม่เหล็ก สนามแม่เหล็กจะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่เป็นวงกลม แต่ถ้าอิเล็กตรอนทำมุม θ กับสนามแม่เหล็ก จะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ในลักษณะหมุนควงรอบสนามแม่เหล็ก โดยที่อิเล็กตรอนจะมีความเร็วส่วนหนึ่งในแนวขนานกับสนามแม่เหล็กและเคลื่อนที่แบบหมุนควงรอบแนวสนามแม่เหล็ก หากอิเล็กตรอนชนกับอะตอมของแก๊ส แนวการหมุนควงรอบสนามแม่เหล็กจะเปลี่ยนไป เมื่ออิเล็กตรอนเคลื่อนที่ในสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้าที่ตั้งฉากกัน อำนาจของสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้าไม่เพียงแต่ทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ในแนวโค้ง แต่ยังสามารถทำให้เกิดการเคลื่อนที่ในแนวตั้งฉากกับสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้า ซึ่งเรียกว่าการเคลื่อนที่แบบลอยเลื่อน (Drift Motion)

2.2.2 ระบบการเคลือบฟิล์มแบบการควบคุมแก๊สไวปฏิกิริยา

เทคนิคการควบคุมแก๊สไวปฏิกิริยา (Reactive Gas-Timing : RGT) เป็นวิธีการสะสมฟิล์มบางที่ควบคุมการไหลของแก๊สที่สปัตเตอร์หรือทำปฏิกิริยาโดยเจตนา ผ่านลำดับการเปิดและปิดการไหลของแก๊ส เทคนิคนี้สามารถควบคุมองค์ประกอบของฟิล์มที่มีอัตราการตกสะสมสูงภายใต้กระบวนการที่อุณหภูมิต่ำ และสามารถปรับปรุงกระบวนการแมกนีตรอนสปัตเตอร์แบบรีแอกทีฟธรรมดาได้สำเร็จ เนื่องจากความแปรผันของคุณสมบัติฟิล์มขึ้นอยู่กับโครงสร้างทางกายภาพของฟิล์ม การศึกษากลไกการเติบโตของฟิล์มจึงเป็นสิ่งสำคัญ การก่อตัวของเกาะ การรวมตัวและสัณฐานวิทยา

ของฟิล์ม รวมถึงคุณสมบัติทางแสงอาจได้รับการควบคุมโดยการเลือกเวลาเปิดและปิดแก๊สตามลำดับ [38]

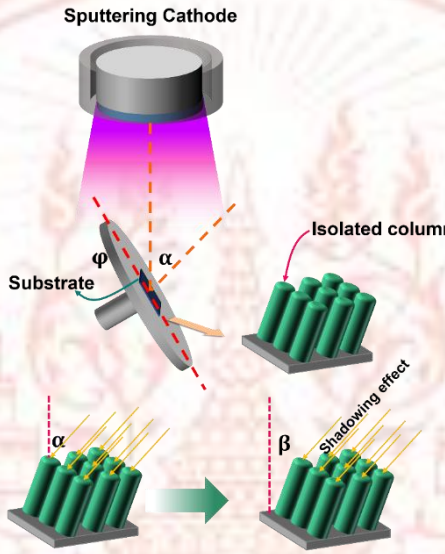


ภาพที่ 2-9 ภาพจำลองแผนผังของลำดับเวลาแก๊ส Ar และ N_2 ระหว่างการสปัตเตอร์ในพลาสมา กราฟแสดงอัตราการไหลของแก๊สแต่ละชนิดตามฟังก์ชันของเวลา [38]

2.2.3 เทคนิคการเคลือบแบบเอียงมุม

การเคลือบฟิล์มบางโดยใช้เทคนิคไอเชิงฟิสิกส์ (Physical Vapor Deposition; PVD) สามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการสร้างโครงสร้างระดับนาโนเมตรได้ โดยอาศัยการปรับมุมระหว่างฟลักซ์สารเคลือบ (Vapor flux) กับแผ่นรองรับให้ทำมุมขนานกัน ซึ่งเทคนิคนี้เรียกว่า "การเคลือบแบบเอียงมุม (Oblique Angle Deposition; OAD)" ซึ่งแตกต่างจากการเคลือบฟิล์มโดยทั่วไปที่แผ่นรองรับจะตั้งฉากกับฟลักซ์สารเคลือบ ลักษณะฟิล์มที่ได้จากการเคลือบแบบ OAD จะเป็นแท่งนาโนที่เรียงติดกันในลักษณะของ columnar structure โดยกลไกการเติบโตของฟิล์มที่เกิดขึ้นจากเทคนิค OAD มีสองกลไกหลัก ได้แก่ (1) การแพร่กระจายบนพื้นผิวของอะตอม (Surface diffusion) ซึ่งอะตอมที่ตกลงบนพื้นผิวจะเคลื่อนที่รวมตัวเป็นนิวเคลียส และเติบโตเป็นแท่ง (Column) และ (2) การสร้างเงาบดบังอะตอมที่ตกกระทบพื้นผิว (Shadowing effect) ซึ่งจะจำกัดการเคลื่อนที่ของอะตอม เมื่อทำการเคลือบฟิล์มโดยการปรับมุมระหว่างฟลักซ์สารเคลือบและแผ่นรองรับ (α) ให้เข้าใกล้ 90 องศา จะทำให้ความยาวของเงาบดบัง (Shadowing length) มีค่าเพิ่มขึ้น การเคลือบฟิล์มในลักษณะนี้ ในช่วงเริ่มต้นการเติบโตของนิวเคลียสจะเป็นแบบสุ่ม ทำให้ขนาดของเงามีความแตกต่างกันตามขนาดของนิวเคลียส เมื่อมุม α สูงขึ้น ความยาวของเงาจะมีค่ามากกว่าความยาวของการแพร่กระจาย (Surface diffusion length) ซึ่งเป็นตัวแปรสำคัญที่ส่งผลต่อทิศทางการเติบโตของฟิล์ม

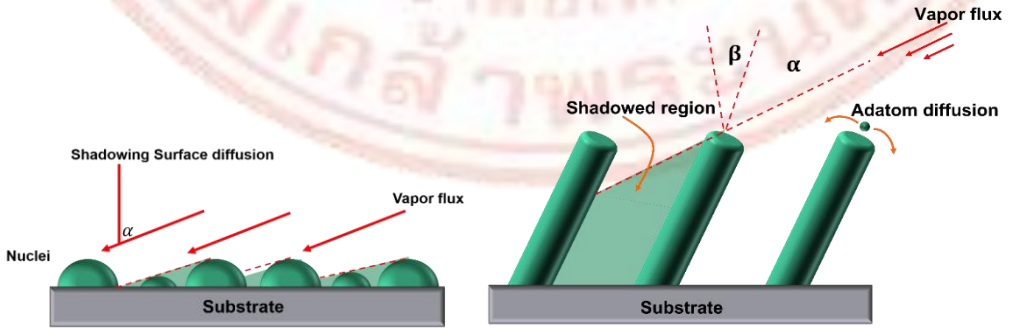
โครงสร้างที่ได้จากการเคลือบในลักษณะนี้จะเป็นแท่งนาโนที่เอียง (Slant structure) ซึ่งทำมุมกับแผ่นรองรับ โดยมุมเอียงของแท่ง Column (β) จะถูกกำหนดให้เป็นมุมระหว่างมุมปกติของแผ่นรองรับ (Substrate normal) และแกนกลางของแท่ง Column ซึ่งมุม β จะมีค่าน้อยกว่ามุม α เสมอ โดยกลุ่มของ Tanto ได้พัฒนารูปแบบการจำลองสมการที่อธิบายปรากฏการณ์เงาบดบังอะตอม ซึ่งส่งผลต่อโครงสร้างแท่งนาโนที่เกิดจากการเคลือบด้วยเทคนิค OAD [36]



ภาพที่ 2-10 แบบจำลองการเคลือบแบบเอียงมุม [38]

$$\beta = \alpha - arctan\left[\frac{sin(\theta) - sin\,(\theta - 2\alpha)}{cos(\theta - 2\alpha) + cos(\theta) + 2}\right] \quad for\ \alpha \leq \theta \qquad \text{(สมการที่ 2-14)}$$

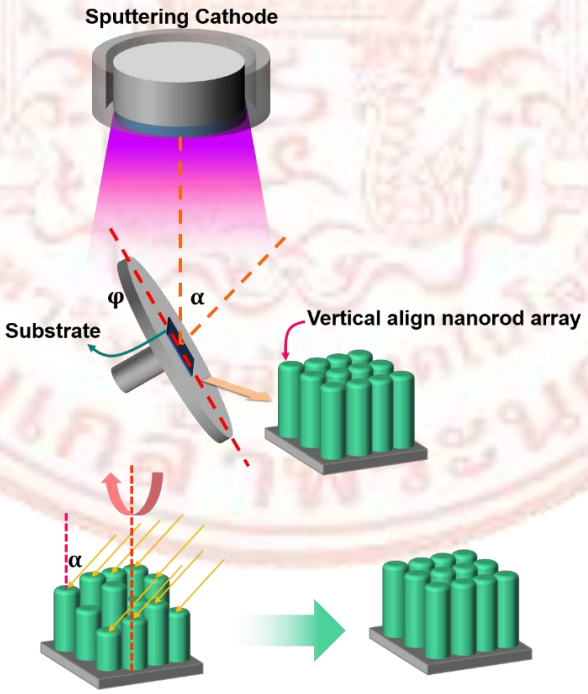
$$\beta = \alpha - \frac{\theta}{2} \qquad for\ \alpha \geq \theta \qquad \text{(สมการที่ 2-15)}$$



ภาพที่ 2-11 แบบจำลองทิศทางของอะตอมเป้าสารเคลือบที่วิ่งชนแผ่นรองรับสำหรับการก่อเกิดโครงสร้างแท่งนาโน [38]

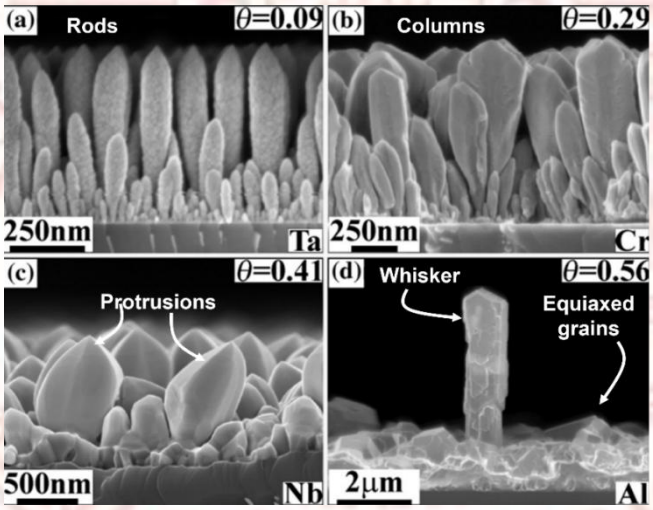
2.2.4 เทคนิคการเคลือบแบบเอียงมุมและหมุน

การเคลือบฟิล์มบางโดยไอเชิงฟิสิกส์ (Physical Vapor Deposition : PVD) เป็นเทคนิคที่สามารถใช้สร้างโครงสร้างระดับนาโนเมตรได้ โดยอาศัยการปรับมุมระหว่างฟลักซ์สารเคลือบกับแผ่นรองรับ ในที่นี้ มุม θ คือมุมการเติบโตของแท่งนาโน ซึ่งมุมนี้จะขึ้นอยู่กับความแตกต่างของวัสดุและเงื่อนไขการเคลือบ สำหรับวัสดุที่มีจุดหลอมเหลวสูง การเคลือบจะทำให้ความยาวของเงาบดบังอะตอมเพิ่มขึ้น ซึ่งส่งผลให้การแพร่กระจายของอะตอมบนพื้นผิวลดลงและทำให้มุมที่เคลือบมีค่ามากขึ้น กลุ่มวิจัยของ Zhu ได้ค้นพบความสัมพันธ์ระหว่างมุม θ และจุดหลอมเหลวของวัสดุ โดยที่จุดหลอมเหลวสูงจะทำให้มุม θ เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังสามารถควบคุมลักษณะโครงสร้างของแท่งนาโนได้โดยการหมุนแผ่นรองรับระหว่างการเคลือบ ซึ่งเทคนิคนี้เรียกว่า “การเคลือบแบบเอียงมุมและหมุน (Glancing Angle Deposition : GLAD)” ในเทคนิคนี้จะมีการเอียงมุมของฐานรองรับ α และหมุนแผ่นรองรับรอบแกนปกติ (Azimuthal angle, ϕ) ทำให้เงาบดบังอะตอมหมุนรอบตัวเอง ลักษณะโครงสร้างของแท่งนาโนที่ได้จะมีความแตกต่างกันขึ้นอยู่กับความเร็วของการหมุน ϕ โดยในกรณีที่มุม α มากกว่า 80 องศา การหมุนแผ่นรองรับจะมีผลอย่างมากต่อการควบคุมลักษณะของโครงสร้างแท่งนาโนที่เตรียมได้ [38]



ภาพที่ 2-12 แบบจำลองการเคลือบฟิล์มด้วยเทคนิคเอียงมุมและหมุน [38]

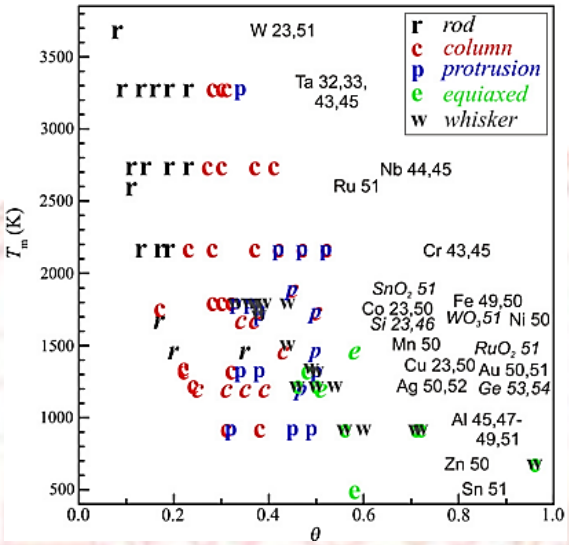
โครงสร้างของฟิล์มที่ได้ให้มีความละเอียดและแม่นยำตามต้องการ อย่างไรก็ตาม การเคลือบฟิล์มที่มีอุณหภูมิสูงระหว่างกระบวนการเคลือบก็เป็นสิ่งที่น่าสนใจ เนื่องจากการสะสมอุณหภูมิที่สูงบนแผ่นรองรับจะส่งผลโดยตรงต่อการเคลื่อนที่ของอะตอมบนพื้นผิว โดยเฉพาะในการจัดเรียงตัวของอะตอมและการสร้างโครงสร้างฟิล์ม กลุ่มนักวิจัย Mukherjee และ Gall ได้พัฒนาโซนโมเดล SZMs เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงของลักษณะโครงสร้างฟิล์มที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ ซึ่งสามารถแบ่งลักษณะโครงสร้างออกได้เป็น 5 แบบ ดังนี้ 1)Rods 2)Columns 3)Protrusions 4)Whisker และ 5)Equiaxed grains ลักษณะโครงสร้างของฟิล์มจะเปลี่ยนแปลงตามมุมการเติบโต (θ) โดยเริ่มจากโครงสร้าง Rod ที่อุณหภูมิต่ำ ($\theta \leq 0.20 - 0.26$) ไปสู่โครงสร้าง Column ในช่วง ($0.2 \leq \theta \leq 0.4$) ต่อด้วยโครงสร้าง Protrusion ในช่วง ($0.4 \leq \theta \leq 0.6$) และเมื่อ θ สูงขึ้น ($\theta \geq 0.5$) ฟิล์มจะมีลักษณะเป็น Whisker และ Equiaxed grains ซึ่งเป็นโครงสร้างที่มีขนาดเกรนใหญ่ โดยการรวมกันของลักษณะโครงสร้างที่แตกต่างกันจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิแผ่นรองรับที่แตกต่างกัน [39] ดังที่แสดงในภาพที่ 2-13



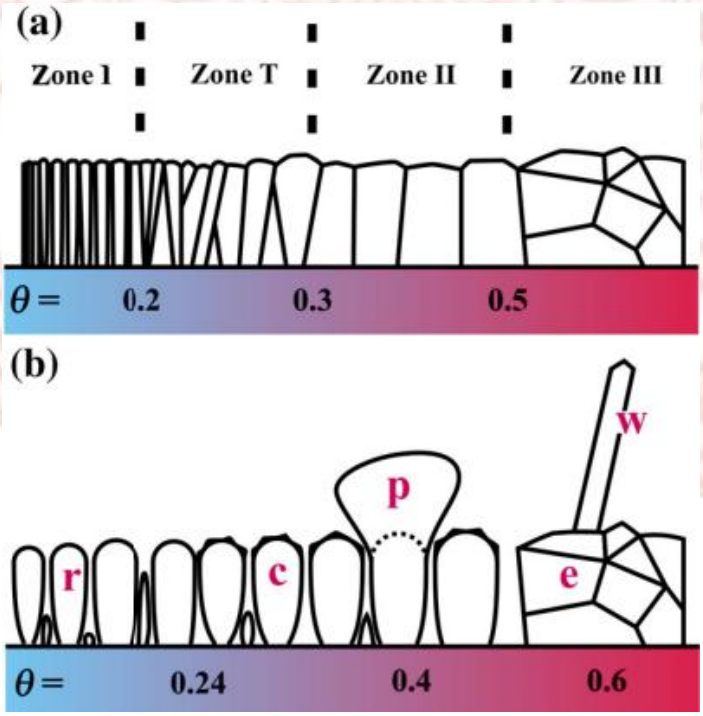
ภาพที่ 2-13 แสดงลักษณะทางกายภาพด้วยถ่ายตัดขวาง SEM ของฟิล์มที่เตรียมด้วยการเคลือบแบบเอียงมุมและหมุนที่ θ_s แตกต่างกัน $\theta = T_s/T_m$ [39]

ความแตกต่างของโครงสร้างฟิล์มที่เกิดขึ้นจากเทคนิค GLAD ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของแผ่นรองรับ ซึ่งส่งผลโดยตรงต่อการเคลื่อนที่ของอะตอมบนพื้นผิวและการเติบโตของฟิล์มในระหว่างการเคลือบ โดยอุณหภูมิของแผ่นรองรับจะมีผลต่อการแพร่กระจาย (diffusion) ของอะตอมและการก่อตัวของ

นิวเคลียส ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อการจัดเรียงตัวและลักษณะของโครงสร้างฟิล์มที่ได้ ($\theta = T_s/T_m$)



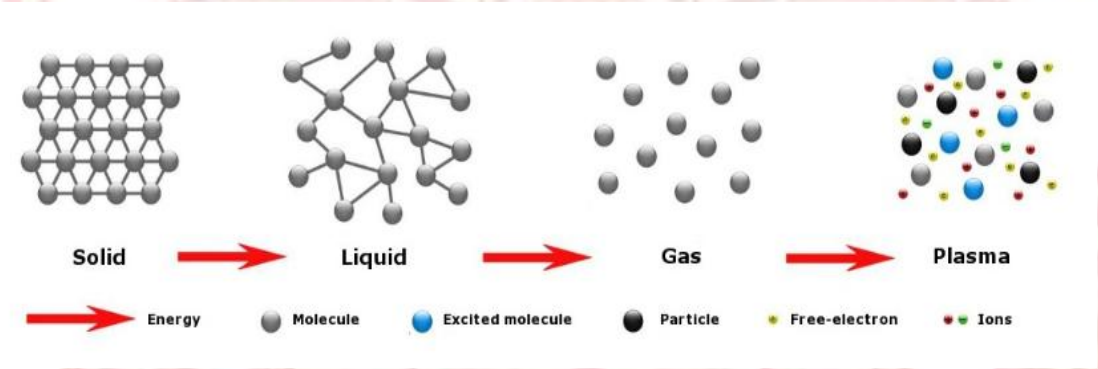
ภาพที่ 2-14 กราฟแสดงความสัมพันธ์ของการก่อเกิดโครงสร้างแท่งนาโนกับอุณหภูมิจุดหลอมเหลววัสดุสารที่แตกต่างกัน [39]



ภาพที่ 2-15 แบบจำลองโครงสร้างแท่งนาโนที่เตรียมด้วยเทคนิคการเคลือบแบบเอียงมุมและหมุน [39]

2.2.5 การปรับปรุงพื้นผิวด้วยพลาสมา

พลาสมา (Plasma) คือ สถานะหนึ่งของสสารที่เกิดจากการแตกตัวของแก๊สเป็นไอออน ซึ่งส่งผลให้เกิดสภาพที่มีจำนวนอิเล็กตรอนและไอออนบวกอยู่ในสัดส่วนที่เกือบเท่ากัน นอกจากนี้พลาสมายังประกอบด้วยอนุภาคแก๊สที่เป็นกลาง เช่น โมเลกุลหรืออะตอมที่ถูกกระตุ้น (excited atoms or molecules) ทำให้โดยรวมแล้วพลาสมามีสภาพเป็นกลางทางไฟฟ้า จึงถูกจัดให้เป็นสถานะที่ 4 ของสสาร เนื่องจากมีสมบัติที่แตกต่างไปจากสถานะของแข็ง ของเหลว และแก๊สอย่างชัดเจน โดยทั่วไป สสารสามารถเปลี่ยนสถานะได้ตามลำดับ ดังนี้ ของแข็ง ⟶ ของเหลว ⟶ แก๊ส (solid ⟶ liquid ⟶ gas) เมื่อได้รับพลังงานความร้อนเพิ่มขึ้น ในกรณีของแก๊ส หากได้รับพลังงานเพิ่มเติม เช่น อุณหภูมิสูงถึง 20,000 เคลวิน (K) แก๊สจะเกิดการแตกตัวเป็นไอออนและเปลี่ยนเป็นพลาสมา อย่างไรก็ตาม พลาสมาสามารถเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่านี้โดยขึ้นอยู่กับกระบวนการที่ทำให้เกิดไอออนของแก๊ส [40]



ภาพที่ 2-16 สถานะต่างๆของสสาร [41]

2.2.5.1 กระบวนการเกิดพลาสมา

ขั้นตอนที่ 1. การแตกตัวเป็นไอออน (Ionization)

ในการเกิดปฏิกิริยาของพลาสมาในห้องสุญญากาศซึ่งมีแก๊สไหลผ่านในระดับคงที่ และความดันต่ำมากๆ โมเลกุลหรืออะตอมของแก๊สในสุญญากาศอาศัยการชนกันของอิเล็กตรอนอิสระกับโมเลกุลหรืออะตอมเป็นสำคัญ โดยคลื่นวิทยุหรือคลื่นไมโครเวฟทำหน้าที่เร่งอิเล็กตรอนให้มีพลังงานจลน์ไปชนกับโมเลกุลหรืออะตอม ทำให้อะตอมกลายเป็นไอออนและเกิดการ Glow discharge เปลี่ยนสถานะเป็นพลาสมาจะได้ชนิดของแก๊สที่มีการเปล่งแสง Ultraviolet ที่เกิดขึ้น ความถี่ในช่วงที่มองเห็นได้ด้วยตาเปล่าจะอยู่ในช่วงความยาวคลื่น 400-700 นาโนเมตร ตัวอย่างเช่นการรุ่งแสงของ

แก๊สอาร์กอนให้แสงสีขาวอมน้ำเงิน ดังสมการการแตกตัว และพลังงานมีค่าดังแสดงในสมการที่ 2-16, 2-17 และ 2-18

Ionization energy of Argon

$$e^- + Ar \longrightarrow Ar^+ + e^- \qquad \text{(สมการที่ 2-16)}$$

$$e^- + Ar^+ \longrightarrow Ar^{2+} + e^- \qquad \text{(สมการที่ 2-17)}$$

$$e^- + Ar^{2+} \longrightarrow Ar^{3+} + e^- \qquad \text{(สมการที่ 2-18)}$$

ขั้นตอนที่ 2. การถูกกระตุ้น (Excitation)

พลังงานที่ส่งผ่านเมื่ออิเล็กตรอนกระโดดไปอยู่ในระดับพลังงานที่สูงกว่าทำให้อะตอมนั้น กระบวนการนี้คือกระบวนการกระตุ้นสถานะของอะตอม ซึ่งแสดงว่าพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนมีค่าน้อยกว่าพลังงานในการแตกตัวเป็นไอออนดังแสดงในสมการที่ 2-19

$$e^- + Ar \longrightarrow Ar^* + e^- \qquad \text{(สมการที่ 2-19)}$$

ขั้นตอนที่ 3. การแยกตัวออก (Dissociation)

เป็นกระบวนการที่เกิดจากการที่แก๊สถูกกระทำโดยศักดิ์ของคลื่นความถี่วิทยุ เช่น กระบวนการแยกตัวออกของแก๊สออกซิเจน ซึ่งสามารถแยกตัวออกได้เป็นออกซิเจน 2 อะตอม ดังสมการที่ 2.20

$$O_2 + e^- \longrightarrow O + O + e^- \qquad \text{(สมการที่ 2-20)}$$

2.2.5.2 การปรับปรุงสมบัติเชิงผิวของวัสดุด้วยพลาสมา

การปรับปรุงสมบัติเชิงพื้นผิวสามารถแบ่งตามความดันที่ใช้ออกได้เป็น 2 วิธี ดังนี้

พลาสมาในระบบสุญญากาศ (Vacuum plasma treatment)

การประยุกต์พลาสมาในระบบสุญญากาศเป็นวิธีทั่วไปในการปรับสภาพผิววัสดุต่าง ๆ โดยพลาสมาจะถูกสร้างขึ้นจากการผ่านแก๊สความดันต่ำเข้าไปในแชมเบอร์สุญญากาศ แก๊สจะถูกกระตุ้นด้วยพลังงาน ซึ่งอาจจะอยู่ในรูปของคลื่นเสียง รังสีไมโครเวฟ หรือพลังงานไฟฟ้า ทำให้โมเลกุลของแก๊สเกิดการแตกตัวเป็นพลาสมาอยู่ในรูปของไอออน อิเล็กตรอน อนุมูลอิสระต่างๆ โดยพื้นผิวที่สัมผัสพลาสมาจะถูกปกคลุมด้วยอนุภาคเล็ก ๆ และมีการถ่ายเท

พลังงานจากอนุภาคพลาสมาสู่ผิววัสดุ ก่อให้เกิดกระบวนการทางเคมีและฟิสิกส์ของพื้นผิวในลักษณะต่างๆ ซึ่งพื้นผิวจะมีการเปลี่ยนแปลงในระดับนาโน โดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงสมบัติหรือไม่มีผลกระทบต่อโครงสร้างของวัสดุในส่วนอื่น ๆ การที่ใช้ระบบความดันของแก๊สต่ำจะทำให้พลาสมาที่เกิดขึ้นคงที่และสม่ำเสมอ

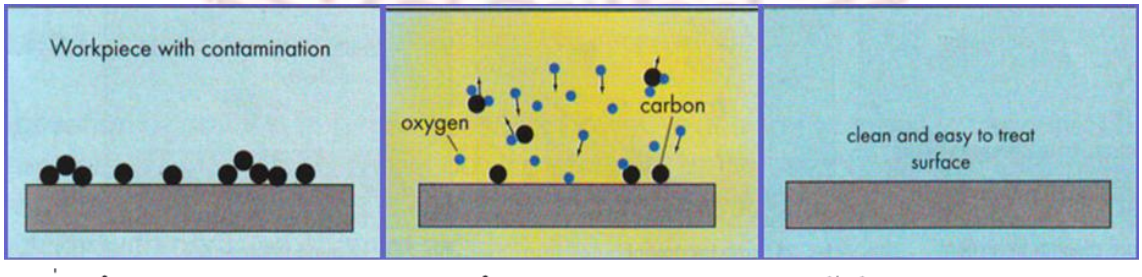
พลาสมาในความดันปกติ (Atmospheric plasma treatment)

พลาสมาในภาวะความดันปกติหรือสภาวะบรรยากาศ โดยทั่วการสร้างพลาสมาในที่ความดันปกตินั้นจะมีการปล่อยประจุแบบอาร์คดิสชาร์จ ซึ่งมีพลังงานความหนาแน่นอิเล็กตรอน และอุณหภูมิสูง ไม่เหมาะในการนำไปปรับผิววัสดุ พลาสมาจะไม่ปกคลุมทั่วพื้นผิว และอุณหภูมิที่สูงทำให้วัสดุเกิดความเสียหาย ดังนั้นการประยุกต์พลาสมาในความดันปกติจึงต้องมีการปรับสภาวะ เพื่อช่วยให้สามารถนำพลาสมามาปรับสภาพผิววัสดุ

2.2.5.3 การประยุกต์ใช้งานของพลาสมา

การทำความสะอาดผิว (Plasma cleaning)

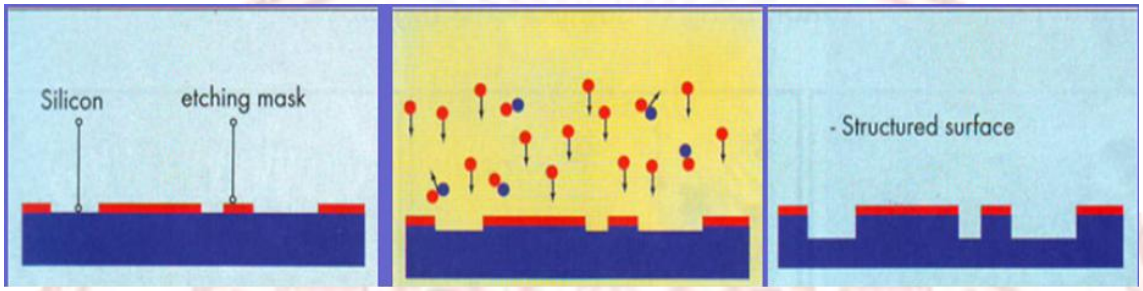
อนุภาคภายในพลาสมาสามารถเข้าไปทำปฏิกิริยาหรือการกัดผิว (etching) ทำให้ อนุภาคหรือสิ่งสกปรกที่เกาะอยู่ตามบริเวณพื้นผิวหลุดออกไป ซึ่งทำให้คุณภาพของผิวชิ้นงานดีขึ้น โดยพลาสมาของแก๊สที่ไปกระทำกับผิวชิ้นงานจะนำสิ่งปนเปื้อน (Contamination) ออกไป ได้แก่ พลาสมาของแก๊สออกซิเจนโดยกระบวนการออกซิเดชั่นและรีดักชั่น (Oxidation-reduction reaction) และพลาสมาของแก๊สอื่นๆ ที่เป็นกลาง



ภาพที่ 2-17 ขั้นตอนการประยุกต์ใช้งานของพลาสมา : การทำความสะอาดผิว [41]

การเพิ่มความขรุขระเชิงจุลภาคของพื้นผิว (Plasma surface etching)

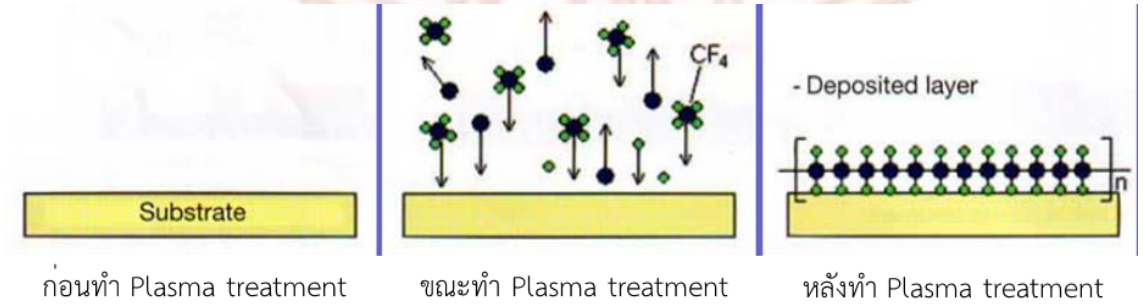
อนุภาคภายในพลาสมาที่มีพลังงานสูงเกินไปสามารถเข้าไปทำปฏิกิริยาหรือการกัดผิวทำให้ผิวของชิ้นงานถูกทำลายหรือมีความขรุขระเพิ่มมากยิ่งขึ้น นิยมนำมาใช้กับการเตรียมผิวงานพลาสติกจำพวก POM / PTFE ก่อนการแลกเกอร์และทากาวเพื่อให้ติดดีขึ้น



ภาพที่ 2-18 ขั้นตอนการประยุกต์ใช้งานของพลาสมา : เพิ่มความขรุขระเชิงจุลภาคของพื้นผิว [41]

การเคลือบผิวด้วยพลาสมา (Coating by plasma polymerization)

ในการเคลือบผิวโดยใช้เทคนิค Plasma treatment จะเกินขึ้นเหนือพื้นผิวของวัสดุ กระบวนการเคลือบด้วยวิธี Plasma treatment จะใช้เวลาเพียงไม่กี่นาที โดยฟังก์ชันหรือสมบัติเด่นของวัสดุที่ผ่านการเคลือบด้วยวิธี Plasma treatment คือ ที่บริเวณผิวของวัสดุจะมีคุณสมบัติ ชอบน้ำ (Hydrophobic) และไม่ชอบน้ำ(Hydrophilic surfaces)

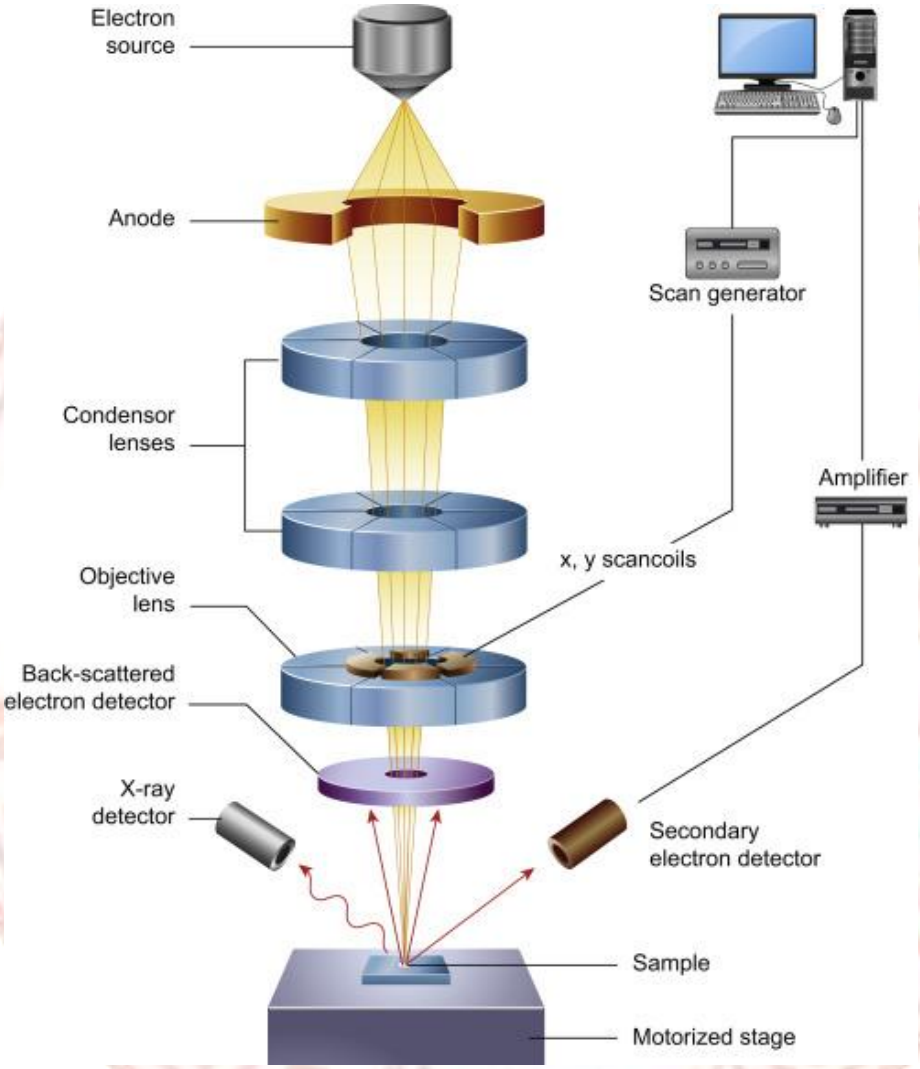


ภาพที่ 2-19 ขั้นตอนการประยุกต์ใช้งานของพลาสมา : การเคลือบผิวด้วยพลาสมา [41]

พลาสมาที่ใช้ในกระบวนการ ปรับปรุงผิววัสดุจะทำอันตรกิริยาเฉพาะอะตอมที่มีลักษณะเป็นชั้นบางๆ ที่อยู่บริเวณผิวหน้าของวัสดุเพื่อให้มีคุณสมบัติ ตามต้องการเท่านั้น โดยพลาสมาที่ใช้ในกระบวนการจะไม่มีผลต่อวัสดุทั้งชิ้น กระบวนการปรับปรุงผิววัสดุด้วยพลาสมา นั้นเป็นกระบวนการที่ไม่จำเป็นต้องใช้ความร้อนที่อาจส่งผลต่อสมบัติโดยรวมของชิ้นงาน และที่สำคัญการปรับปรุงผิว วัสดุด้วยพลาสมายังเป็นกระบวนการที่ไม่มีการใช้สารเคมีที่จะก่อให้เกิดปัญหาต่อสิ่งแวดล้อม

2.3 เครื่องมือวิเคราะห์

2.3.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning Electron Microscope: FE-SEM)



ภาพที่ 2-20 แสดงองค์ประกอบภายในของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [39]

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning Electron Microscope : FE-SEM) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการศึกษาคุณสมบัติพื้นผิวและโครงสร้างของตัวอย่างในระดับนาโนเมตร ด้วยเทคนิคการใช้ลำอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงในการส่องกราดไปบนพื้นผิวของ

ตัวอย่าง โดยที่การตอบสนองจากการอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนและอะตอมในตัวอย่างจะถูกใช้ในการสร้างภาพที่มีความละเอียดสูง การทำงานของกล้อง FE-SEM เริ่มต้นจากแคโทด (Cathode) ซึ่งทำหน้าที่ในการผลิตอิเล็กตรอน โดยเมื่ออิเล็กตรอนถูกปล่อยออกจากแคโทดแล้ว จะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้าในช่วงพลังงานระหว่าง 1 ถึง 40 keV เพื่อให้ได้ลำอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูง จากนั้นลำอิเล็กตรอนนี้จะถูกบีบให้มีขนาดเล็กและโฟกัสผ่านระบบของ เลนส์อิเล็กตรอน ซึ่งประกอบไปด้วย เลนส์คอนเดนเซอร์ (Condenser lens) และเลนส์วัตถุ (Objective lens) ที่ทำหน้าที่ในการควบคุมทิศทางและขนาดของลำอิเล็กตรอน ลำอิเล็กตรอนที่ถูกโฟกัสแล้วจะถูกกราดไปบนผิวตัวอย่างโดยการควบคุมการส่องกราดด้วย ขดลวดสนามแม่เหล็ก (Scanning coils) ซึ่งสามารถเคลื่อนที่ไปในระนาบ x-y ของตัวอย่างเพื่อให้ลำอิเล็กตรอนส่องกราดไปในพื้นที่ที่ต้องการศึกษา

ภายใต้การกราดนี้จะเกิดการอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับอะตอมบนพื้นผิวของตัวอย่าง ทำให้อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electrons : SE) หลุดออกจากตัวอย่าง และสัญญาณเหล่านี้จะถูกนำเข้าสู่ตัวตรวจจับสัญญาณ ที่ทำหน้าที่แปลงสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิเป็นสัญญาณไฟฟ้า กระบวนการที่สำคัญในเครื่อง FE-SEM คือการแปลงสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิ จากการอันตรกิริยาของอิเล็กตรอนกับผิวของตัวอย่าง สัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิที่หลุดออกมาจะถูกดูดกลืนด้วยสนามไฟฟ้าและถูกแปลงเป็นสัญญาณแสงโดยใช้ scintillator ซึ่งจะปล่อยแสงออกมาเมื่ออิเล็กตรอนทุติยภูมิชนกับวัสดุนี้ จากนั้นแสงจะถูกแปลงเป็นสัญญาณไฟฟ้าและขยายสัญญาณเพื่อนำไปแสดงผลบนจอภาพ CRT การสร้างภาพใน FE-SEM จะสัมพันธ์กับการกราดของลำอิเล็กตรอนบนตัวอย่างและสัญญาณที่ได้จากการอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับตัวอย่าง ซึ่งทำให้ได้ภาพที่มีความละเอียดสูงในระดับนาโนเมตร ภาพที่ได้จากการกราดจะถูกควบคุมด้วยชุดควบคุมการแสกน ซึ่งจะทำให้ภาพที่แสดงบนจอ CRT มีความละเอียดและชัดเจนตามลำดับการกราด

สัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิถือเป็นสัญญาณที่สำคัญในการศึกษาลักษณะของพื้นผิว เนื่องจากสัญญาณนี้มาจากบริเวณผิวของตัวอย่าง ซึ่งช่วยให้สามารถศึกษาลักษณะโครงสร้างและสภาพผิวของตัวอย่างได้อย่างละเอียด นอกจากนี้ ยังมีสัญญาณอื่นๆ ที่เกิดจากการอันตรกิริยาของอิเล็กตรอนกับอะตอมในตัวอย่าง เช่น สัญญาณการกระเจิงของอิเล็กตรอน (Backscattered electrons) ซึ่งจะช่วยให้ได้ข้อมูลเพิ่มเติมเกี่ยวกับองค์ประกอบของวัสดุในตัวอย่าง

กำลังขยาย=พื้นที่บน CRT / พื้นที่ของการกราดบนตัวอย่างของลำอิเล็กตรอน (สมการที่ 2-21)

ชุดของ Scanning coils ในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FE-SEM) เป็นส่วนสำคัญในการควบคุมทั้ง พื้นที่การส่องกราดและความเร็วในการส่องกราดบนผิวของตัวอย่าง โดยการควบคุมพื้นที่การกราดนี้จะกำหนดว่าอิเล็กตรอนจะส่องไปที่จุดใดบ้างบนพื้นผิวของตัวอย่าง และการควบคุมความเร็วในการกราดจะส่งผลโดยตรงต่อความละเอียดของภาพที่ได้จากการส่องกราด การควบคุมความเร็วในการส่องกราดถือเป็นปัจจัยสำคัญในการกำหนดความละเอียดของภาพที่ได้ หากการกราดทำได้ด้วยความเร็วสูง จะทำให้การส่องกราดบนพื้นที่ต่างๆ ของตัวอย่างเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ส่งผลให้มีข้อมูลน้อยลงจากแต่ละจุด และความละเอียดของภาพที่ได้จะต่ำลง เนื่องจากมีข้อมูลในการส่องกราดแต่ละจุดที่ไม่เพียงพอให้การสร้างภาพละเอียดอย่างที่ต้องการ ในทางกลับกัน การใช้ความเร็วต่ำในการส่องกราดจะทำให้แต่ละจุดที่อิเล็กตรอนส่องลงไปบนผิวตัวอย่างมีการใช้เวลาในการสะสมข้อมูลมากขึ้น ซึ่งส่งผลให้ความละเอียดของภาพสูงขึ้นเพราะอิเล็กตรอนจะมีโอกาสทำปฏิกิริยากับอะตอมของตัวอย่างมากขึ้นและสะสมข้อมูลได้มากกว่า ดังแสดงในภาพที่ 2-19

2.3.2 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction)

การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction : XRD) เป็นเทคนิคที่สำคัญในการศึกษาลักษณะโครงสร้างผลึกของวัสดุต่างๆ โดยการใช้หลักการของแสงในรูปแบบคลื่น (wave) ซึ่งสามารถสะท้อนและเลี้ยวเบนได้เมื่อกระทบร่างกายที่มีโครงสร้างผลึก โดยการศึกษาโครงสร้างผลึกจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์มักใช้วิธี θ - 2θ diffraction method ซึ่งมีขั้นตอนการทำงานที่เฉพาะเจาะจง

รังสีเอ็กซ์ที่มีความยาวคลื่นเดียว (มักใช้ความยาวคลื่น 0.1542 นาโนเมตร) จะถูกยิงไปยังตัวอย่าง ซึ่งอาจเป็นผลึกเดี่ยวหรือวัสดุหลายผลึก ตัวอย่างจะหมุนไปในมุม θ ในขณะที่อุปกรณ์ตรวจจับสัญญาณรังสีเอ็กซ์ (X-ray detector) จะเคลื่อนที่ตามมุม 2θ การเลี้ยวเบนที่เกิดขึ้นจะเป็นไปตามกฎของแบรกก์ ซึ่งระบุว่า การสะท้อนของรังสีเอ็กซ์จากระนาบผลึกต่างๆ จะมีความเข้มสูงหากระยะทางการเดินทาง (path difference) ของคลื่นที่สะท้อนจากระนาบผลึกต่างๆ เท่ากับจำนวนเต็มของความยาวคลื่นที่ตกกระทบ กฎของแบรกก์ (Bragg's Law)

ดังสมการ

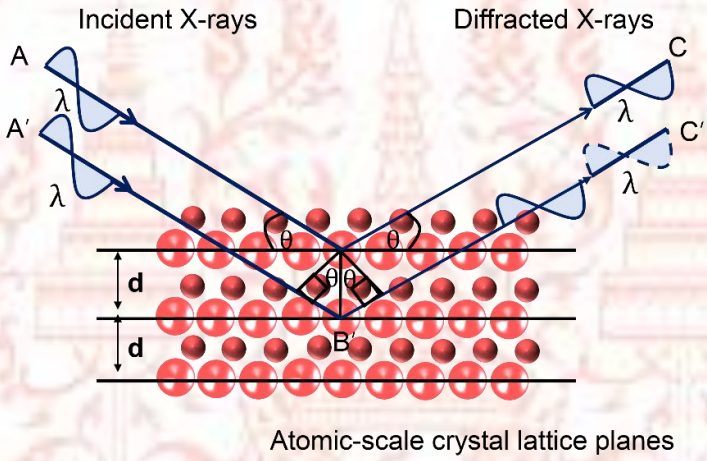
$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \qquad \text{(สมการที่ 2-22)}$$

เมื่อ d_{hkl} คือ ระยะระหว่างระนาบ

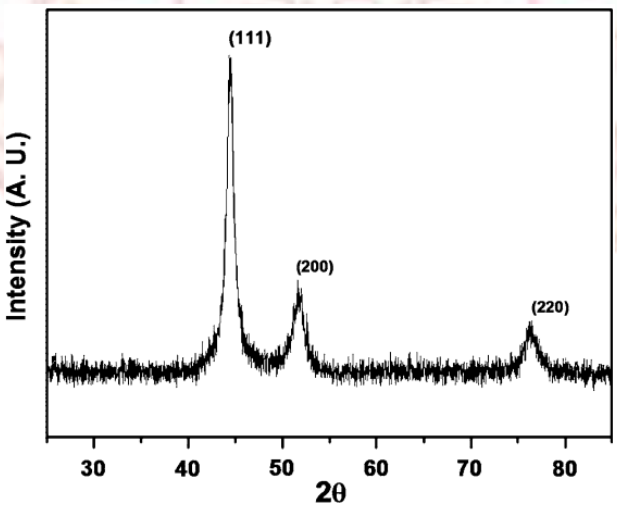
θ คือ มุมสะท้อนจากระนาบแบรกก์ของรังสีเอ็กซ์ซึ่งจะเท่ากับมุมตกกระทบ

n คือ อันดับการเลี้ยวเบน มีค่าตั้งแต่ 1,2,3,..., λ คือ ความยาวคลื่น

ระนาบต่างๆ ของผลึกไม่ได้ก่อให้เกิดการสะท้อนเสมอไป ระนาบใดที่รังสีเอ็กซ์ตกกระทบแล้วกระเจิงออกมาอย่างสอดคล้องกับกฎของแบรกก์ เรียกว่าระนาบแบรกก์ (Bragg plane) และมุมที่รังสีสะท้อนทำกับแนวที่ขนานกับรังสีตกกระทบเรียกว่ามุมเลี้ยวเบน (Diffraction angle) ซึ่งมีค่าเป็นสองเท่าของมุมสะท้อน แสดงการตกกระทบและการสะท้อนของรังสีเอ็กซ์ ดังภาพที่ 2-20



ภาพที่ 2-21 การตกกระทบและการสะท้อนของรังสีเอ็กซ์



ภาพที่ 2-22 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ [43]

ภาพที่ 2-21 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอ็กซ์และมุมเลี้ยวเบน เรียกว่า รูปแบบของการเลี้ยวเบน (Diffraction pattern) ซึ่งสำหรับธาตุหรือสารประกอบต่างชนิดกันก็จะมี Diffraction pattern ต่างกัน ซึ่งสังเกตได้จากยอด (Peak) ใน Diffraction pattern สำหรับการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกนั้น สามารถทำได้โดยการคำนวณ หรือตรวจสอบข้อมูลที่ได้จาก Diffraction pattern กับ Powder Diffraction File (PDF) ซึ่งเป็นฐานข้อมูลเกี่ยวกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของวัสดุที่ได้ จากการรวบรวมรายงานการศึกษาและวิเคราะห์วัสดุด้วยเทคนิคเอ็กซเรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffraction) โดยข้อมูลส่วนใหญ่จะมาจากเอกสารทางวิชาการต่างๆ ก่อนจะตีพิมพ์ในหนังสือ หรือ CD-ROM เป็นประจำทุกปี เพื่อใช้เป็นข้อมูลมาตรฐานสำหรับใช้ในการอ้างอิง

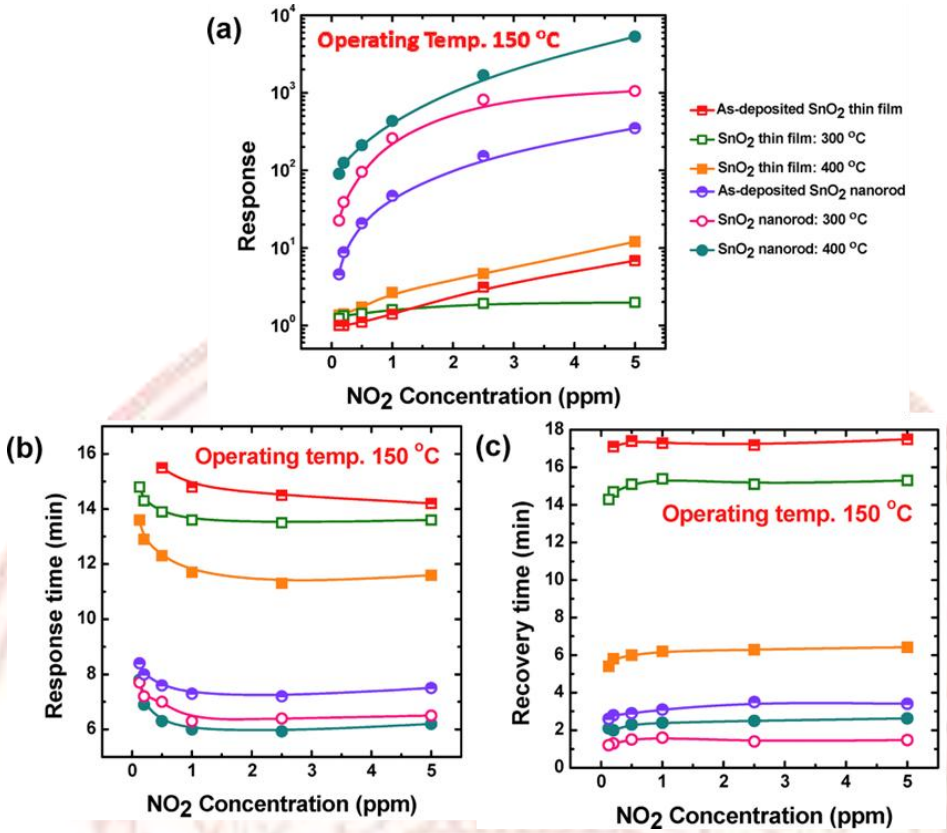
บัตรข้อมูล PDF ประกอบด้วยส่วนที่สำคัญดังนี้ คือ

1. เซตและหมายเลขไฟล์ (Set and file number)
2. พีคที่มีความเข้มมากที่สุด 3 ลำดับแรก (Three strongest lines)
3. พีคที่ตำแหน่งมุมที่ต่ำที่สุด (Lowest-angle line)
4. สูตรเคมีและชื่อสาร (Chemical formula and name of substance)
5. ข้อมูลวิธีการเลี้ยวเบนที่ใช้ (Data on diffraction method used) เช่น แหล่งกำเนิดเอกซเรย์และฟิลเตอร์ เป็นต้น
6. ข้อมูลทางผลึกวิทยา (Crystallographic data) เช่น รูปร่างผลึก ขนาดหน่วยเซลล์ เป็นต้น
7. ข้อมูลทางแสงและอื่นๆ (Optical and other data)
8. ข้อมูลของตัวอย่างที่ทำการวิเคราะห์ (Data on specimen)
9. รูปแบบการกระเจิงรังสีเอกซเรย์ของวัสดุ (Diffraction pattern) จะบอกค่าความเข้มสัมพัทธ์ (I/I_1) ซึ่งแสดงเป็นเปอร์เซ็นต์ของพีคที่มีความเข้มสูงสุด และระนาบผลึก (hkl)

2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

สารประกอบอินทรีย์ระเหยง่าย (Volatile Organic Compounds : VOCs) เป็นกลุ่มของสารเคมีที่ระเหยง่ายที่อุณหภูมิห้องและมีบทบาทสำคัญทั้งในแง่ของมลพิษทางอากาศและการตรวจวัดทางชีวการแพทย์ การพัฒนาเซ็นเซอร์ตรวจจับสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่ายสิ่งสำคัญ เนื่องจากเป็นสารมีผลกระทบต่อสุขภาพ เช่น การเกิดโรคระบบทางเดินหายใจและโรคมะเร็ง เซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊สประเภทสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์เป็นหนึ่งในเทคโนโลยีที่ได้รับความนิยมในการตรวจวัดสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่าย เนื่องจากความไวสูง การตอบสนองที่รวดเร็ว และต้นทุนต่ำ

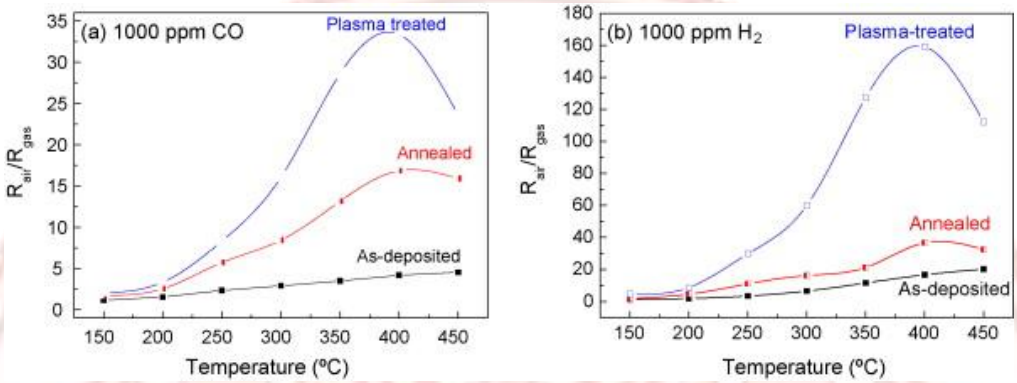
ในปี 2016 C. Oros, M. Horprathum และคณะ [9] ได้ทำการเตรียมโครงสร้างทินออกไซด์แบบฟิล์มบางและแท่งนาโนด้วยกระบวนการดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอริง ร่วมกับเทคนิคการเอียงมุมและหมุนแผ่นรองรับทั้งที่ผ่านและไม่ผ่านการอบ โดยผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GI-XRD ของฟิล์มบางและแท่งนาโนทินออกไซด์แสดงให้เห็นว่าพีคทั้งหมดที่เกิดขึ้นเป็นเฟสรูไทล์ (tetragonal rutile phase) แต่แท่งนาโนมีความเป็นผลึกที่ต่ำกว่า เมื่อนำไปอบที่อุณหภูมิ 300-400 °C แสดงถึงการปรับปรุงความเป็นผลึกของแท่งนาโน ในขณะที่ฟิล์มบางนั้นส่งผลเพียงเล็กน้อย นอกจากนี้ลักษณะโครงสร้างจากเครื่อง FE-SEM แสดงให้เห็นว่าเทคนิคการเอียงมุมและหมุนแผ่นรองรับทำให้ได้โครงสร้างแท่งนาโนที่มีลักษณะตั้งตรงและแยกออกจากกันมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 40-80 นาโนเมตร ซึ่งช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการตอบสนองแก๊สได้ดีกว่าโครงสร้างแบบฟิล์ม โดยเฉพาะโครงสร้างแท่งนาโนที่นำไปอบที่อุณหภูมิ 400 °C ซึ่งแสดงค่าการตอบสนองต่อแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2) ได้สูงสุดถึง 5310 ที่ความเข้มข้น 5 ppm อุณหภูมิการทำงาน 150 °C นอกจากนี้ยังสามารถแยกแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ออกจากแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์, ไฮโดรเจน, เอทานอล และคาร์บอนมอนออกไซด์ได้ดีกว่าโครงสร้างแบบฟิล์ม จากผลลัพธ์ที่ได้แสดงให้เห็นว่าการอบอ่อนแท่งนาโนทินออกไซด์ที่อุณหภูมิ 400 °C ช่วยเพิ่มความเป็นลึกให้สูงขึ้น พื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นและสามารถเพิ่มการเกิดปฏิกิริยากับแก๊สได้มากขึ้น นอกจากนี้ เวลาในการตอบสนองและเวลาในการคืนสภาพที่ความเข้มข้นต่างๆ ก็มีแนวโน้มที่ดีขึ้น โดยที่ความเข้มข้น 5ppm ใช้เวลา 5.9 นาทีและ 2.6 นาที ตามลำดับ เนื่องจากมีโครงสร้างแท่งนาโนสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ง่าย แต่สาเหตุที่ใช้เวลาในการตอบสนองและคืนสภาพค่อนข้างนาน เนื่องจากพลังงานความร้อนที่อุณหภูมิ 150 °C นั้นต่ำ และเมื่อความเข้มข้นของแก๊สลดลง พบว่าจะใช้เวลาในการตอบสนองมากขึ้นเป็นเพราะการดูดซับ (absorption) แก๊สทำได้ช้าลง เวลาในการคืนสภาพจะน้อยลงเพราะปริมาณของแก๊สที่ต้องคายออก (desorption) ลดลง



ภาพที่ 2-23 (a) การตอบสนองต่อแก๊ส, (b) เวลาตอบสนอง และ (c) เวลาในการคืนสภาพ เป็นฟังก์ชันของความเข้มข้นของ NO_2 ที่อุณหภูมิการทำงานที่เหมาะสมที่ 150 °C [9]

ในปี 2009 Huang, H., Lee, Y. C. และคณะ [21] ได้เตรียมโครงสร้างอาร์เรย์นาโนคอลัมน์ทินออกไซด์ (SnO_2 nanocolumn arrays) ด้วยกระบวนการ liquid injection plasma-enhanced chemical vapor deposition (LI-PECVD) โครงสร้างนาโนคอลัมน์ที่ได้มีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบและมีความเป็นผลึกที่ดี โดยไม่ต้องให้ความที่พื้นผิวหรือใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาเปรียบเทียบผลของการอบด้วยความร้อน (thermal annealing) ที่อุณหภูมิ 600°C และการบำบัดด้วยพลาสมาออกซิเจน (O_2 plasma treatment) ต่อประสิทธิภาพไรการตรวจจับแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์และไฮโดรเจนพบว่า การพลาสมาแก๊สออกซิเจนสามารถเพิ่มการตอบสนองของเซนเซอร์โครงสร้างอาร์เรย์นาโนคอลัมน์ทินออกไซด์ได้จากการใช้เครื่อง X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) พบว่ามีการดูดซับออกซิเจนในรูปแบบออกซิเจนเชิงเคมี (chemisorbed oxygen species) จำนวนมากบนพื้นผิวที่ทำการพลาสมาแก๊สออกซิเจน ซึ่งส่งผลให้ประสิทธิภาพในการตอบสนองต่อแก๊สนั้นมีค่ามากกว่าเงื่อนไขอื่น โดยมีค่าการตอบสนองต่อแก๊สคาร์บอนมอน

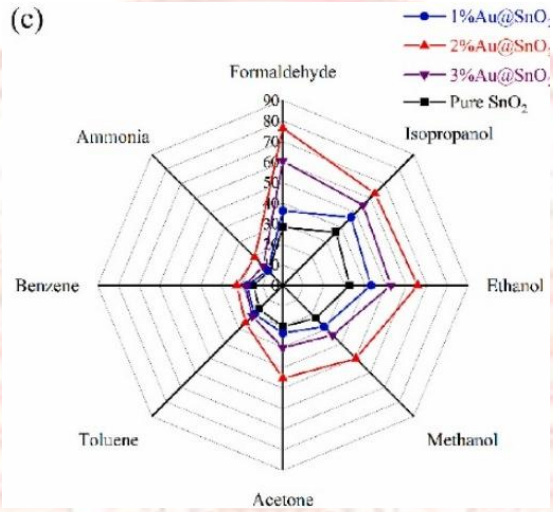
ออกไซด์ (CO) ที่ความเข้มข้น 1000 ppm เพิ่มขึ้นประมาณ 7 เท่าจากเงื่อนไขหลังการเคลือบ (as-deposit) และแก๊สไฮโดรเจน (H_2) ที่ความเข้มข้น 1000 ppm มีค่าเท่ากับ 160 ที่อุณหภูมิการทำงานที่เหมาะสมที่ 400 ℃



ภาพที่ 2-24 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างการตอบสนองของโครงสร้างนาโนคอลัมน์อาร์เรย์ของทินออกไซด์ (SnO_2 nanocolumn arrays) กับอุณหภูมิการทำงานต่อแก๊ส (a) CO และ (b) H_2 ที่ความเข้มข้น 1000 ppm ภายใต้การไหลของอากาศที่ 500 sccm [21]

2024 Ren, H., Pan, H., และคณะ [43] ได้ศึกษาการสังเคราะห์โครงสร้างดอกไม้ไมโครของทินออกไซด์ที่ถูกเคลือบด้วยทอง (Hierarchical Au-decorated SnO_2 microflowers) ที่เป็นชั้นและมีรูพรุน ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล, การอบด้วยความร้อน (calcination treatment) และการปรับปรุงโครงสร้าง โดยโครงสร้างนี้ประกอบด้วยแผ่นนาโนที่มีรูพรุนและมีความสม่ำเสมอจำนวนมาก ผลการทดสอบการตรวจจับแก๊สแสดงให้เห็นว่าเซ็นเซอร์ที่ทำจากไมโครดอกไม้ของ Au@SnO_2 มีประสิทธิภาพการตรวจจับแก๊สที่ยอดเยี่ยม โดยเฉพาะการตรวจจับต่อแก๊สฟอร์มาลดีไฮด์อย่างรวดเร็วและแม่นยำ เซ็นเซอร์ที่มีการที่เคลือบ Au 2% แสดงการตอบสนองที่สูงถึง 76.5 ต่อแก๊สฟอร์มาลดีไฮด์ความเข้มข้น100 ppm ที่อุณหภูมิการทำงาน 140 °C ซึ่งสูงกว่าค่าการตอบสนองสำหรับเซ็นเซอร์ทินออกไซด์ที่ไม่มีการเคลือบด้วยทองประมาณ 3 เท่า เวลาในการตอบสนองและการคืนสภาพ (10 วินาที/16 วินาที) น้อยกว่าของทินออกไซด์ที่ไม่มีการเคลือบทอง (12 วินาที/25 วินาที) ตามลำดับ ขีดจำกัดการตรวจจับสำหรับเซ็นเซอร์ 2%Au@SnO2 คือ 19.03 ppb จากการศึกษาพบว่าโครงสร้าง 3 มิติที่มีรูพรุน, ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี (high catalytic activity) และผลกระทบจากการกระตุ้นอิเล็กตรอนของอนุภาคนาโนทอง (Au NPs) ช่วยปรับปรุงประสิทธิภาพการตรวจจับแก๊ส

นอกจากนี้ความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีของอนุภาคนาโนทองยังมีประสิทธิภาพที่ดีที่สุด เนื่องจากการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอบนพื้นผิวของแผ่นนาโนทินออกไซด์ที่มีรูพรุน ดังนั้นเซ็นเซอร์ที่มีโครงสร้างดอกไม้ไมโครของทินออกไซด์ที่ถูกเคลือบด้วยทองจึงมีศักยภาพในการตอบสนองแก๊สฟอร์มาลดีไฮด์ที่มีความแม่นยำ รวดเร็ว และมีความไวต่อการตรวจจับสูง

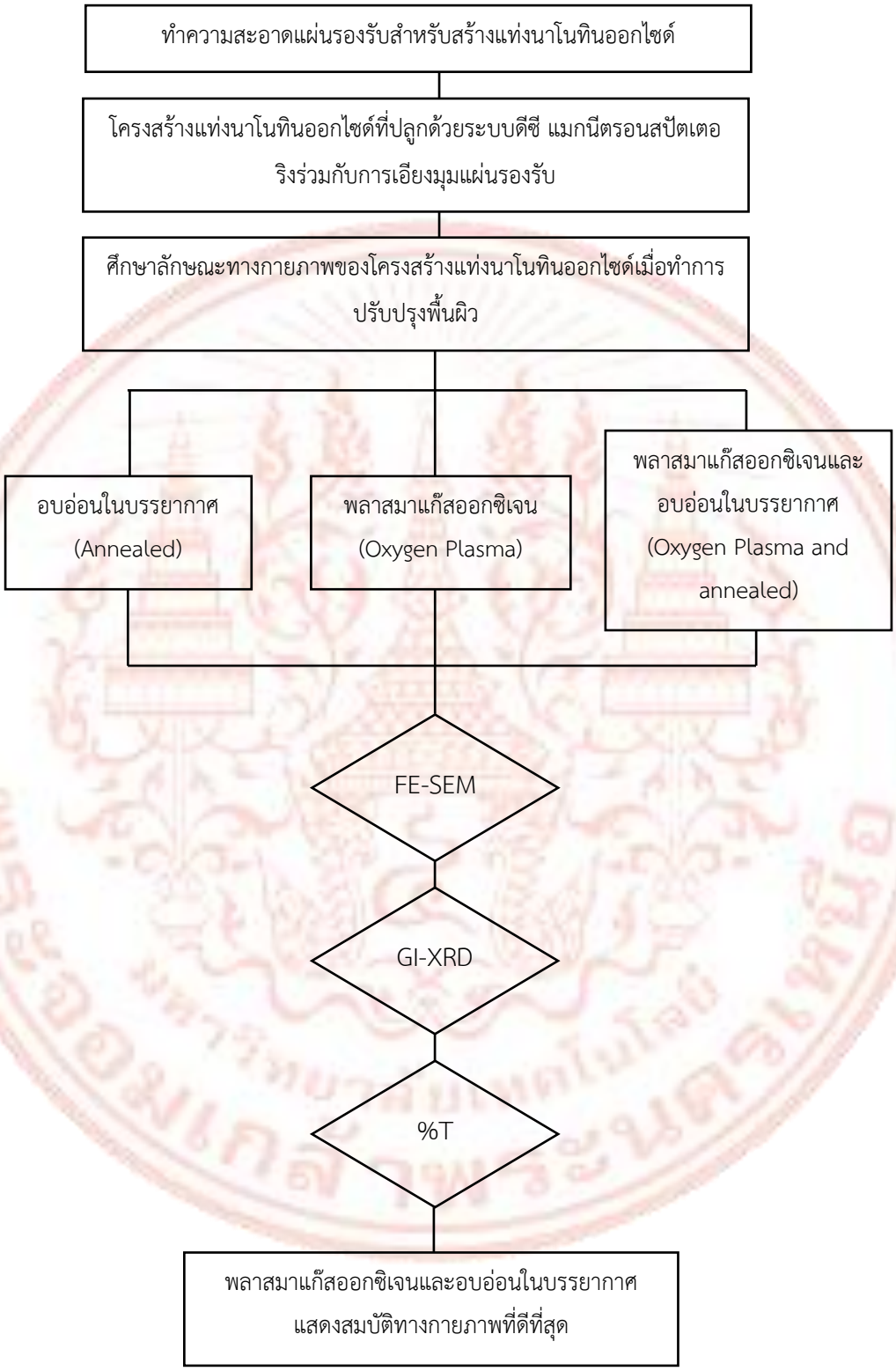


ภาพที่ 2-25 การตอบสนองของเซนเซอร์ Au@SnO_2 และ SnO_2 ต่อ VOCs ชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้น 100 ppm ที่อุณหภูมิ 140 °C [43]

บทที่ 3

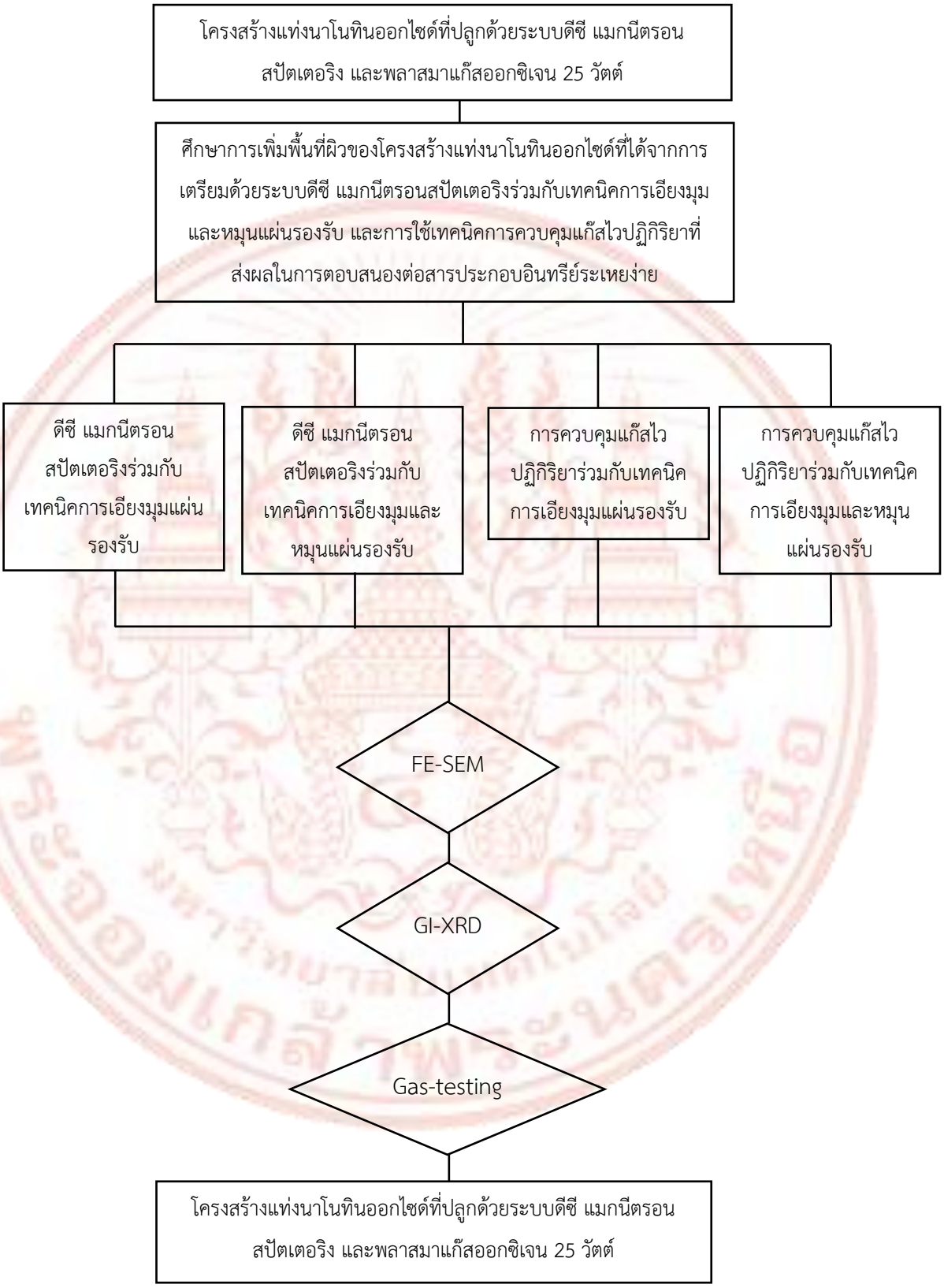
วิธีดำเนินการวิจัย

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมแท่งนาโนทินออกไซด์ (SnO_2 Nanorods) สำหรับการนำไปประยุกต์ใช้เป็นเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊ส (gas sensor) โดยใช้ระบบดีซี แมกนีตรอนสปัตเตอริง (Direct Current Magnetron Sputtering : DCMS) ร่วมกับเทคนิคการเอียงมุมและหมุนแผ่นรองรับ (Glancing Angle Deposition : GLAD) สำหรับการเตรียมเป็นโครงสร้างแท่งนาโนทินออกไซด์ โดยจะทำการศึกษาอิทธิพลของตัวแปรที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊ส คือ อัตราส่วนระหว่างพื้นที่ผิวต่อปริมาตร (Surface-to-volume ratio) ความเป็นผลึก (Crystal structure) และการเคลือบวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst materials) และนำมาทดสอบประสิทธิภาพการตอบสนองของเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊ส เวลาในการตอบสนอง เวลาในการคืนสภาพ ความจำเพาะเจาะจงและขีดจำกัดในการตรวจวัดสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่าย โดยมีรายละเอียดวัสดุอุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง รวมทั้งวิธีดำเนินการวิจัย ดังแสดงรายละเอียดดังหัวข้อต่อไปนี้


ทำความสะอาดแผ่นรองรับสำหรับสร้างแท่งนาโนทินออกไซด์
โครงสร้างแท่งนาโนทินออกไซด์ที่ปลูกด้วยระบบดีซี แมกนีตรอนสปัตเตอริงร่วมกับการเอียงมุมแผ่นรองรับ
ศึกษาลักษณะทางกายภาพของโครงสร้างแท่งนาโนทินออกไซด์เมื่อทำการปรับปรุงพื้นผิว
อบอ่อนในบรรยากาศ (Annealed)
พลาสมาแก๊สออกซิเจน (Oxygen Plasma)
พลาสมาแก๊สออกซิเจนและอบอ่อนในบรรยากาศ (Oxygen Plasma and annealed)
FE-SEM
GI-XRD
%T
พลาสมาแก๊สออกซิเจนและอบอ่อนในบรรยากาศแสดงสมบัติทางกายภาพที่ดีที่สุด

โครงสร้างแท่งนาโนทินออกไซด์ที่ปลูกด้วยระบบดีซี แมกนีตรอนสปัตเตอริงร่วมกับการเอียงมุมแผ่นรองรับ
ศึกษากำลังไฟฟ้าในการการพลาสมาแก๊สออกซิเจนเพื่อปรับปรุงโครงสร้างแท่งนาโนทินออกไซด์ที่ส่งผลในการตอบสนองต่อสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่าย
พลาสมาแก๊สออกซิเจน 25 วัตต์
พลาสมาแก๊สออกซิเจน 75 วัตต์
FE-SEM
GI-XRD
Gas-testing
พลาสมาแก๊สออกซิเจน 25 วัตต์และอบอ่อนในบรรยากาศ แสดงประสิทธิภาพในการทดสอบแก๊สที่ดีที่สุด

โครงสร้างแท่งนาโนทินออกไซด์ที่ปลูกด้วยระบบดีซี แมกนีตรอนสปัตเตอริงร่วมกับการเอียงมุมแผ่นรองรับ และพลาสมาแก๊สออกซิเจน 25 วัตต์
ศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพของเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊สด้วยการเคลือบวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนโครงสร้างแท่งนาโนทินออกไซด์ที่ส่งผลในการตอบสนองต่อสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่าย
เคลือบอนุภาคแพลทินัม
เคลือบอนุภาคทอง
FE-SEM
GI-XRD
Gas-testing
พลาสมาแก๊สออกซิเจน 25 วัตต์และอบอ่อนในบรรยากาศ แสดงประสิทธิภาพในการทดสอบแก๊สที่ดีที่สุด


โครงสร้างแท่งนาโนทินออกไซด์ที่ปลูกด้วยระบบดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอริง และพลาสมาแก๊สออกซิเจน 25 วัตต์
ศึกษาการเพิ่มพื้นที่ผิวของโครงสร้างแท่งนาโนทินออกไซด์ที่ได้จากการเตรียมด้วยระบบดีซี แมกนีตรอนสปัตเตอริงร่วมกับเทคนิคการเอียงมุมและหมุนแผ่นรองรับ และการใช้เทคนิคการควบคุมแก๊สไวปฏิกิริยาที่ส่งผลในการตอบสนองต่อสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่าย
ดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอริงร่วมกับ เทคนิคการเอียงมุมแผ่น รองรับ
ดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอริงร่วมกับ เทคนิคการเอียงมุมและ หมุนแผ่นรองรับ
การควบคุมแก๊สไว ปฏิกิริยาร่วมกับเทคนิค การเอียงมุมแผ่นรองรับ
การควบคุมแก๊สไว ปฏิกิริยาร่วมกับเทคนิค การเอียงมุมและหมุน แผ่นรองรับ
FE-SEM
GI-XRD
Gas-testing
โครงสร้างแท่งนาโนทินออกไซด์ที่ปลูกด้วยระบบดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอริง และพลาสมาแก๊สออกซิเจน 25 วัตต์

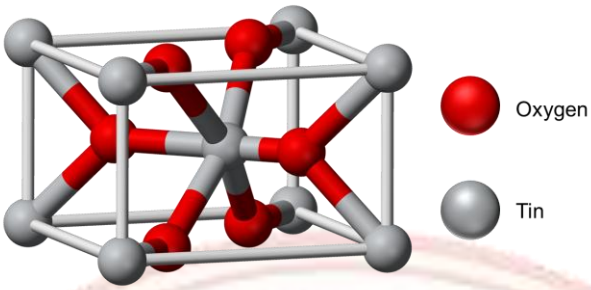
3.1 วัสดุและสารเคมี

1) เป้าสารเคลือบทิน (Sn) ขนาด 3 นิ้ว ความบริสุทธิ์ 99.99% บริษัท Kurt J. Lesker

ทินออกไซด์เป็นสารประกอบอนินทรีย์ที่มีลักษณะเป็นผงสีขาว และในบางกรณีอาจพบในรูปของผงสีเทา ที่มีโครงสร้างทางเคมีประกอบไปด้วยธาตุ 2 ชนิด คือ ดีบุก (Sn) และออกซิเจน (O) เป็นสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ชนิด n ที่มีช่องว่างระดับพลังงาน (energy band gap) กว้างประมาณ 3.6 อิเล็กตรอนโวลต์ (eV) ที่อุณหภูมิห้อง (300 เคลวิน) คุณสมบัติเด่นของทินออกไซด์คือ ความโปร่งแสงสูงในช่วงแสงที่ตามองเห็น (visible light transparency) ซึ่งทำให้สามารถใช้ในอุปกรณ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์ได้ดี นอกจากนี้ยังมีความสามารถในการนำไฟฟ้าสูง มีความต้านทานทางไฟฟ้าต่ำ และไวต่อปฏิกิริยาเคมี (chemical sensibility) ทำให้สามารถนำไปใช้อย่างหลากหลายในด้านอุตสาหกรรมและเทคโนโลยี จากสมบัติที่โดดเด่นนี้ทำให้มีการนำทินออกไซด์ไปประยุกต์ในด้านต่างๆ อย่างกว้างขวาง เช่น เซ็นเซอร์จับแก๊ส (gas sensor), เซลล์แสงอาทิตย์ (solar cell), แบตเตอรี่ลิเทียมไอออน (lithium ion battery), ขั้วไฟฟ้าโปร่งแสง (transparent conducting electrodes), ตัวเก็บประจุยิ่งยวด (supercapacitor) และตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (photocatalysts) เป็นต้น [44-49]

ตารางที่ 3-1 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของทินออกไซด์

สมบัติของทินออกไซด์	
โครงสร้างผลึก	รูไทล์ เตตตระโกนอล (Rutile tetragonal ; tP6)
Coordination geometry	Octahedral (Sn^{4+}) Trigonal planar (O^{2-})
มวลโมเลกุล (molecular weight)	150.69 กรัม/โมล
ความหนาแน่น	6.90 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร
จุดเดือด	1800 - 1900 องศาเซลเซียส
จุดหลอมเหลว	1630 องศาเซลเซียส
ความสามารถในการละลายในน้ำ	ไม่ละลาย
ค่าดัชนีการหักเหของแสง (nD)	2.006



ภาพที่ 3-1 ลักษณะโครงสร้างผลึกของทินออกไซด์ [50]

2) เป้าสารเคลือบแพลทินัม (Pt) ขนาด 2 นิ้ว ความบริสุทธิ์ 99.95% บริษัท Kurt J. Lesker

แพลทินัม หรือทองคำขาวเป็นธาตุโลหะที่อยู่ในหมู่ 10 ของตารางธาตุ มีเลขอะตอม 78 และเลขมวลอะตอม 195.08 กรัมต่อโมล เป็นโลหะทรานซิชันที่มีลักษณะเป็นของแข็ง สีเงินเทา มีความหนาแน่นสูง สามารถยืดและตีเป็นแผ่นได้ดี อีกทั้งยังมีความทนทานต่อการกัดกร่อนและออกซิเดชันสูง ส่งผลให้เป็นวัสดุที่มีเสถียรภาพและอายุการใช้งานยาวนาน ด้วยคุณสมบัติที่โดดเด่นเหล่านี้ แพลทินัมจึงถูกนำมาใช้ประโยชน์ในหลายอุตสาหกรรม เช่น อุตสาหกรรมเครื่องประดับ อุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ งานทันตกรรม ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการทางเคมี และที่สำคัญคือ เทคโนโลยีแก๊สเซ็นเซอร์ ซึ่งมีบทบาทสำคัญในการตรวจจับและวิเคราะห์แก๊สชนิดต่าง ๆ ที่มีข้อดีคือ ความทนทานต่อการกัดกร่อนและออกซิเดชันแม้อยู่ในสภาพแวดล้อมที่มีอุณหภูมิสูงหรือมีสารเคมีรุนแรง สามารถนำไฟฟ้าได้ดีและไม่เกิดฟิล์มออกไซด์ที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของเซ็นเซอร์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงจากความสามารถในการกระตุ้นปฏิกิริยาเคมีกับแก๊สเป้าหมาย (H_2, CO, Hydrocarbon) ทำให้เซ็นเซอร์สามารถตรวจจับแก๊สเหล่านี้ได้อย่างแม่นยำและรวดเร็ว และมีความเสถียรทางเคมีสูงจากการที่แพลทินัมไม่ทำปฏิกิริยากับออกซิเจนหรือน้ำ ส่งผลให้เซ็นเซอร์ที่ใช้แพลทินัมมีอายุการใช้งานยาวนานและมีความแม่นยำสูง [51, 52]

ตารางที่ 3-2 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของแพลทินัม

สมบัติของแพลทินัม	
โครงสร้างผลึก	face centered cubic (FCC)
มวลโมเลกุล (molecular weight)	195.08 กรัม/โมล
ความหนาแน่น	21.45 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร
จุดเดือด	3825 องศาเซลเซียส
จุดหลอมเหลว	1768 องศาเซลเซียส
ความต้านทานไฟฟ้า	105 nΩ·m (20 °C)
การนำความร้อน	71.6W/(m·K) (300 K)

3) เป้าสารเคลือบทอง (Au) ขนาด 2 นิ้ว ความบริสุทธิ์ 99.5% บริษัท Kurt J. Lesker

ทองคำ เป็นธาตุโลหะที่อยู่ในหมู่ 11 ของตารางธาตุ มีเลขอะตอม 79 และเลขมวลอะตอม 196.97 กรัมต่อโมล เป็นโลหะที่พบได้ในธรรมชาติ โดยมีลักษณะเป็นของแข็งสีเหลืองสว่าง มีประกายมันวาวโดดเด่น มีความแข็งเหนียวและสามารถทนต่อการกัดกร่อนและออกซิเดชันได้ดี ทำให้เป็นวัสดุที่มีอายุการใช้งานยาวนานและถือเป็นธาตุที่มีความเสถียรสูง ด้วยคุณสมบัติที่โดดเด่นเหล่านี้ ทองคำจึงถูกนำมาใช้ประโยชน์อย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมต่าง ๆ เช่น อุตสาหกรรมเครื่องประดับ อุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ และเทคโนโลยีแก๊สเซ็นเซอร์ ซึ่งมีบทบาทสำคัญในการตรวจจับแก๊สชนิดต่าง ๆ โดยมีข้อดีคือ ความเสถียรทางเคมีสูงทำให้ไม่ทำปฏิกิริยากับออกซิเจน น้ำ หรือสารเคมีส่วนใหญ่จึงไม่เกิดสนิมหรือการกัดกร่อนง่าย ความสามารถในการนำไฟฟ้า เนื่องจากเป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดีและไม่เกิดฟิล์มออกไซด์บนพื้นผิวซึ่งช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของวงจรอิเล็กทรอนิกส์ในเซ็นเซอร์ และเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊สด้วยสามารถในการเพิ่มความไวของเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊สช่วยให้สามารถตอบสนองต่อแก๊สเป้าหมายได้อย่างรวดเร็วและแม่นยำ จากคุณสมบัติเหล่านี้ทำให้ทองคำเป็นวัสดุที่เหมาะสมสำหรับการพัฒนาเทคโนโลยีแก๊สเซ็นเซอร์ ซึ่งสามารถนำไปใช้ในงานด้านสิ่งแวดล้อม ความปลอดภัย และอุตสาหกรรมต่าง ๆ ได้อย่างมีประสิทธิภาพ [53, 54]

ตารางที่ 3-3 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของทองคำ

สมบัติของทองคำ	
โครงสร้างผลึก	face centered cubic (FCC)
มวลโมเลกุล (molecular weight)	196.97 กรัม/โมล
ความหนาแน่น	19.3 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร
จุดเดือด	2856 องศาเซลเซียส
จุดหลอมเหลว	1064 องศาเซลเซียส
ความต้านทานไฟฟ้า	22.14 nΩ·m (20 °C)
การนำความร้อน	318 W/(m·K) (300 K)

4) แก๊สอากาศ (Air zero) บริษัท Linde

แก๊สอากาศ เป็นแก๊สสำหรับจุดเปลวไฟในเครื่องโครมาโตรกราฟี่และเครื่องวิเคราะห์ไฮโดรคาร์บอนต่างๆ เป็นอากาศที่มีแรงดันสูง ประกอบไปด้วยแก๊สออกซิเจน 21% ในไนโตรเจนจะมีความสะอาดกว่าอากาศทั่วไปในบรรยากาศ เหมาะสำหรับการนำไปใช้งานในที่อับอากาศ ใช้เป็นแหล่งอากาศสำหรับหายใจและใช้ในกระบวนการเผาให้ความร้อนในอุตสาหกรรมใช้

ภาพที่ 3-2 แก๊สอากาศ [55]

5) สารฟอร์มัลดีไฮด์ ความบริสุทธิ์ 35.0-40.0% บริษัท RCI Labscan

ฟอร์มาลดีไฮด์ (Formaldehyde) เป็นสารเคมีที่อยู่ในกลุ่มของสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่าย (VOCs) ที่มีสูตรทางเคมีคือ CH_2O หรือ HCHO เป็นสารที่ไม่มีสีและมีกลิ่นฉุนมาก โดยทั่วไปสารชนิดนี้นิยมใช้ในอุตสาหกรรมสี กาว และสารเคลือบเฟอร์นิเจอร์ไม้ ได้แก่ ไม้อัดและไม้แปรรูปอื่น ๆ ไอระเหยของสารฟอร์มาลดีไฮด์ที่แฝงอยู่ถือว่าเป็นภัยในที่อยู่อาศัยเป็นส่วนใหญ่ เนื่องจากเป็นสารถูกใช้ในการผลิตของใช้ในครัวเรือนมากมายตั้งแต่เฟอร์นิเจอร์ไปจนถึงเครื่องสำอางที่มีอยู่ในบ้านทุกหลัง ฟอร์มาลดีไฮด์มีความเข้มข้นสูงมักจะพบในบ้านที่มีเฟอร์นิเจอร์ใหม่หรือมีการก่อสร้างใหม่ [56]

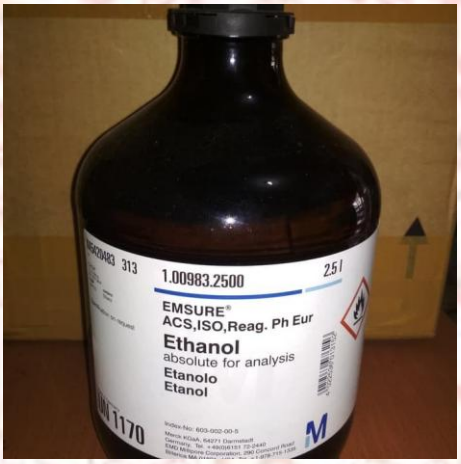
ความอันตรายที่เกิดขึ้นหากได้รับไอระเหยของฟอร์มัลดีไฮด์จากการหายใจจะทำให้แสบจมูก เจ็บคอ ไอ หลอดลมบวม หายใจไม่ออก ถ้าสูดดมในปริมาณมากอาจทำให้น้ำท่วมปอดจนหายใจไม่ออก แน่นหน้าอก และเสียชีวิตในที่สุด เมื่อสัมผัสฟอร์มัลดีไฮด์จะเกิดการระคายเคืองต่อผิวหนังทำให้เกิดผื่นคัน ผื่นแดง หากสัมผัสโดยตรงจะทำให้ผิวหนังไหม้เป็นสีขาว หากรับประทานอาหารที่ปนเปื้อนฟอร์มัลดีไฮด์ในปริมาณมากจะมีอาการปวดท้องอย่างรุนแรง อาเจียน อุจจาระร่วง หมดสติ ระบบหมุนเวียนเลือดล้มเหลวและอาจทำให้เสียชีวิตได้ [57]

ภาพที่ 3-3 สารฟอร์มัลดีไฮด์ [58]

6) สารเอทานอล (C_2H_5OH) ความบริสุทธิ์ >99.9% บริษัท EMSURE®

เอทานอล (Ethanol) หรือ เอทิลแอลกอฮอล์ (Ethyl alcohol) มีสูตรทางเคมี คือ C_2H_5OH หรือ C_2H_5OH ซึ่งสามารถผลิตได้จากกระบวนการสังเคราะห์ทางเคมี และกระบวนการหมักวัตถุดิบจำพวกแป้ง และน้ำตาลด้วยจุลินทรีย์ นิยมนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับผลิตสารเคมีอื่น ๆ หรือนำมาใช้ประโยชน์โดยตรง เช่น ใช้เป็นตัวทำละลาย เครื่องดื่ม และเชื้อเพลิง เป็นต้น [59]

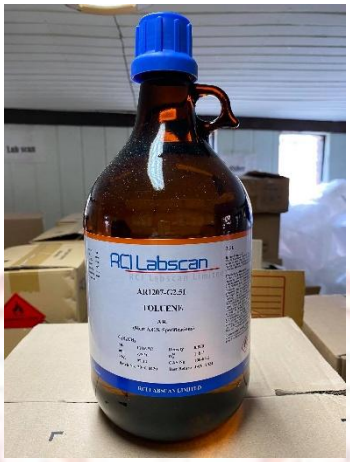
ความอันตรายที่เกิดขึ้นหากเอทานอลถูกดูดซึมเข้าสู่ร่างกายโดยการหายใจเอาไอระเหยเข้าไปและการรับประทาน ซึ่งหากได้รับไอระเหยในปริมาณมากจะทำให้ระคายเคืองอย่างรุนแรงต่อดวงตาและทางเดินหายใจซึ่งอาจก่อให้เกิดผลกระทบต่อระบบประสาทส่วนกลาง [60]



ภาพที่ 3-4 สารเอทานอล [61]

7) สารโทลูอีน ($C_6H_5CH_3$) ความบริสุทธิ์ 99.5% บริษัท RCI Labscan

โทลูอีน (Toluene) เป็นของเหลวใส ไม่มีสี มีกลิ่นเฉพาะตัวที่คล้ายกับเบนซีน ในธรรมชาติพบได้ในน้ำมันดิบและในต้นโทลูแต่ส่วนใหญ่มาจากกระบวนการผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงและถ่านโค้ก (Coke) ถูกนำมาใช้เป็นตัวทำละลาย ใช้ในการผลิตสี น้ำยาเคลือบเงา กาว ยาง รวมถึงการผลิตเบนซีนไนล่อน โพลียูรีเทน และสารเคมีอื่น ๆ การสูดดมทำให้มีอาการอ่อนเพลีย มึนงง ปวดศีรษะ หมดสติและเสียชีวิตได้เมื่อได้รับเป็นเวลานาน [62]



ภาพที่ 3-5 สารโทลูอีน

3.2 เครื่องมือและโปรแกรม

3.2.1 เครื่องสปัตเตอริง

ในกระบวนการเตรียมแท่งนาโนไทเทเนียมไนไตรด์จะใช้เครื่องสปัตเตอริงชั้นสามที่อาคาร NECTEC pilot plant ห้อง NP-303 (Opto-Electrochemical Sensing : OEC)

อุปกรณ์และส่วนประกอบภายนอกของเครื่องสปัตเตอริงแสดงในภาพที่ 3-5

ก) ห้องเคลือบสุญญากาศ ใช้สำหรับแยกระบบระหว่างห้องภายนอก (บรรยากาศ) และห้องภายใน(สุญญากาศ)

ข) หน้าต่างของห้องเคลือบสุญญากาศ ใช้สำหรับสังเกตกระบวนการสะสมที่เกิดขึ้นภายในห้องสุญญากาศ

ค) เกจวัดความดัน ใช้สำหรับตรวจวัดความดันที่อยู่ภายในห้องสุญญากาศ

ง) ปั๊มกลโรตารี ใช้สำหรับดูดมวลอากาศและความชื้นออกจากห้องเคลือบให้มีความดันต่ำในระดับสุญญากาศหลัก

จ) ปั๊มเทอร์โบ ใช้สำหรับดูดมวลอากาศออกจากห้องเคลือบให้มีความดันต่ำมากอยู่ในช่วงของสุญญากาศสูงและสุญญากาศสูงพิเศษ

ฉ) แหล่งจ่ายไฟ ใช้สำหรับควบคุมความเร็วของมอเตอร์ที่ใช้ในเทคนิคการเคลือบฟิล์มแบบเอียงมุมและหมุนแผ่นรองรับ

ช) ปุ่มควบคุมการเปิดและปิดห้องเคลือบสุญญากาศ

ซ) ปุ่มควบคุมการเปิดและปิดแก๊ส ใช้สำหรับควบคุมแก๊สสปัตเตอร์ที่ไหลเข้าสู่ห้องเคลือบ

ฌ) ปุ่มควบคุมการเปิดและปิดชัตเตอร์ ใช้สำหรับควบคุมการเปิดและปิดชัตเตอร์ตามต้องการ

ญ) จอแสดงผลค่าความดันที่อยู่ภายในห้องเคลือบสุญญากาศ

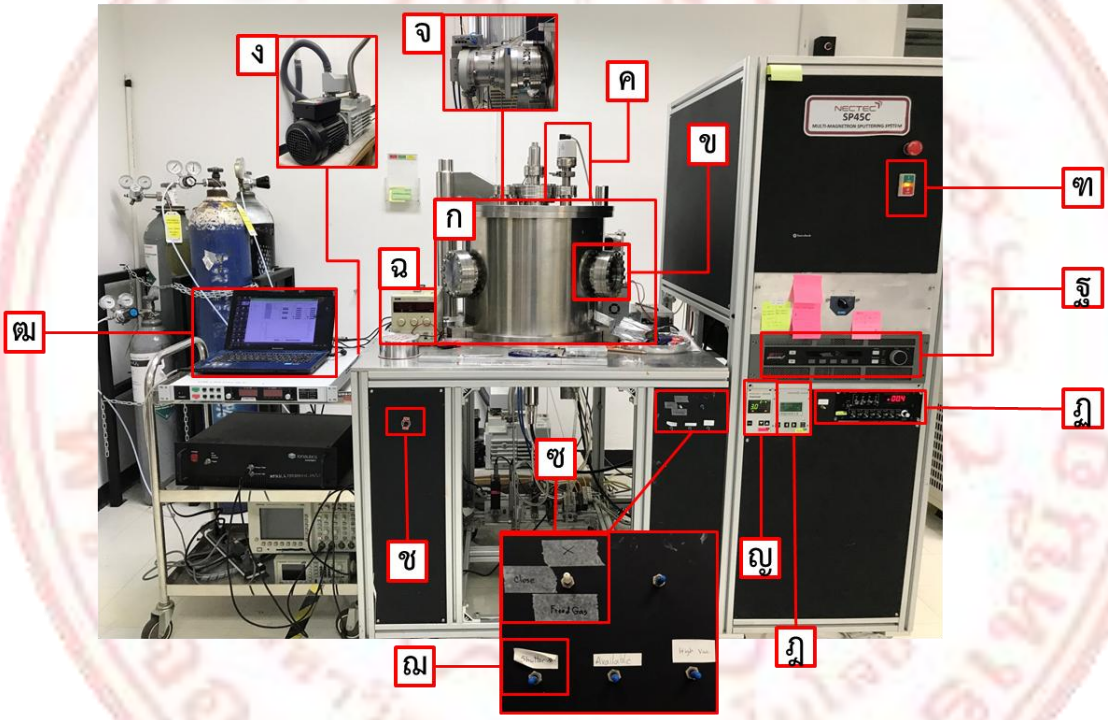
ฎ) แผงควบคุมการปั๊มของห้องเคลือบสุญญากาศ ใช้สำหรับควบคุมการทำงานของปั๊มกลโรตารีและปั๊มเทอร์โบ

ฏ) แผงปุ่มควบคุมการเปิดและปิดแก๊สแบบแอนะล็อก ใช้สำหรับควบคุมแก๊สสปัตเตอร์ที่ไหลเข้าสู่ห้องเคลือบ

ฐ) แหล่งจ่ายไฟฟ้ากระแสตรง (Direct current : DC)

ฑ) ปุ่มเปิดและปิดเครื่อง

ฒ) โปรแกรม Control Performance Analyzer (CPA)



ภาพที่ 3-6 อุปกรณ์และส่วนประกอบภายนอกของเครื่องสปัตเตอริง

3.2.2 เครื่องพลาสมา

ในกระบวนการพลาสมาแท่งนาโนทินออกไซด์จะใช้เครื่องสปัตเตอริงชั้นสองที่อาคาร NECTEC pilot plant ห้อง NP-203 (Opto-Electrochemical Sensing : OEC)

อุปกรณ์และส่วนประกอบภายนอกของเครื่องสปัตเตอริงแสดงในภาพที่ 3-6

ก) ห้องเคลือบสุญญากาศ ใช้สำหรับแยกระบบระหว่างห้องภายนอก (บรรยากาศ) และห้องภายใน(สุญญากาศ)

ข) หน้าต่างของห้องเคลือบสุญญากาศ ใช้สำหรับสังเกตกระบวนการสะสมที่เกิดขึ้นภายในห้อง

สุญญากาศ

ค) เกจวัดความดัน ใช้สำหรับตรวจวัดความดันที่อยู่ภายในห้องสุญญากาศ

ง) บล็อควาล์ว ใช้สำหรับเปิดและปิดให้แก๊สเข้าสู่ห้องเคลือบสุญญากาศ

จ) แผงควบคุมการปั๊มของห้องเคลือบสุญญากาศ ใช้สำหรับควบคุมการทำงานของปั๊มกลโรตารี

และปั๊มเทอร์โบ

ฉ) ปั๊มเทอร์โบ ใช้สำหรับดูดมวลอากาศออกจากห้องเคลือบให้มีความดันต่ำมากอยู่ในช่วงของ

สุญญากาศสูงและสุญญากาศสูงพิเศษ

ช) ปั๊มกลโรตารี ใช้สำหรับดูดมวลอากาศและความชื้นออกจากห้องเคลือบให้มีความดันต่ำในระดับสุญญากาศหลัก

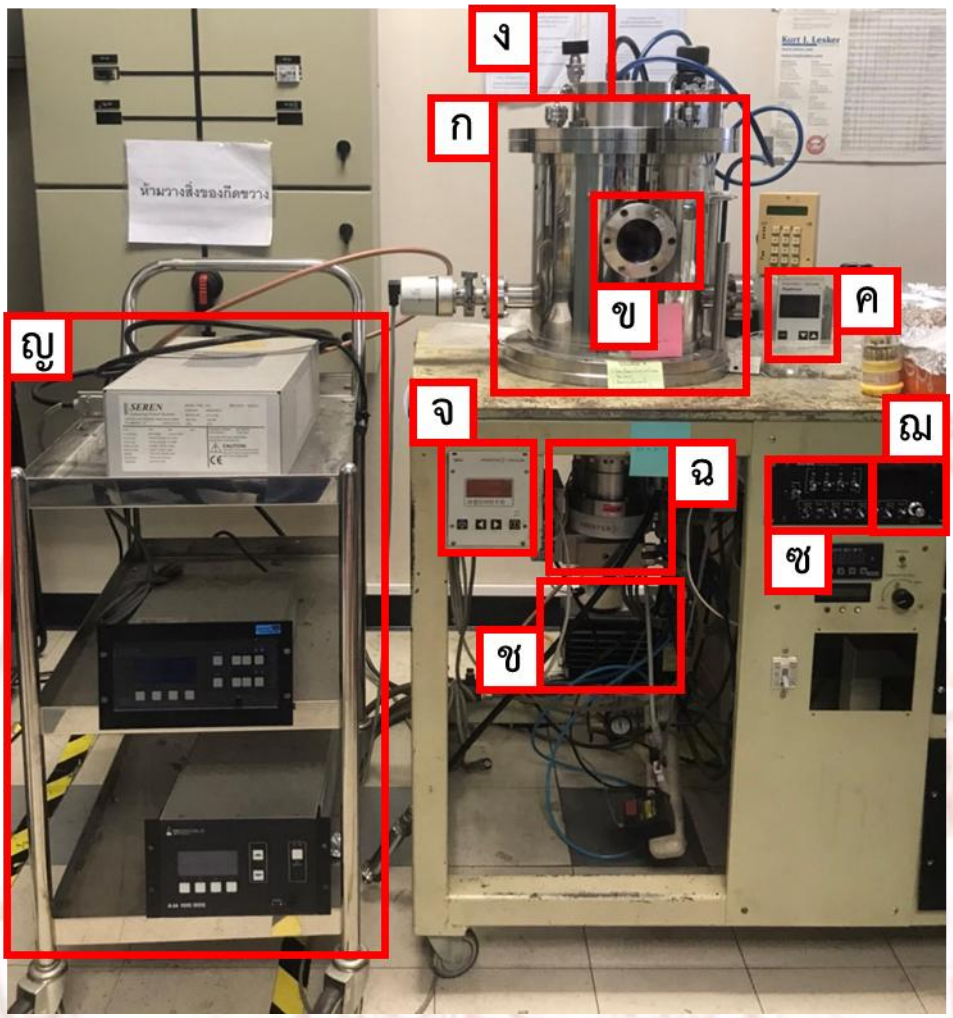
ซ) แผงปุ่มควบคุมการเปิดและปิดแก๊สแบบแอนะล็อก ใช้สำหรับควบคุมแก๊สสปัตเตอร์ที่ไหลเข้า

สู่ห้องเคลือบ

ฌ) จอแสดงผลปริมาณแก๊ส ใช้สำหรับแสดงอัตราการไหลของแก๊สสปัตเตอร์ในหน่วยลูกบาศก์

เซนติเมตรต่อนาที (sccm)

ญ) แหล่งจ่ายไฟ ใช้สำหรับจ่ายพลังงานให้กับอุปกรณ์ในระหว่างกระบวนการเคลือบฟิล์ม



ภาพที่ 3-7 อุปกรณ์และส่วนประกอบภายนอกของเครื่องพลาสมา

3.2.3 เครื่องเฟมโตเซเคินเลเซอร์ (femtosecond laser)

เครื่อง Femtosecond Laser เป็นเทคโนโลยีที่ใช้เลเซอร์พัลส์ในอัตราความเร็วสูงระดับเฟมโตวินาที (femtosecond) ซึ่งเทียบเท่ากับ 10^{-15} วินาที เลเซอร์ชนิดนี้มีความแม่นยำสูงและสามารถนำไปใช้งานได้หลากหลายในด้านวิทยาศาสตร์ การแพทย์ และอุตสาหกรรม ดังนั้นจึงสามารถวาดลวดลายของอิเล็กโทรดในระดับนาโนเมตรได้โดยที่สร้างความเสียหายต่อพื้นผิวของขั้วอิเล็กโทรด LTCC เพียงเล็กน้อย เพื่อใช้เป็นอุปกรณ์ตรวจจับแก๊ส กระบวนการทั้งหมดจะอยู่ที่อาคาร NECTEC ห้อง 113 จากบริษัท Newport corporation

อุปกรณ์และส่วนประกอบของเครื่องเฟมโตเซเคินเลเซอร์แสดงในภาพที่ 3-7

ก) เครื่องเฟมโตเซเคินเลเซอร์

ข) แหล่งพลังงานเครื่องเฟมโตเซเคินเลเซอร์

ค) เครื่องคอมพิวเตอร์ที่ใช้ในการควบคุม

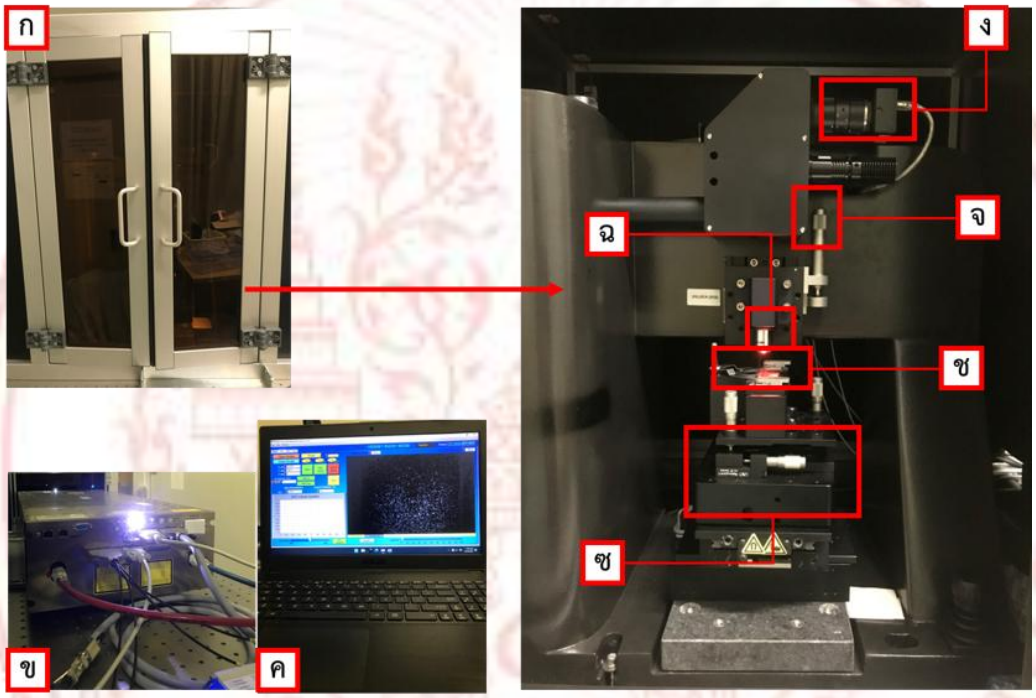
ง) กล้อง CCD ใช้สำหรับแสดงภาพขั้วอิเล็กโทรด LTCC

จ) ปุ่มปรับละเอียด

ฉ) เลนส์ใกล้วัตถุ

ช) แท่นวางวัตถุ

ซ) ควบคุมแท่นวางวัตถุ



ภาพที่ 3-8 อุปกรณ์และส่วนประกอบของเครื่องเฟมโตเซเคินเลเซอร์

3.2.4 เครื่องอบอ่อน (annealing process)

การอบอ่อนเป็นกระบวนการทางความร้อนที่ใช้เพื่อปรับปรุงคุณสมบัติของวัสดุ เช่น ความแข็งแรง, ความเหนียว และปรับปรุงโครงสร้างภายในของวัสดุให้เหมาะสมกับการใช้งาน โดยกระบวนการนี้เกี่ยวข้องกับการให้ความร้อนแก่วัสดุแล้วปล่อยให้เย็นลงในอัตราที่ควบคุมได้ โดยกระบวนนี้จะอยู่ที่ชั้นสอง อาคาร NECTEC pilot plant ห้อง NP-202

ภาพที่ 3-9 เครื่องอบอ่อนด้วยเตาเผาเซรามิกไฟฟ้า

3.2.5 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning Electron Microscope : FE-SEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด โดยเครื่องที่ใช้ในการทดลองคือ FE-SEM ของบริษัท Hitachi รุ่น S-8030 ที่อาคาร NCTC INC2 เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการศึกษาลักษณะพื้นผิว ขนาด รูปร่างของอนุภาค และลักษณะการกระจายของเฟสในโครงสร้างจุลภาค ซึ่งเป็นอุปกรณ์ที่ใช้กันอย่างแพร่หลายทั้งในงานวิจัย และภาคอุตสาหกรรม โดยมีกำลังขยายสูงถึง 1,000,000 เท่า ทำให้สามารถศึกษาโครงสร้างขนาดเล็กในระดับเล็กไมโครหรือนาโนเมตรได้ โดยลำอิเล็กตรอนจะส่องกราดไปบนพื้นผิวของตัวอย่าง และแสดงออกมาเป็นภาพในลักษณะสามมิติ

โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดจะประกอบไปแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (Electron gun) ที่ทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนปฐมภูมิ (Primary electron) จะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ผ่านเลนส์รวมรังสี (Condenser lens) เพื่อบีบอัดอิเล็กตรอนให้กลายเป็นลำอิเล็กตรอน จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะวิ่งผ่านเลนส์ใกล้วัตถุ (Objective lens) ซึ่งทำหน้าที่ในการปรับลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้มีจุดโฟกัสบนผิวตัวอย่างที่ต้องการศึกษาพอดี หลังจากลำอิเล็กตรอนถูกส่องกราดลงบนวัตถุตัวอย่างจะเกิดอันตรกิริยาขึ้นทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ

(Secondary electron) ซึ่งสัญญาณที่ได้นี้จะถูกบันทึก แล้วแปลงไปเป็นสัญญาณอิเล็กทรอนิกส์ และแสดงเป็นภาพบบนหน้าจอ

ภาพที่ 3-10 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด บริษัท Hitachi รุ่น S-8030

3.2.6 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffractometer : XRD)

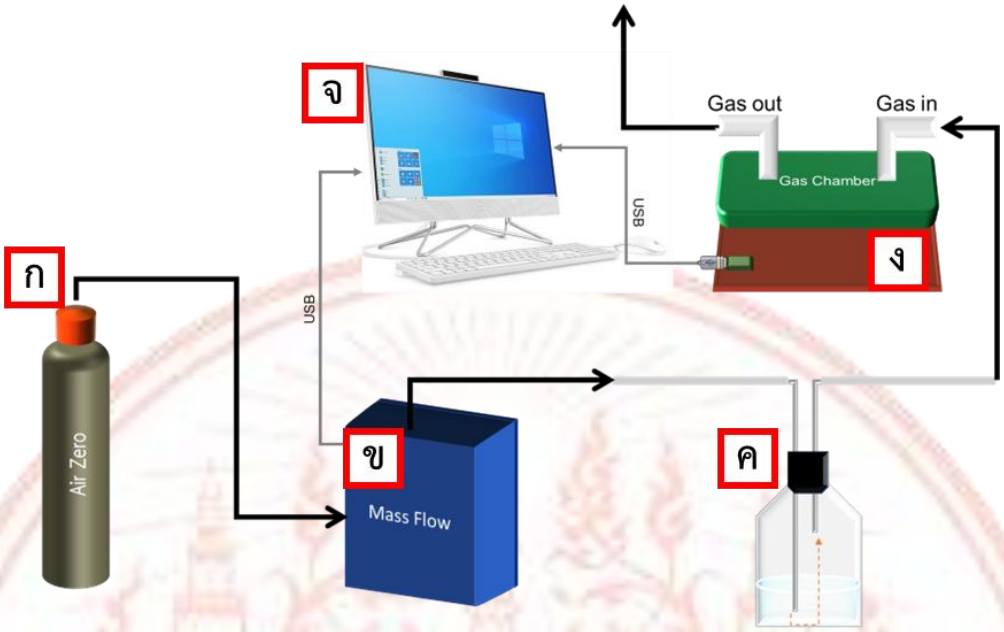
เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) โดยในการทดลองนี้จะใช้เครื่อง XRD รุ่น TTRX III ของบริษัท Rigaku ที่ MTEC มาใช้วิเคราะห์และระบุชนิดสารประกอบ โครงสร้างผลึกของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง ทั้งในเชิงคุณภาพ (Qualitative) และเชิงปริมาณ (Quantitative) โดยเทคนิคนี้จะอาศัยหลักการของการยิงรังสีเอ็กซ์ไปตกกระทบวัตถุ ทำให้เกิดการเลี้ยวเบน และสะท้อนออกมาที่มุมต่างๆกันโดยมีหัววัดสัญญาณ (Detector) เป็นตัวรับข้อมูล องค์ประกอบและโครงสร้างของสารจะมีองศาในการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ในมุมที่แตกต่างกันออกไปขึ้นอยู่กับลักษณะองค์ประกอบ รูปร่าง และลักษณะผลึก ซึ่งผลที่ได้จึงสามารถบ่งชี้ชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง และสามารถนำมาใช้ศึกษารายละเอียดที่เกี่ยวกับโครงสร้างของผลึกของสารตัวอย่างนั้นๆ นอกจากนี้ยังสามารถศึกษาและวิเคราะห์ ปริมาณความเป็นผลึก ขนาดของผลึก และความสมบูรณ์ของผลึกในสารตัวอย่างได้

ภาพที่ 3-11 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ รุ่น TTRX III ของบริษัท Rigaku

3.2.7 อุปกรณ์ทดสอบแก๊ส

อุปกรณ์ทดสอบแก๊สถูกพัฒนาขึ้นเพื่อใช้ในการทดสอบประสิทธิภาพของอุปกรณ์ตรวจจับแก๊สที่ตอบสนองต่อแก๊สต่างๆ โดยเป็นการทดสอบเพื่อค้นหาเงื่อนไขของอุปกรณ์ตรวจจับแก๊สที่มีค่าการตอบสนอง เวลาตอบสนอง และเวลาคืนสภาพของอุปกรณ์ตรวจจับแก๊ส เพื่อตรวจสอบเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดในการตอบสนองต่อแก๊สที่ใช้ในการทดสอบได้ดีที่สุด ซึ่งอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดสอบนี้ได้รับการพัฒนาโดยทีม OEC อยู่ที่ชั้นสอง อาคาร NECTEC pilot plant ห้อง NP-208 อุปกรณ์และส่วนประกอบในการทดสอบแก๊สแสดงในภาพที่ 3-11

ก) ถังแก๊สปราศจากความชื้น (Air Zero) ใช้สำหรับทำให้ภายในระบบของอุปกรณ์ทดสอบเป็นชั้นบรรยากาศและเจือจางความเข้มข้น
ข) เครื่องควบคุมการไหลของมวล (mass flow) ใช้สำหรับควบคุมปริมาณแก๊สและความเข้มข้นของแก๊สที่ใช้ในการทดสอบ
ค) ขวดดูแรน ใช้สำหรับใส่สาร VOCs ที่อยู่ในสถานะของเหลวสำหรับการทดสอบ
ง) อุปกรณ์ทดสอบแก๊ส ใช้สำหรับติดตั้งอุปกรณ์ตรวจจับแก๊สและเชื่อมต่อกับคอมพิวเตอร์
จ) เครื่องคอมพิวเตอร์ที่ใช้ในการควบคุม



ภาพที่ 3-12 แผนผังการทดสอบแก๊ส

โปรแกรมที่ใช้ในการทดสอบเป็นโปรแกรมที่พัฒนาโดยนักวิจัยของ สวทช. ซึ่งจะมี 2 โปรแกรมที่จะใช้ร่วมกันในการทดสอบ คือ GAS TESTING CONTROLLER (beta) ที่ใช้สำหรับควบคุมปริมาณแก๊ส ความเข้มข้นของแก๊สที่ใช้ในการทดสอบ รวมไปถึงระยะเวลาที่ใช้ในการเปิด/ปิดแก๊ส โดยมีส่วนประกอบที่ใช้ในการตั้งเงื่อนไขต่างๆ สำหรับการทดสอบแก๊ส ดังภาพ 3-12

ก) หน้าจอแสดงการไหลของแก๊สที่ถูกควบคุมโดยเครื่องควบคุมการไหลของมวล

ข) เชื่อมต่อกับเครื่องควบคุมการไหลของมวล

ค) ความเข้มข้นของแก๊สที่ใช้ทดสอบ เป็นการใส่ค่าความเข้มข้นของแก๊สที่ใช้ในการทดสอบที่มาจากถัง มีหน่วยเป็น ppm

ง) อัตราการไหลรวม เป็นการกำหนดปริมาณการไหลของแก๊สทั้งหมดที่จะใช้ทดสอบในระบบ มีหน่วยเป็น sccm

จ) เวลาเริ่มต้น เป็นการตั้งค่าเวลาก่อนที่จะมีการปล่อยให้แก๊สที่ใช้ในการทดสอบไหลเข้าสู่ระบบ มีหน่วยเป็น นาที

ฉ) เวลาที่ใช้ในการปล่อยแก๊สทดสอบไหลเข้าระบบ เป็นการตั้งค่าเวลาที่จะมีการปล่อยให้แก๊สที่ใช้ในการทดสอบไหลเข้าสู่ระบบ มีหน่วยเป็น นาที

ช) เวลาที่ใช้ในการหยุดปล่อยแก๊สทดสอบไหลเข้าระบบ เป็นการตั้งค่าเวลาที่จะหยุดปล่อยแก๊สทดสอบและปล่อยแก๊สปราศจากความชื้นเข้าสู่ระบบ มีหน่วยเป็น นาที

ซ) สถานะของเวลาในการทดสอบ เป็นการบอกสถานะของการทดสอบตามช่วงเวลา

ฌ) ด้านซ้าย: เวลาที่ใช้ในการทดสอบ มีหน่วยเป็น นาที

ด้านขวา: เวลาทั้งหมดที่ใช้ในการทดสอบ มีหน่วยเป็น นาที

ญ) ลำดับความเข้มข้น เป็นการตั้งค่าระดับความเป็นข้นของแก๊สที่ใช้ในการทดสอบตามต้องการ มีหน่วยเป็น ppm

ฎ) เริ่ม/หยุดการทดสอบแก๊ส

ภาพที่ 3-13 โปรแกรมควบคุมแก๊ส

โปรแกรม BASIC SENSOR LOGGING ใช้สำหรับควบคุมการทำงานของอุปกรณ์ทดสอบแก๊สที่สามารถตั้งค่าปริมาณการไหลของศักย์ไฟฟ้าเพื่อทำให้อุปกรณ์ตรวจจับแก๊สมีการทำปฏิกิริยากับแก๊สที่อยู่ในระบบ โดยมีส่วนประกอบที่ใช้ในการตั้งเงื่อนไขต่างๆ สำหรับการทดสอบแก๊ส ดังภาพ 3-13

ก) เชื่อมต่อกับอุปกรณ์ทดสอบแก๊ส

ข) เวลาที่ใช้ในการพล็อตกราฟ เป็นการแสดงเวลาตั้งแต่เริ่มการกดพล็อตกราฟ มีหน่วยเป็นวินาที

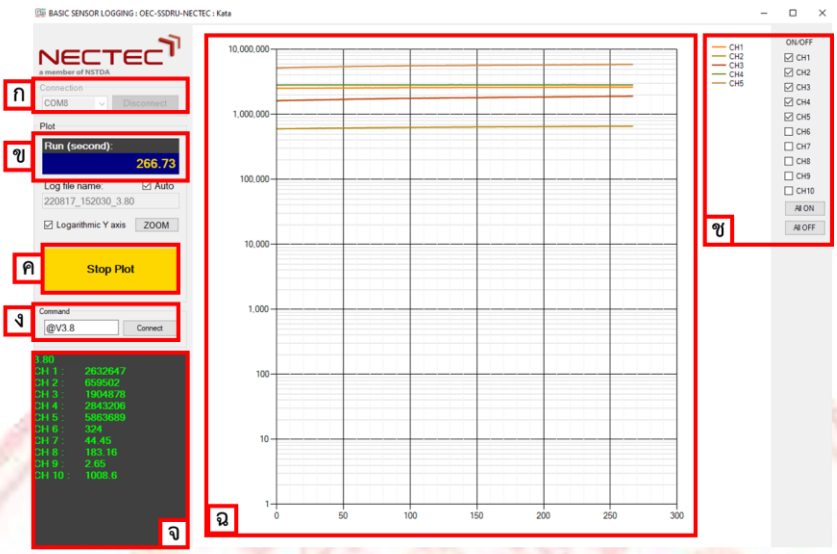
ค) เริ่ม/หยุดการพล็อตกราฟ

ง) ศูนย์ควบคุม เป็นการควบคุมและตั้งค่าการทำงานทั้งหมดของอุปกรณ์ทดสอบ

จ) ค่าความต้านทานของอุปกรณ์ตรวจจับแก๊สที่เปลี่ยนแปลงไปตามแก๊สที่อยู่ในระบบ

ฉ) กราฟแสดงค่าความต้านทานของอุปกรณ์ตรวจจับแก๊สที่เปลี่ยนแปลงไปตามแก๊สที่อยู่ในระบบ

ช) ช่องของอุปกรณ์ตรวจจับแก๊ส โดยสามารเลือกเปิด/ปิดช่องที่แสดงในกราฟเฉพาะที่ใช้งานได้



ภาพที่ 3-14 โปรแกรมควบคุมอุปกรณ์ทดสอบแก๊ส

3.3 ขั้นตอนและวิธีการดำเนินการทดลอง

3.3.1 เตรียมฐานรองชิ้นงาน

การใช้ขั้ว LTCC-GASSET เพื่อนำไปเป็นเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊สจะต้องนำไปทำความสะอาดเศษฝุ่นและสิ่งสกปรกออกจากขั้ว โดยการล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน (Deionized water) และนำไปซับให้แห้ง จากนั้นล้างด้วยเอทานอลและซับให้แห้งอีกครั้งก่อนนำไปใช้งาน

3.3.2 การทำความสะอาดแผ่นกระจกสไลด์

1) ทำความสะอาดแผ่นกระจกสไลด์ล้างด้วยน้ำยาขจัดคราบไขมัน (ซันไลท์) เพื่อขจัดสิ่งสกปรกและคราบไขมันที่อาจจะติดอยู่บนแผ่น และนำแผ่นกระจกสไลด์ที่ล้างเสร็จแล้วไปแช่ในน้ำปราศจากประจุ (Deionized water)

2) นำแผ่นกระจกสไลด์แช่ในสารละลายอะซีโตนแล้วนำไปอัลตร้าโซนิคเป็นเวลา 7 นาที

3) นำแผ่นกระจกสไลด์แช่ในสารละลายไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์แล้วนำไปอัลตร้าโซนิคเป็นเวลา 7 นาที

4) นำแผ่นกระจกสไลด์แช่ในน้ำปราศจากประจุแล้วนำไปอัลตร้าโซนิคเป็นเวลา 7 นาทีเพื่อขจัดสารที่ไม่มีขั้วบนแผ่นกระจกสไลด์

5) เป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจนเพื่อไล่ความชื้นออก

6) ตัดกระจกขนาด 2.54x5.08 ซม^2

ภาพที่ 3-15 กระบวนการทำความสะอาดแผ่นกระจกสไลด์

3.3.3 การเตรียมแท่งนาโนทินออกไซด์ในระบบสปัตเตอริง

เมื่อเตรียมชิ้นงานเสร็จเรียบร้อยแล้วจะเตรียมแท่งนาโนทินออกไซด์ในระบบสปัตเตอริงซึ่งเป็นเทคนิคพื้นฐานที่การเตรียมไม่ยุ่งยากซับซ้อน โดยมีขั้นตอนในการเตรียมดังนี้

1) เปิดเบรกเกอร์ที่เครื่องสปัตเตอริงเพื่อเริ่มการทำงาน

2) เปิดปั๊มโรตารีเพื่อขจัดความชื้นและมวลอากาศในห้องเคลือบโดยรอให้ความดันลดลงถึง 5 x 10^{-1} มิลลิบาร์ จากนั้นเปิดปั๊มเทอร์โบ รอความดันอยู่ที่ 8 x 10^{-6} มิลลิบาร์ เพื่อเริ่มต้นเข้าสู่กระบวนการเคลือบ

3) ตั้งค่าปริมาณแก๊สอาร์กอน และออกซิเจนตามที่กำหนด จากนั้นจดความดันของแก๊สแต่ละชนิด และเมื่อเปิดบรรยากาศในห้องเคลือบเป็นแก๊สทั้งสองผสมกัน

4) เปิดแหล่งจ่ายกระแสไฟฟ้า โดย 3 นาทีแรกจะเป็นการขจัดสิ่งสกปรกที่อยู่บริเวณหน้าเป้าสารเคลือบจากนั้นจึงเปิดชัตเตอร์

5) เมื่อครบเวลาให้ปิดชัตเตอร์ ปิดแหล่งจ่ายไฟ และปิดปุ่มปล่อยแก๊ส จากนั้นปิดปั๊มเทอร์โบรอรอบการหมุนน้อยกว่า 300 เปิดวาล์วข้างห้องเคลือบและรอจนกว่าอากาศในห้องเคลือบจะออกจนหมดจึงค่อยเปิดห้องเคลือบและนำตัวอย่างออกมา

โดยในการเตรียมแท่งนาโนทินออกไซด์ในระบบดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอริง ร่วมกับเทคนิคการเอียงมุมแผ่นรองรับ มีรายละเอียดดังแสดงในตาราง 3-4

ตารางที่ 3-4 เงื่อนไขในเทคนิคการเอียงมุมและหมุนแผ่นรองรับ

ตัวแปร	เงื่อนไข
เป้าสารเคลือบ	ทิน (99.995%)
แผ่นรองรับ	ซิลิกอนและ LTCC-GASSET
ขนาดแผ่นซิลิกอน	1.5 x 3 cm^2
ความดันบรรยากาศก่อนการเคลือบฟิล์ม	8 x 10^{-6} mbars
ความดันขณะทำการเคลือบฟิล์ม	5 x 10^{-3} mbars
อัตราการไหลของแก๊สอาร์กอนที่จ่ายเข้าไปในระบบ	20 sccm
อัตราการไหลของแก๊สออกซิเจนที่จ่ายเข้าไปในระบบ	60 sccm
กำลังไฟฟ้าที่ให้ขณะทำการเคลือบ	150 watt
แผ่นรองรับเอียงทำมุมกับเป้าสารเคลือบ	85 degree
ความเร็วของมอเตอร์ในการหมุนแผ่นรองรับ	0 และ 1.5 V

3.3.4 การเตรียมแท่งนาโนทินออกไซด์ในระบบสปัตเตอริงโดยเทคนิคการควบคุมแก๊สไวปฏิกิริยา

ในการทดลองนี้จะศึกษาการควบคุมลำดับการไหลของแก๊สสปัตเตอร์ โดยเทคนิคการควบคุมแก๊สไวปฏิกิริยาที่มีผลต่อการปลูกแท่งนาโนทินออกไซด์โดยควบคุมเวลาที่ใช้ในการเปิดและปิดแก๊สอาร์กอนต่อแก๊สออกซิเจน คือ 10:10 วินาที โดยขั้นแรกจะควบคุมเวลาในการปลูกแท่งนาโนทินออกไซด์เท่ากันที่ 30 นาทีเพื่อหาอัตราการปลูกฟิล์มจากนั้นจะปลูกแท่งนาโนที่มีความหนา 900 นาโนเมตรซึ่งมีรายละเอียดดังแสดงในตารางที่ 3-5

ตารางที่ 3-5 เงื่อนไขในเทคนิคการเอียงมุมและหมุนแผ่นรองรับ

ตัวแปร	เงื่อนไข
เป้าสารเคลือบ	ทิน (99.995%)
แผ่นรองรับ	ซิลิกอนและ LTCC-GASSET
ขนาดแผ่นซิลิกอน	1.5 x 3 cm^2
ความดันบรรยากาศก่อนการเคลือบฟิล์ม	8 x 10^{-6} mbars
ความดันขณะทำการเคลือบฟิล์ม	5 x 10^{-3} mbars
อัตราการไหลของแก๊สอาร์กอนที่จ่ายเข้าไปในระบบ	20 sccm
อัตราการไหลของแก๊สออกซิเจนที่จ่ายเข้าไปในระบบ	60 sccm
กำลังไฟฟ้าที่ให้ขณะทำการเคลือบ	150 watt
แผ่นรองรับเอียงทำมุมกับเป้าสารเคลือบ	85 degree
ความเร็วของมอเตอร์ในการหมุนแผ่นรองรับ	0 และ 1.5 V
เวลาที่ใช้ในการเปิด/ปิดแก๊สอาร์กอนต่อแก๊สออกซิเจน	10:10 วินาที

3.3.5 ปรับปรุงพื้นผิวด้วยพลาสมา

ในกระบวนการพลาสมาแท่งนาโนทินออกไซด์จะใช้เครื่องสปัตเตอริงชั้นสองที่อาคาร NECTEC pilot plant ห้อง NP-203 (Opto-Electrochemical Sensing : OEC)

1) เปิดเบรกเกอร์ที่เครื่องสปัตเตอริงเพื่อเริ่มการทำงาน

2) เปิดปั๊มโรตารีเพื่อขจัดความชื้นและมวลอากาศในห้องเคลือบโดยรอให้ความดันลดลงถึง 5 x 10^{-1} มิลลิบาร์ จากนั้นเปิดปั๊มเทอร์โบ รอความดันอยู่ที่ 8 x 10^{-6} มิลลิบาร์ เพื่อเริ่มต้นเข้าสู่กระบวนการเคลือบ

3) ตั้งค่าปริมาณแก๊สออกซิเจนตามที่กำหนด จากนั้นจดความดันของแก๊ส

4) เปิดแหล่งจ่ายกระแสไฟฟ้า และจับเวลาที่ใช้ในการทำพลาสมา

5) เมื่อครบเวลาให้ปิดแหล่งจ่ายกระแสไฟฟ้า และปิดปุ่มปล่อยแก๊ส จากนั้นปิดปั๊มเทอร์โบรอรอบการหมุนน้อยกว่า 300 กดปิดปุ่มควบคุมการปั๊มของห้องเคลือบ และรอจนกว่าอากาศในห้องเคลือบจะออกจนหมดจึงค่อยเปิดห้องเคลือบและนำตัวอย่างออกมา

ตารางที่ 3-6 เงื่อนไขในการทำพลาสมาแท่งนาโนทินออกไซด์

ตัวแปร	เงื่อนไข
ความดันบรรยากาศก่อนการเคลือบฟิล์ม	8×10^{-6} mbars
ความดันขณะทำการเคลือบฟิล์ม	5×10^{-3} mbars
อัตราการไหลของแก๊สออกซิเจนที่จ่ายเข้าไปในระบบ	50 sccm
เวลาที่ใช้ในการทำพลาสมา	10 นาที
กำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการพลาสมา	25 และ 75 วัตต์

3.3.6 กระบวนการเคลือบอนุภาคของโลหะแพลทินัมและทอง

ในกระบวนการเคลือบอนุภาคนาโนของโลหะลงบนโครงสร้างแท่งนาโนทินออกไซด์จะใช้เครื่องสปัตเตอริงชั้นสองที่อาคาร NECTEC pilot plant ห้อง NP-203 (Opto-Electrochemical Sensing : OEC)

1) เปิดเบรกเกอร์ที่เครื่องสปัตเตอริงเพื่อเริ่มการทำงาน

2) เปิดปั๊มโรตารีและปั๊มเทอร์โบเพื่อขจัดความชื้นและมวลอากาศในห้องเคลือบ รอความดันอยู่ที่ 8×10^{-6} มิลลิบาร์ เพื่อเริ่มต้นเข้าสู่กระบวนการเคลือบ

3) ตั้งค่าปริมาณแก๊สอาร์กอนตามที่กำหนด และตั้งค่าความดันในห้องเคลือบเป็น 5 mTorr

4) เปิดแหล่งจ่ายกระแสไฟฟ้า และจับเวลาที่ใช้ในการคเลือบอนุภาค

5) เมื่อครบเวลาให้ปิดแหล่งจ่ายกระแสไฟฟ้า และปิดปุ่มปล่อยแก๊ส จากนั้นกดปิดปุ่มควบคุมการปั๊มของห้องเคลือบ และรอจนกว่าอากาศในห้องเคลือบจะออกจนหมดจึงค่อยเปิดห้องเคลือบและนำตัวอย่างออกมา

ตารางที่ 3-7 เงื่อนไขในการเคลือบอนุภาคนาโนของโลหะบนแท่งนาโนทินออกไซด์

ตัวแปร	เงื่อนไข
ความดันบรรยากาศก่อนการเคลือบฟิล์ม	5×10^{-6} mbars
ความดันขณะทำการเคลือบฟิล์ม	5 mTorr
อัตราการไหลของแก๊สอาร์กอนที่จ่ายเข้าไปในระบบ	20 sccm
เวลาที่ใช้ในการเคลือบอนุภาคของโลหะ	20 วินาที
กำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการเคลือบอนุภาคโลหะ	100 วัตต์

3.3.7 การทดสอบแก๊ส

กระบวนทดสอบประสิทธิภาพของอุปกรณ์ตรวจจับแก๊สจะทำการทดสอบกับแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์, แก๊สเอทานอล, และแก๊สโทลูอีน ที่ใช้อุณหภูมิในการทำงานตั้งแต่ 300, 250 และ 200องศาเซลเซียส เพื่อทำการทดสอบประสิทธิภาพในการตอบสนอง ระยะเวลาที่ใช้ในการตอบสนอง ระยะเวลาที่ใช้ในการคืนสภาพของแก๊ส เพื่อให้อุปกรณ์ตรวจจับแก๊สที่สร้างมีความสามารถในการแยกแยะความจำเพาะของแก๊สแต่ละชนิดได้ โดยมีเงื่อนไขในการเทสแก๊สแต่ละชนิดดังตารางที่ 3-8

ตารางที่ 3-8 เงื่อนไขในการทดสอบประสิทธิภาพแก๊ส

แก๊สทดสอบ	**ปริมาณแก๊สทั้งหมด (sccm)**	**ปริมาณของสาร VCCs ที่ใช้ (ml)**	**ความเข้มข้นที่ใช้ในการทดสอบ (%)**	**เวลาปล่อยแก๊สทดสอบ (นาที)**	**เวลาหยุดปล่อยแก๊สทดสอบ (นาที)**
ฟอร์มัลดีไฮด์	2000	100	2-50	20	30
เอทานอล					
โทลูอีน					

โดยมีขั้นตอนในการทำการทำการทดสอบดังนี้

1) ทำการติดตั้งอุปกรณ์ทดสอบแก๊สดังรูป 3-11 และเปิดวาล์วที่ถังแก๊สและวาล์วท่อแก๊ส

2) เปิดคอมพิวเตอร์ และเครื่องควบคุมการไหลของมวล จากนั้นเปิดโปรแกรมควบคุมปริมาณแก๊ส กด connect เพื่อเชื่อมต่อเครื่องควบคุมการไหลของมวลเข้ากับโปรแกรม รูป 3-12 และตั้งค่าแก๊สที่ใช้ในการทดสอบตามเงื่อนไข

3) เปิดโปรแกรมควบคุมการทำงานของอุปกรณ์ทดสอบแก๊ส รูปที่ 3-13 กด connect เพื่อเชื่อมต่อกับอุปกรณ์ทดสอบแก๊สที่ทำการติดตั้งแล้ว

4) ในการสั่งการทำงานจะพิมพ์ “@P” ที่ช่องควบคุมเพื่อเริ่มการทำงานของอุปกรณ์และกด connect

5) ทำการอุ่นเครื่องอุปกรณ์ตรวจจับโดยการพิมพ์ “@V” ตามด้วยค่ากำลังไฟฟ้าที่มากกว่าที่ใช้ในการทดสอบและกด connect ประมาณ 30 นาที ก่อนเริ่มทำการทดสอบ

6) เมื่ออุปกรณ์ทดสอบพร้อมใช้งานให้พิมพ์ “@V” ตามด้วยค่ากำลังไฟฟ้าที่ต้องการทดสอบและกด connect

7) เมื่อทำการตั้งค่าโปรแกรมทั้ง 2 เสร็จแล้ว ให้กดเริ่มการทดสอบแก๊สที่โปรแกรมควบคุมปริมาณแก๊สในรูปที่ 3-12 และกดเริ่มพล็อตกราฟที่โปรแกรมควบคุมการทำงานของอุปกรณ์ทดสอบแก๊สในรูปที่ 3-13 จากนั้นโปรแกรมจะทำงานตามที่ได้ตั้งค่าเอาไว้

8) เมื่อการทดสอบเสร็จสิ้นโปรแกรมจะหยุดการทดสอบโดยอัตโนมัติ และเพื่อให้พร้อมใช้งานในครั้งต่อไปให้ทำการล้างแก๊สทดสอบที่ค้างอยู่ในท่อ โดยปิดวาล์วที่ถังแก๊สและวาล์วท่อแก๊สให้แก๊สที่ค้างไหลออกไป

9) ตัดการเชื่อมโดยการกด disconnect ที่โปรแกรมควบคุมปริมาณแก๊สและโปรแกรมควบคุมการทำงานของอุปกรณ์ทดสอบแก๊ส ปิดเครื่องควบคุมการไหลของมวลและคอมพิวเตอร์

บทที่ 4
ผลการทดลอง

บทนี้นำเสนอผลการวิจัยและอภิปรายผลที่ได้จากการศึกษาการปรับปรุงโครงสร้างและพื้นผิวของแท่งนาโนทินออกไซด์ซึ่งถูกสังเคราะห์โดยเทคนิคดีซี แมกนีตรอนสปัตเตอริงร่วมกับการเอียงมุมและหมุนของแผ่นรองรับ โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อพัฒนาโครงสร้างนาโนที่มีคุณสมบัติเหมาะสมสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์ตรวจวัดแก๊ส ซึ่งการศึกษาครั้งนี้มุ่งเน้นการเปรียบเทียบผลของกระบวนการปรับปรุงพื้นผิวและโครงสร้างด้วยวิธีการที่แตกต่างกัน ได้แก่ การปรับปรุงด้วยพลาสมาแก๊สออกซิเจนภายใต้กำลังไฟฟ้าที่กำหนด การเคลือบผิวด้วยอนุภาคนาโนของโลหะ การอบอ่อนที่อุณหภูมิสูงเพื่อปรับปรุงลักษณะผลึกของวัสดุ นอกจากนี้ยังมีการศึกษาในรูปแบบของกระบวนการแบบสองขั้นตอน ซึ่งเป็นการผสมผสานกระบวนการต่าง ๆ ข้างต้นเข้าด้วยกันเพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพในเชิงโครงสร้างและสมบัติทางกายภาพของอุปกรณ์ตรวจวัดแก๊ส โดยจะการทดลองแบ่งออกเป็น 4 การทดลอง ดังนี้

4.1 ศึกษาลักษณะทางกายภาพของโครงสร้างแท่งนาโนทินออกไซด์เมื่อทำการปรับปรุงพื้นผิว

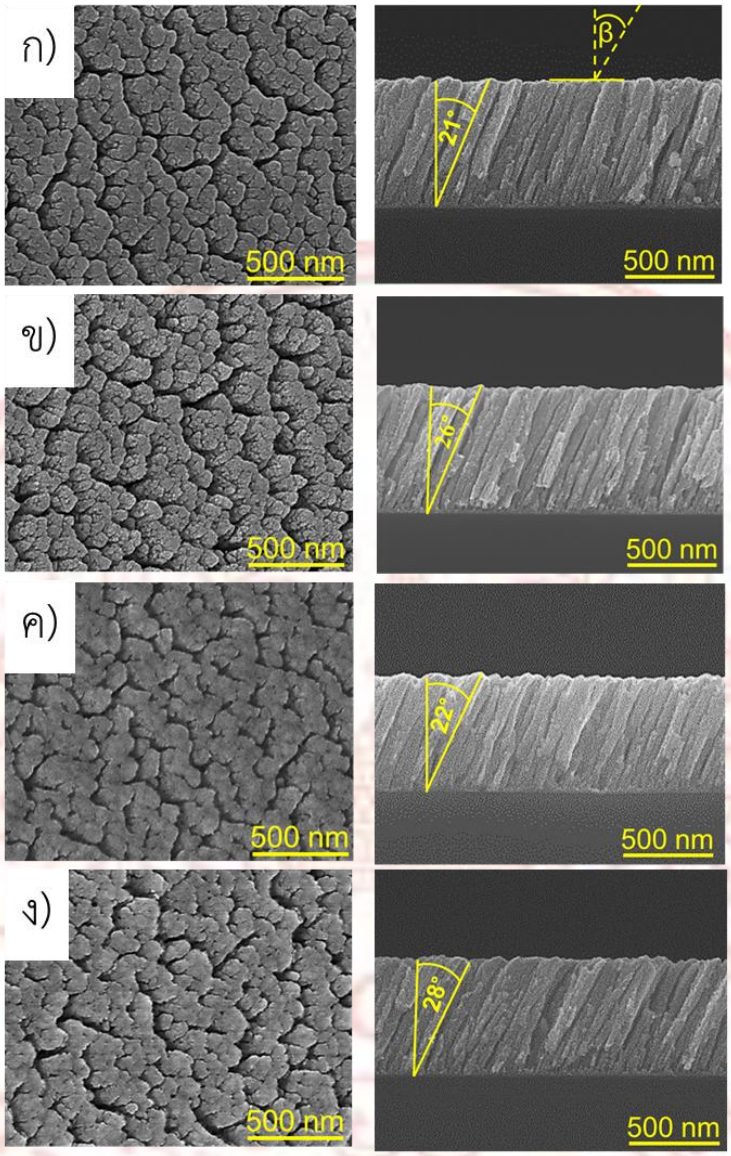
4.2 ศึกษากำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการพลาสมาแก๊สออกซิเจนเพื่อปรับปรุงโครงสร้างแท่งนาโนทินออกไซด์ที่มีส่งผลในการตอบสนองต่อสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่าย

4.3 ศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพของเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊สด้วยการเคลือบวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนโครงสร้างแท่งนาโนทินออกไซด์ที่ส่งผลในการตอบสนองต่อสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่าย

4.4 ศึกษาการเพิ่มพื้นที่ผิวของโครงสร้างแท่งนาโนทินออกไซด์ที่ได้จากการเตรียมด้วยระบบดีซี แมกนีตรอนสปัตเตอริงร่วมกับเทคนิคการเอียงมุมและหมุนแผ่นรองรับ และการใช้เทคนิคการควบคุมแก๊สไวปฏิกิริยาที่ส่งผลในการตอบสนองต่อสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่าย

4.1 ศึกษาลักษณะทางกายภาพของโครงสร้างแท่งนาโนทินออกไซด์เมื่อทำการปรับปรุงพื้นผิว

การเตรียมโครงสร้างแท่งนาโนทินออกไซด์ โดยในงานวิจัยนี้จะใช้ระบบดีซี แมกนีตรอนสปัตเตอริง (Direct Current Magnetron Sputtering: DCMS) ซึ่งเป็นเทคนิคพื้นฐาน ในการเตรียมโครงสร้างในระดับนาโนได้ในขั้นตอนเดียว นำมาเปรียบเทียบและศึกษาตัวแปรที่จะส่งผลต่อลักษณะทางกายภาพของแท่งนาโนทินออกไซด์

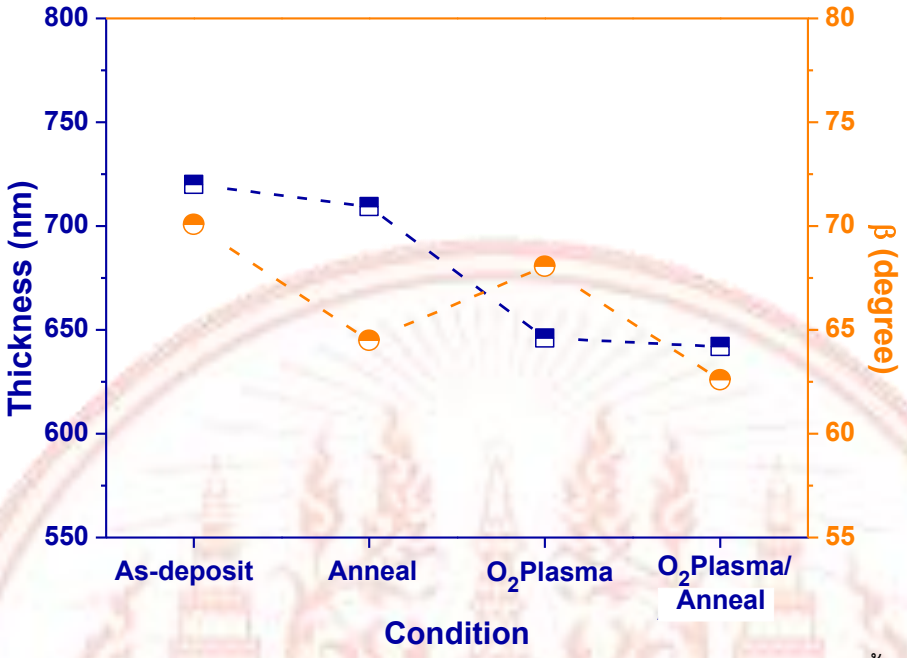


ภาพที่ 4-1 ภาพพื้นผิวและภาคตัดขวางจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FE-SEM) ของโครงสร้างแท่งนาโนทินออกไซด์ที่เตรียมในระบบดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอริง ร่วมกับเทคนิคการเอียงมุมแผ่นรองรับที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว ก) โครงสร้างดั้งเดิม, ข) อบอ่อน, ค) พลาสมาแก๊สออกซิเจน 25 วัตต์ และ ง) พลาสมาแก๊สออกซิเจน 25 วัตต์และนำไปอบอ่อน

ในการวิจัยนี้ ได้ทำการเตรียมแท่งนาโนทินออกไซด์ (SnO_2 Nanorods) โดยใช้เทคนิคดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง (DC Magnetron Sputtering) ร่วมกับการเอียงมุมของแผ่นรองรับ (Oblique Angle Deposition) ซึ่งทำให้เกิดการจัดเรียงตัวของอะตอมในลักษณะเฉพาะส่งผลให้ได้โครงสร้างแท่งนาโนที่มีลักษณะเอียงทำมุมกับพื้นผิวของแผ่นรองรับ โดยเรียกโครงสร้างที่สังเคราะห์ได้ก่อนผ่านกระบวนการใด ๆ ว่า “โครงสร้างดั้งเดิม” (As-deposited) ดังแสดงในภาพที่ 4-1(ก)

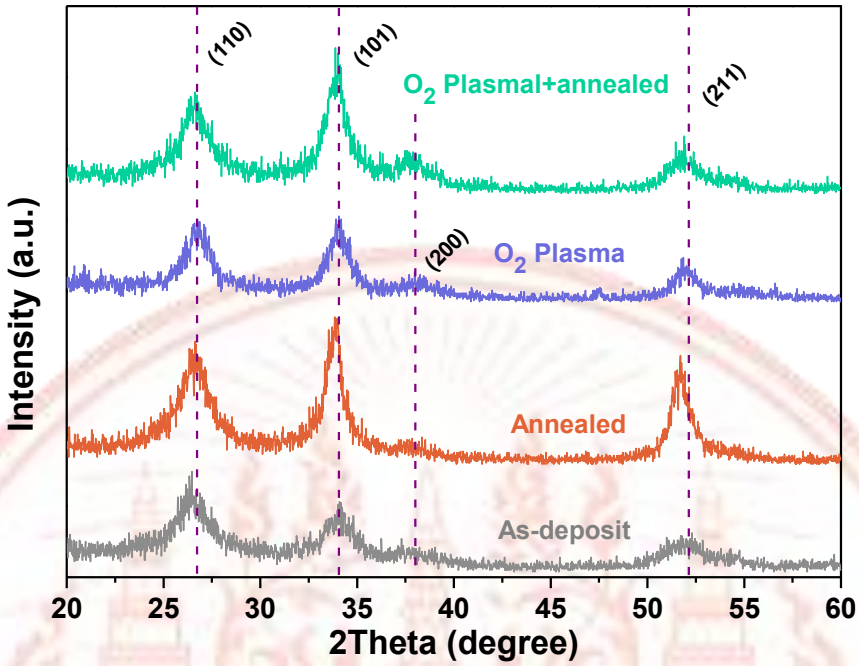
จากภาพจะเห็นว่าโครงสร้างแท่งนาโนที่เป็นโครงสร้างดั้งเดิมมีลักษณะเรียงตัวแยกจากกันอย่างชัดเจน เมื่อโครงสร้างดังกล่าวถูกนำไปผ่านกระบวนการอบอ่อน (Annealed) ในบรรยากาศอากาศที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง (ดังแสดงในภาพที่ 4-1(ข)) จะพบว่าระยะห่างระหว่างแท่งนาโนเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ อันเนื่องมาจากพลังงานความร้อนที่ช่วยให้อะตอมภายในโครงสร้างสามารถจัดเรียงตัวใหม่ได้อย่างมีระเบียบมากขึ้นส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างผลึกและเพิ่มความหนาแน่นของฟิล์มบาง [63] ในทางกลับกันเมื่อโครงสร้าง As-deposited ถูกนำไปผ่านกระบวนการพลาสมาแก๊สออกซิเจน (O_2 Plasma) ที่กำลังไฟฟ้า 25 วัตต์ เป็นเวลา 10 นาที (ภาพที่ 4-1(ค)) พบว่าพื้นผิวของแท่งนาโนมีการเชื่อมต่อกันมากขึ้นซึ่งอาจเกิดจากการระดมยิงของอะตอมออกซิเจนที่มีพลังงานสูง (Oxygen Bombardment) ทำให้เกิดพลังงานความร้อนเฉพาะที่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงในระดับพื้นผิว [64] อย่างไรก็ตาม เมื่อนำตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการพลาสมาแก๊สออกซิเจนแล้วนำไปอบอ่อนอีก (O_2 Plasma-Annealed) (ภาพที่ 4-1(ง)) พบว่าระยะห่างของแท่งนาโนเพิ่มขึ้นคล้ายกับกรณีของการอบอ่อนโดยตรงซึ่งสะท้อนให้เห็นถึงอิทธิพลของความร้อนที่มีต่อการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในโครงสร้างมากกว่าผลของการพลาสมาเพียงอย่างเดียว

นอกจากนี้จากการวิเคราะห์ภาพตัดขวางด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน พบว่าแท่งนาโนที่ได้จากเทคนิคนี้มีลักษณะเอียงทำมุมกับแผ่นรองรับ โดยเกิดจากผลของการตกกระทบของไอออนฟลักซ์ในมุมเฉียงร่วมกับปรากฏการณ์เงาบดบังตัวเอง (Shadowing Effect) ซึ่งทำให้แอด-อะตอม (Ad-atoms) ที่ตกลงบนพื้นผิวถูกจำกัดการเคลื่อนที่ส่งผลให้เกิดการเจริญเติบโตของโครงสร้างในแนวเอียงประมาณ 21 องศา ดังแสดงในภาพที่ 4-1(ก) อย่างไรก็ตาม หลังจากการอบอ่อนพบว่ามุมเอียงของแท่งนาโนเพิ่มขึ้นเล็กน้อย โดยอธิบายได้จากการจัดเรียงตัวใหม่ของอะตอมทิน (Sn) และออกซิเจน (O) ภายในโครงสร้างภายใต้อุณหภูมิที่สูงขึ้นทำให้ทิศทางการเติบโตของผลึกเปลี่ยนแปลงไป [65] ในขณะที่กระบวนการพลาสมาแม้จะมีอิทธิพลต่อพื้นผิว แต่ไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงมุมเอียงของแท่งนาโนอย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจากระยะเวลาพลาสมาที่น้อย (เพียง 10 นาที) และพลังงานที่ส่งผ่านลงไปในโครงสร้างภายในมีค่าน้อย จึงสามารถสรุปได้ว่าการอบอ่อนมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงมุมเอียงและโครงสร้างของแท่งนาโนทินออกไซด์มากกว่าการปรับปรุงด้วยการพลาสมาแก๊สออกซิเจน ดังแสดงในภาพที่ 4-1(ค) - (ง)



ภาพที่ 4-2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของแท่งนาโนทินออกไซด์ (เส้นสีน้ำเงิน) และความสัมพันธ์ระหว่างการทำมุมของแท่งนาโนทินออกไซด์กับแผ่นรองรับ (เส้นสีส้ม) ที่เตรียมในระบบดีซี แมกนีตรอนสปัตเตอริงร่วมกับเทคนิคการเอียงมุมแผ่นรองรับ

จากการวิเคราะห์ภาพตัดขวางของโครงสร้างแท่งนาโนทินออกไซด์ พบว่าโครงสร้างที่เตรียมได้มีความหนาโดยเฉลี่ยประมาณ 720 นาโนเมตร ซึ่งถือเป็นความหนาเริ่มต้นของฟิล์มบางในสภาวะ As-deposited เมื่อโครงสร้างดังกล่าวผ่านกระบวนการปรับปรุงด้วยวิธีต่าง ๆ ความหนาของชั้นฟิล์มมีแนวโน้มลดลง ดังแสดงในภาพที่ 4-2 กระบวนการอบอ่อนในบรรยากาศที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงให้เห็นว่าความหนาของโครงสร้างที่ลดลงเพียงเล็กน้อย โดยไม่ส่งผลกระทบอย่างมีนัยสำคัญซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าการอบอ่อนทำหน้าที่ปรับปรุงการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในโครงสร้างทำให้มีการรวมตัวกันอย่างหนาแน่นมากขึ้นและลดความบกพร่อง (Defect) ภายในโครงสร้าง ในทางตรงกันข้ามกระบวนการพลาสมาแก๊สออกซิเจนที่กำลังไฟฟ้า 25 วัตต์ กลับส่งผลกระทบต่อความหนาของฟิล์มบางอย่างชัดเจน โดยพบว่าความหนาของโครงสร้างลดลงมากกว่ากรณีของการอบอ่อนซึ่งเป็นผลมาจากพลังงานของอะตอมออกซิเจนที่ได้รับจากพลาสมาทำให้เกิดการระดมยิงที่ผิวฟิล์ม (Oxygen Bombardment) และกระตุ้นให้เกิดกระบวนการกัดกร่อน (Etching) ที่บริเวณพื้นผิวส่งผลให้ความหนาของฟิล์มลดลงอย่างมีนัยสำคัญ [66]

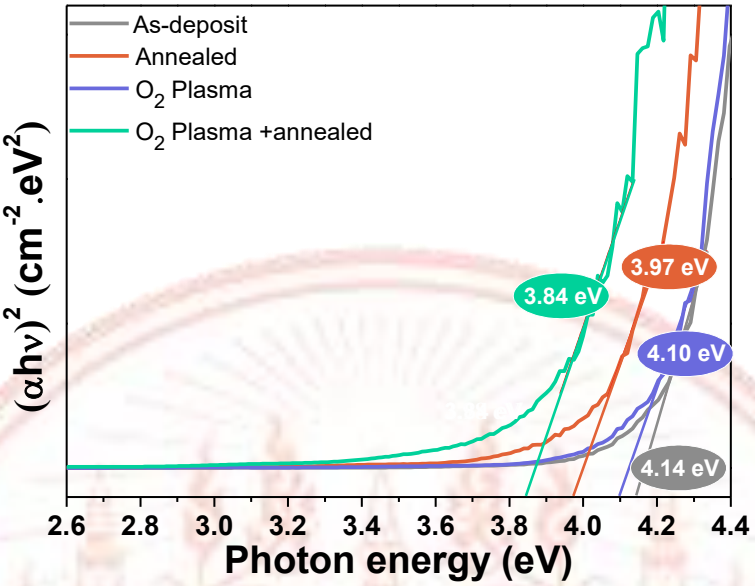


ภาพที่ 4-3 กราฟแสดงการเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแท่งนาโนทินออกไซด์จากการใช้เทคนิคการเอียงมุมแผ่นรองรับ

เมื่อนำตัวอย่างแท่งนาโนทินออกไซด์ที่เตรียมโดยใช้เทคนิคดีซี แมกนีตรอนสปัตเตอริงร่วมกับการเอียงมุมของแผ่นรองรับไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ โดยผลการวิเคราะห์แสดงในรูปที่ 4-2 ซึ่งพบว่าทุกเงื่อนไขของกระบวนการที่ใช้ในการเตรียมตัวอย่างแสดงลักษณะของโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล (tetragonal structure) ซึ่งเป็นโครงสร้างผลึกของทินออกไซด์ตามมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 041-01445 [9] โดยสามารถสังเกตพีคการเลี้ยวเบนของระนาบผลึก (110), (101) และ (211) ที่ตำแหน่งมุมการเลี้ยวเบน 2θ เท่ากับ 26.6°, 34.1° และ 51.91° ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบความเป็นผลึกของตัวอย่าง พบว่าตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการอบอ่อนมีความเป็นผลึกเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนซึ่งสามารถอธิบายได้จากการที่อะตอมในโครงสร้างมีเวลาในการจัดเรียงตัวใหม่ได้อย่างเป็นระเบียบมากขึ้นในระหว่างกระบวนการเย็นตัวอย่างช้า ๆ ภายในเตาอบ

ในขณะที่ตัวอย่างที่ผ่านการบำบัดด้วยพลาสมาออกซิเจนพบว่ามีการเพิ่มขึ้นของความเป็นผลึกเล็กน้อยเมื่อเทียบกับตัวอย่างที่ยังไม่ผ่านกระบวนการปรับปรุงพื้นผิว ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการที่พลังงานจากการระดมยิงของอะตอมออกซิเจนในขณะทำพลาสมาทำให้อะตอมออกซิเจนในโครงสร้างทินออกไซด์เกิดการจัดเรียงตัวใหม่ในระดับหนึ่ง

สำหรับตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการพลาสมาแก๊สออกซิเจนแล้วนำไปอบอ่อน พบว่าความเป็นผลึกของโครงสร้างเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญซึ่งบ่งชี้ว่าการรวมกันของกระบวนการทั้งสองสามารถช่วยในการปรับปรุงโครงสร้างผลึกของแท่งนาโนทินออกไซด์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ



ภาพที่ 4-4 แผนภาพ Tauc สำหรับการวิเคราะห์ค่าช่องว่างของแถบพลังงานของแท่งนาโนทินออกไซด์

จากภาพที่ 4-4 แสดงค่าพลังงานช่องว่างแถบ (Energy bandgap) ที่ได้จากการวิเคราะห์ของฟิล์มแท่งนาโนทินออกไซด์ที่ผ่านกระบวนการปรับปรุงพื้นผิวในรูปแบบต่าง ๆ ได้แก่ โครงสร้างดั้งเดิม อบอ่อน พลาสมาแก๊สออกซิเจน และพลาสมาแก๊สออกซิเจนร่วมกับการอบอ่อน โดยมีค่าช่องว่างของแถบพลังงานอยู่ที่ 4.14, 4.10, 3.97 และ 3.84 eV ตามลำดับ โดยคำนวณจากสมการที่ 4-1

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \tag{4-1}$$

โดยที่ α คือ สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (absorption coefficient)

$h\nu$ คือ พลังงานของโฟตอนที่ตกกระทบ

A คือ ค่าคงที่

E_g คือ ช่องว่างของแถบพลังงาน

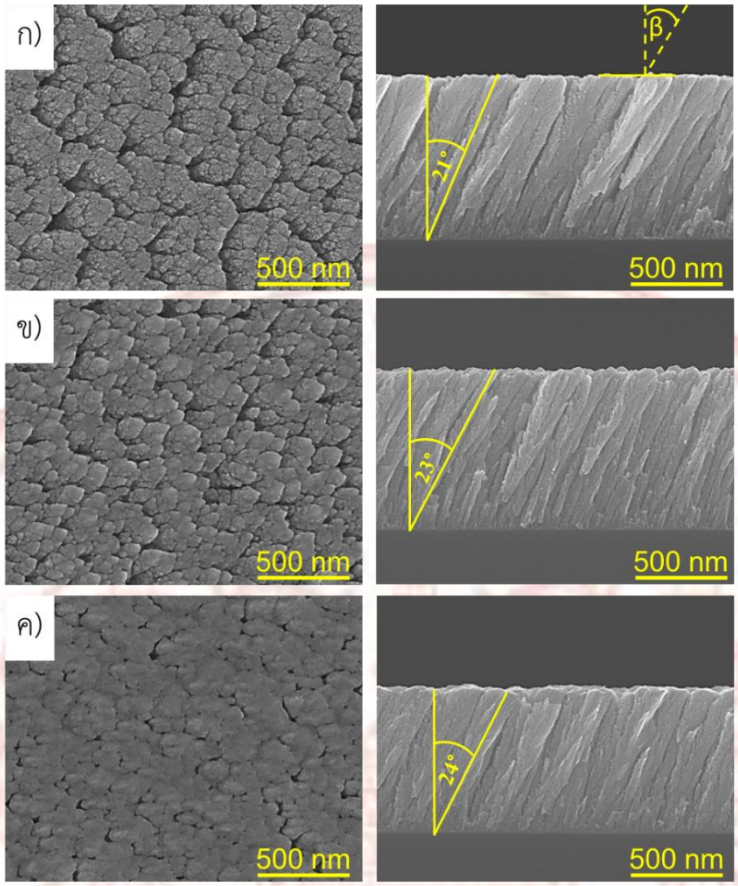
ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการปรับปรุงพื้นผิวช่วยเพิ่มความสามารถในการดูดกลืนโฟตอนที่มีพลังงานต่ำมากขึ้นซึ่งส่งผลให้ค่าช่องว่างของแถบพลังงานที่ได้ยังอยู่ในช่วงที่สอดคล้องกับค่าที่เคยมีการรายงานไว้ในงานวิจัยอื่น ๆ คือระหว่าง 3.3–4.5 eV [67, 68] ซึ่งแสดงให้เห็นถึงสมบัติของแท่งนาโนทินออกไซด์ที่เป็นวัสดุกึ่งตัวนำชนิดแถบกว้าง (Wide-bandgap semiconductor) โดยจากการใช้เทคนิคในการปรับสภาพพื้นผิวที่แบ่งเป็น 2 กรณี คือ กรณีการปรับสภาพพื้นผิวแบบ 1 ขั้นตอน พบว่าการอบอ่อนส่งผลต่อการลดลงของค่าช่องว่างของแถบพลังงานอย่างมีนัยสำคัญมากกว่าการ

ปรับปรุงพื้นผิวด้วยการพลาสมาแก๊สออกซิเจนซึ่งสามารถอธิบายได้จากการที่กระบวนการอบช่วยให้เกิดการจัดเรียงตัวของโครงสร้างผลึกดีขึ้น ลดจำนวนความบกพร่อง (defects) ภายในฟิล์ม และทำให้โครงสร้างนาโนมีความเสถียรมากยิ่งขึ้น ในกรณีของการปรับปรุงพื้นผิวแบบ 2 ขั้นตอน พบว่าค่าช่องว่างของแถบพลังงานลดลงมากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับการปรับปรุงพื้นผิวแบบ 1 ขั้นตอน ซึ่งช่องว่างแถบพลังงานลดลงเข้าใกล้ช่วงที่แสดงสมบัติของสารกึ่งตัวนำ

โดยสรุปผลการวิเคราะห์ทั้งหมดสะท้อนให้เห็นถึงความสำคัญของการศึกษานี้อย่างชัดเจน โดยแสดงให้เห็นถึงผลกระทบที่แตกต่างกันของการอบอ่อน การพลาสมาแก๊สออกซิเจน และกระบวนการปรับสภาพผิวแบบ 2 ขั้นตอน ที่มีต่อโครงสร้างแท่งนาโนทินออกไซด์ซึ่งส่งผลต่อสมบัติทางกายภาพ ความเป็นผลึก และคุณสมบัติทางแสงของฟิล์มบางอย่างมีนัยสำคัญ

4.2 ศึกษากำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการพลาสมาแก๊สออกซิเจนเพื่อปรับปรุงโครงสร้างแท่งนาโนทินออกไซด์ที่มีส่งผลในการตอบสนองต่อสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่าย

ภายในระบบของเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊สมีการให้ความร้อนอย่างต่อเนื่องในระหว่างการทำงาน ดังนั้นวัสดุที่ใช้จึงต้องมีความเสถียรทางโครงสร้าง (Structural Stability) ภายใต้สภาวะอุณหภูมิในการทดสอบ เพื่อไม่ให้สมบัติเกิดการเปลี่ยนแปลงระหว่างการใช้งาน ด้วยเหตุนี้ตัวอย่างทุกเงื่อนไขจึงต้องผ่านกระบวนการอบอ่อนก่อนการทดสอบแก๊ส เพื่อเพิ่มความเสถียรของโครงสร้างและประสิทธิภาพในการตรวจวัด งานวิจัยนี้มุ่งเน้นการปรับปรุงพื้นผิวของแท่งนาโนทินออกไซด์ โดยเฉพาะผลของกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในกระบวนการพลาสมาแก๊สออกซิเจนซึ่งมีผลต่อสมบัติของพื้นผิวและประสิทธิภาพของเซ็นเซอร์ในการตรวจจับแก๊ส

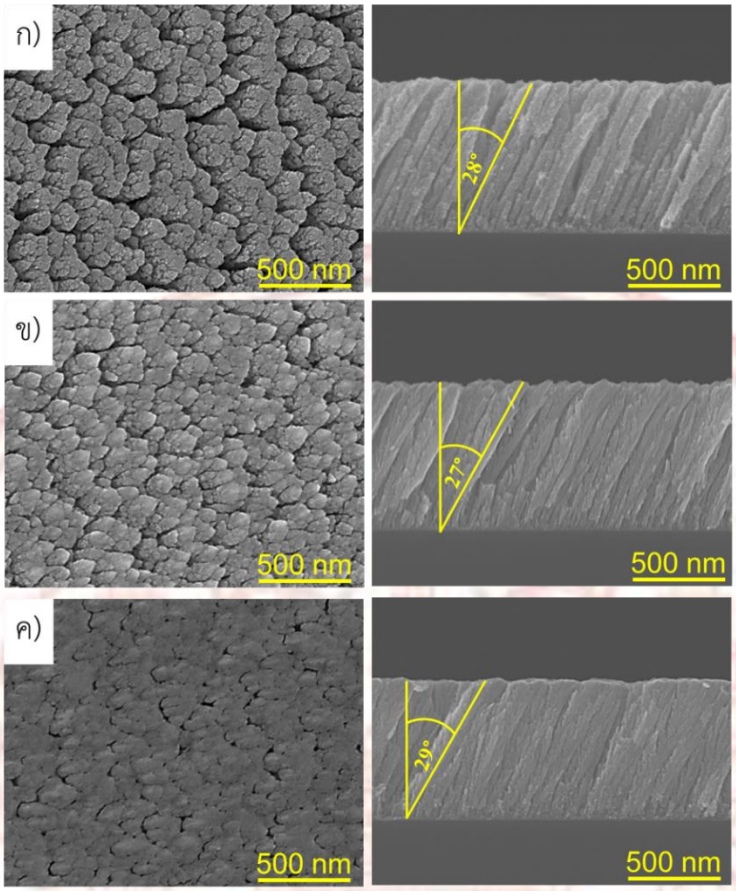


ภาพที่ 4-5 ภาพพื้นผิวและภาคตัดขวางจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FE-SEM) ของโครงสร้างแท่งนาโนทินออกไซด์ที่เตรียมในระบบดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอริงร่วมกับเทคนิคการเอียงมุมแผ่นรองรับ โดยกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการพลาสมา ก) 0 วัตต์ ข) 25 วัตต์ และ ค) 75 วัตต์ ตามลำดับ

จากภาพที่ 4-5 แสดงลักษณะโครงสร้างพื้นผิวของแท่งนาโนทินออกไซด์ที่เตรียมได้จากระบบดีซี แมกนีตรอนสปัตเตอริงร่วมกับเทคนิคการเอียงมุมของแผ่นรองรับ ซึ่งช่วยให้เกิดการเติบโตของแท่งนาโนในทิศทางที่เอียง ทำให้โครงสร้างที่ได้มีลักษณะเป็นแท่งเรียงตัวอย่างหลวมและมีช่องว่างระหว่างกันในระดับนาโนเมตร เมื่อแท่งนาโนทินออกไซด์ผ่านกระบวนการพลาสมาแก๊สออกซิเจนที่กำลังไฟฟ้า 25 วัตต์ (ภาพที่ 4-5 ข) พบว่าโครงสร้างแท่งนาโนเริ่มมีการผสานหรือเชื่อมติดกันมากขึ้น โดยเฉพาะบริเวณพื้นผิวส่วนบนของแท่งนาโน ซึ่งทำให้แท่งบางส่วนดูเหมือนรวมตัวเป็นแผ่นที่มีขนาดใหญ่ขึ้น นอกจากนี้ยังสังเกตได้ว่าส่วนยอดของแท่งนาโนมีลักษณะแหลมมากขึ้น แตกต่างจากตัวอย่างที่ยังไม่ได้ผ่านกระบวนการพลาสมาที่ส่วยยอดของแท่งนาโนยังคงทู่และแยกจากกันชัดเจน การเปลี่ยนแปลงนี้เป็นผลจากพลังงานที่ได้รับจากกระบวนการพลาสมาทำให้อะตอมออกซิเจนที่มี

พลังงานสูงกระทบกับพื้นผิวแท่งนาโน เกิดการระดมยิงและอาจเกิดความร้อนบางส่วนของพื้นผิว ส่งผลให้แท่งนาโนมีการเปลี่ยนรูปร่างบริเวณปลายและเกิดการเชื่อมต่อระหว่างกันมากขึ้น ดังในกรณีของการใช้พลาสมาที่กำลังไฟฟ้า 75 วัตต์ (ภาพที่ 4-5 ค) พบว่าการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างพื้นผิวยิ่งมีความชัดเจนมากขึ้น โดยแท่งนาโนทินออกไซด์มีการหลอมรวมกันอย่างต่อเนื่องจนดูคล้ายกับแผ่นเดียวกันซึ่งแสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มกำลังไฟฟ้าในกระบวนการพลาสมาจะเพิ่มพลังงานให้กับอะตอมออกซิเจนมากขึ้นส่งผลให้มีการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างพื้นผิวที่รุนแรง ลักษณะเฉพาะของการเอียงมุมแผ่นรองรับที่ใช้ในกระบวนการเตรียมโครงสร้างยังมีส่วนช่วยให้เกิดพื้นที่สัมผัสที่มากขึ้นระหว่างแท่งนาโนทำให้การเชื่อมต่อระหว่างแท่งเกิดได้ง่ายและสม่ำเสมอ จึงมีความเหมาะสมอย่างยิ่งต่อการนำไปประยุกต์ใช้ในงานด้านอุปกรณ์ตรวจจับแก๊ส เนื่องจากโครงสร้างพื้นผิวที่มีความต่อเนื่องและพื้นที่ผิวสัมผัสสูงจะส่งผลต่อการดูดซับแก๊สที่มีประสิทธิภาพมากขึ้น

อย่างไรก็ตามจากการวิเคราะห์ภาพตัดขวางของโครงสร้างพบว่า แม้โครงสร้างพื้นผิวจะมีการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจน แต่โครงสร้างภายในยังคงลักษณะของการเรียงตัวเป็นแท่งนาโนได้ดี โดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงในเชิงรูปร่างของแท่งที่สังเกตได้ชัดเจนเมื่อเปรียบเทียบก่อนและหลังผ่านกระบวนการพลาสมา ซึ่งแสดงให้เห็นว่ากระบวนการพลาสมามีผลกระทบเฉพาะกับพื้นผิวของโครงสร้างเท่านั้น



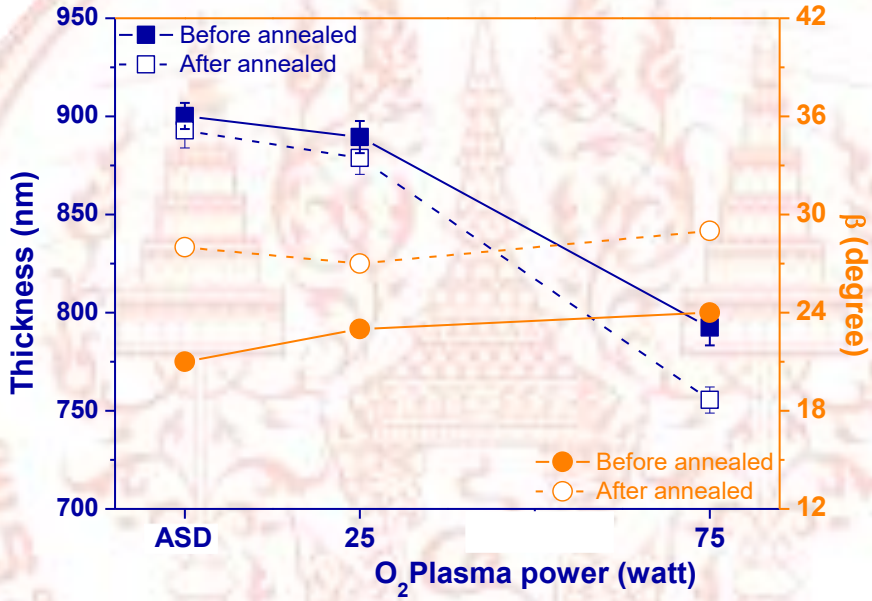
ภาพที่ 4-6 ภาพพื้นผิวและภาคตัดขวางจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FE-SEM) ของโครงสร้างแท่งนาโนทินออกไซด์ที่เตรียมในระบบดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอริงร่วมกับเทคนิคการเอียงมุมแผ่นรองรับ จากการนำทุกเงื่อนไขไปอบอ่อน ก) อบอ่อนโดยไม่มีการพลาสมา ข) 25 วัตต์ และ ค) 75 วัตต์ ตามลำดับ

จากภาพที่ 4-6 แสดงลักษณะโครงสร้างพื้นผิวของแท่งนาโนทินออกไซด์ที่เตรียมโดยเทคนิคดีซี แมกนีตรอนสปัตเตอริงร่วมกับการเอียงและหมุนแผ่นรองรับ ภายใต้เงื่อนไขต่าง ๆ หลังผ่านกระบวนการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าโครงสร้างพื้นผิวมีการเปลี่ยนแปลงในลักษณะที่ระยะห่างระหว่างแท่งนาโนเพิ่มมากขึ้น โดยเฉพาะเมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่างก่อนการอบอ่อนการเพิ่มของระยะห่างนี้เป็นผลมาจากการที่อะตอมภายในโครงสร้างได้รับพลังงานความร้อนทำให้อะตอมมีการจัดเรียงตัวใหม่อย่างมีระเบียบส่งผลให้โครงสร้างมีความหนาแน่นลดลงเล็กน้อยในแนวราบ แต่มีความเสถียรสูงขึ้นในเชิงผลึก

อย่างไรก็ตามการเปลี่ยนแปลงที่เกิดจากการอบอ่อนเพียงอย่างเดียวไม่ได้ส่งผลต่อโครงสร้างพื้นผิวอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเทียบกับตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการพลาสมาด้วยเหตุที่การอบอ่อนมีผลต่อโครงสร้างภายในมากกว่าพื้นผิว ในขณะที่พลาสมาด้วยแก๊สออกซิเจนจะส่งผลต่อพื้นผิวโดยตรง เช่น

การผสานตัวของแท่งนาโน การเปลี่ยนแปลงรูปร่างของปลายแท่ง และการลดขนาดช่องว่างระหว่างแท่ง

จากการวิเคราะห์ภาพตัดขวาง พบว่าแท่งนาโนที่ผ่านการอบอ่อนทั้งในกรณีที่ทำเฉพาะการอบอ่อนหรือผ่านกระบวนการพลาสมาแก๊สออกซิเจน มีลักษณะการเรียงตัวของแท่งนาโนที่คล้ายคลึงกัน ไม่แสดงความแตกต่างเชิงโครงสร้างอย่างชัดเจนซึ่งแสดงให้เห็นว่าการทำพลาสมาแก๊สออกซิเจนก่อนการอบอ่อนไม่ได้ส่งผลกระทบอย่างมีนัยสำคัญต่อการโน้มเอียงของแท่งนาโนเมื่อเปรียบเทียบกับการอบอ่อนเพียงอย่างเดียว

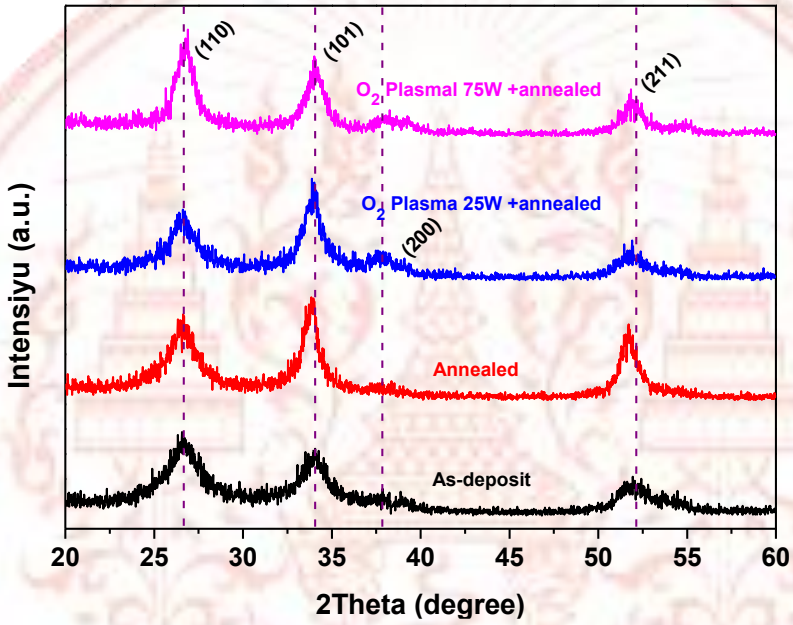


ภาพที่ 4-7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของแท่งนาโนทินออกไซด์กับกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการพลาสมา (เส้นสีน้ำเงิน) และความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของแท่งนาโนทินออกไซด์หลังจากนำไปอบอ่อนกับกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการพลาสมาร่วมกับการอบอ่อน (เส้นสีส้ม) ของโครงสร้างแท่งนาโนทินออกไซด์ที่เตรียมในระบบดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอริงร่วมกับเทคนิคการเอียงมุมแผ่นรองรับ

จากการวิเคราะห์ภาพตัดขวางของโครงสร้างแท่งนาโนทินออกไซด์ พบว่าความหนาของโครงสร้างที่ได้จากกระบวนการสปัตเตอริงอยู่ที่ 900.2 ± 6.67 นาโนเมตร ขณะที่การปรับปรุงพื้นผิวด้วยพลาสมาแก๊สออกซิเจนที่กำลังไฟฟ้า 25 และ 75 วัตต์ ส่งผลให้ความหนาลดลงเหลือ 889.48 ± 8.19 และ 792.39 ± 9.08 นาโนเมตร ตามลำดับ (ภาพที่ 4-7, เส้นสีน้ำเงิน)สำหรับกรณีที่นำไปอบอ่อนที่อุณหภูมิ 400 °C ความหนาของโครงสร้างอยู่ที่ 892.8 ± 8.85 นาโนเมตร และเมื่อใช้

กระบวนการพลาสมาร่วมกับการอบอ่อน ความหนาลดลงต่อเนื่องเป็น 878.78 ± 8.26 และ 755.52 ± 6.62 นาโนเมตร ตามลำดับ เมื่อใช้กำลังไฟฟ้าในการพลาสมาเท่ากับ 25 และ 75 วัตต์

ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า การเพิ่มกำลังไฟฟ้าในกระบวนการพลาสมามีผลชัดเจนต่อการลดลงของความหนาโครงสร้าง ซึ่งเป็นผลจากกระบวนการกัดกร่อน (etching) บนพื้นผิวของแท่งนาโนที่เกิดจากพลังงานของอะตอมออกซิเจนที่สูงขึ้นในระหว่างการพลาสมา

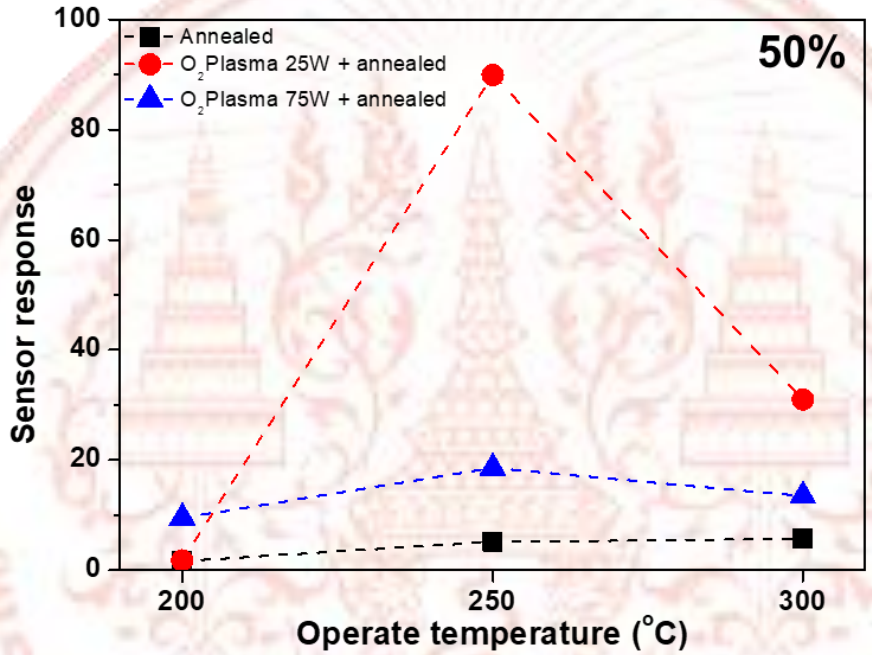


ภาพที่ 4-8 กราฟแสดงการเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแท่งนาโนทินออกไซด์จากการใช้เทคนิคการเอียงมุมแผ่นรองรับ

เมื่อนำตัวอย่างแท่งนาโนทินออกไซด์ที่เตรียมจากเทคนิคดีซี แมกนีตรอนสปัตเตอริงร่วมกับเทคนิคการเอียงมุมแผ่นรองรับไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) ดังแสดงในภาพที่ 4-8 พบว่าในทุกเงื่อนไขมีลักษณะโครงสร้างผลึกของ SnO_2 แบบเตตระโกนอล (tetragonal) โดยมีพีคการเลี้ยวเบนของระนาบ (110), (101) และ (211) ที่มุม 2θ เท่ากับ 26.6°, 34.1° และ 51.91° ตามลำดับ (อ้างอิง JCPDS #041-01445) หลังการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 400°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าความเป็นระเบียบของผลึกเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน สะท้อนจากความเข้มของพีคที่สูงขึ้น อันเนื่องมาจากกระบวนการจัดเรียงตัวใหม่ของอะตอมที่เกิดขึ้นระหว่างการเย็นตัวอย่างช้า ๆ ภายในเตาอบ

นอกจากนี้จากการเปรียบเทียบตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการพลาสมาด้วยแก๊สออกซิเจนก่อนนำไปอบอ่อน พบว่า ที่กำลังไฟฟ้า 75 วัตต์ มีความเข้มของพีคระนาบ (110) สูงกว่าระนาบ (101) ซึ่งบ่งชี้ถึงการเปลี่ยนแปลงของทิศทางการเจริญเติบโตของผลึก และอาจสัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงของพลังงานพื้นผิวที่เกิดจากการระดมยิงของอะตอมออกซิเจนในกระบวนการพลาสมา

4.2.1 ค่าการตอบสนองที่ความเข้มข้น 50%



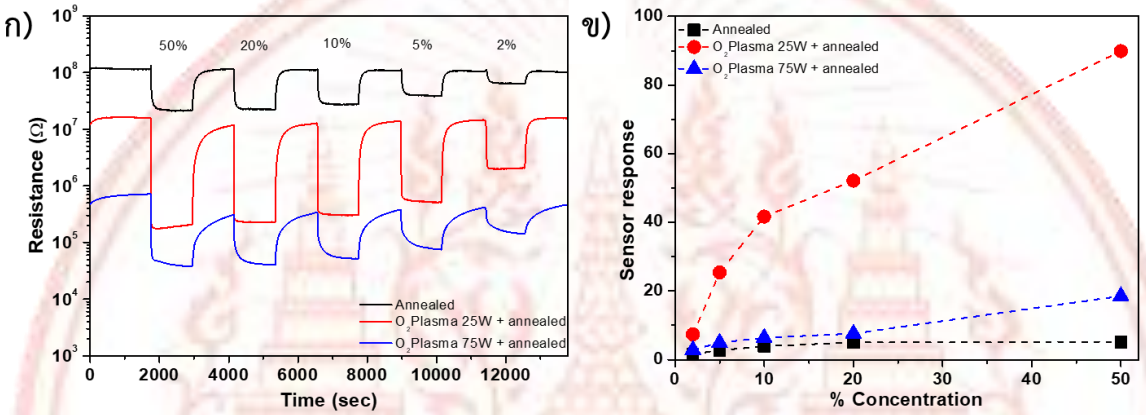
ภาพที่ 4-9 แสดงประสิทธิภาพการเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์ของเซ็นเซอร์แท่งนาโนทินที่อุณหภูมิในการทำงาน 200, 250 และ 300 องศาเซลเซียส ตรามลำดับ

จากภาพที่ 4-9 พบว่าอุณหภูมิในการทำงานที่ 250 °C ให้ค่าการตอบสนองสูงสุดเมื่อเทียบกับอุณหภูมิอื่น ๆ โดยเฉพาะในเงื่อนไขที่มีการ ผ่านพลาสมาด้วยแก๊สออกซิเจนที่กำลังไฟฟ้า 25 วัตต์ และตามด้วยการอบอ่อน ซึ่งแสดงประสิทธิภาพการตอบสนองได้เด่นชัดที่สุด

ค่าการตอบสนองที่สูงสุดที่อุณหภูมิ 250 °C สามารถอธิบายได้ว่า ณ อุณหภูมินี้ ไอออนออกซิเจนชนิด O_2^- มีความว่องไวสูงในการเกิดปฏิกิริยากับโมเลกุลฟอร์มัลดีไฮด์ อีกทั้งยังสอดคล้องกับพลังงานกระตุ้นที่เหมาะสมของแก๊สเป้าหมาย อย่างไรก็ตามเมื่ออุณหภูมิสูงเกินกว่า 300 °C จะมีการเปลี่ยนแปลงของชนิดออกซิเจนที่ดูดซับจาก O^- เป็น O^{2-} ซึ่งมีความว่องไวต่ำกว่า และเมื่ออุณหภูมิสูงมากขึ้นไปอีก โมเลกุลออกซิเจนที่ดูดซับไว้จะเริ่มแยกตัวออกจากผิวของวัสดุ ตรวจวัด ส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาและจำนวนจุดปฏิสัมพันธ์กับแก๊สลดลงตามไปด้วย [69, 70]

จากผลการทดลองนี้ จึงเลือกใช้อุณหภูมิในการทำงานที่ 250 °C เป็นเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดในการตรวจจับแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์ และได้นำไปประยุกต์ใช้ในการทดสอบการตอบสนองกับแก๊ส VOCs อื่น ได้แก่ โทลูอีนและเอทานอล เพื่อประเมินสมรรถนะของเซ็นเซอร์เพิ่มเติมในด้าน ค่าการตอบสนอง (Response) เวลาในการตอบสนอง (Response Time) และเวลาในการคืนสภาพ (Recovery Time)

4.2.2 ค่าการตอบสนองของแก๊สที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 4-10 แสดงประสิทธิภาพการตรวจจับแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์ของเซ็นเซอร์แท่งนาโนทินออกไซด์

ก) ค่าความต้านทานของอุเซ็นเซอร์ในการตรวจจับแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์

ข) ความสามารถในการตอบสนองเซ็นเซอร์ในการตรวจจับแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์

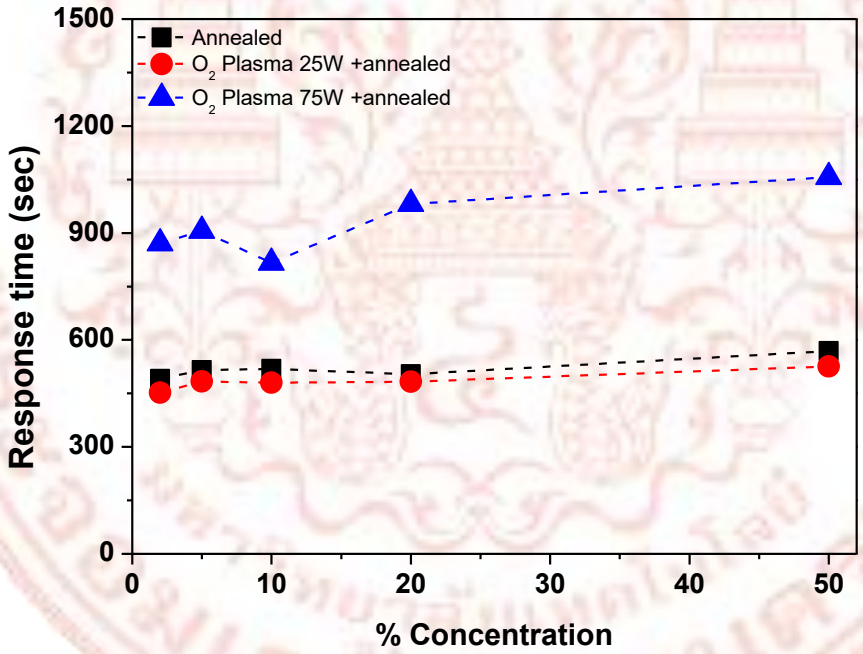
จากการทดสอบประสิทธิภาพการตอบสนองต่อแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์ดังภาพภาพที่ 4-10 ก) พบว่าเซ็นเซอร์สามารถตรวจวัดความเข้มข้นของแก๊สได้ต่ำสุดที่ 2% ของความเข้มข้นมาตรฐานที่คิดเป็น 100% ซึ่งแสดงถึงความไวของเซ็นเซอร์ที่อยู่ในระดับที่น่าสนใจจากภาพที่ 4-10 ข) ที่แสดงค่าการตอบสนองของเซ็นเซอร์ในเงื่อนไขต่าง ๆ โดยเงื่อนไขที่ให้ผลดีที่สุดคือการพลาสมาด้วยแก๊สออกซิเจนที่กำลังไฟฟ้า 25 วัตต์ร่วมกับการอบอ่อนมีค่าการตอบสนองที่ความเข้มข้น 50% อยู่ที่ 89.88 ขณะที่การทำพลาสมาที่ 75 วัตต์ร่วมกับการอบอ่อน และการอบอ่อนเพียงอย่างเดียวแสดงค่าการตอบสนองที่ต่ำกว่าคือ 18.56 และ 5.14 ตามลำดับ ผลลัพธ์ดังกล่าวแสดงให้เห็นว่า กระบวนการพลาสมาโดยเฉพาะที่กำลังไฟฟ้า 25 วัตต์ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของเซ็นเซอร์ได้อย่างชัดเจน เนื่องจากกระบวนการพลาสมาช่วยเพิ่มช่องว่างออกซิเจน (Oxygen Vacancies) บนพื้นผิวของโครงสร้างแท่งนาโนทินออกไซด์ซึ่งส่งผลให้มีการดูดซับออกซิเจน (Adsorbed Oxygen) เพิ่มขึ้น เมื่อเซ็นเซอร์สัมผัสกับแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์ซึ่งเป็นแก๊สรีดิวซ์ โมเลกุลของแก๊สจะทำปฏิกิริยากับไอออนออกซิเจนที่ดูดซับอยู่

บนพื้นผิวเกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนกลับคืนสู่โครงสร้างของทินออกไซด์ทำให้กำแพงศักย์ (potential barrier) ระหว่างเกรนลดลงทำให้ค่าความต้านทานลดลงและค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น

นอกจากนี้การที่พลาสมาที่กำลังไฟฟ้า 25 วัตต์แสดงค่าการตอบสนองที่ดีกว่าการพลาสมาที่กำลังไฟฟ้า 75 วัตต์เป็นผลจากการที่เมื่อพลังงานในการพลาสมาสูงขึ้นทำให้พื้นผิวมีการเชื่อมต่อกันที่มากเกินไปดังภาพที่ 4-6 ค) ทำให้โมเลกุลของแก๊สเข้าไปภายในโครงสร้างของทินออกไซด์ได้ยากขึ้น จึงทำให้มีค่าการตอบสนองที่ลดลง

ดังนั้นการปรับปรุงพื้นผิวด้วยกระบวนการพลาสมาออกซิเจนที่กำลังไฟฟ้าที่เหมาะสม (25 วัตต์) จึงมีบทบาทสำคัญในการเพิ่มจุดปฏิสัมพันธ์ระหว่างแก๊สเป้าหมายกับพื้นผิวส่งผลให้ค่าการตอบสนองสูงขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ

4.2.3 เวลาในการตอบสนองของแก๊ส

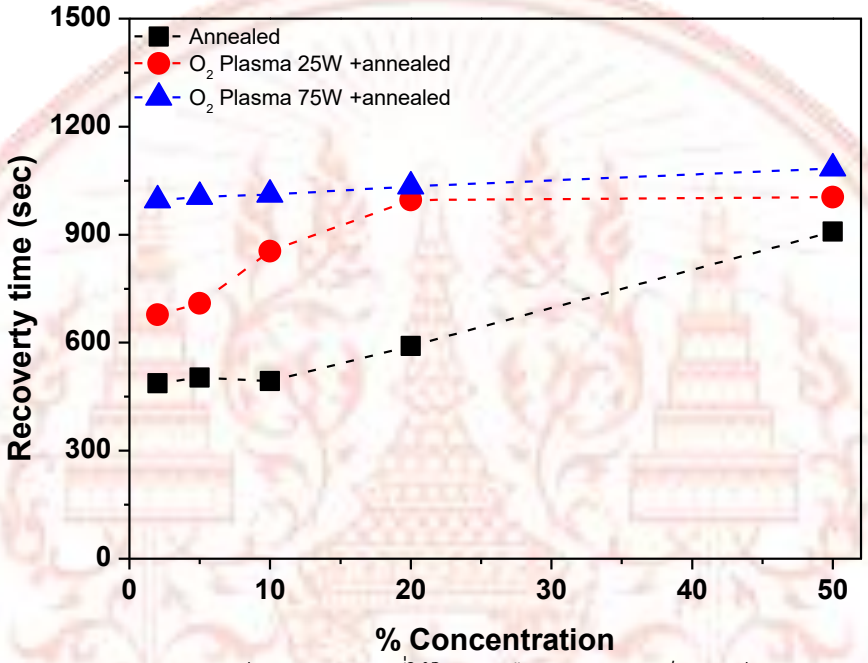


ภาพที่ 4-11 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการตอบสนองของเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊สกับความเข้มข้นของแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์ที่อุณหภูมิในการทำงาน 250 องศาเซลเซียส

จากภาพที่ 4-11 แสดงให้เห็นว่าเซ็นเซอร์ที่ผ่านการพลาสมาออกซิเจนที่กำลังไฟฟ้า 25 วัตต์ มีระยะเวลาในการตอบสนองต่อแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์ที่ความเข้มข้น 50% โดยใช้เวลา 526 วินาที (8.77 นาที) ซึ่งน้อยที่สุดเมื่อเทียบกับเงื่อนไขอื่น ๆ สะท้อนถึงประสิทธิภาพที่เหนือกว่าในการตรวจจับแก๊สเป้าหมายได้อย่างรวดเร็ว ในขณะที่เงื่อนไขของการอบอ่อนเพียงอย่างเดียว ใช้เวลาในการตอบสนองมากกว่าเล็กน้อยอยู่ที่ 569 วินาที (9.48 นาที) ส่วนเงื่อนไขที่ใช้พลาสมาที่กำลังไฟฟ้า 75 วัตต์ร่วมกับ

การอบอ่อนแสดงระยะเวลาในการตอบสนองที่นานที่สุดอยู่ที่ 1057 วินาที (17.62 นาที) ซึ่งอาจเป็นผลจากโครงสร้างพื้นผิวที่เชื่อมต่อกันมากเกินไปหรือเกิดการลดลงของปริมาณจุดดูดซับออกซิเจนที่เหมาะสมต่อปฏิกิริยากับแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์จึงทำให้ใช้เวลาในการตอบสนองต่อแก๊สที่มากที่สุด

4.2.4 เวลาในการคืนสภาพ

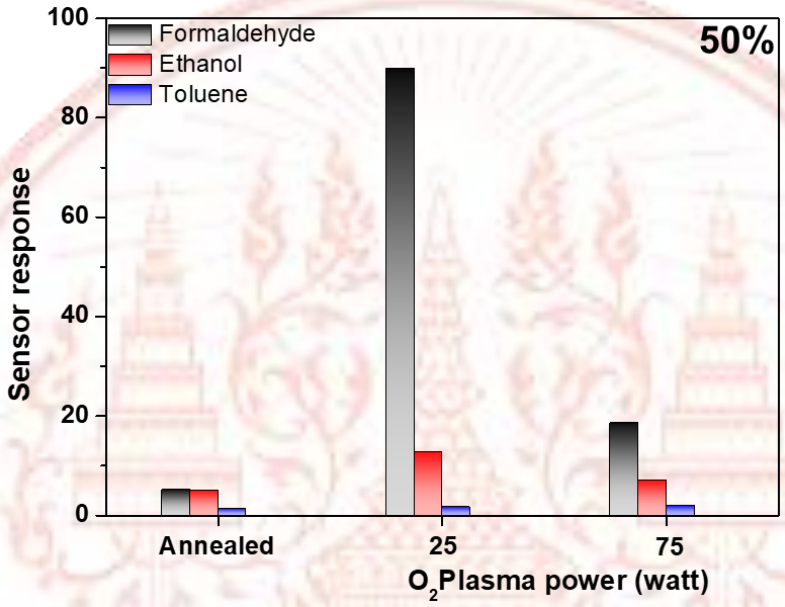


ภาพที่ 4-12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการคืนสภาพของเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊สกับความเข้มข้นของแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์ที่อุณหภูมิในการทำงาน 250 องศาเซลเซียส

จากภาพที่ 4-12 พบว่าเซ็นเซอร์ที่ผ่านการอบอ่อนโดยไม่มีการปรับสภาพด้วยพลาสมา แสดงระยะเวลาในการคืนสภาพที่สั้นที่สุดอยู่ที่ 908 วินาที (15.13 นาที) เมื่อเปรียบเทียบกับเงื่อนไขอื่น ๆ ในทางกลับกันเงื่อนไขที่ผ่านการพลาสมาด้วยออกซิเจนที่กำลังไฟฟ้า 25 วัตต์ร่วมกับการอบอ่อนแสดงระยะเวลาในการคืนสภาพที่นานขึ้นเล็กน้อยโยใช้เวลาอยู่ที่ 1004 วินาที (16.73 นาที) ซึ่งอาจเนื่องมาจากค่าการตอบสนองที่สูงกว่าทุกเงื่อนไขอาจเป็นภายในโครงสร้างมีปริมาณช่องว่างออกซิเจนที่มากจึงสามารถดูดซับแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์ได้มากจึงทำให้ต้องใช้เวลานานขึ้นในการปลดปล่อยโมเลกุลแก๊สเป้าหมายที่ดูดซับไว้บนพื้นผิวออกไปจนหมดเพื่อกลับเข้าสู่สถานะเริ่มต้น สำหรับเงื่อนไขที่ผ่านการพลาสมาด้วยออกซิเจนที่กำลังไฟฟ้า 75 วัตต์ร่วมกับการอบอ่อนพบว่าใช้ระยะเวลาในการคืนสภาพมากที่สุดและยังไม่ถึงสภาวะคงที่ภายในช่วงเวลาทดสอบแสดงให้เห็นถึงประสิทธิภาพในการคืนสภาพที่ลดลงซึ่งอาจเป็นผลจากโครงสร้างพื้นผิวที่เชื่อมต่อกันมากเกินไปจึงทำให้การคายโมเลกุลของ

แก๊สทำได้ยากหรือเกิดการลดลงของปริมาณจุดดูดซับออกซิเจนที่เหมาะสมต่อปฏิกิริยากับแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์จึงทำให้ใช้เวลาในการคืนสภาพต่อแก๊สที่มากที่สุด

4.2.5 เปรียบเทียบค่าการตอบสนองของแก๊สที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 4-13 แสดงการเปรียบเทียบการตอบสนองของเซ็นเซอร์ในการตรวจจับแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์, เอทานอลและโทลูอีนที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียสของแท่งนาโนทินออกไซด์ที่ความเข้มข้น 50%

จากการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของเซ็นเซอร์ในการตรวจวัดแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์ เอทานอล และโทลูอีนที่อุณหภูมิการทำงาน 250 °C และที่ความเข้มข้นสูงสุดที่ใช้ในการทดสอบ (ดังแสดงในภาพที่ 4-13) พบว่าเงื่อนไขที่ผ่านพลาสมาด้วยแก๊สออกซิเจนที่กำลังไฟฟ้า 25 วัตต์ร่วมกับการอบอ่อนแสดงประสิทธิภาพในการตอบสนองที่ดีที่สุดต่อแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์ โดยมีค่าการตอบสนองที่ค่าความเข้มข้น 50% อยู่ที่ 89.88 สำหรับแก๊สเอทานอลและโทลูอีนค่าการตอบสนองอยู่ที่ 12.72 และ 1.62 ตามลำดับ และนอกจากนี้จะเห็นได้ว่าการพลาสมาช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการตอบสนองของเซ็นเซอร์ให้สูงขึ้นมากกว่าการอบอ่อนเพียงอย่างเดียว

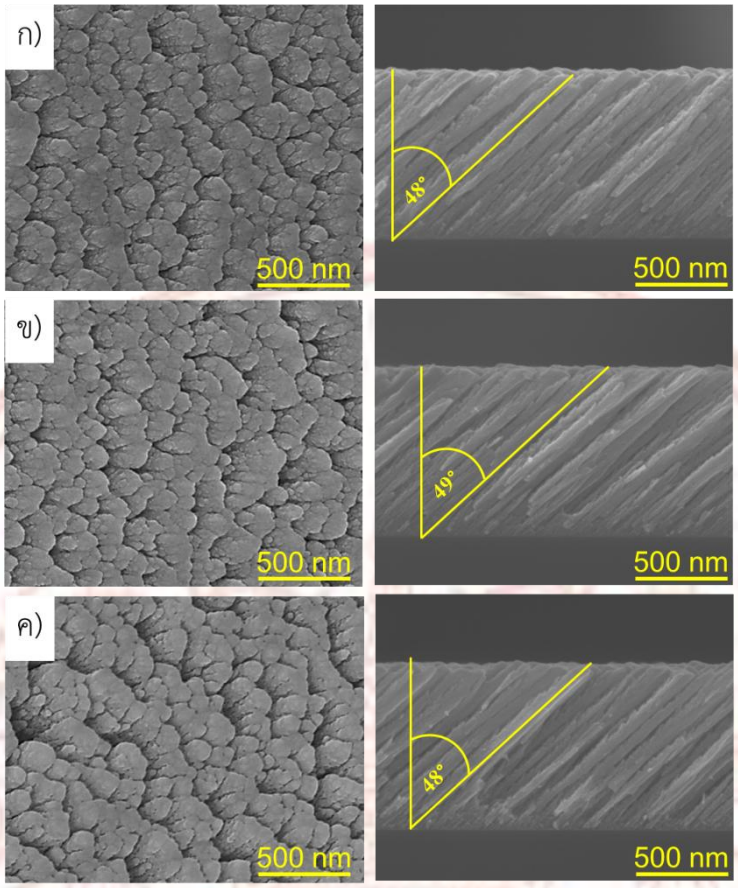
การที่เซ็นเซอร์สามารถตอบสนองต่อฟอร์มัลดีไฮด์ได้ดีกว่าแก๊สชนิดอื่น สะท้อนให้เห็นถึงบทบาทสำคัญของโครงสร้างพื้นผิวและจำนวนช่องว่างออกซิเจนที่เพิ่มขึ้นจากกระบวนการปรับปรุงดังกล่าว

เนื่องจากตำแหน่งเหล่านี้ทำหน้าที่เป็นจุดดูดซับที่ช่วยให้มีการเกิดปฏิกิริยากับโมเลกุลของฟอร์มัลดีไฮด์ ส่งผลให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนกลับคืนสู่โครงสร้างและทำให้การนำไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงได้เด่นชัด สำหรับการตอบสนองต่อเอทานอลแม้ค่าที่ได้จะสูงขึ้นเล็กน้อยเมื่อมีการปรับปรุงโครงสร้าง แต่ยังคงต่ำกว่าฟอร์มัลดีไฮด์อย่างมาก ปัจจัยสำคัญมาจากขนาดและโครงสร้างทางเคมีของเอทานอลที่ทำให้การแพร่เข้าสู่พื้นผิวและการเกิดปฏิกิริยาไม่รุนแรงเท่ากับฟอร์มัลดีไฮด์ ขณะที่การตอบสนองต่อโทลูอีนมีค่าต่ำที่สุดในทุกเงื่อนไข ซึ่งสอดคล้องกับสมบัติของโทลูอีนที่มีโครงสร้างโมเลกุลขนาดใหญ่และมีความเสถียรทางเคมีสูงจึงยากต่อการเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนบนพื้นผิวเซ็นเซอร์

ดังนั้น ผลการทดลองชี้ให้เห็นว่าการปรับปรุงโครงสร้างด้วยการพลาสมาออกซิเจนร่วมกับการอบอ่อนเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพที่สุดต่อการเพิ่มค่าการตอบสนอง โดยเฉพาะอย่างยิ่งสำหรับฟอร์มัลดีไฮด์ซึ่งเป็นแก๊สที่มีความสำคัญต่อการตรวจวัดในกลุ่มสารอินทรีย์ระเหยง่าย (VOCs) แสดงถึงศักยภาพของเทคนิคดังกล่าวในการประยุกต์ใช้จริงสำหรับการพัฒนาเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊สที่มีความไวและจำเพาะสูง

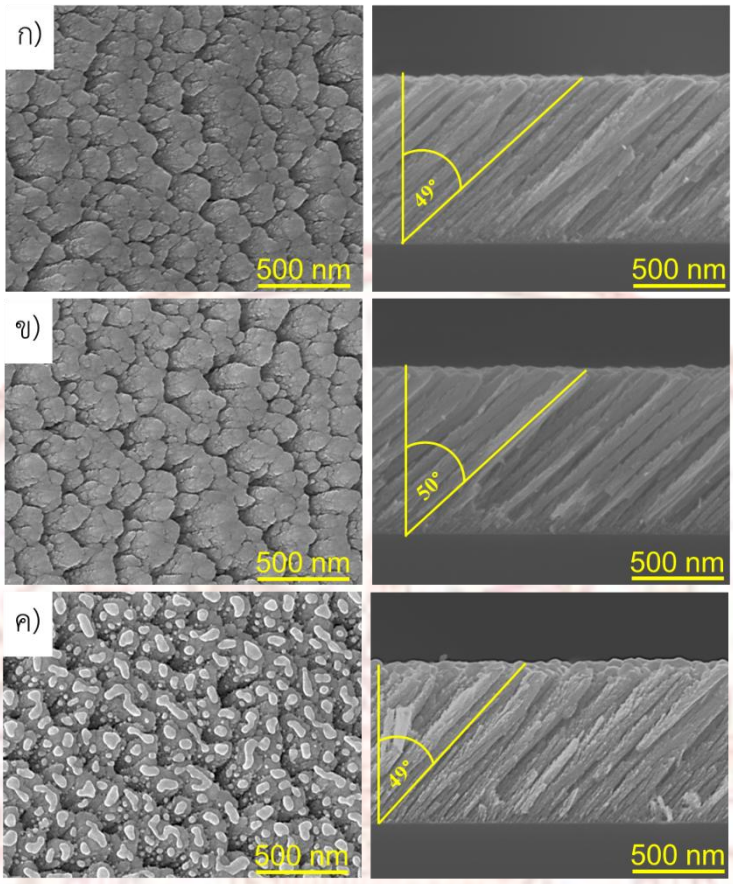
4.3 ศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพของเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊สด้วยการเคลือบวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนโครงสร้างแท่งนาโนทินออกไซด์ที่ส่งผลในการตอบสนองต่อสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่าย

ในการทดสอบประสิทธิภาพของอุปกรณ์ตรวจจับแก๊สที่ชั้นฟิล์มบนอิเล็กโทรดของแผ่นรองรับ LTCC ถูกเตรียมด้วยเทคนิคสปัตเตอเริงสำหรับการทดสอบโครงสร้างที่มีการเคลือบอนุภาคนาโนโลหะลงบนโครงสร้างของแท่งนาโนทินออกไซด์ที่มีการนำไปพลาสมาแก๊สออกซิเจนที่ 25 วัตต์ ร่วมกับการอบอ่อน จากนั้นทำการเปรียบเทียบผลการเคลือบอนุภาค 3 เงื่อนไข คือ 1) ไม่มีการเคลือบอนุภาคโลหะ 2) เคลือบอนุภาคแพลทินัม และ 3) เคลือบอนุภาคทอง ตามลำดับ เพื่อตรวจวัดค่าความเข้มข้นของแก๊สที่ใช้ในการทดสอบซึ่งในการทดสอบจะทำให้ทราบค่าการตอบสนอง ระยะเวลาที่ใช้ในการตอบสนอง และระยะเวลาที่ใช้ในการคืนสภาพในการทดสอบแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์โดยใช้อุณหภูมิในการทำงานที่ 250 องศาเซลเซียส



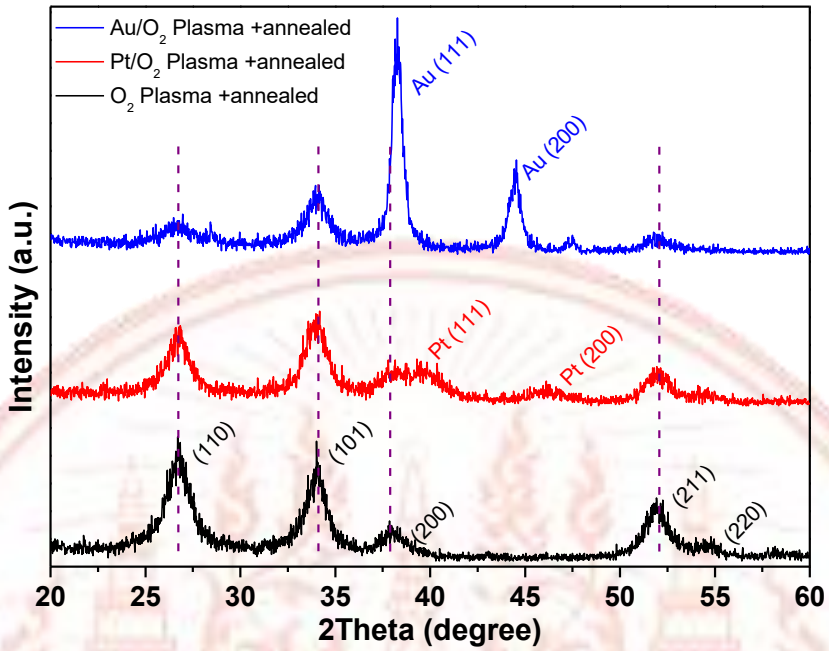
ภาพที่ 4-14 ภาพพื้นผิวและภาคตัดขวางจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FE-SEM) ของโครงสร้างแท่งนาโนทินออกไซด์ที่เตรียมในระบบดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอริงร่วมกับเทคนิคการเอียงมุมแผ่นรองรับและนำไปพลาสมาด้วยแก๊สออกซิเจน 25 วัตต์ โดยที่ ก) ไม่มีการเคลือบอนุภาคโลหะ, ข) เคลือบอนุภาคแพลทินัม และ ค) เคลือบอนุภาคทอง ตามลำดับ

ในการทดลองนี้ได้ทำการเคลือบอนุภาคนาโนโลหะลงบนโครงสร้างแท่งนาโนทินออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยพลาสมาแก๊สออกซิเจนที่กำลังไฟฟ้า 25 วัตต์ โดยควบคุมเวลาในการเคลือบให้คงที่ที่ 20 วินาที เพื่อประเมินผลของกระบวนการเคลือบต่อโครงสร้างพื้นผิวและความต่อเนื่องของชั้นอนุภาคจากภาพที่ 4-14 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดทั้งในมุมมองพื้นผิวและภาพตัดขวางพบว่าไม่ปรากฏความแตกต่างที่ชัดเจนระหว่างตัวอย่างในทั้ง 3 เงื่อนไข หลังการเคลือบอนุภาคโลหะซึ่งอาจเกิดจากปริมาณอนุภาคที่เคลือบยังน้อยเกินไปที่จะส่งผลต่อโครงสร้างเชิงรูปทรงอย่างมีนัยสำคัญในระดับที่กล้อง FE-SEM สามารถแยกแยะได้



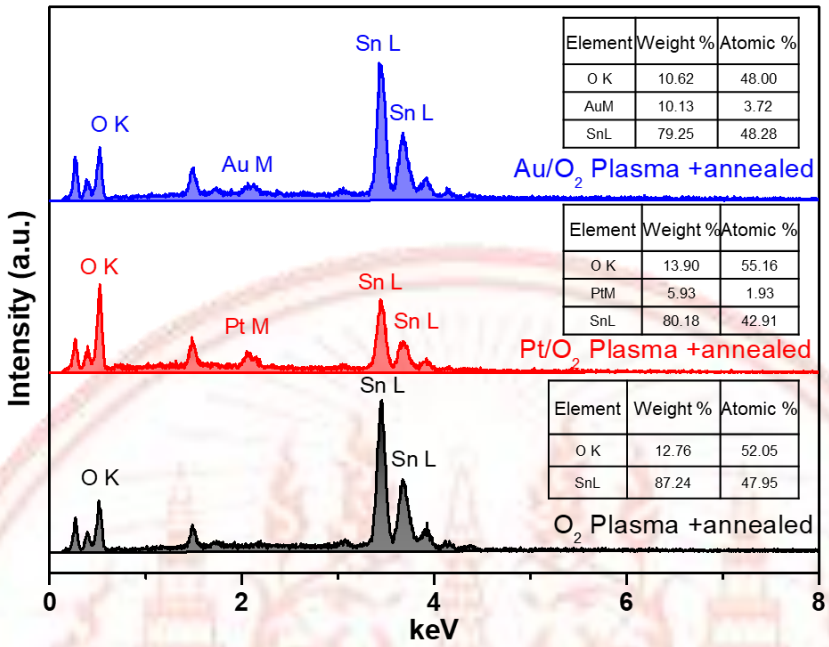
ภาพที่ 4-15 ภาพพื้นผิวและภาคตัดขวางจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FE-SEM) ของโครงสร้างแท่งนาโนทินออกไซด์ที่เตรียมในระบบดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอริงร่วมกับเทคนิคการเอียงมุมแผ่นรองรับจากนั้นนำไปพลาสมาด้วยแก๊สออกซิเจน 25 วัตต์และอบอ่อน โดยที่ ก) ไม่มีการเคลือบอนุภาคโลหะ, ข) เคลือบอนุภาคแพลทินัม และ ค) เคลือบอนุภาคทอง ตามลำดับ

จากภาพที่ 4-15 แสดงภาพโครงสร้างพื้นผิวแท่งนาโนทินออกไซด์หลังผ่านกระบวนการอบอ่อนในเงื่อนไขที่ ก) ไม่มีการเคลือบ และ ข) เคลือบด้วยอนุภาคนาโนแพลทินัมพบว่าไม่ปรากฏความแตกต่างที่ชัดเจนหรือมีนัยสำคัญในเชิงลักษณะผิวที่มีการเปลี่ยนแปลงของตัวอย่างทั้ง 2 เงื่อนไข ในขณะที่ภาพที่ 4-15 ค) ซึ่งเป็นเงื่อนไขที่เคลือบด้วยอนุภาคนาโนทองพบว่าเกิดการรวมตัวของอนุภาคทองบนพื้นผิวแท่งนาโนอย่างเด่นชัดซึ่งแสดงถึงการเกาะกลุ่มของอนุภาคทองหลังการเคลือบ สำหรับภาคตัดขวางของทุกเงื่อนไข ไม่พบความแตกต่างที่เด่นชัดก่อนและหลังการเคลือบด้วยอนุภาคนาโนโลหะซึ่งสอดคล้องกับข้อสังเกตว่าการเคลือบโลหะในช่วงเวลาสั้น (20 วินาที) มีผลเฉพาะที่พื้นผิวหรือแค่บริเวณส่วนบนของแท่งนาโนเท่านั้น



ภาพที่ 4-16 กราฟแสดงการเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแท่งนาโนทินออกไซด์จากการใช้เทคนิคการเอียงมุมแผ่นรองรับจากนั้นนำไปพลาสมาด้วยแก๊สออกซิเจน 25 วัตต์และอบอ่อน โดยที่ ไม่มีการเคลือบอนุภาคโลหะ (เส้นสีดำ), เคลือบอนุภาคแพลทินัม (เส้นสีแดง) และเคลือบอนุภาคทอง (เส้นสีน้ำเงิน)

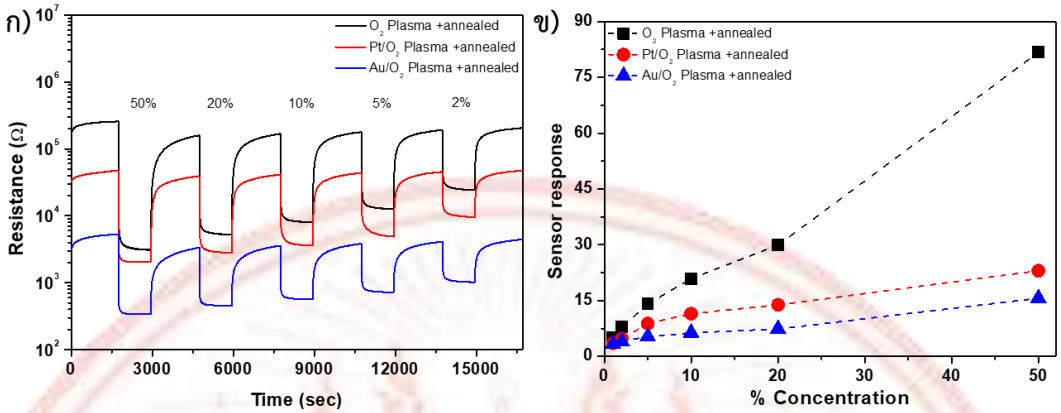
เมื่อนำตัวอย่างแท่งนาโนทินไดออกไซด์ที่เตรียมโดยเทคนิคดีซี แมกนีตรอนสปัตเตอริงมาทำการเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์หลังจากผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยพลาสมาออกซิเจนที่กำลังไฟฟ้า 25 วัตต์ร่วมกับการอบอ่อนพบว่าทุกเงื่อนไขยังคงแสดงลักษณะเฟสผลึกแบบรูไทล์ของทินออกไซด์อย่างชัดเจน อย่างไรก็ตามจากภาพที่ 4-16 พบการเปลี่ยนแปลงเมื่อมีการเคลือบอนุภาคนาโนโลหะแพลทินัมและทองซึ่งมีการปรากฏของพีคการเลี้ยวเบนที่ตำแหน่งระนาบ (111) และ (200) ตามลำดับ [9] อันเป็นลักษณะเฉพาะของผลึกโลหะเหล่านั้น และเห็นได้ชัดเจนสำหรับกรณีการเคลือบด้วยอนุภาคทองจะสังเกตได้ว่ามีการเกิดพีคอย่างเด่นชัด แต่ในขณะเดียวกันพีคของทินออกไซด์จะมีความเข้ม (peak intensity) ที่ลดลงซึ่งสามารถอธิบายได้ว่า เนื่องจากการเคลือบทองมีความหนาหรือการรวมตัวกันที่มากเกินไป (จากผลการสังเกตใน ภาพที่ 4-15) จึงบดบังพื้นผิวของแท่งนาโนทินออกไซด์ส่งผลให้พีคของทินออกไซด์ถูกลดทอนลงในการวัด



ภาพที่ 4-17 กราฟแสดงการเปรียบเทียบรูปแบบสเปกตรัมของเครื่องสเปกโตรสโคปีรังสีเอกซ์แบบกระจายพลังงานพลังงานของแท่งนาโนทินออกไซด์จากการใช้เทคนิคการเอียงมุมแผ่นรองรับจากนั้นนำไปพลาสมาด้วยแก๊สออกซิเจน 25 วัตต์และอบอ่อน โดยที่ ไม่มีการเคลือบอนุภาคโลหะ (เส้นสีดำ), เคลือบอนุภาคแพลทินัม (เส้นสีแดง) และเคลือบอนุภาคทอง (เส้นสีน้ำเงิน)

จากการวิเคราะห์สเปกตรัมของเครื่องสเปกโตรสโคปีรังสีเอกซ์แบบกระจายพลังงาน (Energy Dispersive Spectroscopy: EDS) โดยรวมของฟิล์มทั้งหมดแสดงไว้ในภาพที่ 4-17 โดยสามารถสังเกตพีคของธาตุ Sn และ O ได้อย่างชัดเจน สำหรับฟิล์มแท่งนาโนทินออกไซด์ที่ได้รับการเคลือบด้วยโลหะแพลทินัมและทองพบพีคที่สอดคล้องกับองค์ประกอบของธาตุที่นำมาเคลือบอย่างชัดเจนในสเปกตรัม โดยฟิล์มทั้งหมดได้ผ่านกระบวนการอบอ่อน นอกจากนี้ยังพบองค์ประกอบของ Au และ Pt โดยสามารถตรวจสอบได้จากค่าร้อยละองค์ประกอบอะตอมของ Sn, O, Au และ Pt ที่แสดงไว้ในตารางประกอบกราฟสเปกตรัม EDS โดยสำหรับ Au และ Pt มีค่าอยู่ที่ 3.72 และ 1.93 ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่ามีองค์ประกอบของธาตุ Au ที่มากกว่า Pt และสอดคล้องกับผล XRD ที่พบพีคของทองที่ชัดเจน

4.3.1 ค่าการตอบสนองของแก๊สที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 4-18 แสดงประสิทธิภาพการตรวจจับแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์ของเซ็นเซอร์แท่งนาโนทินออกไซด์

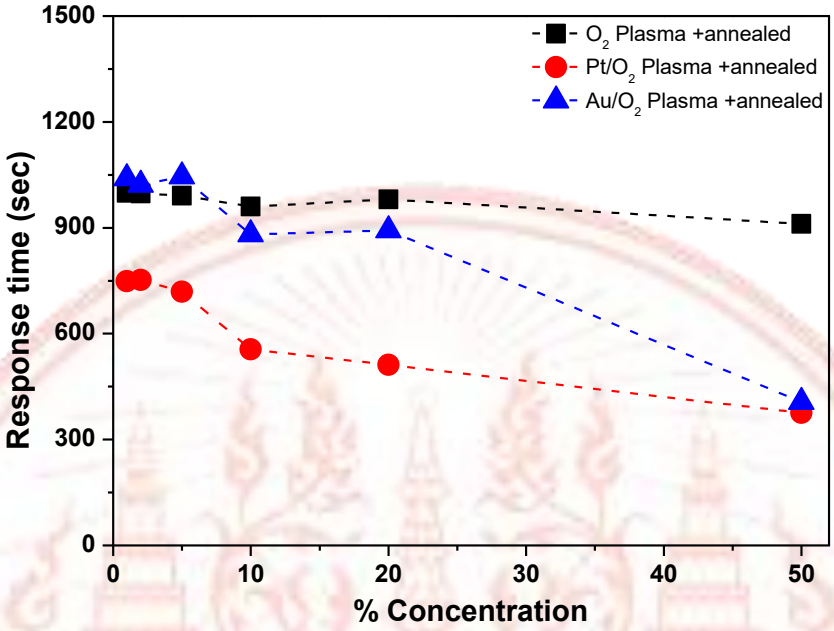
ก) ค่าความต้านทานของเซ็นเซอร์ในการตรวจจับแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์

ข) ความสามารถในการตอบสนองของเซ็นเซอร์ในการตรวจจับแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์

จากการทดลองประสิทธิภาพการตอบสนองของเซ็นเซอร์ต่อแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์ (ภาพที่ 4-18) พบว่าเซ็นเซอร์สามารถตรวจวัดความเข้มข้นต่ำสุดได้ที่ 2% ของความเข้มข้นมาตรฐานคิดเป็น 100% โดยในภาพที่ 4-18 (ข) แสดงให้เห็นว่าเงื่อนไขที่ไม่มีการเคลือบอนุภาคนาโนโลหะแสดงค่าการตอบสนองสูงสุดคือ 7.85 ขณะที่การเคลือบแพลทินัมและทองให้ค่าการตอบสนองที่ต่ำกว่าคือ 4.73 และ 4.02 ตามลำดับ

ผลการศึกษาชี้ให้เห็นว่าการเคลือบอนุภาคนาโนโลหะภายใต้เวลาที่ใช้ในการทดลอง (20 วินาที) ยังไม่เหมาะสม โดยสามารถแบ่งการวิเคราะห์ออกเป็น 2 กรณี ได้แก่ กรณีที่ (1) การเคลือบแพลทินัมให้ผลไม่ชัดเจนจากภาพถ่าย FE-SEM และผล XRD ซึ่งอาจเกิดจากการสะสมอนุภาคเฉพาะบริเวณยอดของแท่งนาโนเท่านั้น ทำให้ผลของ spill-over effect ไม่ปรากฏอย่างมีประสิทธิภาพ และกรณีที่ (2) การเคลือบทองคำในระยะเวลานี้ทำให้เกิดการสะสมตัวอย่างหนาแน่นจนปกคลุมพื้นผิวมากเกินไป ส่งผลให้อนุภาคมีขนาดใหญ่และความหนาแน่นของพื้นที่สัมผัสลดลงซึ่งเป็นปัจจัยที่ลดทอนประสิทธิภาพของ spill-over effect [71]

4.3.2 เวลาในการตอบสนองของแก๊ส

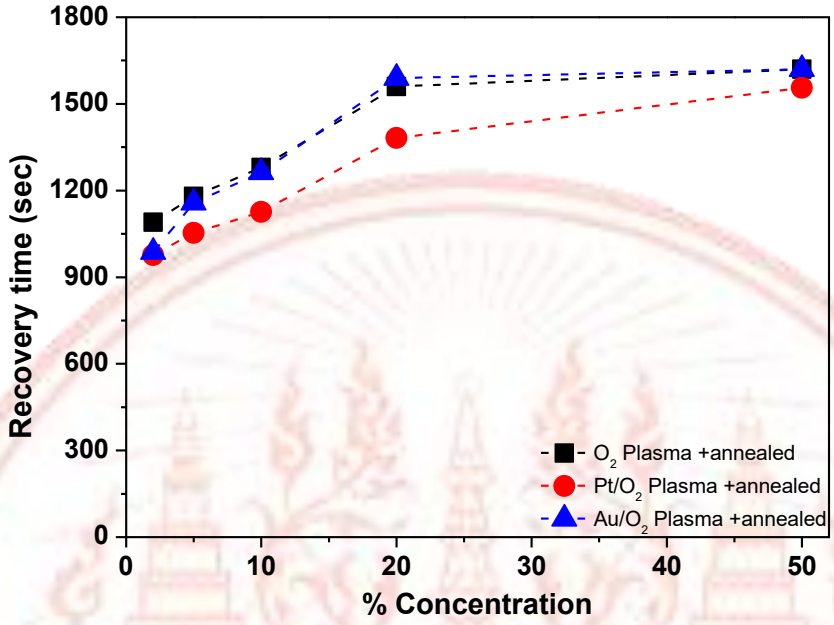


ภาพที่ 4-19 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการตอบสนองของเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊สกับความเข้มข้นของแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์ที่อุณหภูมิในการทำงาน 250 องศาเซลเซียส

จากภาพที่ 4-19 แสดงให้เห็นว่า การเคลือบอนุภาคนาโนโลหะลงบนโครงสร้างแท่งนาโนของทินออกไซด์ส่งผลให้ระยะเวลาในการตอบสนองต่อแก๊สลดลง ซึ่งเป็นผลมาจากปรากฏการณ์ spill-over effect ที่ช่วยให้โมเลกุลของแก๊สเป้าหมายสามารถแตกตัวและแทรกซึมเข้าสู่โครงสร้างของแท่งนาโนได้ง่ายขึ้น ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างแก๊สกับพื้นผิวของเซนเซอร์ได้รวดเร็วมากขึ้น จากการเปรียบเทียบพบว่า โครงสร้างที่เคลือบด้วยอนุภาคนาโนโลหะแพลทินัมให้เวลาในการตอบสนองน้อยที่สุด โดยที่ความเข้มข้นของแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์ 2% เซ็นเซอร์ใช้เวลาในการตอบสนองเพียง 752 วินาที (12.53 นาที) ซึ่งน้อยกว่าโครงสร้างที่เคลือบด้วยอนุภาคนาโนทองและโครงสร้างที่ไม่มีการเคลือบโลหะ ซึ่งใช้เวลาในการตอบสนอง 996.99 วินาที (16.62 นาที) และ 1021.99 วินาที (17.03 นาที) ตามลำดับ

ผลลัพธ์นี้สะท้อนให้เห็นว่าการเคลือบพื้นผิวด้วยอนุภาคโลหะแพลทินัมสามารถเพิ่มความไวของเซ็นเซอร์ต่อแก๊สและลดเวลาการตอบสนองได้อย่างมีประสิทธิภาพ เนื่องจากแพลทินัมมีคุณสมบัติทางเร่งปฏิกิริยา (catalytic property) ที่ดีกว่าในการแยกโมเลกุลฟอร์มัลดีไฮด์ จึงเอื้อต่อกระบวนการถ่ายโอนอิเล็กตรอนบนพื้นผิวเซ็นเซอร์ได้รวดเร็วขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับทองคำ

4.3.3 เวลาในการคืนสภาพของแก๊ส



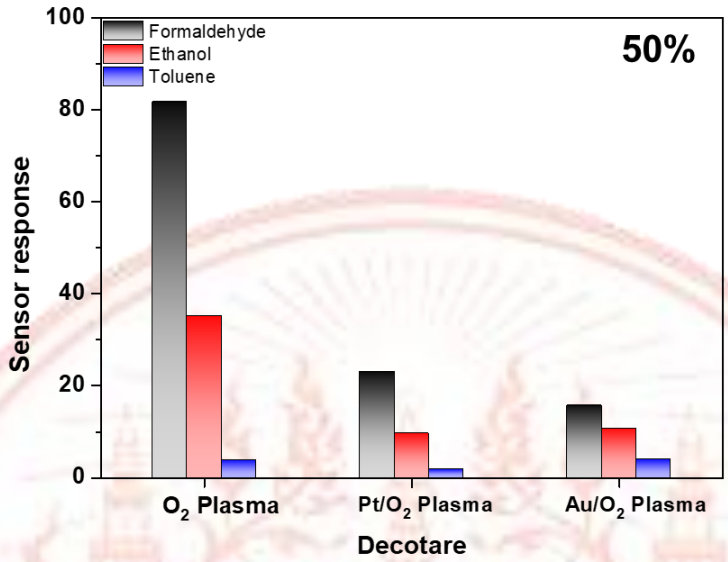
ภาพที่ 4-20 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการคืนสภาพของเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊สกับความเข้มข้นของแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์ที่อุณหภูมิในการทำงาน 250 องศาเซลเซียส

จากภาพที่ 4-20 แสดงให้เห็นว่า การเคลือบอนุภาคนาโนโลหะลงบนโครงสร้างแท่งนาโนของทินออกไซด์มีแนวโน้มช่วยลดระยะเวลาในการคืนสภาพของเซ็นเซอร์ โดยเฉพาะในเงื่อนไขที่เคลือบด้วยอนุภาคนาโนแพลทินัม ซึ่งให้ระยะเวลาในการคืนสภาพน้อยที่สุด เมื่อทำการทดสอบที่ความเข้มข้นของแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์ 2% พบว่าเซ็นเซอร์ใช้เวลาเพียง 976 วินาที (16.27 นาที) ขณะที่โครงสร้างที่เคลือบด้วยอนุภาคนาโนทองและโครงสร้างที่ไม่มีการเคลือบโลหะใช้เวลาในการคืนสภาพ 987 วินาที (16.45 นาที) และ 1,090 วินาที (18.17 นาที) ตามลำดับ

ผลลัพธ์นี้อาจสะท้อนถึงผลของปรากฏการณ์ spill-over effect ซึ่งทำให้โมเลกุลของแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์สามารถเคลื่อนตัวออกจากโครงสร้างของแท่งนาโนได้ง่ายขึ้นและคืนสภาพของเซ็นเซอร์ได้เร็วขึ้น โดยเฉพาะในกรณีของแพลทินัมซึ่งมีคุณสมบัติเร่งปฏิกิริยาได้ดี อย่างไรก็ตามในกรณีที่เคลือบด้วยอนุภาคทองซึ่งมีลักษณะของอนุภาคที่หนาแน่นหรือมีขนาดใหญ่เกินไปอาจส่งผลให้โมเลกุลแก๊สสลายตัวได้ยากขึ้นและต้องใช้เวลาในการคืนสภาพนานขึ้น

จากผลการทดลองจึงแสดงให้เห็นว่าการเคลือบพื้นผิวด้วยอนุภาคแพลทินัมสามารถช่วยลดระยะเวลาในการคืนสภาพของเซ็นเซอร์ได้แม้จะเป็นเพียงเล็กน้อยก็ตาม

4.3.4 เปรียบเทียบค่าการตอบสนองของแก๊สที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส



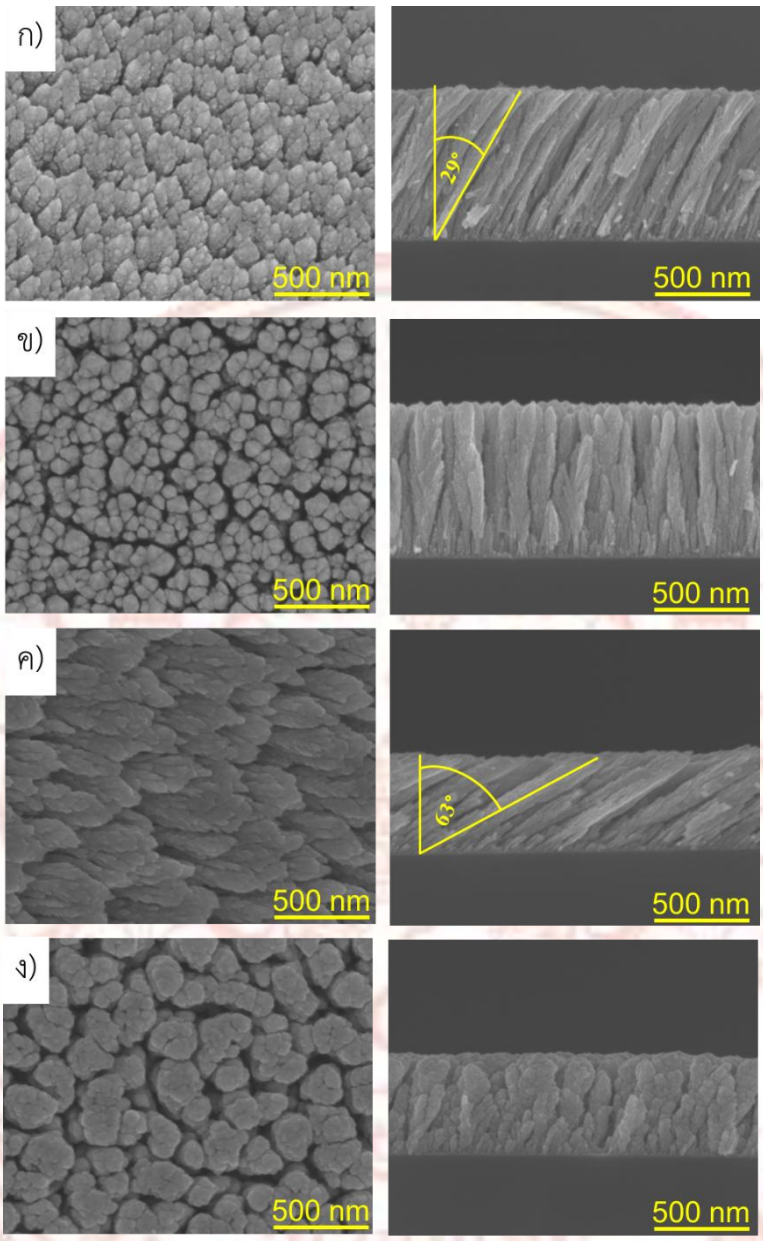
ภาพที่ 4-21 แสดงการเปรียบเทียบการเซ็นเซอร์ในการตรวจจับแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์, เอทานอลและโทลูอีนที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียสของแท่งนาโนทินออกไซด์ที่ความเข้มข้น 50%

เมื่อทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการตรวจวัดแก๊สทั้ง 3 ชนิดที่ใช้ความเข้มข้นสูงที่สุด (50%) ที่ใช้ในการทดสอบที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส พบว่าสำหรับเงื่อนไขพลาสมา 25 วัตต์และนำไปอบอ่อนแสดงค่าการตอบสนองต่อแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์โดดเด่นที่สุด มีค่าอยู่ที่ 89.88 และมีค่าการตอบสนองต่อแก๊สเอทานอลและโทลูอีนอยู่ที่ 35.11และ 3.81 ตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 4-21 โดยที่การเคลือบอนุภาคนาโนโลหะไม่ช่วยเพิ่มค่าการตอบสนองต่อแก๊สทั้ง 3 ชนิด เป็นผลมาจากเวลาในการเคลือบที่ 20 วินาทีนั้นไม่เหมาะสม ซึ่งสามารถแบ่งเป็น 2 กรณี ดังนี้ กรณีที่ 1 การเคลือบอนุภาคนาโนแพลทินัมใช้เวลาน้อยเกินไปจากผลของ FE-SEM และ XRD ไม่ได้แสดงให้เห็นถึงปริมาณของแพลทินัมมากนักซึ่งเป็นไปได้ว่ามีอนุภาคนาโนแพลทินัมแค่บริเวณยอดของแท่งนาโนจึงทำให้ผลของ spill-over effect นั้นแสดงประสิทธิภาพได้ลดลง และกรณีที่ 2 การเคลือบอนุภาคนาโนทองที่ใช้เวลามากเกินไปซึ่งเห็นได้ชัดเจนจากผลของ FE-SEM และ XRD ที่มีอนุภาคทองเคลือบบนพื้นผิวอย่างชัดเจนจึงทำให้ขนาดของอนุภาคที่ใหญ่นี้ลดความหนาแน่นของอนุภาคลงจึงทำให้ผลของ spill-over effect ลดลงเช่นกัน

ดังนั้นจากผลการทดลองนี้ชี้ให้เห็นว่าเวลาในการเคลือบอนุภาคนาโนโลหะเป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการตอบสนองของเซ็นเซอร์ ดังนั้นควรมีการปรับแต่งให้เหมาะสมในกระบวนการผลิต

4.4 ศึกษาการเพิ่มพื้นที่ผิวของโครงสร้างแท่งนาโนทินออกไซด์ที่ได้จากการเตรียมด้วยระบบดีซี แมกนีตรอนสปัตเตอริงร่วมกับเทคนิคการเอียงมุมและหมุนแผ่นรองรับ และการใช้เทคนิคการควบคุมแก๊สไวปฏิกิริยาที่ส่งผลในการตอบสนองต่อสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่าย

เนื่องจากเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊สมีหลายปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการตรวจวัด โดยหนึ่งในปัจจัยสำคัญคือการเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสของวัสดุตรวจจับแก๊สซึ่งจะช่วยเพิ่มพื้นที่สำหรับการเกิดปฏิกิริยาระหว่างแก๊สทดสอบกับพื้นผิวของเซ็นเซอร์ การเพิ่มจำนวนช่องว่างของออกซิเจนจึงมีบทบาทสำคัญในการเพิ่มความสามารถในการดูดซับและแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนกับโมเลกุลของแก๊ส ซึ่งส่งผลให้การตอบสนองต่อแก๊สดีขึ้น งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นการปรับปรุงพื้นผิวของแท่งนาโนทินออกไซด์ด้วยกระบวนพลาสมาออกซิเจนเพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวและข้อบกพร่องบนโครงสร้างโดยมีการเปรียบเทียบโดครงสร้างที่ได้จาก 4 เทคนิค คือ (1) ดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอริง ร่วมกับการเอียงมุมแผ่นรองรับ (2) ดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอริง ร่วมกับการเอียงมุมและหมุนแผ่นรองรับ (3) การควบคุมแก๊สไวปฏิกิริยาร่วมกับการเอียงมุมแผ่นรองรับ และ (4) การควบคุมแก๊สไวปฏิกิริยาร่วมกับการเอียงมุมและหมุนแผ่นรองรับ

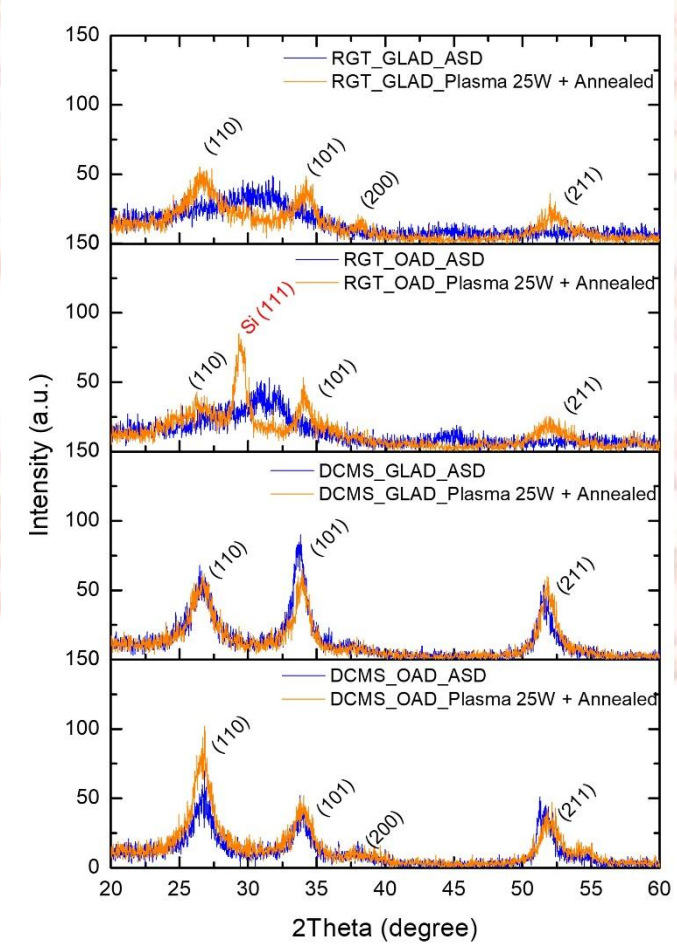


ภาพที่ 4-22 ภาพพื้นผิวและภาคตัดขวางจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FE-SEM) ของโครงสร้างแท่งนาโนทินไดออกไซด์ที่เตรียมในระบบดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอริง ร่วมกับ ก) การเอียงมุมแผ่นรองรับ และ ข) การเอียงมุมและหมุนแผ่นรองรับ และการใช้เทคนิคการควบคุมแก๊สไวปฏิกิริยาร่วมกับ ค) การเอียงมุมแผ่นรองรับ และ ง) การเอียงมุมและหมุนแผ่นรองรับ จากการนำทุกเงื่อนไขไปทำพลาสมาด้วยแก๊สออกซิเจนที่กำลังไฟฟ้า 25 วัตต์และอบอ่อน ตามลำดับ

จากภาพที่ 4-22 แสดงลักษณะโครงสร้างพื้นผิวของแท่งนาโนทินออกไซด์ที่เตรียมด้วยเทคนิคดีซี แมกนีตรอนสปัตเตอริงภายใต้เงื่อนไขที่ไม่มีและมีการควบคุมแก๊สไวปฏิกิริยาในระหว่าง

กระบวนการปลูกฟิล์มโดยจากการวิเคราะห์ลักษณะของพื้นผิวพบว่า โครงสร้างแท่งนาโนที่เตรียมโดยไม่มีการใช้เทคนิคการควบคุมแก๊สไวปฏิกิริยาจะแสดงให้เห็นถึงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่เล็กกว่าอย่างชัดเจนเมื่อเทียบกับตัวอย่างที่มีการใช้เทคนิคการควบคุมแก๊สไวปฏิกิริยาซึ่งส่งผลให้มีพื้นที่ผิวสัมผัสโดยรวมลดลงเป็นผลมากจากการที่เทคนิคการควบคุมแก๊สไวปฏิกิริยาในระหว่างการเคลือบฟิล์มทำให้จำกัดพลังงานของแอด-อะตอม (ad-atom) ซึ่งถือเป็นปัจจัยสำคัญที่สามารถเพิ่มความสามารถในการตอบสนองต่อแก๊สของเซ็นเซอร์

ในขณะเดียวกันจากภาพตัดขวางของแท่งนาโนทินออกไซด์พบว่า โครงสร้างแท่งนาโนที่ได้ในทุกเงื่อนไขมีลักษณะการจัดเรียงตัวของแท่งนาโนที่แน่นและมีทิศทางการขึ้นรูปในแนวตั้งสม่ำเสมอ ไม่พบความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญระหว่างตัวอย่างที่ผ่านการอบอ่อนเพียงอย่างเดียว กับตัวอย่างที่ผ่านทั้งกระบวนการพลาสมาด้วยแก๊สออกซิเจนและการอบอ่อน นั่นแสดงให้เห็นว่าการปรับเปลี่ยนเงื่อนไขดังกล่าวส่งผลต่อขนาดและพื้นที่ผิวมากกว่าการเปลี่ยนแปลงทิศทางการเจริญเติบโตของแท่งนาโน

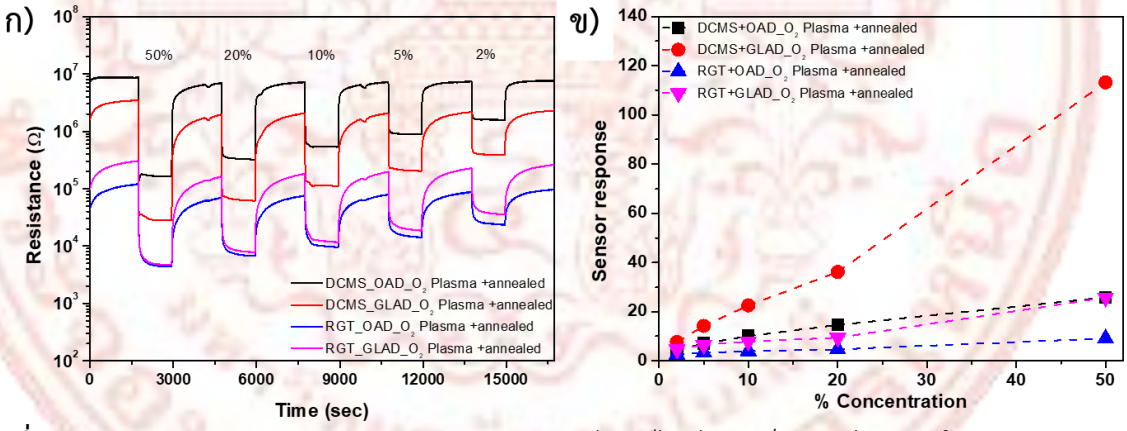


ภาพที่ 4-23 กราฟแสดงการเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแท่งนาโนทินไดออกไซด์จากการใช้เทคนิคการเอียงมุมแผ่นรองรับ

เมื่อนำตัวอย่างแท่งนาโนทินไดออกไซด์ที่เตรียมจากเทคนิคดีซี แมกนีตรอนสปัตเตอริง เปรียบเทียบการใช้และไม่ใช้เทคนิคการควบคุมแก๊สไวปฏิกิริยาร่วมกับเทคนิคการเอียงมุมแผ่นรองรับ และเทคนิคการเอียงมุมและหมุนแผ่นรองรับไปวิเคราะห์โครงสร้างความเป็นผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยงเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ แสดงผลดังกราฟ 4-23 พบว่าการใช้เทคนิคการควบคุมแก๊สไวปฏิกิริยาก่อนการนำไปอบอ่อนจะแสดงโครงสร้างแบบอสัณฐาน ซึ่งเกิดจากการที่เทคนิคนี้เพิ่มอัตราการเคลือบฟิล์มให้สูงขึ้นทำให้ระยะเวลาที่อะตอมจะใช้เวลาในการจัดเรียงตัวนั้นน้อยกว่าการสร้างฟิล์มด้วยเทคนิคดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอริงโดยทั่วไป

ในขณะที่ทุกเงื่อนไขที่นำไปอบอ่อน แสดงถึงลักษณะโครงสร้างผลึกของทินไดออกไซด์แบบเตตระโกนอล (tetragonal) โดยจะแสดงพีคการเลี้ยวเบนของระนาบ (110), (101) และ (211) ที่มุมการเลี้ยวเบน 26.6, 34.1 และ 51.91 ตามลำดับ [9] โดยความเป็นผลึกของแท่งนาโนทินไดออกไซด์เพิ่มขึ้นหลังจากการอบอ่อนเนื่องจากอะตอมมีเวลาในการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบจากการค่อยๆ รอให้อุณหภูมิในตู้อบลดลงอย่างช้าๆ

4.4.1 ค่าการตอบสนองของแก๊สที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 4-24 แสดงประสิทธิภาพการตรวจจับแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์ของเซ็นเซอร์แท่งนาโนทินออกไซด์

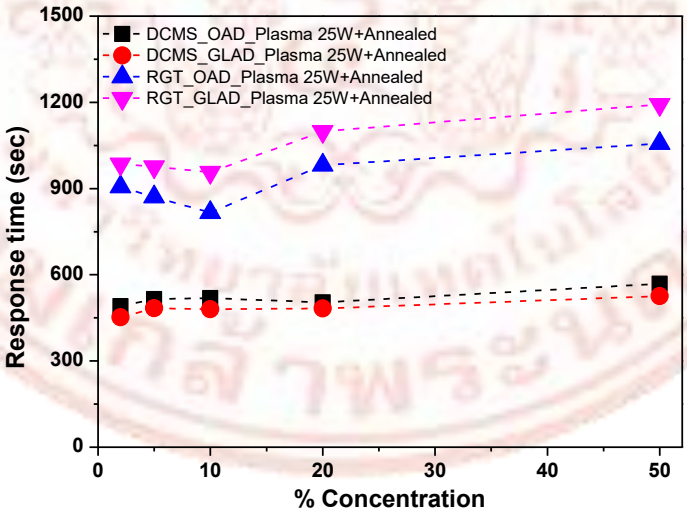
ก) ค่าความต้านทานของเซ็นเซอร์ในการตรวจจับแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์

ข) ความสามารถในการตอบสนองของเซ็นเซอร์ในการตรวจจับแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์

ในการทดสอบประสิทธิภาพการตอบสนองของแก๊สแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์จากสูตรการคำนวณ พบว่าจากภาพที่ 4-24 ก) ค่าความเข้มข้นที่ต่ำที่สุดของแก๊สที่เซ็นเซอร์สามารถตรวจวัดได้อยู่ที่ 2% ที่ความเข้มข้นทั้งหมดคำนวณเป็น 100% จากกราฟที่ 4-24 ข) ค่าการตอบสนองที่ดีที่สุดคือ 8.58 ของเทคนิคที่ (2) ดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอริง ร่วมกับการเอียงมุมและหมุนแผ่นรองรับ และสำหรับ

เทคนิคที่ (1) ดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอริง ร่วมกับการเอียงมุมแผ่นรองรับ เทคนิคที่ (3) การควบคุมแก๊สไวปฏิกิริยาร่วมกับการเอียงมุมแผ่นรองรับ และ (4) การควบคุมแก๊สไวปฏิกิริยาร่วมกับการเอียงมุมและหมุนแผ่นรองรับ มีค่าการตอบสนองอยู่ที่ 7.85, 2.66 และ 4.61 ตามลำดับ โดยจากการใช้เทคนิคแก๊สไวปฏิกิริยานั้นมีค่าการตอบสนองที่น้อยมากเนื่องจากการที่มีการเปิด/ปิดแก๊สในระบบทำให้มีช่วงที่แก๊สในระบบน้อยทำให้อะตอมมีพลังงานที่มากขึ้น เมื่ออะตอมตกลงมาที่แผ่นรองรับจึงเกิดการ limit adatom ไม่ได้โครงสร้างจึงเติบโตแบบขยายออกด้านข้างเรื่อย ๆ (ภาพที่ 4-22) และลักษณะความเป็นผลึกของทินออกไซด์แสดงให้เห็นในทุกเงื่อนไขแต่สำหรับการใช้เทคนิคควบคุมแก๊สไวปฏิกิริยาจะเป็นอสัณฐานหากไม่นำไปอบอ่อน เนื่องจากระยะเวลาในกระบวนการเคลือบฟิล์มที่น้อยลงจึงทำให้เวลาที่อะตอมของโครงสร้างมีการจัดเรียงตัวกันได้นั้นลดลงไปด้วย (ภาพที่ 4-23) และเมื่อเปรียบเทียบที่โครงสร้างแท่งนาโนทินออกไซด์ พบว่าโครงสร้างที่เป็นแท่งนาโนแบบตรงจะมีการตอบสนองต่อแก๊สได้ดีกว่าโครงสร้างแท่งนาโนแบบเอียงเป็นผลมาจากการที่แท่งนาโนแบบตรงมีการจัดเรียงตัวที่เป็นระเบียบและมีช่องว่างระหว่างแท่งนาโนแต่ละแท่งมากกว่า จึงเอื้อต่อการแพร่กระจายของโมเลกุลแก๊สเข้าสู่ภายในโครงสร้างและเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสที่มีประสิทธิภาพต่อการเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนบนพื้นผิว ขณะที่โครงสร้างฉท่งนาโนแบบเอียงมีการทับซ้อนและการบดบังเงาซึ่งลดพื้นที่ผิวสัมผัสที่จะทำปฏิกิริยากับแก๊ส ส่งผลให้การตอบสนองต่อแก๊สมีค่าต่ำกว่าอย่างชัดเจน

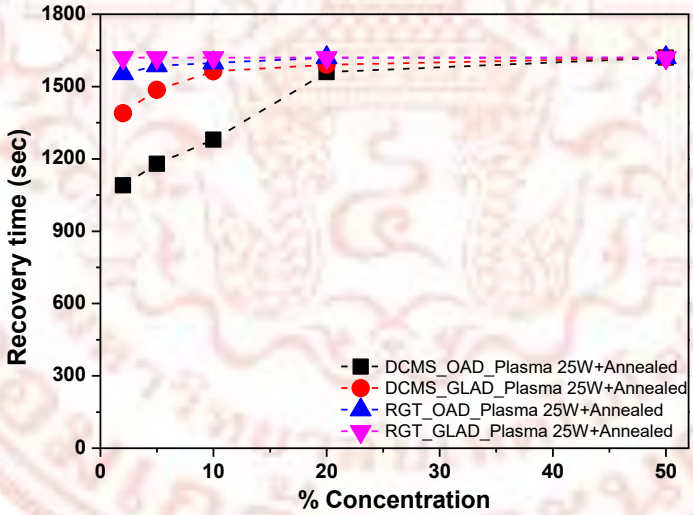
4.4.2 เวลาในการตอบสนองของแก๊ส



ภาพที่ 4-25 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการตอบสนองของเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊สกับความเข้มข้นของแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์ที่อุณหภูมิในการทำงาน 250 องศาเซลเซียส

จากภาพที่ 4-25 แสดงให้เห็นว่าเทคนิคที่ไม่มีการควบคุมแก๊สไวปฏิกิริยาให้ผลเวลาในการตอบสนองที่สั้นกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับเทคนิคที่มีการควบคุม สำหรับเงื่อนไขที่ใช้เวลาน้อยที่สุดคือเทคนิคการเคลือบที่ไม่มีการควบคุมแก๊สไวปฏิกิริยาร่วมกับเทคนิคการเอียงมุมและหมุนแผ่นรองรับอยู่ที่ 526 วินาที (8.77 นาที) ที่ค่าความเข้มข้น 50% และสำหรับเงื่อนไขเทคนิคการเคลือบที่ไม่มีการควบคุมแก๊สไวปฏิกิริยาร่วมกับเทคนิคการเอียงมุมใช้เวลาอยู่ที่ 569 วินาที (9.48 นาที่) ในขณะที่เทคนิคการเคลือบที่มีการควบคุมแก๊สไวปฏิกิริยาร่วมกับเทคนิคการเอียงมุมและเทคนิคการเคลือบที่มีการควบคุมแก๊สไวปฏิกิริยาร่วมกับเทคนิคการเอียงมุมและหมุนแผ่นรองรับใช้เวลาอยู่ที่ 1057 วินาที (17.62 นาที) และ 1192.98 วินาที (19.88 นาที) ตามลำดับ ซึ่งเป็นผลมาจากโครงสร้างของแท่งนาโนที่มีขนาดเล็กกว่าจึงส่งผลให้มีพื้นที่ผิวสัมผัสสูงขึ้นทำให้โมเลกุลของแก๊สสามารถดูดซับบนพื้นผิวได้มากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับเทคนิคที่มีการควบคุมแก๊สไวปฏิกิริยา ทั้งนี้พื้นที่ผิวที่เพิ่มขึ้นยังช่วยเพิ่มโอกาสในการเกิดปฏิกิริยาระหว่างแก๊สกับพื้นผิวของเซ็นเซอร์ เนื่องจากมีบริเวณที่พื้นที่ผิวสัมผัสที่จะทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของแก๊สได้มากขึ้น

4.4.3 เวลาในการคืนสภาพของแก๊ส



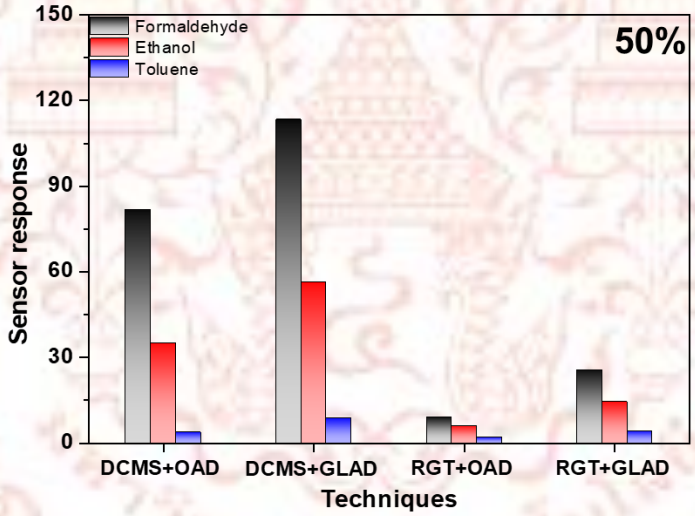
ภาพที่ 4-26 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการคืนสภาพของเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊สกับความเข้มข้นของแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์ที่อุณหภูมิในการทำงาน 250 องศาเซลเซียส

จาก ภาพที่ 4-26 พบว่าเทคนิคการเตรียมโครงสร้างแท่งนาโนทินออกไซด์ที่ไม่มีการควบคุมแก๊สไวปฏิกิริยาให้ผลเวลาในการตอบสนองที่สั้นกว่าการใช้เทคนิคที่มีการควบคุมแก๊สไวปฏิกิริยา โดยเงื่อนไขที่ใช้เวลาในการตอบสนองน้อยที่สุดคือเทคนิคดีซี แมกนีตรอนสปัตเตอริงร่วมกับการเอียงมุมแผ่นรองรับซึ่งใช้เวลา 1620 วินาที (27 นาที) ที่ความเข้มข้นของแก๊ส 50% ขณะที่โครงสร้างที่เตรียม

ด้วยเทคนิคการเอียงมุมและหมุนแผ่นรองรับใช้เวลา 1635 วินาที (27.25 นาที) ส่วนเทคนิคที่มีการควบคุมแก๊สไวปฏิกิริยาร่วมกับการเอียงมุมและการเอียงมุมร่วมกับการหมุนแผ่นรองรับ มีค่าเวลาในการตอบสนอง 1637 วินาที (27.28 นาที) และ 1640 วินาที (27.30 นาที) ตามลำดับ ความแตกต่างนี้อธิบายได้จากผลของเทคนิค ดีซี แมกนีตรอนสปัตเตอริงแบบไม่มีการควบคุมแก๊สไวปฏิกิริยา ที่สามารถเตรียมแท่งนาโนที่มีขนาดเล็กกว่าส่งผลให้มีพื้นที่ผิวสัมผัสสูงขึ้น ทำให้โมเลกุลของแก๊สสามารถแพร่เข้าสู่พื้นผิวและเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนที่ผิวของโครงสร้างได้มากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับเทคนิคที่มีการควบคุมแก๊สไวปฏิกิริยาโดยตรง

ดังนั้นพื้นที่ผิวสัมผัสที่เพิ่มขึ้นจากโครงสร้างขนาดเล็กมีบทบาทสำคัญต่อการเร่งให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างแก๊สกับพื้นผิวเซ็นเซอร์ ส่งผลให้เวลาในการคืนสภาพของเซ็นเซอร์สั้นลง

4.4.4 เปรียบเทียบค่าการตอบสนองของแก๊สชนิดต่างๆ ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส

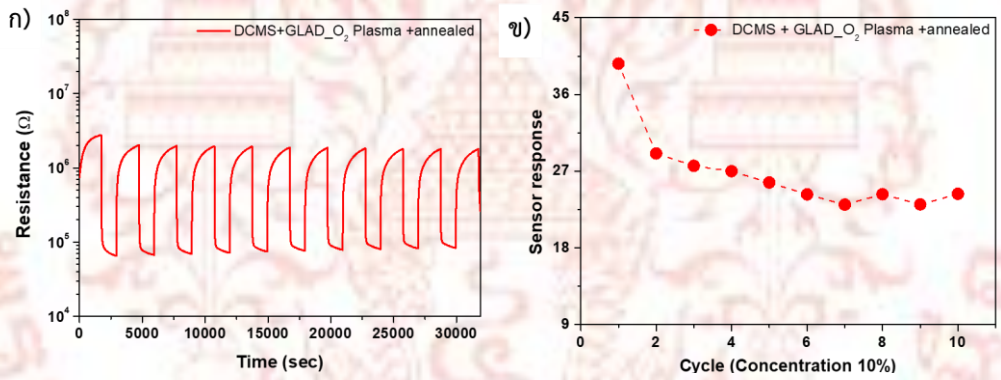


ภาพที่ 4-27 แสดงการเปรียบเทียบการตรวจจับแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์, เอทานอลและโทลูอีนที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียสของแท่งนาโนทินออกไซด์ที่ความเข้มข้น 50%

เมื่อทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการตรวจวัดแก๊สทั้ง 3 ชนิดที่ใช้ความเข้มข้นสูงที่สุดที่ใช้ในการทดสอบที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส พบว่าการใช้เทคนิคไม่ควบคุมแก๊สไวปฏิกิริยาร่วมกับการเอียงมุมและหมุนแผ่นรองรับให้ค่าการตอบสนองที่ดีที่สุดสำหรับแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์อยู่ที่ 113.23 และสำหรับแก๊สเอทานอลและโทลูอีนอยู่ที่ 56.24 และ 8.70 ตามลำดับ ซึ่งมีค่าการตอบสนองที่มากกว่าเทคนิคอื่น ๆ อย่างชัดเจน

จากการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของเซ็นเซอร์ในการตรวจวัดแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์ เอทานอล และโทลูอีนที่อุณหภูมิการทำงาน 250 °C และที่ความเข้มข้นสูงสุดที่ใช้ในการทดสอบ (ดังแสดงในภาพที่ 4-27) พบว่าเทคนิคดีซี แมกนีตรอนสปัตเตอริงร่วมกับเทคนิคการเอียงมุมและหมุนแผ่นรองรับแสดงประสิทธิภาพในการตอบสนองที่ดีที่สุดต่อแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์ โดยที่มีค่าการตอบสนองที่ค่าความเข้มข้น 50% อยู่ที่ 113.23 สำหรับแก๊สเอทานอลและโทลูอีนอยู่ที่ 56.24 และ 8.70 ตามลำดับ ซึ่งมีค่าการตอบสนองที่มากกว่าเทคนิคอื่นๆ และนอกจากนี้จะเห็นได้ว่าการใช้เทคนิคการเอียงมุมและหมุนแผ่นรองรับช่วยเพิ่มอัตราส่วนระหว่างพื้นที่ผิวต่อปริมาตรและทำให้ประสิทธิภาพในการตอบสนองต่อแก๊สเพิ่มขึ้น

4.4.5 ความเสถียรของแก๊สเซ็นเซอร์ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 4-28 แสดงประสิทธิภาพการตรวจจับแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์ของเซ็นเซอร์แท่งนาโนทินออกไซด์ที่ค่าความเข้มข้น 10%

ก) ค่าความต้านทานของเซ็นเซอร์ในการตรวจจับแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์

ข) ความสามารถในการตอบสนองของเซ็นเซอร์ในการตรวจจับแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์

ความเสถียร (Stability) ของเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊สถือเป็นปัจจัยสำคัญเนื่องจากเซ็นเซอร์ที่มีคุณภาพดีต้องสามารถทำงานซ้ำได้หลายรอบโดยให้ค่าการตอบสนองใกล้เคียงเดิม อย่างไรก็ตามจากการทดลองพบว่าเซ็นเซอร์ที่พัฒนาขึ้นยังคงมีความเสถียรที่ไม่ดี เนื่องจากใช้เวลานานเกินไปในการคืนสภาพหลังจากสัมผัสกับแก๊ส เมื่อโมเลกุลแก๊สที่ถูกดูดซับไม่สามารถปลดปล่อยออกจากพื้นผิวได้อย่างสมบูรณ์ค่าความต้านทานพื้นฐาน (baseline resistance) จะไม่กลับคืนสู่ค่าเริ่มต้น แต่ค่อย ๆ ลดลงในแต่ละรอบการทดสอบส่งผลให้สัญญาณการตอบสนองอ่อนลงและทำให้ประสิทธิภาพโดยรวมของเซ็นเซอร์ด้อยลง กลไกที่ทำให้เกิดปัญหานี้สัมพันธ์กับปฏิกิริยาบนพื้นผิวของแท่งนาโนทินออกไซด์ โดย

ปกติโมเลกุลแก๊สที่เข้าสัมผัสพื้นผิวจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนที่ถูกดูดซับ (adsorbed oxygen species) ส่งผลให้ค่าความต้านทานเปลี่ยนแปลงเมื่อโมเลกุลแก๊สถูกปลดปล่อยออกไป กระบวนการคืนสภาพควรทำให้เซ็นเซอร์กลับสู่สถานะเดิม แต่หากพันธะระหว่างแก๊สและพื้นผิวมีความแข็งแรงเกินไป ค่าความเข้มข้นของแก๊สที่สูง หรือโครงสร้างพื้นผิวไม่เอื้อต่อการระบายแก๊ส กระบวนการคืนสภาพจะช้าลงและอาจเกิดการสะสมของโมเลกุลแก๊สบางส่วนบนพื้นผิว (gas residue accumulation) ส่งผลให้สมรรถนะของเซ็นเซอร์ลดลงเรื่อย ๆ

ถึงแม้ว่าจะมีข้อจำกัดด้านเวลาในการคืนสภาพของเนเซอร์ที่ใช้เวลานาน แต่จากการวิเคราะห์ค่าความแม่นยำของการตรวจวัดพบว่า ค่าความคลาดเคลื่อนสัมพัทธ์ (%RSD) จากการวัดซ้ำ 10 รอบ เท่ากับ 4.91% ซึ่งต่ำกว่ามาตรฐานที่กำหนดไว้ที่ 5% บ่งชี้ว่าการทดสอบมีความสม่ำเสมอและผลการวัดยังคงมีความน่าเชื่อถือ แม้ว่าจะมีความแปรปรวนเล็กน้อยแต่ไม่ได้ส่งผลกระทบต่อการยืนยันประสิทธิภาพของเซ็นเซอร์โดยรวม

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย

5.1 สรุปผลการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ การศึกษาการปรับปรุงโครงสร้างและพื้นผิวของแท่งนาโนทินออกไซด์ซึ่งถูกสังเคราะห์โดยเทคนิคดีซี แมกนีตรอนสปัตเตอริงร่วมกับการเอียงมุมแผ่นรองรับโดยมีวัตถุประสงค์เพื่อพัฒนาโครงสร้างนาโนที่มีคุณสมบัติเหมาะสมสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์ตรวจวัดแก๊ส เนื่องจากเป็นเทคนิคที่มีขั้นตอนในการเตรียมที่ง่าย ควบคุมความหนาของฟิล์มได้และสามารถสร้างโครงสร้างระดับนาโนได้ในขั้นตอนเดียว เพื่อการพัฒนาโครงสร้างนาโนให้มีคุณสมบัติที่เหมาะสม ปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อการตอบสนองของอุปกรณ์ตรวจจับแก๊ส ได้แก่ อัตราส่วนของพื้นที่ผิวต่อปริมาตร ความเป็นผลึก วัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาและอุณหภูมิในการทำงาน เป็นต้น โดยพื้นฐานของการสังเคราะห์โดยเทคนิคดีซี แมกนีตรอนสปัตเตอริงร่วมกับการเอียงมุมแผ่นรองรับจะทำให้ได้โครงสร้างที่เป็นแท่งนาโนทำให้มีระยะห่างระหว่างแท่งนาโนที่มากจากผลของเงาบดบังตัวเองและมีความเป็นผลึกที่ต่ำ ผู้วิจัยจึงสนใจที่จะลดข้อจำกัดดังกล่าวเพื่อทำให้ได้โครงสร้างที่มีการเชื่อมต่อกันบริเวณพื้นผิวและเพิ่มความเป็นผลึกให้กับโครงสร้างแท่งนาโนทินออกไซด์ ดังนั้นในงานวิจัยนี้ การศึกษาครั้งนี้มุ่งเน้นการเปรียบเทียบผลของกระบวนการปรับปรุงพื้นผิวและโครงสร้างด้วยวิธีการที่แตกต่างกัน ได้แก่ การปรับปรุงด้วยพลาสมาแก๊สออกซิเจนภายใต้กำลังไฟฟ้าที่กำหนด การเคลือบผิวด้วยอนุภาคนาโนของโลหะ การอบอ่อนที่อุณหภูมิสูงเพื่อปรับปรุงลักษณะผลึกของวัสดุ นอกจากนี้ยังมีการศึกษาในรูปแบบของกระบวนการแบบสองขั้นตอน ซึ่งเป็นการผสมผสานกระบวนการต่าง ๆ ข้างต้นเข้าด้วยกันเพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพในเชิงโครงสร้างและสมบัติทางกายภาพของอุปกรณ์ตรวจวัดแก๊ส

จากผลการศึกษาลักษณะทางกายภาพของโครงสร้างแท่งนาโนทินออกไซด์เมื่อทำการปรับปรุงพื้นผิว โดยมีการศึกษาเพื่อนำมาเปรียบการปรับปรุงพื้นผิว 3 แบบ คือ (1) การอบอ่อน (2) การพลาสมาแก๊สออกซิเจน และ (3) การพลาสมาแก๊สออกซิเจนร่วมกับการอบอ่อน พบว่า แบบที่ (1) การปรับปรุงพื้นผิวด้วยการอบอ่อนเพียงอย่างเดียวจะเพิ่มระยะห่างระหว่างแท่งนาโนและความเป็นผลึกของโครงสร้าง และทำให้มีค่าช่องว่างของแถบพลังงานลดลงอยู่ที่ 4.10 eV แบบที่ (2) การปรับปรุงพื้นผิวด้วยการพลาสมาแก๊สออกซิเจนเพียงอย่างเดียวทำให้มีการเชื่อมต่อกันบริเวณพื้นผิว

และความเป็นผลึกเพิ่มขึ้นเล็กน้อยและทำให้มีค่าช่องว่างของแถบพลังงานลดลงอยู่ที่ 3.97 eV และแบบที่ (3) การปรับปรุงพื้นผิวด้วยการพลาสมาแก๊สออกซิเจนร่วมกับการอบอ่อนที่นอกจากจะมีการเชื่อมต่อกันบริเวณพื้นผิวและยังมีระยะห่างระหว่างแท่งนาโนที่เพิ่มขึ้น ความเป็นผลึกมากขึ้นและทำให้มีค่าช่องว่างของแถบพลังงานลดลงอยู่ที่ 3.84 eV ซึ่งช่องว่างแถบพลังงานลดลงเข้าใกล้ช่วงที่แสดงสมบัติของสารกึ่งตัวนำ

จากการศึกษากำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการพลาสมาแก๊สออกซิเจนเพื่อปรับปรุงโครงสร้างแท่งนาโนทินออกไซด์ที่มีส่งผลในการตอบสนองต่อสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่าย พบว่าเมื่อทำการเพิ่มกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการพลาสมาแก๊สออกซิเจนจะทำให้มีการเชื่อมต่อกันบริเวณพื้นผิวเพิ่มมากขึ้นและยังเพิ่มช่องว่างออกซิเจนบนพื้นผิวของแท่งนาโนทินออกไซด์ซึ่งมีผลต่อการตอบสนองต่อแก๊สที่เพิ่มขึ้น จากผลการทดลองพบว่า ที่กำลังไฟฟ้า 25 วัตต์ โครงสร้างของแท่งนาโนทินออกไซด์ที่เตรียมได้มีระยะห่างระหว่างโครงสร้างและตำแหน่งที่มีการเชื่อมต่อกันบริเวณพื้นผิวเหมาะสมต่อการตอบสนองของแก๊สมากที่สุด โดยมีขีดจำกัดในการตรวจวัดแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์อยู่ที่ 2%

จากการศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพของเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊สด้วยการเคลือบวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนโครงสร้างแท่งนาโนทินออกไซด์ที่ส่งผลในการตอบสนองต่อสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่าย โดยมีการเปรียบเทียบผลการเคลือบอนุภาคนาโนโลหะ 3 เงื่อนไข คือ (1) ไม่มีการเคลือบอนุภาคโลหะ (2) เคลือบอนุภาคแพลทินัม และ (3) เคลือบอนุภาคทอง เป็นเวลา 20 วินาที ซึ่งจะเคลือบลงบนโครงสร้างแท่งนาโนทินออกไซด์ที่ปรับปรุงพื้นผิวโดยการพลาสมาด้วยแก๊สออกซิเจนที่กำลังไฟฟ้า 25 วัตต์ จากผลการทดลองพบว่าการไม่เจืออนุภาคนาโนโลหะบนโครงสร้างแสดงการตอบสนองต่อแก๊สมากที่สุด โดยมีขีดจำกัดในการตรวจวัดแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์อยู่ที่ 2% สำหรับการเคลือบอนุภาคนาโนโลหะแสดงการตอบสนองต่อแก๊สที่ไม่ดีเป็นเพราะเวลาที่ใช้ยังไม่เหมาะสม แม้ว่าจะไม่ช่วยเพิ่มความสามารถในการตอบสนองของเซ็นเซอร์ แต่การเคลือบอนุภาคโลหะแพลทินัมช่วยลดเวลาในการตอบสนองและการคืนสภาพของเซ็นเซอร์ เนื่องการแพร่กระจายและการสลายตัวของโมเลกุลแก๊สเป็นไปอย่างรวดเร็วขึ้น ทำให้เซ็นเซอร์ใช้เวลาสั้นกว่าโครงสร้างที่ไม่มีการเคลือบหรือเคลือบด้วยทอง

จากการศึกษาการเพิ่มพื้นที่ผิวของโครงสร้างแท่งนาโนทินออกไซด์ที่ได้จากการเตรียมด้วยระบบดีซี แมกนีตรอนสปัตเตอริงร่วมกับเทคนิคการเอียงมุมและหมุนแผ่นรองรับ และการใช้เทคนิคการควบคุมแก๊สไวปฏิกิริยาที่ส่งผลในการตอบสนองต่อสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่าย โดยมีการเปรียบเทียบโครงสร้างของแท่งนาโนที่เตรียมได้ 4 เทคนิค คือ (1) ดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอริงร่วมกับการเอียงมุมแผ่นรองรับ (2) ดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอริง ร่วมกับการเอียงมุมและหมุนแผ่น

รองรับ (3) การควบคุมแก๊สไวปฏิกิริยาร่วมกับการเอียงมุมแผ่นรองรับ และ (4) การควบคุมแก๊สไวปฏิกิริยาร่วมกับการเอียงมุมและหมุนแผ่นรองรับ จากผลการทดลองพบว่า เทคนิคที่ (2) ดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอริง ร่วมกับการเอียงมุมและหมุนแผ่นรองรับจะได้โครงสร้างแท่งนาโนแบบตรงที่มีอัตราส่วนระหว่างพื้นที่ผิวต่อปริมาตรที่มากจึงทำให้มีบริเวณที่ทำปฏิกิริยาระหว่างแก๊สกับพื้นผิวของเซ็นเซอร์นั้นมากขึ้น โดยที่มีค่าการตอบสนองที่ค่าความเข้มข้น 50% อยู่ที่ 113.23 สำหรับแก๊สเอทานอลและโทลูอีนอยู่ที่ 56.24 และ 8.70 ตามลำดับ

จากการสรุปผลวิจัยข้างต้นสามารถกล่าวได้ว่า การปรับปรุงพื้นผิวด้วยพลาสมาแก๊สออกซิเจนร่วมกับการอบอ่อนสามารถช่วยเพิ่มความเป็นผลึกและช่องว่างออกซิเจน ซึ่งเป็นจุดสำคัญในการดูดซับและปลดปล่อยแก๊สจึงมีผลโดยตรงต่อการเพิ่มการตอบสนองต่อแก๊ส ในขณะที่การเคลือบอนุภาคนาโนโลหะแม้ไม่สามารถเพิ่มการตอบสนองได้ภายใต้เงื่อนไขเวลา 20 วินาที แต่การเคลือบอนุภาคนาโนโลหะแพลทินัมยังมีประโยชน์ต่อการลดเวลาในการตอบสนองและการคืนสภาพ เนื่องจากปรากฏการณ์ spill-over effect ที่ช่วยให้โมเลกุลแก๊สแพร่เข้าสู่พื้นผิวได้ง่ายขึ้น และสำหรับโครงสร้างแท่งนาโนแบบตรงที่ได้จากการเอียงและหมุนแผ่นรองรับทำให้มีอัตราส่วนพื้นที่ผิวต่อปริมาตรสูงและการจัดเรียงที่เป็นระเบียบมากกว่าโครงสร้างแบบเอียงส่งผลให้มีบริเวณที่ทำปฏิกิริยาระหว่างแก๊สกับพื้นผิวมากขึ้น แม้ว่าความเสถียรของเซ็นเซอร์ยังคงเป็นข้อจำกัดสำคัญเนื่องจากใช้เวลานานในการคืนสภาพทำให้ค่าความต้านทานพื้นฐานลดลงในแต่ละรอบการทดสอบ ปัญหานี้อาจเกิดจากพันธะระหว่างโมเลกุลแก๊สกับพื้นผิวที่แข็งแรงเกินไปหรือเกิดการสะสมของแก๊สตกค้าง จากความเข้มข้นของแก๊สที่สูง แต่มีความจำเพาะในการตอบสนองต่อแก๊สฟอร์มัลดีไฮด์ที่สูง ถือว่าประสบความสำเร็จในการศึกษาและพัฒนาโครงสร้างของแท่งนาโนทินออกไซด์เพื่อนำไปประยุกต์ใช้งานเป็นแก๊สเซ็นเซอร์สำหรับตรวจวัดสารอินทรีย์ระเหยง่ายได้

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ในการหาเงื่อนไขของการพลาสมาแก๊สออกซิเจนที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการตรวจวัดสารอินทรีย์ระเหยง่าย ควรมีการศึกษาเงื่อนำไขของกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการพลาสมาและเวลาที่ใช้ เพื่อศึกษาโครงสร้างของพื้นผิวที่มีบริเวณที่เชื่อติดกันและช่องว่างแก๊สออกซิเจนซึ่งจะส่งผลต่อประสิทธิภาพในการตอบสนอง เวลาที่ใช้ในการตอบสนองและเวลาที่ใช้ในการคืนสภาพของเซ็นเซอร์

5.2.2 ในการศึกษาการใช้วัสดุเร่งปฏิกิริยา ควรเพิ่มการศึกษาช่วงเวลาในการเคลือบอนุภาคนาโนโลหะเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการเพิ่มประสิทธิภาพการตอบสนองต่อแก๊ส และหาอุณหภูมิการทำงานของเซ็นเซอร์ที่เหมาะสม

5.2.3 ในการทดสอบประสิทธิภาพของแก๊สเซ็นเซอร์ที่เตรียมได้ควรมีการทดสอบไปยังแก๊สเป้าหมายชนิดอื่นและในสภาวะแวดล้อมจริง เพื่อยืนยันความสามารถในการประยุกต์ใช้ในทางปฏิบัติ

บรรณานุกรม

[1] เมธาสิทธิ์. (2022). องค์การอนามัยโลกเตือน ประชากรเกือบทั้งโลกกำลังหายใจอากาศเสีย. *ไทยโพสต์*.

[2] สำนักงานอนามัยสิ่งแวดล้อม, กรมอนามัย. (2012). *คู่มือวิชาการ เรื่องสารอินทรีย์ระเหยง่ายในบรรยากาศ (Volatile organic compounds: VOCs).* พิมพ์ครั้งที่ 1. สำนักงานกิจการโรงพิมพ์ องค์การสงเคราะห์ทหารผ่านศึกในพระบรมราชูปถัมภ์.

[3] สำนักงานคณะกรรมการนโยบายเขตพัฒนาพิเศษภาคตะวันออก. (2012). *แนวทางการประเมินสารอินทรีย์ระเหยง่าย (VOCs) จากโรงงานอุตสาหกรรม*. บริษัท พญา พริ้นติ้ง แอนด์ พับลิชชิ่ง จำกัด.

[4] Luo, P., Xie, M., Luo, J., Kan, H., & Wei, Q. (2020). Nitric oxide sensors using nanospiral ZnO thin film deposited by GLAD for application to exhaled human breath. *RSC Advances, 10*(25), 14877–14884. https://doi.org/10.1039/D0RA00488J

[5] Meng, F., Li, G., Ji, H., & Yuan, Z. (2025). Investigation on oxygen vacancy regulation mechanism of ZnO gas sensors under temperature modulation mode to distinguish alcohol homologue gases. *Sensors and Actuators B: Chemical, 423*, 136747. https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.136747

[6] Fan, S.-W., Srivastava, A. K., & Dravid, V. P. (2010). Nanopatterned polycrystalline ZnO for room temperature gas sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical, 144*(1), 159–163. https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.10.054

[7] Rajkumar, D., Umamahesvari, H., & Nagaraju, P. (2023). Micro spherical anatase phase TiO_2 thin films for room temperature operated formaldehyde gas sensor applications. *Results in Chemistry, 5,* 100946. https://doi.org/10.1016/j.rechem.2023.100946

[8] Suriyawong, S., Khumphon, J., Rattanakam, R., Chaopanich, P., Thongmee, S., Youngjan, S., Khemthong, P., & Kityakarn, S. (2023). Engineering three-dimensionally ordered mesoporous structure of TiO_2 for the fast responsive NH_3 gas sensor at ambient conditions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 666,* 131281. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.131281

[9] Oros, C., Horprathum, M., Wisitsoraat, A., Srichaiyaperk, T., Samransuksamer, B., Limwichean, S., & Chindaudom, P. (2016). Ultra-sensitive NO_2 sensor based on vertically aligned SnO_2 nanorods deposited by DC reactive magnetron sputtering with glancing angle deposition technique. *Sensors and Actuators B: Chemical, 223,* 936–945. https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.09.104

[10] Wang, H., Liang, Q., Wang, W., An, Y., Li, J., & Guo, L. (2011). Preparation of flower-like SnO_2 nanostructures and their applications in gas-sensing and lithium storage. *Crystal Growth & Design, 11*(7), 2942–2947. https://doi.org/10.1021/cg2001255

[11] Lee, J., Min, H., Choe, Y. S., Lee, Y. G., Kim, K., Lee, H. S., & Lee, W. (2023). Highly sensitive and selective detection of benzene, toluene, xylene, and formaldehyde using Au-coated SnO_2 nanorod arrays for indoor air quality monitoring. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 394, 134359. https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.134359

[12] Horprathum, M., Limwichean, K., Wisitsoraat, A., Eiamchai, P., Aiempanakit, K., Limnonthakul, P., & Chindaudom, P. (2013). NO_2-sensing properties of WO_3 nanorods prepared by glancing angle DC magnetron sputtering. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *176*, 685-691. https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.09.077

[13] Horprathum, M., Srichaiyaperk, T., Samransuksamer, B., Wisitsoraat, A., Eiamchai, P., Limwichean, S., Chananonnawathorn, C., Aiempanakit, K., Nuntawong, N., Patthanasettakul, V., Oros, C., Porntheeraphat, S., Songsiriritthigul, P., Nakajima, H., Tuantranont, A., & Chindaudom, P. (2014). Ultrasensitive hydrogen sensor based on Pt-decorated WO_3 nanorods prepared by glancing-angle dc magnetron sputtering. *ACS Applied Materials & Interfaces, 6(24)*, 22051–22060. https://doi.org/10.1021/am505127g

[14] Ateeq, A., Ali, T., Siddique, M. N., Ahmad, A., & Tripathi, P. (2017). Enhanced room temperature ferromagnetism in Ni-doped SnO_2 nanoparticles: A comprehensive study. *Journal of Applied Physics, 122*(8), 081101. https://doi.org/10.1063/1.4999293.

[15] Kim, K., Choi, P. G., Itoh, T., & Masuda, Y. (2020). Catalyst-free highly sensitive SnO_2 nanosheet gas sensors for parts per billion-level detection of acetone. *ACS Applied Materials & Interfaces, 12*(46), 51637–51644. https://doi.org/10.1021/acsami.0c17457

[16] Limwichean, S., Eiamchai, P., Ponchio, C., Kasayapanand, N., & Horprathum, M. (2021). Comparative investigations of DCMS/HiPIMS reactively sputtered WO_3 thin films for photo-electrochemical efficiency enhancements. *Vacuum, 185*, 109978. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109978

[17] Chittinan, D., Buranasiri, P., Lertvanithphol, T., Eiamchai, P., et al. (2019, June). Observations of the initial stages on reactive gas-timing sputtered TaO thin films by dynamic in situ spectroscopic ellipsometry. *Optical Materials, 92,* 223–232. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.03.045

[18] Lertvanithphol, T., Rakreungdet, W., Chananonnawathorn, C., et al. (2019, October 30). Spectroscopic study on amorphous tantalum oxynitride thin

films prepared by reactive gas-timing RF magnetron sputtering. *Applied Surface Science, 492,* 99–107. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.06.123

[19] Moon, H. G., Choi, Y. R., Shim, Y. S., Cho, K. L., Le, J. H., Kim, J. S., Yoon, S. J., Park, H. H., Kang, C. Y., & Jang, H. W. (2013). Extremely sensitive and selective NO probe based on villi-like WO_3 nanostructures for application to exhaled breath analyzers. *ACS Applied Materials & Interfaces.* https://doi.org/10.1021/am402456s

[20] Song, Y. G., Shim, Y. S., Kim, S., Han, S. D., Moon, H. G., Noh, M. S., Lee, K., Lee, H. R., Kim, J. S., Ju, B. K., & Kang, C. Y. (2017). Downsizing gas sensors based on semiconducting metal oxide: Effects of electrodes on gas sensing properties. *Sensors and Actuators B: Chemical, 248,* 127–137. https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.02.035

[21] Huang, H., Lee, Y. C., Chow, C. L., Tan, O. K., Tse, M. S., Guo, J., & White, T. (2009). Plasma treatment of SnO_2 nanocolumn arrays deposited by liquid injection plasma-enhanced chemical vapor deposition for gas sensors. Sensors and Actuators B: Chemical, 138(1), 201–206. https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.02.034

[22] Acharyya, S., & Guha, P. K. (2024). Enhanced formaldehyde sensing performance employing plasma-treated hierarchical SnO_2 nanosheets through oxygen vacancy modulation. *Applied Surface Science, 655,* 159640. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.159640

[23] Tang, Y., Han, Z., Qi, Y., Yang, Z., Han, H., Jiang, Y., Zhang, X., Wu, L., Wang, Z., Liu, J., & Wang, F. (2022). Enhanced ppb-level formaldehyde sensing performance over Pt-deposited SnO_2 nanospheres. *Journal of Alloys and Compounds, 899,* 163230. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163230

[24] Ren, H., Pan, H., Song, G., Huang, J., & Joo, S. W. (2024). Facile synthesis of porous Au-decorated SnO_2 microflowers with abundant oxygen vacancies for trace VOCs detection. *Micro and Nanostructures, 193,* 207921. https://doi.org/10.1016/j.micrna.2024.207921

[25] Sensors and Transmitters. (n.d.). *A brief introduction to MOS sensors and their applications*. https://sensorsandtransmitters.com/a-brief-introduction-to-mos-sensors-and-their-applications/

[26] Golonka, L., Bembnowicz, P., Jurków, D., Malecha, K., Roguszczak, H., & Tadaszak, R. (2011). Low temperature co-fired ceramics (LTCC) microsystems. *Optica Applicata, 41*(2), 383–388.

[27] Ma, M., Khan, H., Shan, W., Wang, Y., Ou, J. Z., Liu, Z., Kalantar-Zadeh, K., & Li, Y. (2017). A novel wireless gas sensor based on LTCC technology. *Sensors and Actuators B: Chemical, 239,* 711–717. https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.08.122

[28] VIA Electronic GmbH. (n.d.). *LTCC technology*. https://via-electronic.de/technologie/ltcc/

[29] National Electronics and Computer Technology Center (NECTEC). (n.d.). *Opto-Electrochemical Sensing Research Team (OEC)*. Retrieved September 4, 2025, from https://www.nectec.or.th/research/research-unit/ssdrg-oec.html

[30] Sun, Y.-F., Liu, S.-B., Meng, F.-L., Liu, J.-Y., Jin, Z., Kong, L.-T., & Liu, J.-H. (2012). Metal oxide nanostructures and their gas sensing properties: A review. *Sensors, 12*(3), 2610–2631. https://doi.org/10.3390/s120302610

[31] Nadargi, D. Y., Umar, A., Nadargi, J. D., et al. (2023). Gas sensors and factors influencing sensing mechanism with a special focus on MOS sensors. *Journal of Materials Science, 58,* 559–582. https://doi.org/10.1007/s10853-022-08072-0

[32] Isaac, N. A., Pikaar, I., & Biskos, G. (2022). Metal oxide semiconducting nanomaterials for air quality gas sensors: Operating principles, performance, and synthesis techniques. *Microchimica Acta, 189,* 196. https://doi.org/10.1007/s00604-022-05254-0

[33] Liu, X., Yang, D., Guo, Y., Wang, F., Han, D., Kan, Z., & Li, C. (2023). Room temperature triethylamine gas sensor with excellent performances based on novel porous CuO foam via a simple and facile route. *Sensors and Actuators B: Chemical, 390,* 133934. https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.133934

[34] Berwal, P., Rani, S., Sihag, S., Singh, P., Bulla, M., Jatrana, A., Kumar, A., Kumar, A., & Kumar, V. (2024). Fabrication of NiO based thin film for high-performance NO_2 gas sensors at low concentrations. *Physica B: Condensed Matter, 685,* 416023. https://doi.org/10.1016/j.physb.2024.416023

[35] Yamazoe, N., & Shimanoe, K. (2020). Chapter one – Fundamentals of semiconductor gas sensors. In *Semiconductor gas sensors* (2nd ed., pp. 3–38). Woodhead Publishing. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102559-8.00001-X

[36] Wetchakun, K., Samerjai, T., Tamaekong, N., Liewhiran, C., Siriwong, C., Kruefu, V., Wisitsoraat, A., Tuantranont, A., & Phanichphant, S. (2011). Semiconducting metal oxides as sensors for environmentally hazardous gases. *Sensors and Actuators B: Chemical, 160*(1), 580–591. https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.08.032

[37] กมล เอี่ยมพนากิจ, 2547, การศึกษาการเคลือบฟิล์มบางหลายชั้นที่ให้ค่าการปลดปล่อยรังสีต่ำของเงิน-ไททาเนียมไดออกไซด์ โดยวิธีสปัตเตอร์, วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต, สาขาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.

[38] สุคนธ์ กาละสังข์. (2558) “ศึกษาการเตรียมและการวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะของโครงสร้างแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลสำหรับการประยุกต์ใช้ในพื้นผิวขยายสัญญาณการกระเจิงรามาน”. วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต, สาขาวิชาฟิสิกส์. คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี, มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์.

[39] ศักย์ศรณ์ ลิ้มวิเชียร. (2563) “การพัฒนาชั้นฟิล์มบางโฟโตแอโนดโครงสร้างนาโนทังสเตนไตรออกไซด์ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงในกระบวนการแยกโมเลกุลน้ำ เพื่อผลิตไฮโดรเจน”,ปรัชญาดุษฎีบัณฑิต, สาขาเทคโนโลยีพลังงาน, คณะพลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.

[40] Steele, J. J., Brett, M.J., 2007, “Nanostructure engineering in porous columnar thin films: Recent advances”, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Vol. 18, pp. 367-379.

[41] EIT Laser. (2014). *Plasma technology*. Retrieved September 4, 2025, from http://www.eitlaser.com/plasma_2.html

[42] Godsell, J., Otway, D., et al. (2012, January 11). Size-tuneable synthesis of nickel nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research.*

[43] Ren, H., Pan, H., Song, G., Huang, J., & Joo, S. W. (2024). Facile synthesis of porous Au-decorated SnO_2 microflowers with abundant oxygen vacancies for trace VOCs detection. *Micro and Nanostructures, 193*, 207921. https://doi.org/10.1016/j.micrna.2024.207921

[44] Dalapati, G. K., Sharma, H., Guchhait, A., Chakrabarty, N., Bamola, P., Liu, Q., Saianand, G., Sai Krishna, A. M., Mukhopadhyay, S., Dey, A., Wong, T. K. S., Zhuk, S., Ghosh, S., Chakrabortty, S., Mahata, C., Biring, S., Kumar, A., Ribeiro, C. S., Ramakrishna, S., & Sharma, M. (2021). Tin oxide for optoelectronic, photovoltaic and energy storage devices: A review. *Materials Chemistry A, 9*(31), 16621–16684. https://doi.org/10.1039/d1ta01291f

[45] Xavier, J. R., C, D., Chandraraj, S. S., & Vinodhini, S. P. (2023). Bionanocomposites containing SnO_2 with improved chemical resistance and hydrophobic behaviours for applications in food packaging industry. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition), 33*(7), 2136–2154. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(23)66249-1

[46] Liu, D., Zheng, H., Ahmed, Y., Zheng, C., Wang, Y., Chen, H., Chen, L., & Li, S. (2022). Enhanced photovoltaic performance of SnO_2 based flexible perovskite solar cells via introducing interfacial dipolar layer and defect passivation. *Journal of Power Sources, 519,* 230814. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230814

[47] Sun, C., Yang, J., Xu, M., Cui, Y., Ren, W., Zhang, J., Zhao, H., & Liang, B. (2022). Recent intensification strategies of SnO_2-based photocatalysts: A review. *Chemical Engineering Journal, 427,* 131564. https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131564

[48] Patrun, D., Zhao, S., Aytuna, Z., Fischer, T., Miess, M., Hong, Z., & Mathur, S. (2024). Plasma-enhanced SnO_{2-x} thin films on copper current collector for safer lithium metal batteries. *Nano Energy, 128,* 109836. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2024.109836

[49] Deka, R. Ch., Deka, A., Deka, P., Saikia, S., Baruah, J., & Sarma, P. J. (2020). Recent advances in nanoarchitectonics of SnO_2 clusters and their applications in catalysis. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 20*(8), 5153–5161. https://doi.org/10.1166/jnn.2020.18539

[50] Museum of Fine Arts, Boston. (2007, February 10). *Material name: Stannic oxide*. Archived from the original on November 4, 2012. Retrieved March 29, 2013, from https://www.mfa.org

[51] สถาบันกรุงเทพอัญมณีศาสตร์. (2557). *Platinum* [Web page]. Archived from the original on March 5, 2016. Retrieved January 1, 2557, from http://www.bigsthailand.com/lib_platinum.asp

[52] Habashi, F. (2013). Platinum, physical and chemical properties. In R. H. Kretsinger, V. N. Uversky, & E. A. Permyakov (Eds.), *Encyclopedia of metalloproteins*. Springer. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-1533-6_422

[53] ศูนย์สารสนเทศด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (STKC). (n.d.). *ทองคำ*. Retrieved September 25, 2024, from https://www.stkc.go.th/info/ทองคำ

[54] Yannopoulos, J. C. (1991). Physical and chemical properties of gold. In *The extractive metallurgy of gold*. Springer. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-8425-0_2

[55] Linde. (n.d.). *Air Zero cylinder 7 m³*. Linde Thailand. Retrieved May 4, 2025, from https://www.linde.co.th/shop/en/thai/buy-online/gas/air/air-zero-cyl-7-m3-sp-5131

[56] ElitechThailand. (n.d.). *สารฟอร์มาลดีไฮด์ (HCHO) คืออะไร?* สืบค้น 4 พฤษภาคม 2025, 2025, from https://elitechthailand.com/what-is-hcho/

[57] T-OSH. (2020). *อันตรายแฝงจากฟอร์มัลดีไฮด์*. สถาบันส่งเสริมความปลอดภัย อาชีวอนามัย และสภาพแวดล้อมในการทำงาน (องค์การมหาชน). สืบค้น 4 พฤษภาคม 2025, จาก https://www.tosh.or.th/index.php/blog/item/812-2020-09-25-07-58-25

[58] RCI Labscan. (2534). *ฟอร์มัลดีไฮด์ 35–40% (เสถียรด้วยเมทานอล), AR*. สืบค้น 4 พฤษภาคม 2025, จาก https://www.rcilabscan.com/product/formaldehyde-35-40stabilized-with-methanol-ar/

[59] บริษัท ไทยแอลกอฮอล์ จำกัด (มหาชน). (2560). *ผลิตภัณฑ์ของบริษัท*. สืบค้น 4 พฤษภาคม 2025, จาก http://www.thaialcohol.co.th/product.aspx

[60] องค์การแรงงานระหว่างประเทศ. (2561). *การ์ดความปลอดภัยทางเคมีระหว่างประเทศ (ICSC) หมายเลข 0044: เอทานอล (แอนไฮดรัส)*. สืบค้น 4 พฤษภาคม 2025, จาก https://chemicalsafety.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_card_id=0044&p_lang=th&p_version=1

[61] Padium KM. (2556). *อีธานอลบริสุทธิ์สำหรับการวิเคราะห์ EMSURE*. สืบค้น 4 พฤษภาคม 2025, จาก https://padiumkm.id/product/ethanol-absolute-for-analysis-emsure/65a77b36a54ba7b8e19f3e80

[62] กรมควบคุมมลพิษ, กรมควบคุมมลพิษ. (2566). ข้อมูลความปลอดภัยของสารเคมีอันตราย (Hazardous Substance Fact Sheet)

[63] Zheng, X., Shuang, S., Lingwei, M., Fei, Z., Xiangxuan, L., & Zhengjun, Z. (2017). Annealing effect on the photoelectrochemical and photocatalytic performance of TiO2 nanorod arrays. RSC Advances, 7(81), 51382-51390. https://doi.org/10.1039/C7RA09801D

[64] Zhang, Y., Li, J., An, G., & He, X. (2010). Highly porous SnO_2 fibers by electrospinning and oxygen plasma etching and its ethanol-sensing properties. Sensors and Actuators B: Chemical, 144(1), 43–48. https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.10.012

[65] Xie, Z., Shuang, S., Ma, L., Zhu, F., Liu, X., & Zhang, Z. (2017). Annealing effect on the photoelectrochemical and photocatalytic performance of TiO_2 nanorod arrays. *RSC Advances, 7*(81), Article in Progress. https://doi.org/10.1039/C7RA09801D

[66] Cardinaud, C., Peignon, M.-C., & Tessier, P.-Y. (2000). Plasma etching: Principles, mechanisms, application to micro- and nano-technologies. *Applied Surface Science, 164*(1–4), 72–83. https://doi.org/10.1016/S0169-4332(00)00328-7

[67] Cardinaud, C., Peignon, M.-C., & Tessier, P.-Y. (2000). Plasma etching: Principles, mechanisms, application to micro- and nano-technologies. *Applied Surface Science, 164*(1–4), 72–83. https://doi.org/10.1016/S0169-4332(00)00328-7

[68] Zakaria, Y., Aïssa, B., Fix, T., Ahzi, S., Samara, A., Mansour, S., & Slaoui, A. (2022). Study of wide bandgap SnOx thin films grown by a reactive magnetron sputtering via a two-step method. Scientific Reports, 12(1), 15294. https://doi.org/10.1038/s41598-022-19270-w

[69] Gao, L., Fu, H., Zhu, J., et al. (2020). Synthesis of SnO_2 nanoparticles for formaldehyde detection with high sensitivity and good selectivity. *Journal of Materials Research, 35*, 2208–2217. https://doi.org/10.1557/jmr.2020.181

[70] Li, Z., Zeng, W., & Li, Q. (2022). SnO_2 as a gas sensor in detection of volatile organic compounds: A review. *Sensors and Actuators A: Physical, 346*, 113845. https://doi.org/10.1016/j.sna.2022.113845

[71] Horprathum, M., Srichaiyaperk, T., Samransuksamer, B., Wisitsoraat, A., Eiamchai, P., Limwichean, S., Chananonnawathorn, C., Aiempanakit, K., Nuntawong, N., Patthanasettakul, V., Oros, C., Porntheeraphat, S., Songsiriritthigul, P., Nakajima, H., Tuantranont, A., & Chindaudom, P. (2014). Ultrasensitive hydrogen sensor based on Pt-decorated WO_3 nanorods prepared by glancing-angle dc magnetron sputtering. *ACS Applied Materials & Interfaces, 6*(24), 22051–22060. https://doi.org/10.1021/am505127g

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ นางสาวฐิติพร แก้วอยู่

ชื่อวิทยานิพนธ์ การพัฒนาโครงสร้างนาโนสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์สำหรับโมดูลอุปกรณ์ตรวจวัดสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่ายอัจฉริยะ

สาขาวิชา ฟิสิกส์ประยุกต์

ประวัติ ประวัติการศึกษา:

ปี 2561 จบการศึกษามัธยมศึกษาตอนปลาย สายวิทยาศาสตร์-คณิตศาสตร์ โรงเรียนศรัทธาสมุทร สมุทรสงคราม

ปี 2564 จบการศึกษาปริญญาตรี สาขาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

สถานที่ติดต่อ: 1245/12 ถ.ไชยพร ต.แม่กลอง อ.เมืองสมุทรสงคราม จ.สมุทรสงคราม 75000