การเตรียมโลหะออกไซด์โครงสร้างระดับนาโนสำหรับการประยุกต์ใช้เป็นหัววัด

โดย

ไชยยันต์ โอรส

มติ ห่อประทุม

สนับสนุนงบประมาณโดย

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลรัตนโกสินทร์

ประจำปีงบประมาณ 2557

Synthesis and Characterize of Metal oxide Nano-Structure for Sensors Application

By

Chaiyan Oros

Mati Horprathum

Granted by

Rajamangala University of Technology Rattanakosin

Fiscal year 2014

กิตติกรรมประกาศ

การทำวิจัยครั้งนี้สำเร็จลงได้ ด้วยรับความอนุเคราะห์และความช่วยเหลือจากบุคคลหลายท่าน โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ผู้วิจัยขอขอบคุณ ดร.อนุรัตน์ วิสิทธ์สรอรรถ ที่ปรึกษาโครงการวิจัยนี้ ซึ่งท่านเป็นนักวิจัยประจำห้องปฏิบัติการวิจัยนาโนอิเล็กทรอนิกส์และเครื่องกลจุลภาค (Nano-Electronics and MEMs Laboratory) ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ ที่คอยให้คำปรึกษาและข้อเสนอแนะ เพื่อเป็นแนวทางในการแก้ไขปัญหาและข้อคิดเห็นต่างๆ ที่เป็นประโยชน์ต่องานวิจัย ผู้วิจัยขอขอบคุณ ดร.มติ ห่อประทุม นักวิจัยประจำห้องปฏิบัติการวิจัยเทคโนโลยีฟิล์มบางเชิงแสง ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ ที่ให้ความช่วยเหลือด้านเครื่องมือและอุปกรณ์ในการสังเคราะห์ชิ้นงาน

ผู้วิจัยขอขอบคุณมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลรัตนโกสินทร์ ที่ให้การสนับสนุนทุนวิจัย จนโครงการวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี

ไชยยันต์ โอรส

กันยายน 2557

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : A17/2557

ชื่อโครงการ : การเตรียมโลหะออกไซด์โครงสร้างระดับนาโน สำหรับการประยุกต์ใช้เป็นหัววัด

ชื่อนักวิจัย : ดร.ไชยยันต์ โอรส

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการวิจัยเป็น 2 ส่วน โดยในส่วนแรกทำการศึกษาการเตรียมทังสเตนไตรออกไซด์โครงสร้างระดับนาโนด้วยเทคนิคการเคลือบมุมต่ำโดยวิธีการเคลือบแบบรีแอคทีพแมกนีตรอนสปัตเตอริง โดยการศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพและสมบัติการตรวจวัดก๊าซเอทานอลของฟิล์มบางทังสเตนไตรออกไซด์ที่เตรียมโดยเงื่อนไขการเอียงมุมแผ่นรองรับที่ 0°, 45°, 60°, 70° และ 85° พบว่าโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางทังสเตนไตรออกไซด์แสดงโครงสร้างอสัญฐานทุกมุมของการเคลือบ เมื่ออบฟิล์มบางทังสเตนไตรออกไซด์ ด้วยอุณหภูมิ 300 °C พบว่าฟิล์มบางทังสเตนไตรออกไซด์ มีการจัดเรียงตัวโครงสร้างผลึกเกิดขึ้น และมีลักษณะผิวเป็นโครงสร้างผลึกรูปแท่งเพิ่มมากขึ้นที่มุมการเคลือบเพิ่มขึ้นจาก 0° ถึง 85° โดยแสดงลักษณะผิวเป็นโครงสร้างผลึกรูปแท่งที่ดีที่มุมการเคลือบ 85° สำหรับสมบัติการตรวจวัดก๊าซเอทานอล พบว่าฟิล์มบางทังสเตนไตรออกไซด์เป็นการกึ่งตัวนำชนิดพี เนื่องจากมีความต้านทานเพิ่มขึ้นเมื่ออยู่ในบรรยากาศของเอทานอลซึ่งเป็นก๊าซรีดิวซ์ และความไวในการตรวจวัดก๊าซเอทานอลจะมีค่าเพิ่มขึ้นที่มุมการเคลือบเพิ่มขึ้นจาก 0° ถึง 85° โดยฟิล์มบางทังสเตนไตรออกไซด์ที่มุมการเคลือบ 85° สามารถตรวจวัดก๊าซเอทานอลได้ต่ำถึง 5 ppm ที่อุณหภูมการวัด 200°C

ในส่วนที่ 2 ได้ทำการศึกษาการเตรียมทินออกไซด์โครงสร้างระดับนาโนด้วยเทคนิคการเคลือบมุมต่ำโดยวิธีการเคลือบแบบรีแอคทีพแมกนีตรอนสปัตเตอริง โดยการศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพและสมบัติการตรวจวัดก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ของฟิล์มบางทินออกไซด์ที่เตรียมโดยเงื่อนไขการเอียงมุมแผ่นรองรับ 87° และไม่เอียงมุมแผ่นรองรับ และอบฟิล์มที่อุณหภูมิ 300°C และ 400°C พบว่าฟิล์มบางทินออกไซด์มีโครงสร้างผลึกโครงสร้างผลึกของทินออกไซด์ เฟส tetragonal จากการวิเคราะห์สมบัติพื้นผิว พบว่าฟิล์มบางทินออกไซด์ที่เตรียมโดยการเอียงมุมแผ่นรองรับ 87° แสดงลักษณะเป็นโครงผลึกรูปแท่งระดับนาโน สำหรับสมบัติการตรวจวัดก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิการตรวจวัด 60°C 80°C 100°C 150°C 200°C และ250°C พบว่าฟิล์มบางทินออกไซด์เป็นการกึ่งตัวนำชนิดเอ็น เนื่องจากมีความต้านทานเพิ่มขึ้นเมื่ออยู่ในบรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ซึ่งเป็นก๊าซออกซิไดซ์ และฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งนาโนสามารถตรวจวัดก๊าซ

ไนโตรเจนไดออกไซด์ได้ดีกว่าฟิล์มบางทินออกไซด์ โดยมีการตอบสนองต่อก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์สูงสุดที่อุณหภูมิตรวจวัด 150°C และสามารถตรวจวัดก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ได้ต่ำถึง 0.1 ppm รวมทั้งมีค่าความไวในการตรวจวัดประมาณ 5.9 นาที และช่วงเวลาคืนตัวประมาณ 2.6 นาที

E-mail Address : Chaiyan.Oro@rmutr.ac.th

ระยะเวลาโครงการ : 1 ตุลาคม 2556 – 30 กันยายน 2557

Abstract

Code of project **:** A17/2557

Project name **: Synthesis and Characterize of Metal oxide Nano-Structure for Sensors Application**

Researcher name : Chaiyan Oros, Ph.D.

In this research are separated into two parts. In first part, we report the fabrication of tungsten trioxide (WO_3) by glancing angle deposition (GLAD) technique with DC magnetron sputtering system, while the substrate was tilted at 0°, 45°, 60°, 70° and 85° with respect to the vapor incident flux (the vertical axis) and rotated at a speed of 1.6 rpm and study of crystal structure, morphology and tested toward ethanol gas sensing. Characterization results showed that the as-deposited structures exhibited amorphous phase and crystallinity was improved after annealing at 300°C. From morphological characterization, WO_3 thin films prepared with the substrate tilted at 85° comprise isolated good columnar nanorod structures. The gas-sensing results indicated that WO_3 thin films exhibited p-type conductivity with increased resistance when exposed to ethanol, which was reducing gas. The ethanol sensing of WO_3 thin films was increased with the substrate tilted from 0° to 85°. In addition, WO_3 thin films were capable of detecting ethanol gas at concentrations lower than 5 ppm at operating temperature 200 °C.

In the second part, we report the fabrication of tin oxide (SnO_2) by glancing angle deposition (GLAD) technique with DC magnetron sputtering system, while the substrate was tilted at 0° and 85° with respect to the vapor incident flux (the vertical axis) and annealed SnO_2 thin films at 300°C and 400°C. Then, study of crystal structure, morphology and tested toward nitrogen dioxide (NO_2) gas sensing. Characterization results showed that the structure of tin oxide thin films exhibited tetragonal phase and crystallinity was improved after annealing at 300 and 400°C. From morphological characterization, tin oxide thin films prepared with the substrate tilted at 87° comprise isolated columnar nanorod structures. The gas-sensing results indicated that nanorod structure provides significant improvement on NO2 response

at operating temperature 60 $^{\circ}$C, 80 $^{\circ}$C, 100 $^{\circ}$C, 150 $^{\circ}$C, 200 $^{\circ}$C and 250 $^{\circ}$C. As a result, tin oxide thin films exhibited n-type conductivity with increased resistance when exposed to nitrogen dioxide, which was oxidize gas. tin oxide nanorods exhibited a high NO_2 response at the optimal operating temperature of 150 $^{\circ}$C. The tin oxide nanorods were capable of detecting nitrogen dioxide gas at concentrations lower than 0.1 ppm at operating temperature 150 °C. In addition, tin oxide nanorods exhibit relatively fair response time of ∼5.9 min and recovery time of ∼2.6 min.

E-mail Address : Chaiyan.Oro@rmutr.ac.th

Period of project : 1 October 2013 – 30 September 2014

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
สารบัญ	ฉ
สารบัญตาราง	ฌ
สารบัญภาพ	ญ
บทที่	
1 บทนำ	1
บทนำ	1
หลักการและเหตุผล	3
วัตถุประสงค์ของโครงการ	4
คำถามการวิจัย	4
นิยามศัพท์เฉพาะ	4
ขอบเขตการวิจัย	4
ผลการวิจัยที่คาดว่าจะได้รับ	5
ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากโครงการ	5
แนวทางในการนำผลการวิจัยไปใช้ประโยชน์	5
2 วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	6
หลักการตรวจจับทางเคมีของสารกึ่งตัวนำ	6

สารบัญ (ต่อ)

บทที่	หน้า
สถานะพื้นผิว (Surface State) ในการตรวจจับทางเคมี	7
การดูดซับออกซิเจน	13
ผลจากขอบเกรน (Grain boundary effect)	14
การเคลือบฟิล์มภายใต้สภาวะสุญญากาศ	16
การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีสปัตเตอริง	16
อันตรกิริยาระหว่างไอออนและผิวเป้าสารเคลือบ	17
กระบวนการโกล์วดิสชาร์จ (Glow Discharge)	18
ระบบการเคลือบฟิล์มแบบ ดีซี แมกนีตรอนสปัตเตอริง	20
กระบวนการเคลือบโดยไอเชิงฟิสิกส์ด้วยเทคนิคเอียงมุมและหมุนแผ่นรองรับ	23
งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	25
3 วิธีดำเนินการวิจัย	27
วิธีดำเนินการวิจัย	27
4 ผลการดำเนินการวิจัย	30
การประดิษฐ์ Cr-Au Electrode สำหรับใช้เป็นขั้วไฟฟ้าในการตรวจวัดก๊าซด้วยเทคนิคการเคลือบแบบแมกนีตรอนสปัตเตอริง	30
ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติการตรวจวัดก๊าซของทังสเตนไตรออกไซด์โครงสร้างระดับนาโนด้วยเทคนิคการเคลือบมุมต่ำโดยวิธีการเคลือบแบบรีแอคทีพแมกนีตรอนสปัตเตอริง	31
ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติการตรวจวัดก๊าซของทินออกไซด์โครงสร้างระดับนาโนด้วยเทคนิคการเคลือบมุมต่ำโดยวิธีการเคลือบแบบรีแอคทีพแมกนีตรอนสปัตเตอริง	36

สารบัญ (ต่อ)

บทที่	หน้า
5 สรุปผลการวิจัย	47
สรุปผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติการตรวจวัดก๊าซของทังสเตนไตรออกไซด์โครงสร้างระดับนาโนด้วยเทคนิคการเคลือบมุมต่ำโดยวิธีการเคลือบแบบรีแอคทีพแมกนีตรอนสปัตเตอริง	47
สรุปผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติการตรวจวัดก๊าซของทินออกไซด์โครงสร้างระดับนาโนด้วยด้วยเทคนิคการเคลือบมุมต่ำโดยวิธีการเคลือบแบบรีแอคทีพแมกนีตรอนสปัตเตอริง	48
บรรณานุกรม	51
ประวัติผู้วิจัย	53

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1.1	การเปรียบเทียบสมบัติหัววัดก๊าซชนิดต่างๆ	2
1.2	การเปรียบเทียบหัววัดก๊าซประเภทเซรามิก ฟิล์มหนา และฟิล์มบาง	3
3.1	เงื่อนไขการเคลือบ Cr-Au Electrode	27
3.2	เงื่อนไขการเคลือบฟิล์มบางทังสเตนออกไซด์	28
3.3	เงื่อนไขการเคลือบฟิล์มบางทินออกไซด์	29

สารบัญภาพประกอบ

ภาพที่		หน้า
2.1	แบบจำลองการเกิดประจุที่ผิวของสารกึ่งตัวนำ อะตอมผู้ให้ (D) และอะตอมผู้รับ (A) สถานะผิวจะแสดงที่ความหนาแน่นของระดับพลังงาน N(E)	9
2.2	ลักษณะแบบจำลองแถบพลังงาน Double layer ชนิดต่างๆ	12
2.3	โครงสร้างและแบบจำลองของสารกึ่งตัวนำ (กำแพงศักย์ที่เกิดจากการดูดซับออกซิเจนที่ผิว) (ก) แบบจำลองทางฟิสิกส์ (ข) แบบจำลองแถบพลังงาน	15
2.4	พลังงานศักย์ที่ทางเดินกระแส (Current path) ของสารกึ่งตัวนำไททาเนียมได-ออกไซด์ เมื่อความยาวของเส้นผ่านศูนย์กลางจะน้อยกว่า Debye length EF คือระดับพลังงานเฟอร์มิ EC คือระดับพลังงานต่ำสุดของแถบความนำในชั้นปลอดประจุพาหะ Es คือกำแพงศักย์	15
2.5	อันตรกิริยาระหว่างไอออนและเป้าสารเคลือบ	18
2.6	ลักษณะการโกล์วดิสชาร์จระหว่างขั้วอิเล็กโทรด	20
2.7	ระบบการเคลือบฟิล์มแบบ ดีซี สปัตเตอริง	21
2.8	การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในสนามแม่เหล็ก	22
2.9	การจัดสนามแม่เหล็กและแนวการจัดเป้าสารเคลือบในระบบเคลือบฟิล์มพลานาร์แมกนีตรอนสปัตเตอริง	23
2.10	การเคลือบฟิล์มบางด้วยเทคนิคสปัตเตอริง (a) แบบปกติ และ (b) Oblique angle deposition	24
2.11	การเกิดโครงสร้างแท่งนาโนแบบเอียงด้วยเทคนิค Oblique angle deposition	24
2.12	(a) การเคลือบฟิล์มบางด้วยเทคนิคสปัตเตอ และ (b) การเกิดโครงสร้างแท่งนาโนแบบเอียงด้วยเทคนิค glancing angle deposition	25

สารบัญภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
4.1	แผนภาพไดอะแกรมหัววัดก๊าซ	30
4.2	แผนภาพการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางทังสเตนไตรออกไซด์ที่มุมการเคลือบ 0°, 45°, 60°, 70° และ 85°	32
4.3	แผนภาพการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางทังสเตนไตรออกไซด์ที่มุมการเคลือบ 0°, 45°, 60°, 70° และ 85° ที่อบด้วยอุณหภูมิ 300 °C	32
4.4	แผนภาพพื้นผิวของฟิล์มบางทังสเตนไตรออกไซด์ที่มุมการเคลือบ 0°, 45°, 60°, 70° และ 85°	33
4.5	แผนภาพความต้านทานของฟิล์มบางทังสเตนไตรออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งสำหรับการตรวจวัดก๊าซเอทานอลที่อุณหภูมิ 200°C	34
4.6	ความไวในการตรวจวัดก๊าซเอทานอลของฟิล์มบางทังสเตนไตรออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งกับปริมาณก๊าซเอทานอลที่อุณหภูมิ 200°C	34
4.7	แผนภาพพื้นผิวของฟิล์มบางทังสเตนไตรออกไซด์ที่มุมการเคลือบ 85° และอัตราการหมุน1.6 rpm, 10 rpm, 20 rpm และ 30 rpm	35
4.8	แผนภาพแสดง average diameter ของโครงสร้างรูปแท่งของฟิล์มบางทังสเตนไตรออกไซด์ที่มุมการเคลือบ 85° และอัตราการหมุน 1.6 rpm, 10 rpm, 20 rpm และ30 rpm	36
4.9	แผนภาพการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางทินออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบแบบรีแอคทีพแมกนีตรอนสปัตเตอริง	37
4.10	แผนภาพการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางทินออกไซด์ที่เตรียมด้วยเทคนิคการเคลือบมุมต่ำโดยวิธีการเคลือบแบบรีแอคทีพแมกนีตรอนสปัตเตอริง	38
4.11	แผนภาพทินออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบแบบรีแอคทีพแมกนีตรอนสปัตเตอริงและอบด้วยอุณหภูมิ 300°C และ 400°C	39
4.12	แผนภาพทินออกไซด์ที่เตรียมด้วยเทคนิคการเคลือบมุมต่ำโดยวิธีการเคลือบแบบรีแอคทีพแมกนีตรอนสปัตเตอริงและอบด้วยอุณหภูมิ 300°C และ 400°C	39

สารบัญภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
4.13	แผนภาพความต้านทานของฟิล์มบางทินออกไซด์และฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งสำหรับการตรวจวัดก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 60°C	41
4.14	แผนภาพความต้านทานของฟิล์มบางทินออกไซด์และฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งสำหรับการตรวจวัดก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 80°C	41
4.15	แผนภาพความต้านทานของฟิล์มบางทินออกไซด์และฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งสำหรับการตรวจวัดก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 100°C	42
4.16	แผนภาพความต้านทานของฟิล์มบางทินออกไซด์และฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งสำหรับการตรวจวัดก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 150°C	42
4.17	แผนภาพความต้านทานของฟิล์มบางทินออกไซด์และฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งสำหรับการตรวจวัดก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 200°C	43
4.18	แผนภาพความต้านทานของฟิล์มบางทินออกไซด์และฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งสำหรับการตรวจวัดก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 250°C	43
4.19	แผนภาพการตอบสนองต่อก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ของฟิล์มบางทินออกไซด์และฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งที่อุณหภูมิ 150°C	44
4.20	(a) แผนภาพการตอบสนองต่อก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ที่ปริมาณ 0.1 – 5 ppm ของฟิล์มบางทินออกไซด์และฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งที่อุณหภูมิ 150°C (b) แผนภาพความไวในการตอบสนองต่อก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ของฟิล์มบางทินออกไซด์และฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งที่อุณหภูมิ 150°C (c) แผนภาพช่วงเวลาคืนกลับการตอบสนองต่อก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ของฟิล์มบางทินออกไซด์และฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งที่อุณหภูมิ 150°C	46

บทที่ 1

บทนำ

บทนำ

ปัจจุบันปัญหาทางด้านมลภาวะสิ่งแวดล้อมทางอากาศเป็นปัญหาที่สำคัญมากทั้งภายในและต่างประเทศ โดยต้นเหตุของปัญหาส่วนใหญ่เกิดจากกระบวนการเผาไหม้ที่มาจากโรงงานอุตสาหกรรมและยานยนต์ ทำให้เกิดก๊าซจำพวกคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x) และอื่นๆ อุปกรณ์ที่ใช้สำหรับตรวจจับก๊าซดังกล่าวที่ใช้ในปัจจุบันจึงมีหลายชนิดและได้มีการประดิษฐ์และผลิตออกมาในรูปแบบต่างๆ เช่น หัววัดก๊าซแบบไฟเบอร์ออปติค (Fiber Optic Sensors) หัววัดก๊าซแบบเพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric Sensors) หัววัดก๊าซแบบ SAW (Surface Acoustic Wave Sensors) เป็นต้น แต่ที่นิยมใช้คือ หัววัดก๊าซที่ทำจากสารกึ่งตัวนำ โดยเฉพาะจากสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น เช่น ดีบุกออกไซด์ (SnO_2) ซิงค์ออกไซด์ (ZnO_2) ทังสเตนออกไซด์ (WO_3) ไททาเนียมออกไซด์ (TiO_2) และโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ (MoO_3) นอกจากนี้ยังได้มีการนำหัววัดก๊าซหรือก๊าซเซนเซอร์ (Gas Sensors) ไปใช้งานในด้านอื่น ๆ อีก เช่น หัววัดก๊าซสำหรับวัดการเผาไหม้ในสภาวะไร้ออกซิเจน หัววัดก๊าซแอลกอฮอลล์ในปอดสำหรับผู้ขับขี่ยานยนต์ และงานอุตสาหกรรมอีกมากมาย เช่น อุตสาหกรรมน้ำหอม อุตสาหกรรมอาหาร งานทางด้านการแพทย์และการประยุกต์ใช้ในบ้านเรือน

ปัจจุบันก๊าซเซนเซอร์แบบสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor Gas Sensors) เป็นก๊าซเซนเซอร์ที่กำลังได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก จะเห็นได้จากการเปรียบเทียบสมบัติในข้อดีดังตารางที่ 1.1 ซึ่งพบว่า ก๊าซเซนเซอร์แบบสารกึ่งตัวนำจะมีข้อดีอยู่หลายข้อยกเว้น การใช้พลังงานมาก กล่าวคือ โดยส่วนมากก๊าซเซนเซอร์จะตอบสนองต่อก๊าซทดสอบที่อุณหภูมิสูง (High Operating Temperature) จึงต้องมีการให้อุณหภูมิแก่เซนเซอร์ในขณะตรวจจับก๊าซ

ตารางที่ 1.1 การเปรียบเทียบสมบัติหัววัดก๊าซชนิดต่างๆ

Name	Sensor structure	Sensitivity	Selectivity	Stability	Cost	Power consumption
Catalytic gas sensor	O	O	X	Δ	Δ	X
Semiconductor gas sensor	O	O	Δ	Δ	O	X
Electrochemical gas sensor	Δ	Δ	O	Δ	Δ	Δ
Gas FET	Δ	Δ	Δ	Δ	O	Δ
QCM & SAW gas sensor	O	O	X	X	Δ	O
Optical gas sensor	X	O	O	Δ	X	Δ

O:good , Δ:fair and X:poor

อย่างไรก็ตาม ด้วยข้อดีหลายประการยังทำให้ผู้วิจัยหลายกลุ่ม สนใจที่จะพัฒนาก๊าซเซนเซอร์ชนิดสารกึ่งตัวนำให้ดีขึ้นโดยการค้นหาวัสดุ วิธีการและเงื่อนไขในการผลิตเซนเซอร์ ก๊าซเซนเซอร์แบบสารกึ่งตัวนำนั้น เป็นก๊าซเซนเซอร์ที่อาศัยประโยชน์จากลักษณะสมบัติของสารกึ่งตัวนำ กล่าวคือเมื่อมีโมเลกุลของก๊าซมาดูดซับ (Adsorb) ที่ผิวของสารกึ่งตัวนำจะทำให้เกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนระหว่างโมเลกุลของก๊าซกับสารกึ่งตัวนำขึ้น ซึ่งมีผลทำให้ความต้านทานไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำเปลี่ยนไป ดังนั้น โดยการวัดการเปลี่ยนแปลงความต้านทานของสารกึ่งตัวนำ จะทำให้เราทราบความเข้มข้นของก๊าซได้ ลักษณะการนำไฟฟ้าที่เกิดขึ้นนั้นสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 แบบคือ การเปลี่ยนแปลงการนำไฟฟ้าที่ผิว และการเปลี่ยนแปลงการนำไฟฟ้าในบัลก์ (Bulk) แบบแรกนั้นส่วนใหญ่จะมีลักษณะเป็นฟิล์มบางหรือฟิล์มหนา (Thin or Thick films) ส่วนแบบหลังนั้นจะมีความหนามากโดยมีลักษณะเป็นก้อนเซรามิก (Sintered Block) กรณีฟิล์มบางก๊าซเซนเซอร์แบบสารกึ่งตัวนำ ปัจจุบันกำลังได้รับความสนใจมาก เพราะคุณสมบัติของมันมีประโยชน์หลายประการเมื่อเทียบกับ แบบฟิล์มหนาและเซรามิก เช่น การควบคุมตัวแปรในกระบวนการผลิตง่าย ความเร็วในการตอบสนอง ใช้พลังงานต่ำและต้นทุนในการผลิตต่ำ เป็นต้น แต่ถ้าดูจากตารางที่ 1.2 จะพบว่ามีข้อเสียเด่นชัดอยู่ประการหนึ่ง ก็คือ ความไวในการตรวจจับ (Sensitivity) ต่ำ ดังนั้นปัจจุบันจึงมีความพยายามพัฒนาโครงสร้างทางกายภาพของฟิล์มบางเพื่อให้ก๊าซเซนเซอร์แบบฟิล์มบางมีคุณสมบัติดีขึ้น

ตารางที่ 1.2 การเปรียบเทียบหัววัดก๊าซประเภทเซรามิก ฟิล์มหนา และฟิล์มบาง

Characteristics	Sintered	Thick films	Thin films
Manufacturing process	Δ	Δ	O
Reproducibility	X	Δ	O
Microelectronics compatibility	X	Δ	O
Sensitivity	O	Δ	X
Power consumption	Δ	Δ	O
Fast response	X	Δ	O
cost	Δ	Δ	O

O:good , Δ:fair and X:poor

หลักการและเหตุผล

ปัจจุบันประเทศไทยมีการนำเข้าหัววัดเซ็นเซอร์ชนิดต่างๆ เข้ามามากมายปีละหลายร้อยล้านบาท ไม่ว่าจะเป็นเซ็นเซอร์ที่ใช้ในโรงงานอุตสาหกรรมหรือตามบ้านเรือน เนื่องจากยังไม่มีงานวิจัยดังกล่าวที่สามารถนำไปผลิตเชิงพาณิชย์ในราคาถูก ด้วยเทคโนโลยีระบบเครื่องกลไฟฟ้าจุลภาค (Micro electromechanical systems: MEMS) จะช่วยให้เราสามารถสร้างเซ็นเซอร์ขนาดเล็กและมีราคาถูก สามารถนำไปใช้ทดแทนเซ็นเซอร์ต่างๆ ที่จะต้องนำเข้า จึงเกิดโครงการนี้ขึ้นเพื่อที่จะเน้นการผลิตต้นแบบเชิงพาณิชย์อุปกรณ์ประเภทเซ็นเซอร์ขึ้นใช้เองภายในประเทศ เช่น Gas sensor array ขนาดเล็กสำหรับตรวจวัด Carbonmonoxide (CO), Nitrus oxide (NOx), landfilled gases เป็นต้น และสามารถถ่ายทอดองค์ความรู้ได้อย่างมีประสิทธิภาพ

นาโนเทคโนโลยีเป็นศาสตร์เกี่ยวกับการสร้างสิ่งประดิษฐ์ที่มีขนาดเล็กมากในระดับนาโนเมตร หรือในระดับเดียวกับขนาดโมเลกุลนั่นเอง การสร้างสิ่งประดิษฐ์ที่มีขนาดเล็กมากนี้มีประโยชน์ อยู่มากมายทั้งในด้านเทคโนโลยีวัสดุ (nanomaterials) อิเล็กทรอนิกส์ (nanoelectronics) และชีวภาพ (nanobiotechnology) เทคโนโลยีด้านวัสดุนาโนเป็นเทคโนโลยีพื้นฐานที่สำคัญที่จะรองรับนาโนเทคโนโลยีด้านอื่นๆ วัสดุที่มีโครงสร้างแบบนาโนมีอยู่หลายอย่าง เช่น ผงขนาดนาโน(nano-powders) ท่อขนาดนาโน(nanotubes) และโครงสร้างอื่นขนาดนาโน เช่น nanofibre nanorod nanowires เป็นต้น วัสดุเหล่านี้เป็นวัสดุที่มีประโยชน์มากต่อ เทคโนโลยีก๊าซเซนเซอร์ เนื่องจากคุณสมบัติอัตราส่วนของพื้นที่ผิวต่อปริมาตรสูง (high surface to volume ratio) ซึ่งคุณสมบัตินี้จะ

ทำให้เราได้วัสดุที่มีความไวในการตรวจจับก๊าซสูงเพราะว่าการเพิ่มพื้นที่ผิวของวัสดุจะทำให้ความสามารถในตรวจจับโมเลกุลของก๊าซเป็นไปได้ง่ายขึ้น

โครงการนี้จะเน้นเน้นการพัฒนานาโนเทคโนโลยี และประยุกต์ใช้ในการสร้างเซ็นเซอร์ชนิดใหม่ๆรุ่นใหม่ๆ ที่มีความไวสูงขึ้นโดยอาศัยนาโนเทคโนโลยี เช่น โครงสร้างระดับนาโนเมตรของทังสเตนออกไซด์ (WO_3) และ ทินออกไซด์ (SnO_2) โดยการเตรียมวิธี Chemical vapor deposition และ Physical vapor deposition เป็นพื้นฐานสำหรับช่วยเพิ่มการดูดซับ (adsorption) ซึ่งจะทำให้ Sensor มีความไว (Sensitivity) สูงขึ้นกว่าเดิม

วัตถุประสงค์ของโครงการ

1. เพื่อพัฒนาและประยุกต์ใช้นาโนเทคโนโลยีเพื่อการเพิ่มประสิทธิภาพ ความไวสำหรับอุปกรณ์ เซนเซอร์ขนาดเล็ก โดยใช้นาโนเทคโนโลยีคือ โครงสร้างระดับนาโนของทังสเตนออกไซด์และทินออกไซด์ เป็นพื้นฐาน ร่วมกับเทคโนโลยีฟิล์มบาง และเทคโนโลยีระบบเครื่องกลไฟฟ้าจุลภาค (MEMS)

2. เพื่อสร้างบุคคลากร และนักวิจัย ที่เชี่ยวชาญด้านนาโนเทคโนโลยีและเซนเซอร์ และวัสดุอื่น ๆ เพื่อการพึ่งพาตัวเองในระยะยาวต่อไป

คำถามการวิจัย

การหาตัวแปรที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์ทังสเตนออกไซด์และทินออกไซด์โครงสร้างระดับนาโนด้วยวิธีการเคลือบแบบรีแอคทีพแมกนีตรอนสปัตเตอริง

การทดสอบหาความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างของทังสเตนออกไซด์และทินออกไซด์โครงสร้างระดับนาโนกับคุณสมบัติการตรวจวัดก๊าซ

นิยามศัพท์เฉพาะ

ทังสเตนออกไซด์, ทินออกไซด์, แมกนีตรอนสปัตเตอริง, การตรวจวัดก๊าซ

ขอบเขตของการวิจัย

1. ศึกษาเงื่อนไขการสังเคราะห์ WO_3 หรือ SnO_2 nanostructures โดยวิธี PVD และ CVD
2. สังเคราะห์ WO_3 หรือ SnO_2 nanostructures ลงบน Si-wafer และ Cr-Au electrode
3. นำ WO_3 หรือ SnO_2 nanostructures ที่ได้จากการเตรียมมาวิเคราะห์สมบัติต่าง ๆ ดังนี้ คือ
   - สมบัติเชิงโครงสร้างด้วยเครื่อง XRD, AFM และ SEM
   - สมบัติการตรวจวัดก๊าซ (NO_2 , Ethanol)

4. สรุปผลการวิจัย

ผลการวิจัยที่คาดว่าจะได้รับ

มีความรู้ความเข้าใจถึงอิทธิพลของเงื่อนไขการสร้างโมลิบดีนัมไตรออกไซด์และทินออกไซด์โครงสร้างระดับนาโนสำหรับเพิ่มประสิทธิภาพการตรวจวัดก๊าซ

มีความรู้ ทักษะ และความสามารถทางของการเคลือบฟิล์มด้วยเทคนิคสปัตเตอริง

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากโครงการ

สามารถเพิ่มประสิทธิภาพของคุณสมบัติกรตรวจวัดก๊าซของทังสเตนออกไซด์และทินออกไซด์โครงสร้างระดับนาโนให้ดียิ่งขึ้น

แนวทางในการนำผลการวิจัยไปใช้ประโยชน์

เผยแผ่ผลงานวิจัยในการตีพิมพ์ในวารสารนานาชาติแก่ผู้ที่สนใจ

บทที่ 2

วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

อุปกรณ์ที่ใช้สำหรับตรวจจับก๊าซดังกล่าวที่ใช้ในปัจจุบันมีหลายชนิดและได้มีการประดิษฐ์และผลิตออกมาในรูปแบบต่างๆ เช่น หัววัดก๊าซแบบไฟเบอร์ออปติค (Fiber Optic Sensors) หัววัดก๊าซแบบเพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric Sensors) หัววัดก๊าซแบบ SAW (Surface Acoustic Wave Sensors) เป็นต้น แต่ที่นิยมใช้คือ หัววัดก๊าซที่ทำจากสารกึ่งตัวนำ โดยเฉพาะจากสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น เช่น ดีบุกออกไซด์ (SnO_2) ซิงค์ออกไซด์ (ZnO_2) ทังสเตนออกไซด์ (WO_3) และโมลิปดีนัมไตรออกไซด์ (MoO_3)

ก๊าซเซนเซอร์แบบสารกึ่งตัวนำนั้น เป็นก๊าซเซนเซอร์ที่อาศัยประโยชน์จากลักษณะสมบัติของสารกึ่งตัวนำ กล่าวคือเมื่อมีโมเลกุลของก๊าซมาดูดซับ (Adsorb) ที่ผิวของสารกึ่งตัวนำจะทำให้เกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนระหว่างโมเลกุลของก๊าซกับสารกึ่งตัวนำขึ้น ซึ่งมีผลทำให้ความต้านทานไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำเปลี่ยนไป ดังนั้น โดยการวัดการเปลี่ยนแปลงความต้านทานของสารกึ่งตัวนำจะทำให้เราทราบความเข้มข้นของก๊าซได้ ซึ่งก๊าซเซนเซอร์แบบสารกึ่งตัวนำได้มีการพัฒนาอย่างต่อเนื่องเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพ ความไวของอุปกรณ์ก๊าซเซนเซอร์ จึงมีความพยายามจะหาวัสดุเข้ามาโดป (Doping Material) เพื่อให้ก๊าซเซนเซอร์มีคุณสมบัติดีขึ้น ต่อมาได้มีการศึกษาในด้านวัสดุนาโนเทคโนโลยีกันอย่างแพร่หลาย ซึ่ง) เทคโนโลยีด้านวัสดุนาโนเป็นเทคโนโลยีพื้นฐานที่สำคัญที่จะรองรับนาโนเทคโนโลยีด้านอื่นๆ วัสดุที่มีโครงสร้างแบบนาโนมีอยู่หลายอย่าง เช่น ผงขนาดนาโน(nano-powders) ท่อขนาดนาโน(nanotubes) และโครงสร้างอื่นขนาดนาโน เช่น nanofibre, nanorod, nanowires เป็นต้น วัสดุเหล่านี้เป็นวัสดุที่มีประโยชน์มากต่อ เทคโนโลยีก๊าซเซนเซอร์ เนื่องจากคุณสมบัติอัตราส่วนของพื้นที่ผิวต่อปริมาตรสูง (high surface to volume ratio) ซึ่งคุณสมบัตินี้จะทำให้เราได้วัสดุที่มีความไวในการตรวจจับก๊าซสูงเพราะว่าการเพิ่มพื้นที่ผิวของวัสดุจะทำให้ความสามารถในตรวจจับโมเลกุลของก๊าซเป็นไปได้ง่ายขึ้น

หลักการตรวจจับทางเคมีของสารกึ่งตัวนำ

หัววัดก๊าซชนิดกึ่งตัวนำของโลหะออกไซด์(Metal Oxide)เช่น SnO_2, WO_3, MoO_3, ZnO จะแสดงการเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้าในขณะทำการตรวจจับก๊าซ ตัวแปรที่มีอิทธิพลต่อพฤติกรรมการตอบสนองของหัววัดก๊าซชนิดนี้คือ สมบัติพื้นผิว (Surface State) และสมบัติขอบของเกรน (Grain Boundary) ของวัสดุที่ใช้ในหัววัดก๊าซ

บริเวณผิวสัมผัสของโลหะออกไซด์ อะตอมจะมีพันธะไม่สมบูรณ์ทำให้เกิดเป็นพันธะแขนห้อย (Dangling bonds) ซึ่งจะไม่มีการชดเชยของส่วนที่ขาดหายไป และจะไม่มีการรวมกับอะตอมรอบข้างได้ โลหะออกไซด์ส่วนใหญ่ ไอออนลบและไอออนบวกจะมีพันธะอย่างหลวมๆ จากปรากฏการณ์นี้เมื่อมีการให้ความร้อนแก่โลหะออกไซด์ ออกซิเจนในบรรยากาศจะรับอิเล็กตรอนจากโลหะออกไซด์ และจะดูดซับ (Adsorb) ที่ผิวเกรนของโลหะออกไซด์ในสภาพของไอออน

$$O_2 + 2e^- \rightarrow 2O^-$$

ทำให้ที่ผิวเกรนของโลหะออกไซด์ ถูกปลกคลุมด้วยชั้นไอออนของออกซิเจน กระบวนการที่

เกิดขึ้นนี้จะทำให้เกิดกำแพงพลังงานศักย์ (Potential Barrier) ขึ้นที่ผิวของโลหะออกไซด์หากในอากาศขณะนั้นประกอบด้วยก๊าซรีดิวซ์ เช่น H_2 ก๊าซรีดิวซ์ในอากาศจะถูกดูดซับที่ผิวของ

โลหะออกไซด์ และจะส่งอิเล็กตรอนให้แก่โลหะออกไซด์

$$H_2 + O^- \rightarrow H_2O + 2e^-$$

เนื่องจากความสูงของกำแพงศักย์นั้น พิจารณาได้จากปริมาณของประจุที่ถูกแลกเปลี่ยน ดังนั้นค่าความนำไฟฟ้าของโลหะออกไซด์จึงสามารถพิจารณาได้จากความเข้มข้นของออกซิเจนในบรรยากาศ โดยถ้าในบรรยากาศไม่มีก๊าซรีดิวซ์ (Reducing gas) เป็นองค์ประกอบจะทำให้ไอออนของออกซิเจนมีปริมาณมากส่งผลให้ความต้านทานของโลหะออกไซด์มีค่าสูง ในทางกลับกันหากมีก๊าซรีดิวซ์มากก็จะส่งผลให้ความต้านทานของโลหะออกไซด์ลดลง

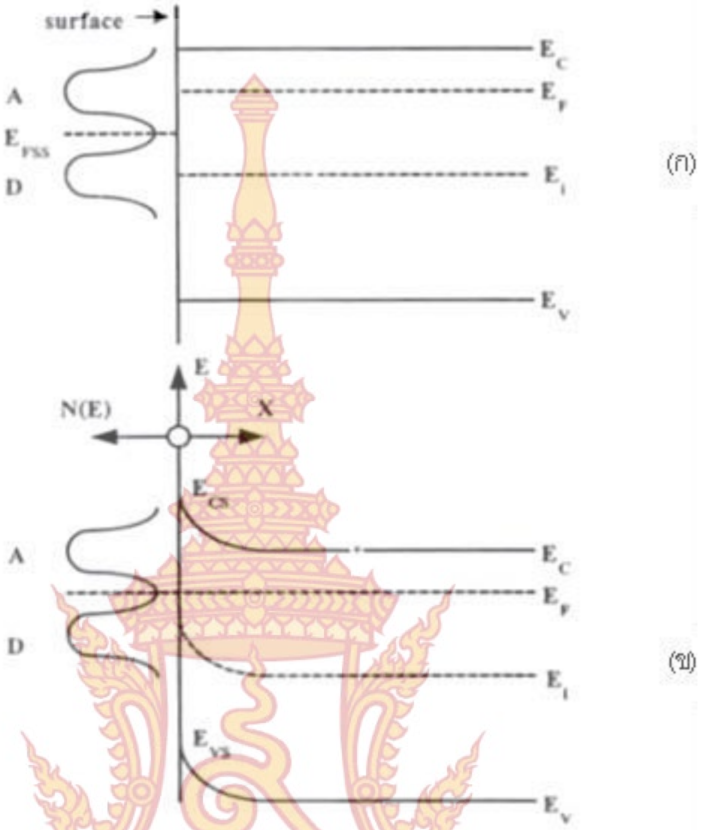
ในการปรับปรุงคุณสมบัติการตรวจวัดก๊าซของโลหะออกไซด์นอกจากจะขึ้นอยู่กับสมบัติพื้นผิว และสมบัติของขอบเกรนแล้ว ยังขึ้นอยู่กับคุณสมบัติอัตราส่วนของพื้นที่ผิวต่อปริมาตรสูง (high surface to volume ratio) จึงจำเป็นต้องศึกษาการสังเคราะห์โลหะออกไซด์ที่มีโครงสร้างระดับนาโนในรูปแบบต่างๆ เช่น โครงสร้างแบบ nanofibre nanorod และ nanowires เป็นต้น เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการตรวจวัดของโลหะออกไซด์

สถานะพื้นผิว (Surface State) ในการตรวจจับทางเคมี

บริเวณที่ผิวสัมผัสของเนื้อสารกึ่งตัวนำ อะตอมจะมีพันธะขาดไป 1 หรือ 2 อะตอมทำให้เกิดพันธะแขนห้อย (Dangling bonds) ซึ่งจะไม่มีการชดเชยของส่วนที่ขาดหายไป และจะไม่มีการรวมกับอะตอมรอบข้างได้ โลหะออกไซด์ส่วนใหญ่ ไอออนลบและไอออนบวกจะมีพันธะอย่างหลวม ๆ ประจุบวกของโลหะไอออน จะมีประจุลบของ O^- ไอออนลบล้อมรอบอยู่ เมื่อมีปริมาณไอออนลบรอบๆ ตัวมันน้อย ไอออนบวกจะสามารถเกิดปฏิกิริยากับอิเล็กตรอน ดังนั้นการจัดเรียงของแถบความนำในกรณีนี้จะมีพลังงานต่ำกว่าแถบความนำจริง และสามารถดึงอิเล็กตรอนจากเนื้อสารได้ ซึ่งเหมือนกับว่าที่ผิวมีเฉพาะไอออนลบ จึงทำให้แถบพลังงานของประจุลบมีค่าสูงกว่าแถบวาเลนซ์ที่เป็นจริง ไอออนเหล่านี้สามารถดึงโฮลหรือให้อิเล็กตรอนแก่เนื้อสารได้ เหตุผลดังกล่าวจะสามารถ

อธิบายได้จากแถบพลังงานที่อยู่ในเทอมของสถานะผิว ซึ่งจะมีทั้งสถานะผู้ให้และสถานะผู้รับของอะตอมที่ผิวดังรูปที่ 2.1 แบบจำลองแถบพลังงานที่ผิว E_C คือพลังงานที่แถบความนำ E_V คือพลังงานที่แถบวาเลนซ์ E_i เป็นพลังงานที่ระดับครึ่งของแถบพลังงาน และ E_F คือแถบพลังงานเฟอร์มิที่สถานะผิว สามารถกล่าวได้ว่า ความหนาแน่นของแถบพลังงาน N(E) เป็นฟังก์ชันกับพลังงาน E ซึ่งมีเหตุผลหลายข้อที่สนับสนุนข้อเสนอนี้ เช่น ชั้นของผิวที่มีอยู่หลายชั้นที่แสงสามารถทะลุผ่านผลึกได้ โดยที่แต่ละชั้นจะมีระดับพลังงานไม่เท่ากัน ดังนั้นจึงมีแถบพลังงาน 2 ระดับที่อยู่ภายในสถานะผู้รับ (A) ที่เชื่อมโยงกับไอออนลบที่ผิว

จากรูปที่ 2.1 (ก) เป็นการแบบจำลองแถบพลังงานขณะไม่มีการแลกเปลี่ยนประจุระหว่างสถานะผิวและสารกึ่งตัวนำ “Flat Bands” ซึ่งในกรณีนี้จะทำให้ระดับพลังงานเฟอร์มิในสารกึ่งตัวนำ (E_F)ไม่ต่อเนื่องกับระดับพลังงานเฟอร์มิที่มีสถานะผิว (E_{FSS}) ส่วนในรูปที่ 2.1(ข) แสดงกรณีที่สภาวะสมดุล อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่จากระดับพลังงาน (E_F) ที่มีค่าสูงกว่า ซึ่งอยู่ใกล้ๆ ผิวของสารกึ่งตัวนำไปยังขอบเขตที่มีระดับพลังงานต่ำ (E_F) บริเวณสถานะผิวการแยกกันของประจุจะทำให้เกิดเป็นความต่างศักย์สองชั้น (Double-layer) สภาวะนี้ทำให้เกิดการยกระดับพลังงานที่ชั้นผิว (ทั้ง E_{CS} และ E_{VS} ที่ผิว) เมื่อความต่างศักย์สองชั้น (Double-layer voltage) มีค่ามากพอ จะทำให้ระดับพลังงานเฟอร์มิมีค่าเท่ากันทั้งระบบ (E_F=E_{FSS}) และระบบจะเข้าสู่สมดุล การเคลื่อนย้ายของแถบพลังงานบริเวณใกล้ๆผิวนี้จะเรียกว่า Band bending และทำให้ฟังก์ชันการกระจายของพลังงานเฟอร์มิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงอยู่ในระดับประมาณครึ่งหนึ่งของตำแหน่งอะตอมผู้ให้และอะตอมผู้รับ และถ้ามีเพียง 1 ระดับพลังงาน ระดับพลังงานเฟอร์มิจะเข้าสู่ระดับที่สมดุล ซึ่งอาจจะกล่าวได้ว่า เมื่อเข้าสู่สมดุลจะเกิดการโค้งงอของแถบพลังงาน (Band bending) ขึ้น



รูปที่ 2.1 แบบจำลองการเกิดประจุที่ผิวของสารกึ่งตัวนำ อะตอมผู้ให้ (D) และอะตอมผู้รับ (A) สถานะผิวจะแสดงที่ความหนาแน่นของระดับพลังงาน N(E)

(ก) ในกรณีที่ไม่มีการแลกเปลี่ยนประจุระหว่างสารกึ่งตัวนำและสถานะผิว

(ข) ในกรณีที่อิเล็กตรอนจากผิวของสารกึ่งตัวนำเคลื่อนที่ไปยังสถานะผิวจนถึงสมดุล

จุดที่น่าสนใจที่จะพิจารณา ก็คือความสามารถในการดูดซับที่สถานะผิวซึ่งเป็นการฉีดอิเล็กตรอนเข้าไปในสารกึ่งตัวนำหรือการรับอิเล็กตรอนจากสารกึ่งตัวนำ (Oxidizing agents) เช่น ไฮโดรเจนเมื่อถูกดูดซับก๊าซ จะฉีดอิเล็กตรอนเข้าไปในสารกึ่งตัวนำและจะได้เป็น H^+ ส่วนออกซิเจนเมื่อขณะดูดซับก๊าซจะรับอิเล็กตรอนจากสารกึ่งตัวนำและจะได้เป็น O^- ที่ผิว การอธิบายทางคณิตศาสตร์จะสามารถแสดงในลักษณะที่คล้ายๆกับกรณีที่สถานะผิว หรืออาจจะใช้เทอมของสถานะผิวในการอธิบายระดับพลังงานที่ผิวขณะดูดซับก็ได้ อย่างเช่น CO เมื่อเคลื่อนที่เข้าสู่ผิวและทำปฏิกิริยากับโลหะออกไซด์ จะทำให้ O^{2-} เปลี่ยนไปเป็นสถานะก๊าซ

$$CO + M^{2+} + O^{2-} \longrightarrow CO_2 + M^{2+} + 2e^-$$

กระแสไฟฟ้าในรูปแบบ Double layer ดังแสดงในรูปที่ 2.1(ข) จะสามารถแบ่งเป็น 3 ชนิด ซึ่งทั้ง 3 ชนิดสามารถสร้างแบบจำลองการดูดซับที่สถานะผิวโดยจะสมมติให้มีระดับพลังงานอยู่เพียง 1 ระดับ ดังนั้นระดับพลังงานของผู้ให้นั้นจะเป็นกลางเมื่อไม่ถูกแรงยึดเหนี่ยว เช่น

$$H \longrightarrow H^{+} + e^{-}$$

หรืออะตอมผู้รับจะแสดงความเป็นกลางเมื่อไม่ถูกยึดเหนี่ยว เช่น

$$O_2 + e^{-} \longrightarrow O_2^{-}$$

แบบที่หนึ่ง ถ้าอิเล็กตรอนถูกฉีดเข้าไปในการกึ่งตัวนำชนิดเอ็น จะเกิดชั้นสะสมของประจุ (Accumulation layer) ซึ่งแสดงในรูปที่ 2.2(ก) การเกิดชั้น Double layer ระหว่างประจุบวกที่สถานะผิวและประจุที่ฉีดเข้าไป เพราะว่าอิเล็กตรอนที่ฉีดเข้าไปจะเกิดการเคลื่อนที่จนอิเล็กตตรอนเหล่านี้เคลื่อนที่มาปิดที่ผิวและผลทางไฟฟ้าจากชั้น Double layer ที่ไม่ลึกมาก โดยอยู่ในช่วงประมาณ 10Å ของเนื้อสารกึ่งตัวนำ ระดับพลังงานเฟอร์มิที่ผิวจะเปลี่ยนไป $d\psi$ เมื่อ ψ เป็นศักดาที่ Double layer ดังรูปที่ 2.2 (ก) ระยะทางระหว่างประจุ d จะมีความสัมพันธ์กับค่าเก็บประจุที่ชั้น Double layer (ฟารัด/พื้นที่หนึ่งหน่วย) ดังสมการ

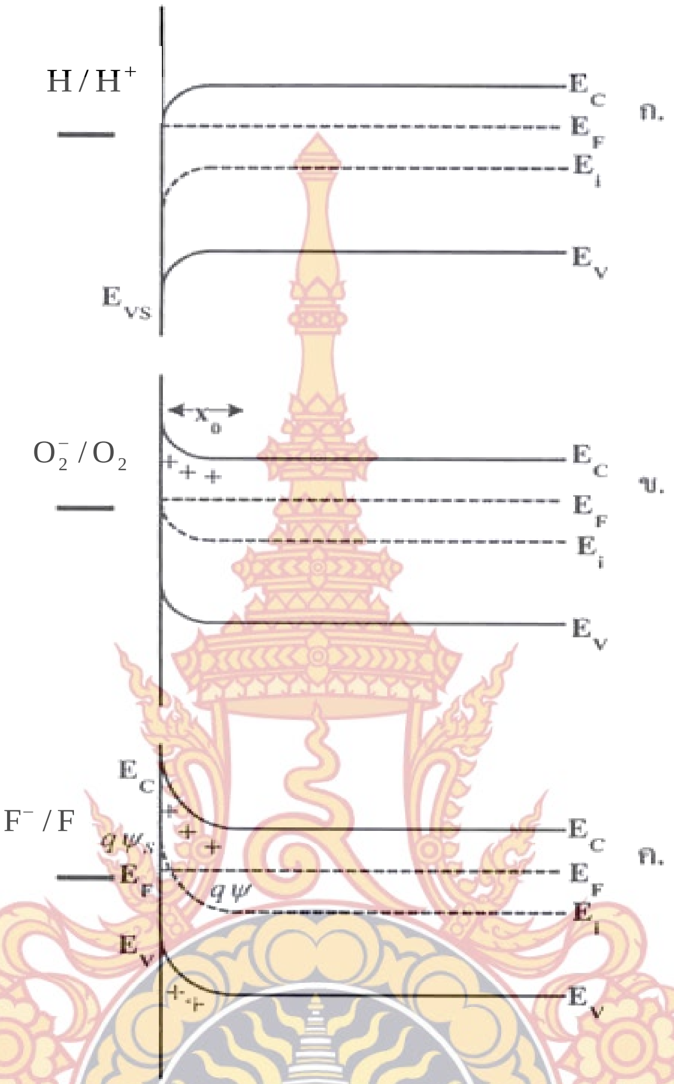
$$C = q\frac{dN}{d\psi} = \frac{\varepsilon\varepsilon_o}{d}$$

เมื่อ N เป็นความหนาแน่นของประจุที่สถานะผิวต่อพื้นที่ ε เป็นค่าคงที่ไดอิเล็กตริก และ ε_0 เป็นค่าเพอร์มิติวิตี (Permittivity) ในสุญญากาศ สำหรับชั้นสะสม ค่า d จะมีค่าน้อย ดังนั้นที่สภาวะสมดุลค่า N จะมีค่ามากตามสมการ การเคลื่อนย้ายประจุเข้าไปในเนื้อสารกึ่งตัวนำจนกระทั่งเข้าสู่สมดุลที่ระดับพลังงานเฟอรร์มิในสารกึ่งตัวนำ เป็นการอธิบายการเกิดการยึดเหนี่ยวที่สถานะผิว ชั้นสะสมจะเกิดขึ้นบนสารกึ่งตัวนำชนิดพี เมื่อโฮลถูกฉีดเข้าไปในแถบวาเลนซ์ (อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ออกจากชั้นวาเลนซ์โดยตัวรับประจุที่แข็งแรง) ชั้นสะสมจะเกิดขึ้นระหว่างประจุลบที่สถานะผิวและโฮลที่ฉีดเข้าไปในแถบวาเลนซ์

แบบที่ 2 ถ้าอิเล็กตรอนถูกดึงออกจากชั้นแถบความนำของสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น โดยผู้รับประจุที่สถานะผิวจะเกิดเป็นชั้นปลอดประจุพาหะ (Depletion layer) หรือ Space-Charge layer ที่ผิวซึ่งจะแสดงในรูป 2.2 (ข) หลังจากนั้นจะเกิด Double layer ระหว่างประจุลบที่สถานะผิวและประจุบวกของอะตอมผู้ให้ในสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น การดึงอิเล็กตรอนจะยังคงดำเนินต่อไปจนกระทั่งถึงระดับพลังงานเฟอร์มิในสารกึ่งตัวนำซึ่งเป็นสถานะผิวของวัสดุตรวจจับ โดยทั่วไปแล้วประจุนี้มีค่า ๆ หนึ่งในชั้น Double layer อย่างไรก็ตามในสารกึ่งตัวนำประจุจะถูกแบ่งเป็นอะตอมผู้ให้และจะมีจำนวนจำกัด การกำหนดจำนวนประจุจะแสดงถึงความหนาของชั้น Double layer ที่ขยายค่าเข้า

ไปในสารกึ่งตัวนำ ค่า d จะมีค่ามาก เมื่อกรณีของ Depletion layer มีความหนาแน่นของประจุที่สถานะผิวต่ำ ซึ่งอยู่ในช่วง 0.001 ของ Monolayer ส่วนการเกิดชั้นปลอดประจุพาหะของสารกึ่งตัวนำชนิดพี โฮลจะถูกดึงจากแถบวาเลนซ์โดยอะตอมผู้ให้ซึ่งออกมาจาก Double layer ที่อยู่ระหว่างประจุลบของอิออนผู้รับในเนื้อสารใกล้ ๆ ผิวและประจุบวกที่สถานะผิว

แบบที่สาม จะเรียกว่า Inversion layer ซึ่งจะได้รับการสนใจในการนำมาสร้างก๊าซเซนเซอร์ชนิดมอสเฟตอยู่น้อย ในสารกึ่งตัวนำนิดเอ็น จะเกิดชั้น Inversion layer เมื่อมีความต้องการรับประจุอย่างรุนแรง (Oxidizing agent) ที่ผิว ในรูปที่ 2.2 (ค) ตัวที่มีความสามารถ Oxidizing agent สูง เช่น ฟลูออไรท์ (F) ระดับพลังงานที่สถานะผิวจะมีค่าเข้าใกล้กับแถบวาเลนซ์ซึ่งทำให้ระดับพลังงานเฟอร์มิที่ผิวที่เข้าสู่แถบวาเลนซ์ และถ้ามีมากกว่าแถบความนำจะทำให้มีความหนาแน่นของโฮลเกิดขึ้น ในทางกลับกันอะตอมผู้รับที่สถานะผิวจะมีค่าน้อยในแถบความนำ ซึ่งแสดงว่าจะเกิดการดึงอิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์ ในรูปที่ 2.2 (ค) ที่ผิวจะเกิด “Inverted” ทำให้สารชนิดเอ็นเปลี่ยนเป็นชนิดพี ที่ผิว ในกรณีของมอสเฟต Inverted layer จะถูกการเหนี่ยวนำโดยการป้อนศักย์ไฟฟ้าที่เกท การป้อนสนามไฟฟ้าด้วยค่าที่มากจะทำให้เกิดประจุบวกที่สารชนิดเอ็น ถ้าค่าสนามไฟฟ้ามีค่ามากพอ บางส่วนของประจุบวกจะกลายเป็นโฮลในชั้นวาเลนซ์



รูปที่ 2.2 ลักษณะแบบจำลองแถบพลังงาน Double layer ชนิดต่างๆ

(ก) ชั้นสะสมเมื่อที่ผิวมีสภาพทางไฟฟ้าเป็นบวกมาก อิเล็กตรอนจะถูกฉีดเข้าไปในแถบความนำโดยปล่อยให้บริเวณผิวมีประจุบวกและประจุลบที่สารกึ่งตัวนำ

(ข) ชั้นปลอดประจุพาหะ เมื่ออิเล็กตรอนที่แถบความนำถูกยึดไว้ที่ผิว ซึ่งจะถูกชดเชยที่ผิวของสารกึ่งตัวนำ

(ค) ชั้นกลับ (Inversion layer) เกิดขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนถูกยึดไว้มาก ซึ่งแสดงว่ามีการดึงอิเล็กตรอนจากชั้นแถบความนำและชั้นวาเลนซ์

เป็นที่แน่ชัดว่า ชนิดที่สำคัญที่สุดของ Surface layer ในก๊าซเซนเซอร์ คือ ชนิดชั้นปลอดประจุพาหะ (Depletion layer) ซึ่งจะได้รับการพิจารณานำมาวิเคราะห์ โดยการวิเคราะห์จะใช้สถานะผิวง่าย ๆ เช่น ในขณะที่โมเลกุลของออกซิเจน ซึ่งเป็นตัวรับประจุในสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นโดยการกำหนดเงื่อนไขเราจะสมมติว่าที่สถานะผิวมีระดับพลังงานเพียงระดับเดียวและความหนาแน่น

ของสารที่เจือเข้าไปจะขึ้นอยู่กับระยะทาง ดังนั้นจะพิจารณาเฉพาะผลที่เกิดการดูดซับที่ทำให้สภาพความต้านทานของสารกึ่งตัวนำเปลี่ยนไป โดย ψ แสดงศักดา (เป็นฟังก์ชันกับ x) ที่สัมพันธ์กับพลังงานศักย์ในเนื้อสาร สถานะผิวที่แสดงโดยรูปแบบง่าย ๆคือ ที่ Single layer ถ้ามีการยึดเหนี่ยวที่ชั้นนี้ ที่ว่างจะเกิด Reducing agent เช่น O_2^- แต่ถ้าไม่มีการยึดเหนี่ยวในชั้นนี้ บริเวณที่ว่างจะเกิด Oxidizing agent เช่น O_2

การดูดซับออกซิเจน

แบบจำลองของแถบพลังงานที่ผิวสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นที่ดูดซับ O_2^- ในสภาวะสมดุล ดังแสดงในรูปที่ 2.2 (ข) นั้น เมื่อเกิดชั้น Double layer การเลื่อนตำแหน่งของระดับเฟอร์มิที่ผิวไปยังตำแหน่งอื่นขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของ O_2^-/O_2 เพราะฟังก์ชันการกระจายของพลังงานเฟอร์มิที่สมดุลจะมีค่าไม่ต่างไปจากระดับพลังงานที่สถานะผิว ออกซิเจนที่ถูกดูดซับจะเกิดขึ้นที่ Double layer ในสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น ขณะเดียวกัน Negative layer จะเป็นการดูดซับออกซิเจนและประจุบวกจะเป็นผู้ให้อิเล็กตรอนในเนื้อสาร โดยที่ประจุรวมในชั้นปลอดประจุพาหะจะสมดุลกับประจุที่ดูดซับออกซิเจน จะได้ว่า

$$N_S = N_D x_0$$

N_S คือ ความหนาแน่นของประจุที่ผิวต่อพื้นที่ (l/m^2)

N_D คือ ความหนาแน่นของประจุผู้ให้ (l/m^2)

X_0 คือ ความหนาแน่นของบริเวณเขตปลอดประจุพาหะ (m)

ซึ่งพิจารณาได้โดยใช้สมการ Poison's equation พิสูจน์ใน 1 มิติ

$$d^2\psi / d^2x^2 = -qN_D / \varepsilon\varepsilon_0$$

ψ คือ ศักดาที่เทียบกับเนื้อสารในรูปที่ 2.2 ในกรณีของชั้นปลอดประจุพาหะ กำหนดให้ $\psi = 0$ ที่ตำแหน่ง $x = x_0$ (ในเนื้อสาร) การลดลงของ ψ ที่ตำแหน่ง ψ_S ซึ่งอยู่ที่ผิวจะได้

$$\psi = -(qN_D / 2\varepsilon\varepsilon_0)(x_0 - x)^2$$

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

$$\psi_s = -qN_D\chi_0^2 / 2\varepsilon_r\varepsilon_0$$

จาก $N_S = N_D x_0$ และ $\psi_s = -qN_D\chi_0^2 / 2\varepsilon_r\varepsilon_0$ จะได้ว่า

$$\psi_s = -qN_S^2 / 2\varepsilon\varepsilon_0 N_D$$

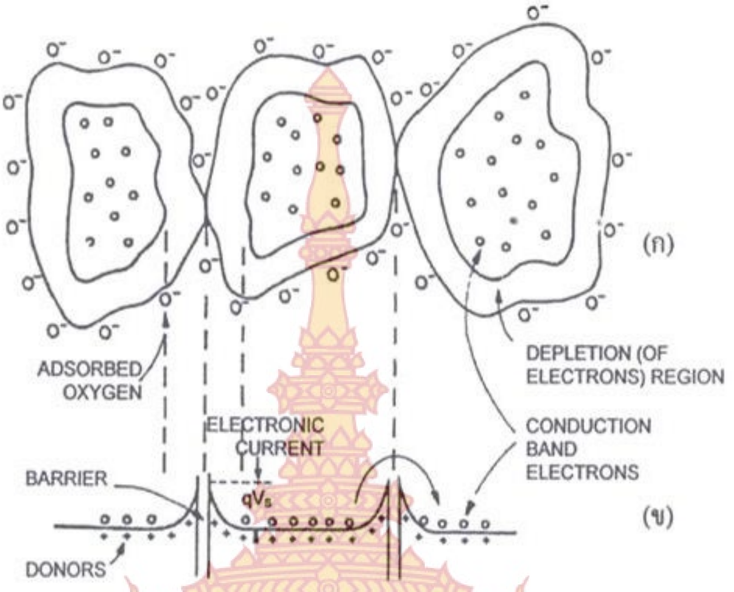
ให้กำแพงศักย์คือฟังก์ชันความหนาแน่นของออกซิเจนที่ถูกดูดซับ ฟอร์มตัวอยู่ในรูป Schottky equation โดยที่ n_S คือความหนาแน่นประจุพาหะที่ผิวต่อปริมาตร กำหนดโดย Boltzmand factor คือ

$$n_S = N_D \exp(q\psi_S / kT)$$

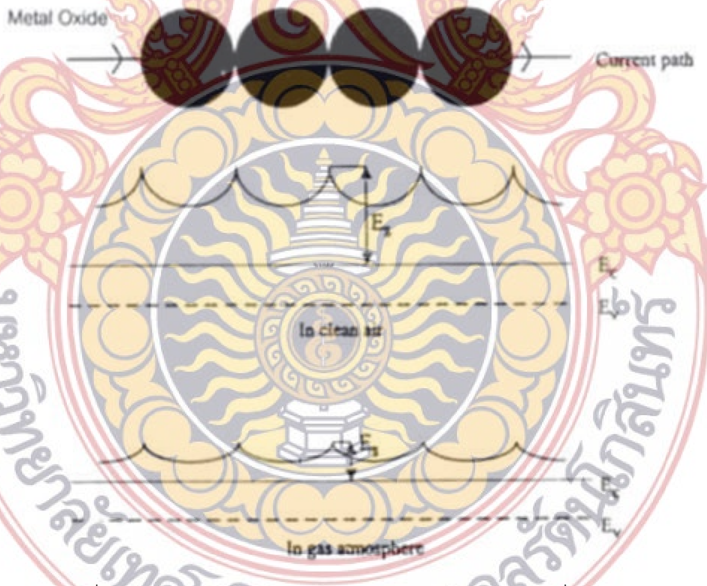
ผลจากขอบเกรน (Grain boundary effect)

การเปลี่ยนแปลงที่ผิวของฟิล์มบางซึ่งจะเกี่ยวเนื่องจากการดูดซับและคายไอออน จะมีค่าไม่มากพอที่จะทำให้ค่าสภาพความต้านทานผิวมากนัก แต่ส่วนที่จะมีผลมากต่อค่าความต้านทานผิวก็คือขอบเกรน โดยทั่วไปผลึกของโลหะออกไซด์จะเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นที่ล้อมรอบด้วยแลทติซของออกซิเจนซึ่งจะประพฤติตัวเป็นผู้ให้อิเล็กตรอน เมื่ออะตอมของออกซิเจนเคลื่อนที่อิเล็กตรอนจากอะตอมผู้ให้ที่ผิวจะถูกดูดซับ โดยไอออนลบจะเกิดชั้นปลอดประจุพาหะขึ้นตามค่าของกำแพงศักย์ไดอะแกรมของแถบพลังงาน แบบจำลองทางฟิสิกส์สำหรับการจับคู่ของเกรนที่แสดงเขตปลอดประจุ(Space charge region) และผลจากการ Deoxidizing ก๊าซจะแสดงดังรูปที่ 2.3

ความกว้างของเขตปลอดประจุพาหะ หมายถึง Debye length และเมื่อขนาดของผลึกมีค่ามากกว่าสองเท่าของ Debye length ค่ากำแพงศักย์ที่ขอบเกรนจะมีผลต่อค่าความต้านทานของสารกึ่งตัวนำเป็นอย่างมาก เมื่อความหนาแน่นของไอออนลบของออกซิเจนมีค่ามาก ค่ากำแพงศักย์ก็จะมีค่าสูง ผลที่ได้คือ สารกึ่งตัวนำมีค่าความต้านทานที่สูง แต่เมื่อความหนาแน่นของออกซิเจนมีค่าลดลง เมื่อให้ก๊าซเข้าสู่ระบบ ค่ากำแพงศักย์ก็จะลดลงซึ่งจะทำให้ค่าความต้านลดลงด้วย ในทางกลับกับเมื่อสารกึ่งตัวนำมีขนาดของเกรนเล็กกว่าสองเท่าของ Debye length ดังแสดงในรูปที่ 2.4 แต่ละผลึกจะแสดงตัวเหมือนช่องทางเดินกระแสและประจุลบที่ผิวของออกซิเจนลบจะแสดงตัวคล้ายแรงดันเกท ทำให้มีผลต่อระดับพลังงานศักย์ EC ภายในผลึก



รูปที่ 2.3 โครงสร้างและแบบจำลองของสารกึ่งตัวนำ (กำแพงศักย์ที่เกิดจากการดูดซับออกซิเจนที่ผิว) (ก) แบบจำลองทางฟิสิกส์ (ข) แบบจำลองแถบพลังงาน



รูปที่ 2.4 พลังงานศักย์ที่ทางเดินกระแส (Current path) ของสารกึ่งตัวนำไททาเนียมไดออกไซด์ เมื่อความยาวของเส้นผ่านศูนย์กลางจะน้อยกว่า Debye length

EF คือระดับพลังงานเฟอร์มิ

EC คือระดับพลังงานต่ำสุดของแถบความนำในชั้นปลอดประจุพาหะ

Es คือกำแพงศักย์

การเคลือบฟิล์มภายใต้สภาวะสุญญากาศ

ปัจจุบันได้มีการนำเอาเทคนิคการเคลือบฟิล์มในสภาวะที่เป็นสุญญากาศมาใช้งานกันมากขึ้นเนื่อง จากในสภาวะสุญญากาศนี้ จะสามารถควบคุมปริมาณของก๊าซและการเกิดปฏิกิริยาได้ง่ายกว่าในสภาวะความดันบรรยากาศ โดยทั่วไปอากาศจะประกอบไปด้วยก๊าซต่างๆมากมาย ดังนั้นการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ ของก๊าซในสภาวะความดันบรรยากาศจึงไม่สามารถกำหนดได้ ข้อดีของการเคลือบฟิล์มในสภาวะสุญญากาศคือ สามารถใช้กับสารเคลือบได้หลายประเภท ทำให้ฟิล์มที่ได้มีสมบัติในด้านต่างๆ ดีกว่าการเคลือบในสภาวะบรรยากาศ และการกำหนดตัวแปรในการเคลือบได้แก่ อุณหภูมิชิ้นงาน อัตราการเคลือบ ปริมาณออกซิเจนเป็นต้น นอกจากนี้ยังสามารถกำหนดสมบัติของฟิล์มที่เคลือบได้ เช่นส่วนประกอบของฟิล์ม ความเสถียร โครงสร้างผลึกของฟิล์ม ซึ่งสามารถควบคุมตัวแปรได้แน่นอนกว่าการเคลือบในสภาวะความดันบรรยากาศ ในปัจจุบันการเคลือบฟิล์มในสภาวะสุญญากาศมีหลากหลายวิธีด้วยกัน อย่างเช่น ดีซี สปัตเตอริง อาร์เอฟ สปัตเตอริง ไอออนเพลตติ้ง หรือ การระเหยสาร เป็นต้น โดยแต่ละวิธีจะเหมาะกับการนำไปใช้งานที่ต่างกัน ซึ่งงานที่ผ่านการเคลือบจะมีอยู่หลายประเภทอย่างเช่น ในด้านงานเคลือบกระจก (Low Emissivity Coating , Solar Control Coating , AR Coating) ในด้านงานเคลือบแข็งหรืองานเคลือบตกแต่งเพื่อความสวยงาม หรือจะเป็นงานเคลือบประเภท Protective Coating และ Metallic Effect Coating เป็นต้น

การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีสปัตเตอริง

การสปัตเตอริง หมายถึง กระบวนการที่อะตอมของสารเคลือบหลุดออกจากผิวหน้าของเป้าโดยการชนด้วยอนุภาคที่มีพลังงานสูง ลำของไอออนที่มีพลังงานสูงในกระบวนการสปัตเตอริงสามารถสร้างได้หลายแบบวิธี ในกระบวนการเคลือบจะเกิดการเรืองแสง (Glow Discharge) จากก๊าซเฉื่อยหรือบางทีเป็นก๊าซที่ทำปฏิกิริยา(Reactive)ที่แสดงว่าเกิดการเคลื่อนที่ในการเคลือบฟิล์ม สำหรับค่า Sputtering yield หาจากอัตราการเคลือบโดยขึ้นอยู่กับเป้าของสารเคลือบ มวลของไอออนที่มาชน พลังงานของอนุภาคเคลื่อนที่และมุมตกกระทบ ในกระบวนการสปัตเตอริงนี้อนุภาคที่วิ่งชนอาจเป็นกลางทางไฟฟ้า หรือมีประจุก็ได้ดังนั้นสิ่งที่จำเป็นในกระบวนการสปัตเตอริงคือ

1. มีสารเคลือบเป็นเป้า (Target) ให้อนุภาคพลังงานสูงวิ่งเข้าชนจนมีการปลดปล่อยอะตอมของสารเคลือบลงบนแผ่นรองรับ

2. มีอนุภาคพลังงานสูงวิ่งเข้าชนเป้าสารเคลือบ โดยปกติอนุภาคพลังงานสูงนี้อาจเป็นกลางทางไฟฟ้า เช่น นิวตรอนหรืออะตอมของธาตุต่างๆ แต่การทำให้อนุภาคที่เป็นกลางมีพลังงานสูงเกิน 10 eV เพื่อใช้ในกระบวนการสปัตเตอริงทำได้ค่อนข้างยาก วิธีการหนึ่งที่นิยมทั่วไปคือ การเร่งอนุภาคประจุภายใต้สนามไฟฟ้า ซึ่งสามารถควบคุมระดับพลังงานของไอออนได้ตามต้องการ

อิเล็กตรอนเป็นอนุภาคประจุชนิดหนึ่งที่ง่ายต่อการผลิตและเร่งให้มีพลังงานสูงภายใต้สนามไฟฟ้าได้ แต่อิเล็กตรอนมีมวลน้อยกว่าอะตอมของสารเคลือบมาก ทำให้การถ่ายเทพลังงานและโมเมนตัมต่ออะตอมสารเคลือบเป็นไปอย่างไม่มีประสิทธิภาพ และไม่สามารถทำให้กระบวนการสปัตเตอริงเกิดขึ้นได้ตามทฤษฎีฟิสิกส์ การชนระหว่าง 2 อนุภาค ที่ให้การส่งถ่ายพลังงาน และโมเมนตัมดีที่สุดเมื่อมวลของอนุภาคทั้งสองมีค่าเท่ากัน ดังนั้นเราจึงเลือกการเร่งไอออนของก๊าซในสนามไฟฟ้าเป็นอนุภาควิ่งชนเป้าสารเคลือบ ซึ่งให้อัตราการปลดปล่อยเป้าสารเคลือบสูงเพียงพอกับความต้องการ

3. อนุภาคพลังงานสูงนี้ต้องถูกผลิตขึ้นอย่างต่อเนื่อง เพื่อให้กระบวนการเคลือบสารเกิดขึ้นได้อย่างต่อเนื่องจนได้ความหนาของฟิล์มตามต้องการ ซึ่งสามารถทำได้โดยการใช้ลำอนุภาคจากปืนไอออน (Ion Gun)ที่มีปริมาณการผลิตไอออนในอัตราสูง หรือผลิตได้จากกระบวนการโกล์วดิสชาร์จ (Glow Discharge) เนื่องจากปืนไอออนมีราคาค่อนข้างสูงและให้ไอออนในพื้นที่แคบ กระบวนการสปัตเตอริงทั่วๆไป จึงนิยมใช้กระบวนการโกลว์ดิสชาร์จ ซึ่งจะกล่าวรายละเอียดต่อไป

อันตรกิริยาระหว่างไอออนและผิวเป้าสารเคลือบ

เมื่อพิจารณาอันตรกิริยาระหว่างไอออนและผิวเป้าสารเคลือบขณะที่ไอออนพลังงานสูงวิ่งชนผิวหน้าวัสดุ จะเกิดปรากฏการณ์ต่างๆ ดังนี้

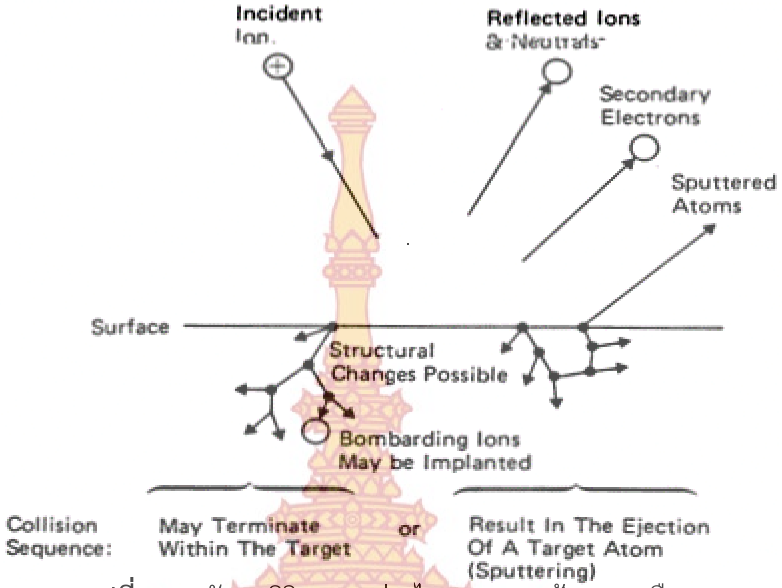
1. การสะท้อนที่ผิวหน้าของไอออน (Reflected ion and Neutrals) ไอออนอาจสะท้อนกลับจากผิวหน้าซึ่งส่วนใหญ่จะสะท้อนออกมาในรูปของอะตอมที่เป็นกลางทางไฟฟ้าอันเกิดจากการรวมตัวกับอิเล็กตรอนที่ผิวเป้าสารเคลือบ

2. การปลดปล่อยอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron Emission) จากการชนของไอออนอาจทำให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนทุติยภูมิจากเป้าสารเคลือบ ถ้าไอออนที่เข้าชนนั้นมีพลังงานสูงพอ

3. การฝังตัวของไอออน (Ion Implanation) ไอออนที่วิ่งชนเป้าสารเคลือบนั้นอาจฝังตัวลงในเนื้อของเป้าสารเคลือบ โดยความลึกของการฝังตัวจะแปรผันโดยตรงกับพลังงานไอออน

4. การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของผิวเป้าสารเคลือบ (Target Material Structural Rearangement) บางครั้งการชนของไอออนบนผิวเป้าสารเคลือบอาจทำให้เกิดการเรียงตัวของอะตอมที่เป้าสารเคลือบใหม่ และเกิดความบกพร่องของโครงสร้างผลึก (Lattice Defect) เราเรียกการจัดเรียงตัวใหม่ของโครงสร้างผิวหน้านี้ว่านี้ Altered Surface Layers

5. ในกระบวนการปัตเตอริง การชนของไอออนอาจทำให้เกิดกระบวนการชนแบบ ต่อเนื่องระหว่างอะตอมของสารเคลือบปรากฏการณ์ดังกล่าวแสดงได้ดังรูปที่ 2.5

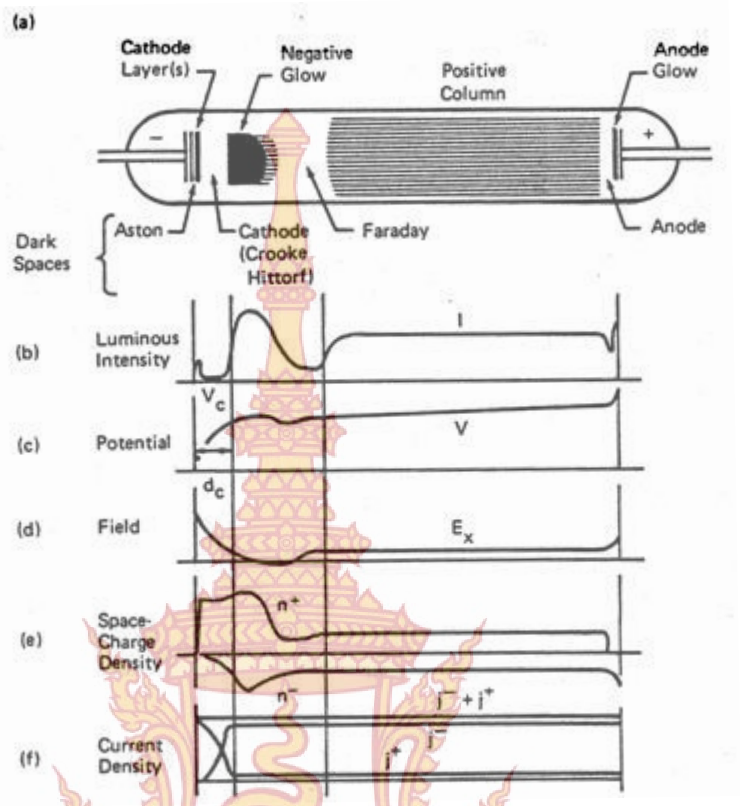


รูปที่ 2.5 อันตรกิริยาระหว่างไอออนและเป้าสารเคลือบ

กระบวนการโกล์วดิสชาร์จ (Glow Discharge)

ในการผลิตอนุภาคที่มีพลังงานสูงนั้นวิธีที่นิยมและใช้กันมาก ได้แก่ กระบวนการโกล์วดิสชาร์จ ซึ่งในกระบวนการโกล์วดิสชาร์จจะเกิดขึ้นโดยการป้อนแรงดันไฟฟ้าให้ขั้วอิเล็กโทรดทั้ง 2 ขั้ว ภายใต้ความดันบรรยากาศที่ต่ำ (10^{-3} – 10^{-1} Torr)ดังรูปที่ 2.6 เมื่อเริ่มต้นแรงดันไฟฟ้าน้อย กระแสจะเกิดจากอิเล็กตรอนและไอออนบวก ซึ่งได้จากการแตกตัวของก๊าซเนื่องจากการชนกันเอง หรือถูกชนโดยรังสีคอสมิก อิเล็กตรอนจะวิ่งเข้าหาขั้วบวก (Anode) และไอออนบวกจะวิ่งเข้าหาขั้วลบ (Cathode) ซึ่งทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าไหลผ่านระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้งสอง แต่กระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นนี้จะมีค่าต่ำมาก เมื่อทำการเพิ่มศักย์ไฟฟ้าระหว่างขั้วทั้งสองจนถึงแรงดันพังทลาย (Breakdown Voltage) พลังงานของประจุจะถูกเร่งภายใต้สนามไฟฟ้าจนมีค่าสูงขึ้น สามารถชนกับโมเลกุลของก๊าซเฉื่อยที่อยู่ในแชมเบอร์ ทำให้โมเลกุลของก๊าซเกิดการแตกตัวเป็นอิเล็กตรอนและไอออนบวก เรียกว่าการไอออไนซ์ของก๊าซ โดยไอออนบวกจะวิ่งเข้าหาขั้วคาโทดที่ติดเป้าสารเคลือบไว้ด้านบน ทำให้อิเล็กตรอนชุดที่สองและอะตอมที่ผิวหน้าของเป้าสารเคลือบที่ถูกชนหลุดออกมาจากเป้าสารเคลือบด้วยการถ่ายเทโมเมนตัม โดยอะตอมของเป้าสารเคลือบที่ถูกชนจะฟุ้งกระจายภายในระบบสุญญากาศ ซึ่งพร้อมที่จะตกลงบนแผ่นรองรับ ส่วนอิเล็กตรอนก็จะเคลื่อนที่เข้าสู่ขั้วอาโนดและทำให้เกิดการไอออไนซ์ก๊าซอย่างต่อเนื่อง ทำให้กระแสเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจนมีปริมาณไอออนมากพอที่จะผลิตอิเล็กตรอนได้ในจำนวนคงที่ เพื่อรักษาสภาวะโกล์วดิสชาร์จต่อไป หลังจากการไอออไนซ์ของก๊าซ ไอออนซึ่งมีมวลมากกว่าอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ได้ช้ากว่าทำให้บริเวณขั้วคาโทดมีประจุบวกเกาะกลุ่มกัน (Positive Space Charge) เกิดขึ้นสูง ส่วนอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่เข้าสู่ขั้วอาโนดอย่าง

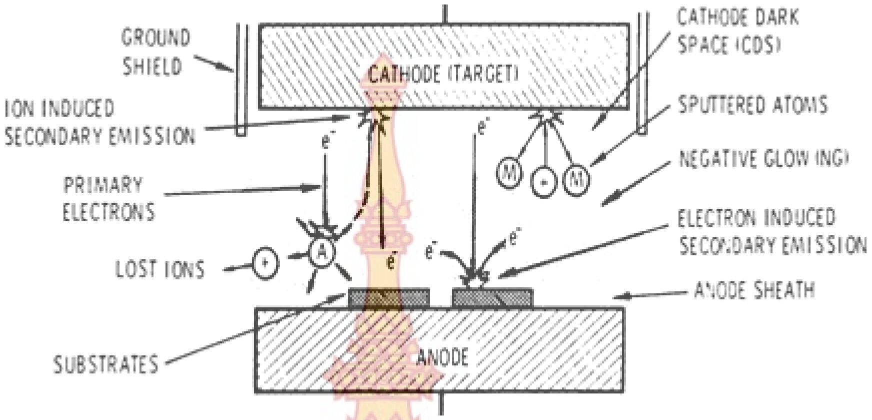
รวดเร็วทำให้สนามไฟฟ้าบริเวณขั้วคาโทดมีค่าสูง ศักย์ไฟฟ้าส่วนใหญ่ตกคร่อมบริเวณนี้เกือบทั้งหมด พ้นจากบริเวณนี้สนามไฟฟ้าจะมีค่าต่ำลง อิเล็กตรอนหลังการไอออไนซ์หลายๆ ครั้งใกล้คาโทดจะสูญเสียพลังงานไปมากไม่สามารถเพิ่มพลังงานให้กับตัวเองภายใต้สนามไฟฟ้าที่ต่ำนี้ เพื่อให้มีพลังงานสูงเพียงพอที่จะไอออไนซ์ก๊าซครั้งต่อไปได้จึงเคลื่อนที่เข้าหาขั้วอาโนด โดยระหว่างนี้อาจทำเพียงกระตุ้น (Excited) อะตอมของก๊าซเท่านั้น เมื่ออะตอมของก๊าซที่อยู่ในสภาวะกระตุ้นกลับสู่สภาววะพื้น จะปลดปล่อยคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าออกมา จึงเกิดเป็นสีต่างๆ ตามชนิดก๊าซเรียกว่า เกิดโกล์วดสชาร์จ ส่วนไอออนบวกที่วิ่งเข้าสู่คาโทดจะเกิดการรวมตัวกับอิเล็กตรอนที่คาโทดให้เป็นกลางทางไฟฟ้า และกลับจากสภาวะไอออไนซ์สู่สภาวะพื้น โดยคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าของอะตอมของก๊าซจากสภาวะไอออนสู่สภาวะพื้นนี้ มีความถี่ในช่วงอัลตราไวโอเลต ทำให้เกิดเป็นบริเวณมืดและบริเวณมืดนี้จะเกิดขึ้นในช่วงระยะปลอดการชนจากผิวคาโทดโดยเป็นระยะปลอดการชนเฉลี่ย (Mean Free Path) ระหว่างอิเล็กตรอนและอะตอมของก๊าซ โดยระยะของแถบมืดจะเปลี่ยนไปตามความดันบรรยากาศภายใน และแรงดันไฟฟ้าที่จ่ายให้ระหว่างขั้วอิเล็กโทรด พบว่าผลคูณระหว่างความดันกับระยะของแถบมืดมีค่าคงที่ เมื่อความดันลดลงแถบมืดจะมีระยะยาวขึ้น ทำให้การผลิตไอออนในระบบมีปริมาณน้อยลง กระแสลดลง ดังนั้นอะตอมที่ถูกสปัตเตอริงจะมีปริมาณลดลงด้วย แต่เมื่อความดันเพิ่มขึ้น แถบมืดจะมีค่าลดลง การผลิตไอออนมีปริมาณสูงขึ้น กระแสไฟฟ้าที่ไหลในวงจรเพิ่มขึ้น ทำให้กระบวนการสปัตเตอริงสูงขึ้นตามความดันก๊าซ ขณะที่ความดันก๊าซในระบบสูงขึ้นระยะปลอดการชนจะมีค่าลดลง อะตอมของสารเคลือบที่หลุดออกจากเป้าสารเคลือบจะถูกส่งผ่านลงเคลือบบนแผ่นรองรับได้ยากขึ้น เนื่องจากการชนกันกับโมเลกุลของก๊าซและเคลื่อนที่ย้อนกลับสู่เป้าสารเคลือบหรือสูญเสียสู่ผนังแชมเบอร์ ทำให้ค่ายีลด์ของการสปัตเตอริงมีค่าลดลงเมื่อมีความดันสูงขึ้น ดังนั้นอัตราการเกิดสปัตเตอริงจะขึ้นอยู่กับความดันก๊าซและแรงดันไฟฟ้าที่จ่ายให้กับขั้วอิเล็กโทรด แรงดันไฟฟ้าพังทลายในกระบวนการโกล์วดิสชาร์จ จะมีค่าเปลี่ยนแปลงไปกับระยะทาง d ระหว่างขั้วอิเล็กโทรด และระยะปลอดการชนระหว่างอิเล็กตรอนชุดที่สองกับโมเลกุลของก๊าซ (ระยะปลอดการชนจะแปรผกผันกับความดันก๊าซ) ถ้าความดันก๊าซต่ำเกินไปหรือระยะทาง d มีค่าน้อยเกินไป อิเล็กตรอนชุดที่สองจะไม่สามารถผลิตไอออนให้มากพอก่อนการชนกับอาโนด ถ้าความดันก๊าซสูงเกินไป หรือระยะทาง d มากเกินไป อิเล็กตรอนชุดที่สองจะไม่สามารถเพิ่มพลังงานให้กับตัวเองในสนามไฟฟ้าได้มากพอในการไอออไนซ์ก๊าซ ดังนั้นทั้งสองกรณีนี้จะต้องใช้แรงดันไฟฟ้าพังทลายที่มีค่าค่อนข้างสูง



รูปที่ 2.6 ลักษณะการโกลว์ดิสชาร์จระหว่างขั้วอิเล็กโทรด

ระบบการเคลือบฟิล์มแบบ ดีซี แมกนีตรอนสปัตเตอริง

ปัจจุบันการเคลือบฟิล์มด้วยระบบ ดีซี สปัตเตอริงจะเป็นที่นิยมใช้น้อยกว่าระบบ ดีซี แมกนีตรอนสปัตเตอริง เพราะการเคลือบฟิล์มด้วยระบบ ดีซี แมกนีตรอนสปัตเตอริงนั้นจะให้อัตราการสปัตเตอร์มากกว่า สำหรับงานวิจัยนี้ก็ได้ใช้ระบบ ดีซี แมกนีตรอนสปัตเตอริงในการเคลือบฟิล์มโลหะเพื่อสร้างขั้วไฟฟ้าและฮีตเตอร์ จึงจะอธิบายพอเป็นสังเขปดังนี้

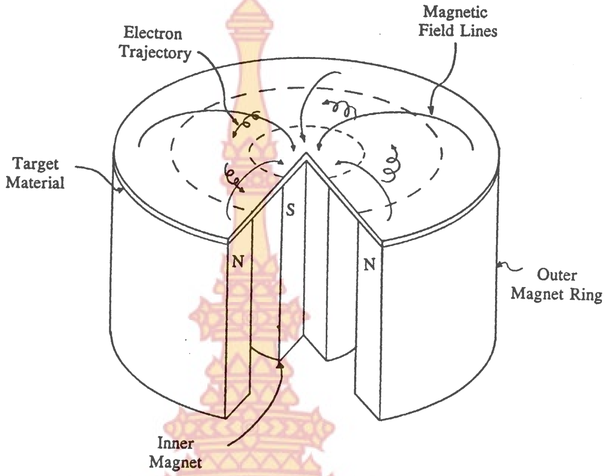


รูปที่ 2.7 ระบบการเคลือบฟิล์มแบบ ดีซี สปัตเตอริง

ระบบการเคลือบฟิล์มแบบ ดีซี แมกนีตรอนสปัตเตอริง (D.C. Magnetron Sputerring) ได้พัฒนามาจากระบบ ดีซี สปัตเตอริง เพราะเนื่องจากว่าอัตราการสปัตเตอริงนั้นจะขึ้นกับผลคูณระหว่างยีลด์และปริมาณไอออนที่วิ่งชนเป้าสารเคลือบ ดังนั้นการเพิ่มอัตราการสปัตเตอร์ อาจทำได้ 2 วิธี คือโดยการเพิ่มยีลด์หรือโดยการเพิ่มปริมาณไอออนที่วิ่งชนเป้าสารเคลือบ แต่ในระบบ ดีซี สปัตเตอริง ทำได้เพียงการเพิ่มแรงดันไฟฟ้าระหว่างขั้วอิเล็กโทรดหรือเพิ่มความดัน ซึ่งจะมีขีดจำกัดสูงสุดที่ความหนาแน่นกระแสประมาณ 1 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และความดันประมาณ 100 มิลลิทอร์ นอกจากนั้นในระบบ ดีซี สปัตเตอริง ทั่วไปอะตอมของก๊าซที่เกิดการไอออไนซ์มีค่าน้อยกว่า 1% และเมื่อความดันสูงขึ้นจะทำให้ปริมาณก๊าซแทรกตัวในฟิล์มบางที่ได้มีค่าสูงด้วย รูปที่ 2.7 เป็นการแสดงระบบ ดีซี สปัตเตอริงอย่างง่าย ด้วยเหตุผลดังกล่าวระบบ ดีซี แมกนีตอนสปัตเตอริงจึงถูกพัฒนาขึ้นมา โดยใช้สนามแม่เหล็กช่วยทำให้เกิดการไอออไนซ์มากขึ้น ซึ่งระบบ ดีซี สปัตเตอริงจะไม่มี เมื่อมีสนามแม่เหล็กเข้ามาช่วย โดยทำให้สนามแม่เหล็กมีทิศขนานกับผิวหน้าของเป้าสารเคลือบและมีทิศทางตั้งฉากกับสนามไฟฟ้าซึ่งจะช่วยเพิ่มระยะทางเดินของอิเล็กตรอนให้ยาวขึ้น อำนาจของสนาม แม่เหล็กจะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่เป็นทางโค้งเข้าชนกับอะตอมของก๊าซเฉื่อยมากขึ้น เมื่อก๊าซเกิด

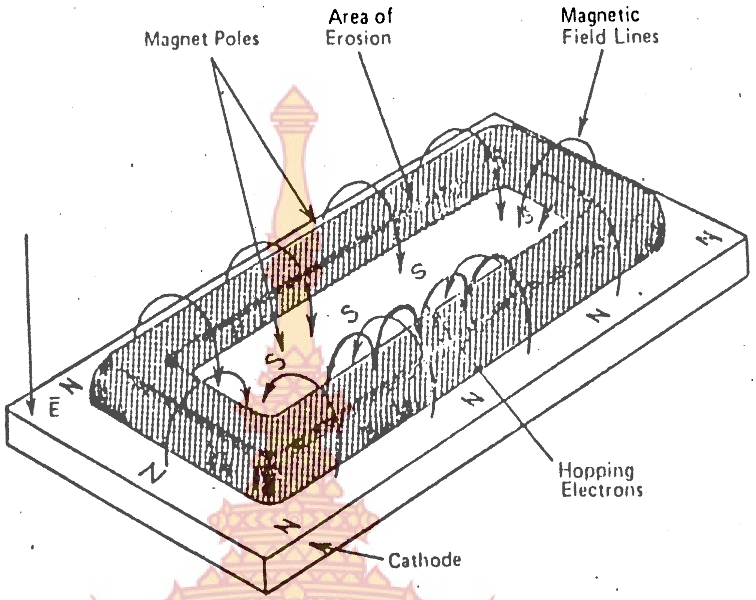
การไอออไนซ์มากขึ้นจะทำให้อัตราการสปัตเตอร์สูงขึ้นด้วย จากทฤษฎีพบว่าถ้าอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ภายใต้สนามแม่เหล็กโดยมีทิศตั้งฉากกับสนามแม่เหล็ก สนามแม่เหล็กจะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่เป็นวงกลม แต่ถ้าอิเล็กตรอนทำมุม θ กับสนามแม่เหล็กจะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่แบบหมุนควง อิเล็กตรอนมีความเร็วส่วนหนึ่งในแนวขนานกับสนามแม่เหล็ก และจะเคลื่อนที่หมุนควงรอบแนวสนามแม่เหล็ก ระหว่างนี้ถ้าอิเล็กตรอนชนกับอะตอมของก๊าซ แนวการหมุนควงรอบสนามแม่เหล็กจะเปลี่ยนไปถ้าอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ในสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้าซึ่งมีทิศตั้งฉากกัน อำนาจของสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็กนอกจากจะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ในแนวโค้งแล้ว ยัง

สามารถทำให้เกิดการเคลื่อนที่ในแนวตั้งฉากกับสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้า เรียกว่าการเคลื่อนที่แบบลอยเลื่อน (Drift Motion)



รูปที่ 2.8 การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในสนามแม่เหล็ก

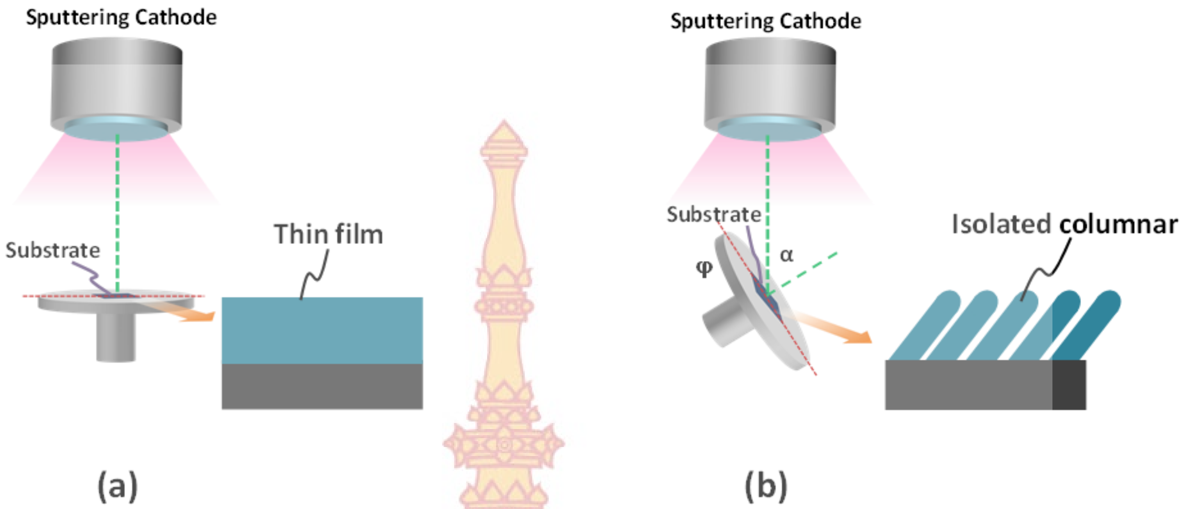
ระบบสปัตเตอริงที่ใช้สนามแม่เหล็กเพื่อช่วยเพิ่มปริมาณไอออนนั้น ถ้าสนามแม่เหล็กมีทิศทางขนานกับสนามไฟฟ้า เรียกว่า สนามตามยาว จะทำให้ประสิทธิภาพการเพิ่มไอออนไม่สูงมากนัก แต่ไม่ทำให้แนวการเกิดโกล์วดิสชาร์จเปลี่ยนแปลงไป และยังสามารถรักษาความสม่ำเสมอของฟิล์มบางไว้ได้ดี กรณีสนามแม่เหล็กตั้งฉากกับสนามไฟฟ้า เรียกว่า สนามตามขวาง ทำให้เกิดกระบวนการเพิ่มไอออนเกิดขึ้น โดยที่หลังจากไอออนบวกชนกับเป้าสารเคลือบแล้วจะเกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนลำดับสองออกมา อิเล็กตรอนลำดับสองจะเคลื่อนที่ในลักษณะไซคลอยด์ (Cycloid) ทำให้ถูกกักอยู่ในสนามแม่เหล็กใกล้คาโทด และเคลื่อนที่ลอยเลื่อนไปตามแนวผิวหน้าของคาโทด ดังรูปที่ 2.8 ทำให้อิเล็กตรอนมีโอกาสชนกับอะตอมของก๊าซบริเวณผิวเป้าสารเคลือบได้มากขึ้น จนเพิ่มปริมาณไอออนสูงมาก อิเล็กตรอนที่ไม่ชนกับอะตอมของก๊าซจะเดินทางเป็นวงโค้งเข้าชนเป้าสารเคลือบ และผลิตอิเล็กตรอนลำดับสองมากขึ้นเป็นผลทำให้ไอออนถูกผลิตเป็นปริมาณมาก กรณีใช้สนาม แม่เหล็กทรงกระบอกจะเรียกว่า แมกนีตรอน สปัตเตอริงทรงกระบอก และถ้าใช้สนามแม่เหล็กกับระบบ ดีซี สปัตเตอริง ที่ใช้เป้าแบบแผ่นราบจะเรียกว่า พลานาร์ แมกนีตรอน สปัตเตอริงดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 การจัดสนามแม่เหล็กและแนวการจัดเป้าสารเคลือบในระบบเคลือบฟิล์มพลานาร์แมกนีตรอนสปัตเตอริง

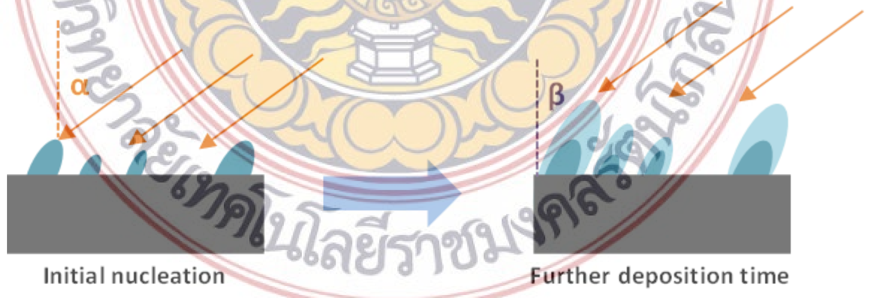
กระบวนการเคลือบโดยไอเชิงฟิสิกส์ด้วยเทคนิคเอียงมุมและหมุนแผ่นรองรับ

การฟิล์มเคลือบโดยไอเชิงฟิสิกส์ (Physical vapor deposition: PVD) เช่นแบบสปัตเตอริง หรือแบบระเหยสารเป็นกระบวนการที่นิยมและมีการใช้อย่างมากในระดับงานวิจัยและระดับอุตสาหกรรม ปัจจุบันก็ได้มีการนำมาพัฒนาในการสร้างโครงสร้างขนาดนาโนลักษณะต่างๆเช่นแบบแท่ง แบบเกรียว แบบซิกแซก ซึ่งสามารถควบคุมได้จากการปรับมุมระหว่างฟลักสารเคลือบกับแผ่นรองรับ เมื่อฟลักสารเคลือบทำมุมตกอยู่ในแนวขนานกับเส้นปกติจะก่อให้เกิดชั้นฟิล์มแบบทั่วไป แต่เมื่อปรับให้ฟลักสารเคลือบทำมุมมากกว่า 70 องศา กับเส้นปกติก็จะทำให้ฟิล์มแสดงโครงสร้างแบบแท่งคอลลัมนาแยกออกจากกันและทำมุมเอียงกับแผ่นรองรับ โดยเทคนิคการเคลือบแบบนี้เรียกว่า Oblique angle deposition โดยสามารถทำได้จากการปรับมุมของแผ่นรองรับกับฟลักสารเคลือบดังแสดงในรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 การเคลือบฟิล์มบางด้วยเทคนิคสปัตเตอริง (a) แบบปกติ และ (b) Oblique angle deposition

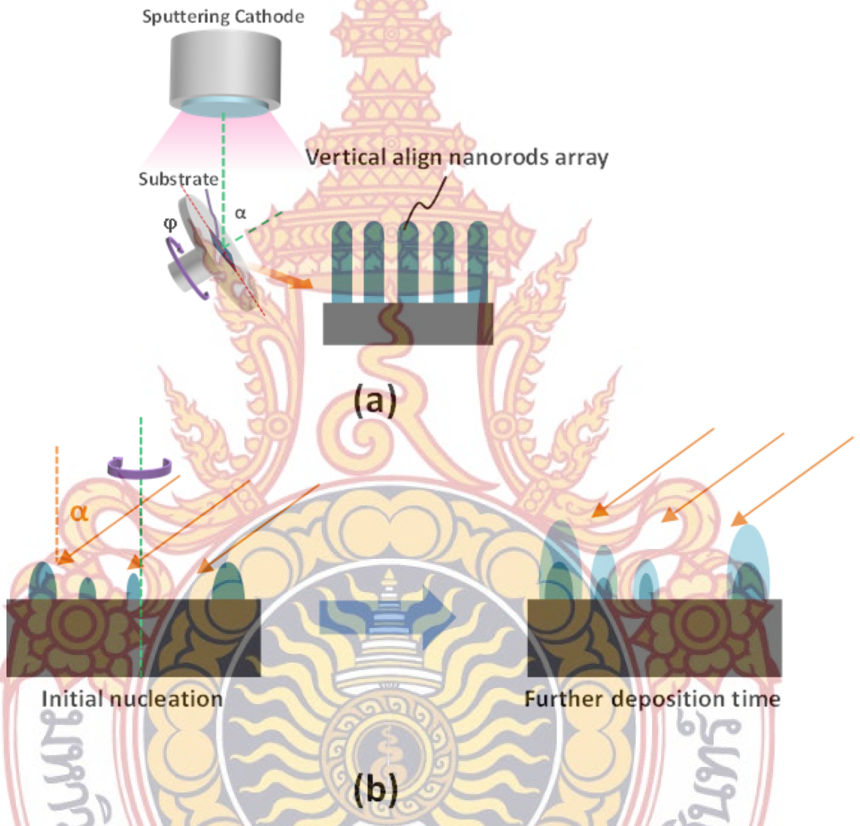
การทำให้เกิดโครงสร้างที่แบบคอลัมนาที่แยกออกจากกันโดยการปรับมุมระหว่างฟลักสารเคลือบกับแผ่นรองรับนั้นสามารถอธิบายได้จากปรากฏการ Shadowing effect โดยเมื่อแผ่นรองรับถูกติดตั้งทำมุมสูงมากกับฟลักสารเคลือบ ส่งผลให้โมเลกุลของสารเคลือบไม่สามารถรวมตัวกันเป็นชั้นฟิล์มบางได้ แต่จะมีลักษณะการเริ่มรวมกันเป็นกลุ่มก้อนเล็กๆ (initial nucleation island) การกระจายตัวอยู่ทั่วพื้นผิว ซึ่งกลุ่มก้อนเล็กๆที่เริ่มต้นนี้ส่งผลให้เกิดการบดบังไม่ให้โมเลกุลสารเคลือบมาติดในบริเวณเล็กๆด้านหลังเนื่องมาจาก Geometric Shadowing effect ดังแสดงในรูปที่ 2.11 โดยเมื่อทำการเพิ่มเวลาในการเคลือบให้นานขึ้น กลุ่มก้อนเล็กๆก็จะเหมือนเป็นจุดศูนย์กลางที่ให้โมเลกุลของสารเคลือบมาติดต่อกันไปจนมีลักษณะเป็นแท่งคอลัมนาที่แยกออกจากกันและทำมุม β กับแผ่นรองรับ ซึ่งจะมีความสัมพันธ์โดยตรงต่อมุมตกกระทบกับแผ่นรองรับ (α)



รูปที่ 2.11 การเกิดโครงสร้างแท่งนาโนแบบเอียงด้วยเทคนิค Oblique angle deposition

ทั้งนี้จะเห็นว่าเมื่อเป็นการเคลือบโดยให้มุมระหว่างแผ่นรองรับกับฟลักสารเคลือบคงที่ และไม่มีการหมุนแผ่นรองรับจะทำให้เกิดโครงสร้างที่เป็นลักษณะแท่งนาโนที่ทำมุมเอียงกับทิศทางของไอ

สารเคลือบ แต่เมื่อมีการหมุนแผ่นรองรับเกิดขึ้นในระหว่างทำการเคลือบจะพบว่าสามารถสร้างโครงสร้างนาโนที่มีลักษณะเป็นแท่งตั้งตรงขึ้นมาได้ เนื่องจากเมื่อแผ่นรองรับเกิดการหมุนส่งผลให้ไอสารเคลือบสามารถเข้ามาติดทุกทิศทางของกลุ่ม initial nucleation island ทำให้เกิดเป็นโครงสร้างแบบตั้งตรงขึ้นมาได้ โดยเรียกเทคนิคนี้ว่า glancing angle deposition (GLAD) ดังแสดงในรูปที่ 2.12 ทั้งนี้ความหนาแน่นของจำนวนแท่งนาโน ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งนาโนและความพรุนของโครงสร้างแท่งนาโนที่สร้างขึ้นนี้สามารถควบคุมได้โดยการปรับความเร็วในการหมุนแผ่นรองรับ



รูปที่ 2.12 (a) การเคลือบฟิล์มบางด้วยเทคนิคสปัตเตอ และ (b) การเกิดโครงสร้างแท่งนาโนแบบเอียงด้วยเทคนิค glancing angle deposition

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ปี ค.ศ. 2013 M. Horprathum และคณะได้ทำการศึกษาการตอบสนองต่อก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ของทังสเตนไตรออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งด้วยเทคนิคการเคลือบมุมเอียงโดยวิธีสปัตเตอริง พบว่าทังสเตนไตรออกไซด์ที่เคลือบที่มุมเอียง 85° แสดงโครงผลึกเป็นอสัญฐานและแสดงลักษณะโครงสร้างแบบแท่ง ผลการตอบต่อก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ พบว่าทังสเตนไตรออกไซด์โครงสร้าง

แบบแท่งตอบสนองต่อก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ได้ดีกว่าฟิล์มบางทังสเตนไตรออกไซด์ นอกจากนั้นทังสเตนไตรออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งที่อบที่อุณหภูมิ 500°C ให้ค่าตอบสนองต่อก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ถึง 27 ที่ก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ 2 ppm

ปี ค.ศ. 1995 M. Di Giulio และคณะได้ทำการเคลือบฟิล์มบาง SnO_2 ด้วยเทคนิค r.f. reactive sputtering โดยทำการศึกษาเปรียบเทียบการตรวจวัดก๊าซ CO ระหว่างฟิล์มบาง SnO_2 กับฟิล์มบาง SnO_2 ที่โดบด้วย Pt ผลการศึกษาพบว่า ฟิล์มบางทั้งสองแสดงโครงสร้างผลึกของ SnO_2 ที่พีค (110) (200) และ (101) และจากผลการตรวจวัดก๊าซ CO ที่ 500 ppm พบว่า ฟิล์มบาง SnO_2 มีอุณหภูมิทดสอบที่ 300°C มีค่าการตอบสนองต่อก๊าซ 120% ระยะเวลาการตอบสนอง 100 วินาที ระยะเวลาคืนตัว 200 วินาที และฟิล์มบาง SnO_2 ที่โดบด้วย Pt มีอุณหภูมิทดสอบที่ 170°C มีค่าการตอบสนองต่อก๊าซ 400% ระยะเวลาการตอบสนอง 180 วินาที ระยะเวลาคืนตัว 120 วินาที จากผลการทดสอบจะเห็นว่าการการโดบด้วย Pt มีผลให้การใช้อุณหภูมิทดสอบน้อยลง และมีการตอบสนองต่อก๊าซเพิ่มสูงขึ้น

ปี ค.ศ. 1999 Vladimir V. Kissine ทำการศึกษาผลกระทบของอัตราการไหลของก๊าซออกซิเจนต่อสมบัติการตรวจวัดก๊าซของฟิล์มบาง SnO_2 โดยการเตรียมด้วยเทคนิค r.f. sputtering จากผลการศึกษาพบว่าฟิล์มบาง SnO_2 ที่เตรียมในบรรยากาศของก๊าซอาร์กอนมีโครงสร้างผลึกที่มีความเป็นอสัณฐาน และเมื่อนำไปอบที่อุณหภูมิ 600°C ฟิล์มแสดงโครงสร้างผลึกของ SnO_2 และฟิล์มบางที่เตรียมในบรรยากาศผสมของก๊าซอาร์กอนและก๊าซออกซิเจนพบว่าฟิล์มแสดงโครงสร้างผลึกของ SnO_2 มีขนาดเกรนประมาณ 100 nm มีการตอบสนองต่อก๊าซเอทานอลที่ 1500 ppm ผลจากการศึกษาพบว่าอัตราการไหลของก๊าซออกซิเจนส่งผลต่อโครงสร้างผลึกของ SnO_2 จากการเตรียมด้วยเทคนิค r.f. sputtering และยังส่งผลต่อการตอบสนองต่อก๊าซทดสอบ

ปี ค.ศ. 2008 Heyun Zhao ศึกษาผลของ SnO_2 nanorods ต่อการตอบสนองต่อก๊าซเอทานอล พบว่า SnO_2 nanorods มีโครงสร้างผลึกรูไทล์เฟสของ SnO_2 มีลักษณะเป็นแท่งขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 20 nm ผลการทดสอบการตอบสนองต่อก๊าซเอทานอล 1000 ppm ต่ออุณหภูมิทดสอบมีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่สูงขึ้น และมีค่าการตอบสนองสูงสุดที่ 300°C แต่มีค่าการตอบสนองลดลงเมื่ออุณหภูมิมากกว่า 300°C ซึ่งเป็นผลมาจากไอออนของก๊าซออกซิเจนที่อุณหภูมิต่างๆ

บทที่ 3
วิธีดำเนินการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้แบ่งการทดลองเป็น 4 ขั้นตอนหลัก สำหรับประดิษฐ์และศึกษาหัววัดก๊าซชนิดทังสเตนออกไซด์และทินออกไซด์โครงสร้างระดับนาโนโดยมีขั้นตอนดังต่อไปนี้

1) ขั้นตอนการประดิษฐ์ Cr-Au Electrode สำหรับใช้เป็นขั้วไฟฟ้าในการตรวจวัดก๊าซด้วยเทคนิคการเคลือบแบบแมกนีตรอนสปัตเตอริง

เริ่มต้นจากการประดิษฐ์มาส์ก (Mask) สำหรับออกแบบลวดลายขั้วไฟฟ้า โดยใช้วิธีการชุบเคลือบผิวด้วยไฟฟ้า จากนั้นนำไปเคลือบฟิล์มสำหรับเป็นขั้วไฟฟ้าโดยใช้เทคนิคการเคลือบแบบแมกนีตรอนสปัตเตอริง

การสร้างมาส์กด้วยวิธีการชุบเคลือบด้วยไฟฟ้า จะเริ่มต้นจากการออกแบบลวดลายขั้วไฟฟ้าก่อนจากนั้นนำไปผ่านกระบวนการติดฟิล์ม (Dry Film Lamination) และฉายแสงด้วยเครื่อง Mask Aligner จากนั้นนำไปผ่านกระบวนการชุบเคลือบผิวโลหะด้วยไฟฟ้า ซึ่งโลหะที่ใช้เคลือบนี้เป็นโลหะนิกเกิล จากนั้นเคลือบฟิล์มสำหรับเป็นขั้วไฟฟ้าด้วยเทคนิคการเคลือบแบบแมกนีตรอนสปัตเตอริง โดยใช้เงื่อนไขการเคลือบดังนี้

ตารางที่ 3.1 เงื่อนไขการเคลือบ Cr-Au Electrode

ตัวแปรการเคลือบ	โครเมียม (Cr)	ทอง (Au)
แผ่นรองรับ	Alumina	Alumina coated thin Cr
เป้าสารเคลือบ	Cr (3inch diam, 99.95%)	Au (3inch diam, 99.95%)
ความดันก่อนเคลือบ	$<6.0\times10^{-6}$mbar	$<6.0\times10^{-6}$mbar
อัตราการไหลของอาร์กอน	4.0 sccm	4.0 sccm
ความดันระหว่างเคลือบ	3.3×10^{-3}mbar	3.3×10^{-3}mbar
กระแส	0.3 A	0.2 A
เวลา	3 นาที	5 นาที

2) การสังเคราะห์ทังสเตนไตรออกไซด์และทินออกไซด์โครงสร้างระดับนาโนด้วยวิธีการเคลือบแบบรีแอคทีพแมกนีตรอนสปัตเตอริงร่วมกับเทคนิกการเคลือบมุมต่ำ โดยใช้เงื่อนไขการเคลือบดังนี้

ตารางที่ 3.2 เงื่อนไขการเคลือบฟิล์มบางทังสเตนออกไซด์

ตัวแปรการเคลือบ	ทังสเตนไตรออกไซด์ (WO_3)
แผ่นรองรับ	Silicon wafer (100), Electrode
เป้าสารเคลือบ	W (3inch diam, 99.995%)
ความดันก่อนเคลือบ	$<6.0\times10^{-6}$mbar
อัตราการไหลของอาร์กอน	8 sccm
อัตราการไหลของออกซิเจน	24 sccm
มุมที่ใช้ในการเคลือบฟิล์ม	0°, 45°, 60°, 70° และ 85°
อัตราการหมุนแผ่นรองรับ	1.6 rpm, 10 rpm, 20 rpm และ 30 rpm
ความดันระหว่างเคลือบ	5.0×10^{-3} mbar
กำลังไฟฟ้าในการเคลือบ	175 Watt
เวลาในการเคลือบ	60 นาที
อุณหภูมิในการอบฟิล์ม	$300^{\circ}C$

ตารางที่ 3.3 เงื่อนไขการเคลือบฟิล์มบางทินออกไซด์

ตัวแปรการเคลือบ	ทินออกไซด์ (SnO_2)	ทินออกไซด์โครงสร้างรูปแท่ง (SnO_2 nanorod)
แผ่นรองรับ	Silicon wafer (100), Electrode	Silicon wafer (100), Electrode
เป้าสารเคลือบ	Sn (3inch diam, 99.99%)	Sn (3inch diam, 99.99%)
ความดันก่อนเคลือบ	$< 6x10^{-6}$ mbar	$< 6x10^{-6}$ mbar
อัตราการไหลของอาร์กอน	12 sccm	12 sccm
อัตราการไหลของออกซิเจน	48 sccm	48 sccm
มุมที่ใช้ในการเคลือบฟิล์ม	-	87°
อัตราการหมุนแผ่นรองรับ	-	5 rpm
ความดันระหว่างเคลือบ	$6.0x10^{-3}$ mbar	$6.0x10^{-3}$ mbar
กำลังไฟฟ้าในการเคลือบ	400 Watt	400 Watt
เวลาในการเคลือบ	60 นาที	60 นาที
อุณหภูมิในการอบฟิล์ม	300°C และ 400°C	300°C และ 400°C

3) การวิเคราะห์สมบัติของฟิล์มบางทังสเตนไตรออกไซด์และฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างระดับนาโนโดยใช้เครื่องมือดังนี้

3.1 เครื่องมือ X-ray diffraction (XRD) สำหรับวิเคราะห์โครงสร้างผลึก

3.2 เครื่องมือ Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM) สำหรับวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพ

4) การทดสอบการตอบสนองต่อก๊าซทดสอบ โดยฟิล์มบางทังสเตนไตรออกไซด์ทดสอบการตอบสนองต่อก๊าซเอทานอล และฟิล์มบางทินออกไซด์ทดสอบการตอบสนองต่อก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์

บทที่ 4

ผลการดำเนินการวิจัย

รายงานผลการวิจัยในบทนี้เริ่มด้วยการประดิษฐ์ Cr-Au Electrode สำหรับใช้เป็นขั้วไฟฟ้า การศึกษาหัววัดก๊าซชนิดทังสเตนไตรออกไซด์และทินออกไซด์ ตามด้วยการศึกษาคุณสมบัติการตรวจวัดก๊าซโดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

4.1 การประดิษฐ์ Cr-Au Electrode สำหรับใช้เป็นขั้วไฟฟ้าในการตรวจวัดก๊าซด้วยเทคนิคการเคลือบแบบแมกนีตรอนสปัตเตอริง

เริ่มต้นจากการประดิษฐ์มาส์ก (Mask) สำหรับออกแบบลวดลายขั้วไฟฟ้า โดยใช้วิธีการชุบเคลือบผิวด้วยไฟฟ้า จากนั้นนำไปเคลือบฟิล์มสำหรับเป็นขั้วไฟฟ้าโดยใช้เทคนิคการเคลือบแบบแมกนีตรอนสปัตเตอริง

การสร้างมาส์กด้วยวิธีการชุบเคลือบด้วยไฟฟ้า จะเริ่มต้นจากการออกแบบลวดลายขั้วไฟฟ้าก่อนจากนั้นนำไปผ่านกระบวนการติดฟิล์ม (Dry Film Lamination) และฉายแสงด้วยเครื่อง Mask Aligner จากนั้นนำไปผ่านกระบวนการชุบเคลือบผิวโลหะด้วยไฟฟ้า ซึ่งโลหะที่ใช้เคลือบนี้เป็นโลหะนิกเกิล จากนั้นเคลือบฟิล์มสำหรับเป็นขั้วไฟฟ้าด้วยเทคนิคการเคลือบแบบแมกนีตรอนสปัตเตอริง แผนภาพหัววัดก๊าซแสดงในรูปที่ 4.1

รูปที่ 4.1 แผนภาพไดอะแกรมหัววัดก๊าซ

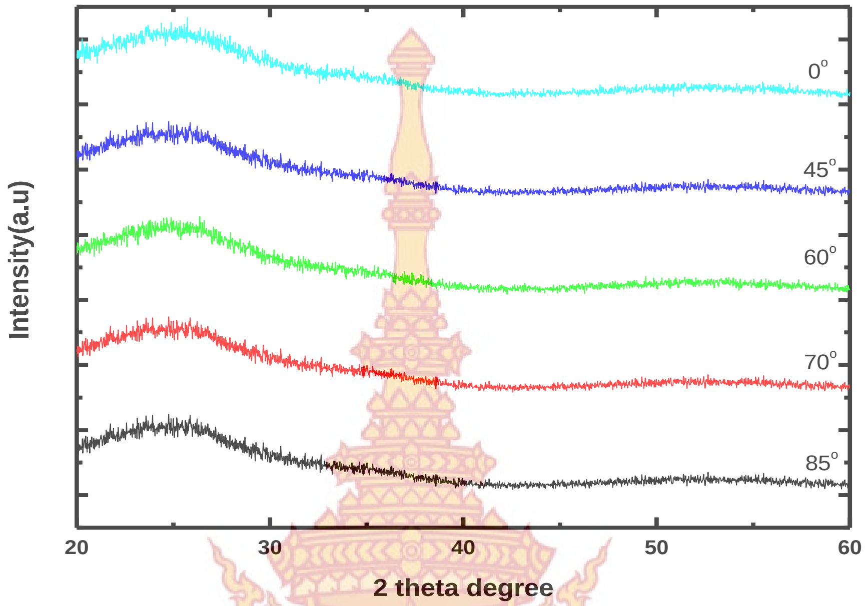
จากเงื่อนไขการเคลือบฟิล์มโลหะสำหรับสร้างขั้วไฟฟ้าที่ได้กำหนดดังรายละเอียดตามตารางที่ 3.1 สำหรับการเคลือบฟิล์มโลหะโครเมียม (Cr) ซึ่งเป็น Adhesive layer นั้น ผลที่ได้จากการปล่อยก๊าซอาร์กอนเข้าไปในระบบ ทำให้ระบบมีความดันประมาณ 3.3×10^{-3} mbar หลังจากเคลือบเป็นเวลา 3 นาที ผลจากการวัดความหนาประมาณ 380 นาโนเมตร ส่วนการเคลือบฟิล์มโลหะทอง (Au) ซึ่งเป็นขั้วไฟฟ้าของเซนเซอร์ เมื่อปล่อยก๊าซอาร์กอนเข้าไปในระบบ ระบบจะมีความดัน

ประมาณ 3.3 x 10^{-3} mbar ภายหลังจากเคลือบฟิล์มเป็นเวลา 5 นาที ความหนาที่วัดได้มีค่าประมาณ 420 นาโนเมตร ผลการวัดความหนาของฟิล์มจะทำให้ทราบความหยาบหรือความขรุขระของฟิล์มที่เคลือบแบบหยาบๆ ได้ ซึ่งอาจจะเป็นผลมาจากความสะอาดชิ้นงาน ซึ่งมีฝุ่น คราบสกปรกที่มาเกาะภายหลังจากการเคลือบฟิล์ม หรืออาจเป็นผลมาจากความสม่ำเสมอ (Uniform) ของการสปัตเตอร์เนื่องมาจากตำแหน่งการวางชิ้นงานเปลี่ยนไป

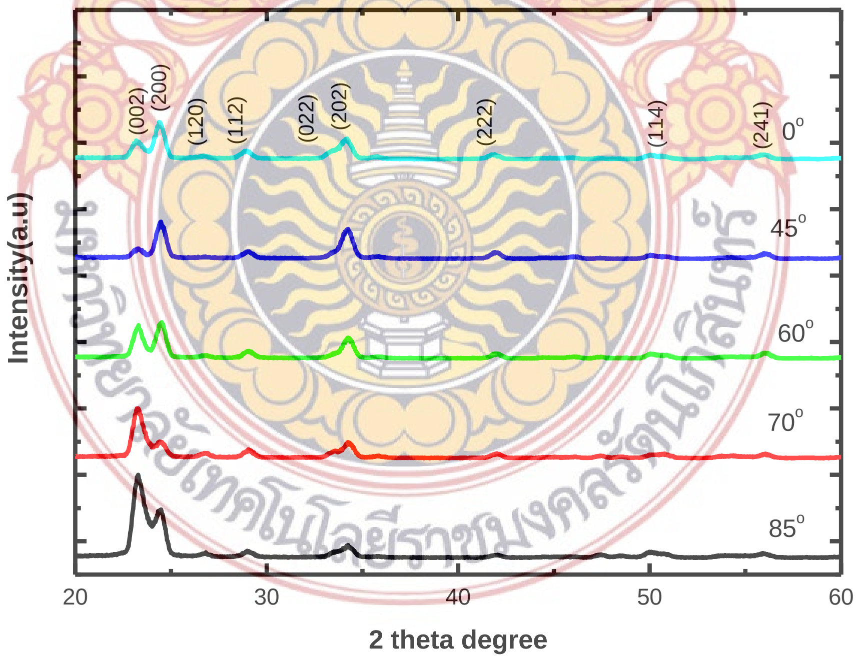
4.2 ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติการตรวจวัดก๊าซของทังสเตนไตรออกไซด์โครงสร้างระดับนาโนด้วยเทคนิคการเคลือบมุมต่ำโดยวิธีการเคลือบแบบรีแอคทีพแมกนีตรอนสปัตเตอริง

ในส่วนนี้จะอธิบายการเคลือบฟิล์มบางทังสเตนไตรออกไซด์ด้วยด้วยเทคนิคการเคลือบมุมต่ำโดยวิธีการเคลือบแบบรีแอคทีพแมกนีตรอนสปัตเตอริง ลงบนวัสดุรองรับ Si wafer (110) และขั้วไฟฟ้า Cr-Au (Cr-Au electrode) โดยจะอธิบายถึงผลของมุมการเคลือบต่อสมบัติทางกายภาพของฟิล์มบางทังสเตนไตรออกไซด์ สมบัติทางกายภาพของฟิล์มบางทังสเตนไตรออกไซด์วิเคราะห์ด้วยเครื่อง X-ray diffraction (XRD) และ scanning electron microscope (SEM) และศึกษาสมบัติการตรวจวักก๊าซเอทานอล

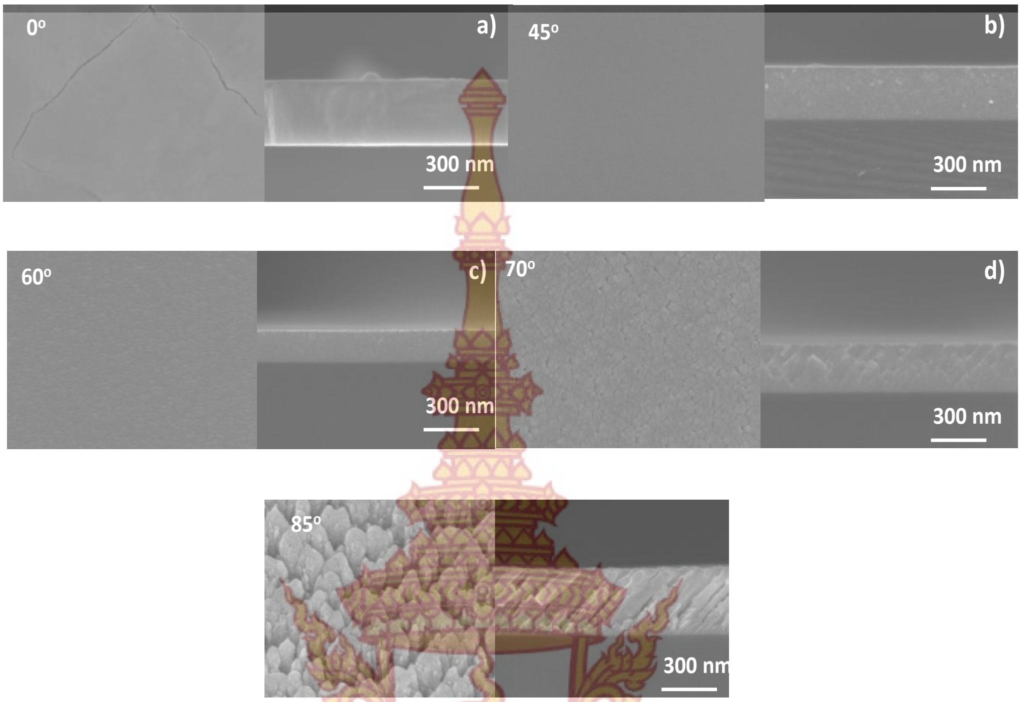
โครงสร้างผลึกของฟิล์มบางทังสเตนไตรออกไซด์ที่มุมการเคลือบ 0°, 45°, 60°, 70° และ 85° แสดงด้วยแผนภาพการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ ดังรูปที่ 4.2 พบว่าโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางทังสเตนไตรออกไซด์แสดงโครงสร้างอสัณฐานของทังสเตนไตรออกไซด์ที่ทุกมุมของการเคลือบเนื่องจากพลังงานในการเคลือบมีค่าต่ำ เมื่ออบฟิล์มบางทังสเตนไตรออกไซด์ที่มุมการเคลือบ 0°, 45°, 60°, 70° และ 85° ด้วยอุณหภูมิ 300 °C พบว่าฟิล์มบางทังสเตนไตรออกไซด์ มีการจัดเรียงตัวโครงสร้างผลึกเกิดขึ้น เนื่องจากผลของการอบฟิล์มเป็นการให้พลังงานกับฟิล์มบางทังสเตนไตรออกไซด์ทำให้ฟิล์มบางทังสเตนไตรออกไซด์มีการจัดเรียงตัวเป็นโครงผลึกได้ ดังแสดงในรูปที่ 4.3



รูปที่4.2 แผนภาพการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางทังสเตนไตรออกไซด์ที่มุมการเคลือบ 0°, 45°, 60°, 70° และ 85°



รูปที่4.3 แผนภาพการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางทังสเตนไตรออกไซด์ที่มุมการเคลือบ 0°, 45°, 60°, 70° และ 85° ที่อบด้วยอุณหภูมิ 300 °C

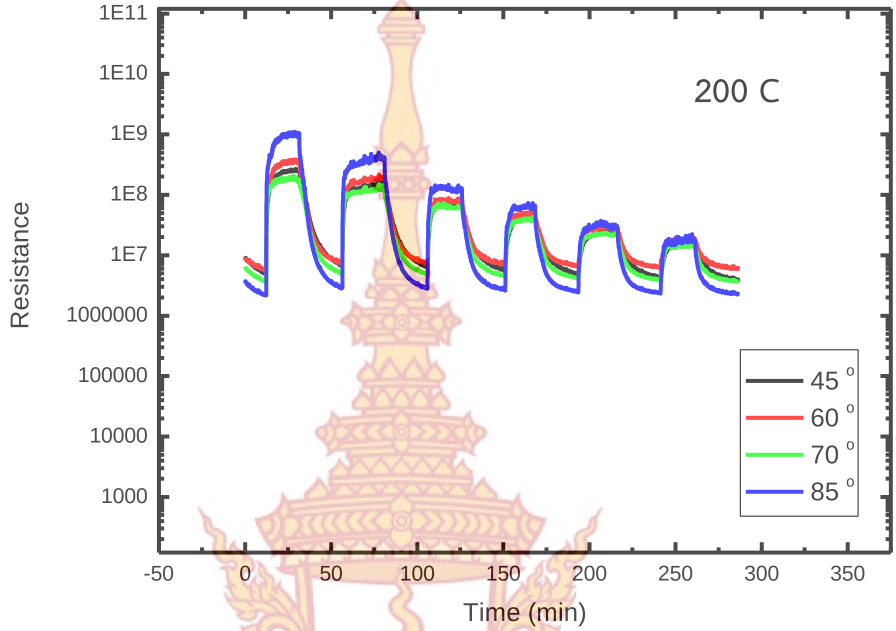


รูปที่ 4.4 แผนภาพพื้นผิวของฟิล์มบางทังสเตนไตรออกไซด์ที่มุมการเคลือบ 0°, 45°, 60°, 70° และ 85°

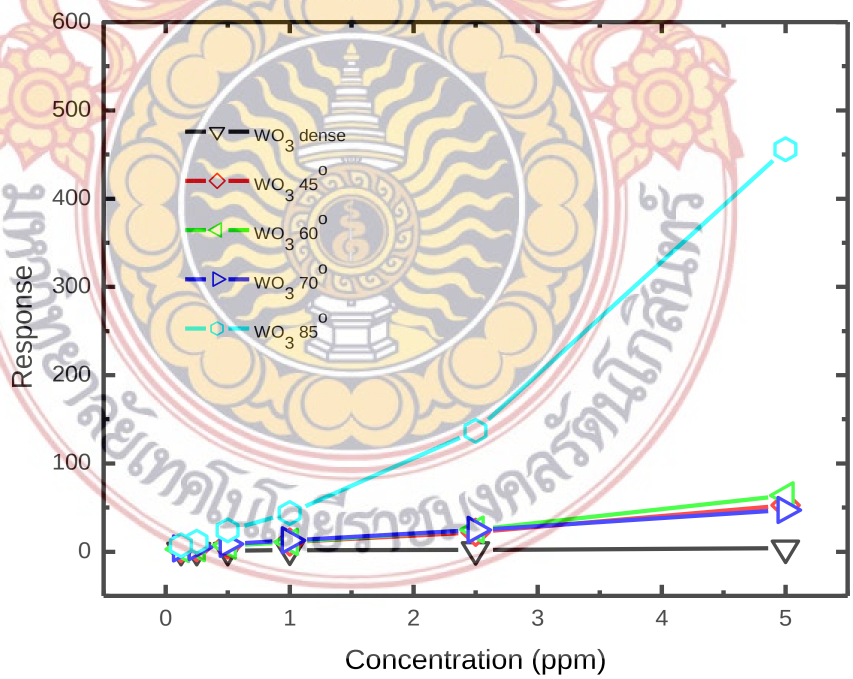
แผนภาพพื้นผิวของฟิล์มบางทังสเตนไตรออกไซด์ที่มุมการเคลือบ 0°, 45°, 60°, 70° และ 85° แสดงดังรูปที่ 4.4 พบว่าฟิล์มบางทังสเตนไตรออกไซด์ที่เตรียมที่มุมการเคลือบ 0°, 45°, 60°, 70° และ 85° มีลักษณะผิวเป็นโครงสร้างผลึกรูปแท่งเพิ่มมากขึ้นที่มุมการเคลือบเพิ่มขึ้นจาก 0° ถึง 85° โดยแสดงลักษณะผิวเป็นโครงสร้างผลึกรูปแท่งที่ดีที่มุมการเคลือบ 85°

ผลการตรวจวัดก๊าซเอทานอล (Ethanol) ของฟิล์มบางทังสเตนไตรออกไซด์จะทำการศึกษาฟิล์มบางทังสเตนไตรออกไซด์ที่เตรียมที่มุมการเคลือบ 0°, 45°, 60°, 70° และ 85° โดยจะทำการวัดในเทอมความต้านทานและความไวในการตรวจวัด ที่อุณหภูมิสำหรับการตรวจวัด 200 °C และอัตราการไหลของก๊าซเอทานอล 0.1 – 5 ppm พบว่าความต้านทานของของฟิล์มบางทังสเตนไตรออกไซด์เพิ่มขึ้นเมื่ออยู่ในสภาวะของก๊าซเอทานอลซึ่งเป็นก๊าซรีดิวซ์ แสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางทังสเตนไตรออกไซด์มีคุณสมบัติของสารกึ่งตัวนำชนิดพี และความไวในการตรวจวัดก๊าซเอทานอลจะมีค่าเพิ่มขึ้นที่มุมการเคลือบเพิ่มขึ้นจาก 0° ถึง 85° เนื่องจากลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางทังสเตนไตรออกไซด์มีลักษณะเป็นโครงสร้างผลึกรูปแท่งเพิ่มมากขึ้นที่มุมการเคลือบเพิ่มขึ้นดังแสดงในรูปที่4.5

ทำให้ฟิล์มบางทังสเตนไตรออกไซด์มีอัตราส่วนระหว่างพื้นผิวต่อปริมาตรเพิ่มมากขึ้น ซึ่งทำให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างผิวฟิล์มกับก๊าซมากขึ้นเช่นกัน



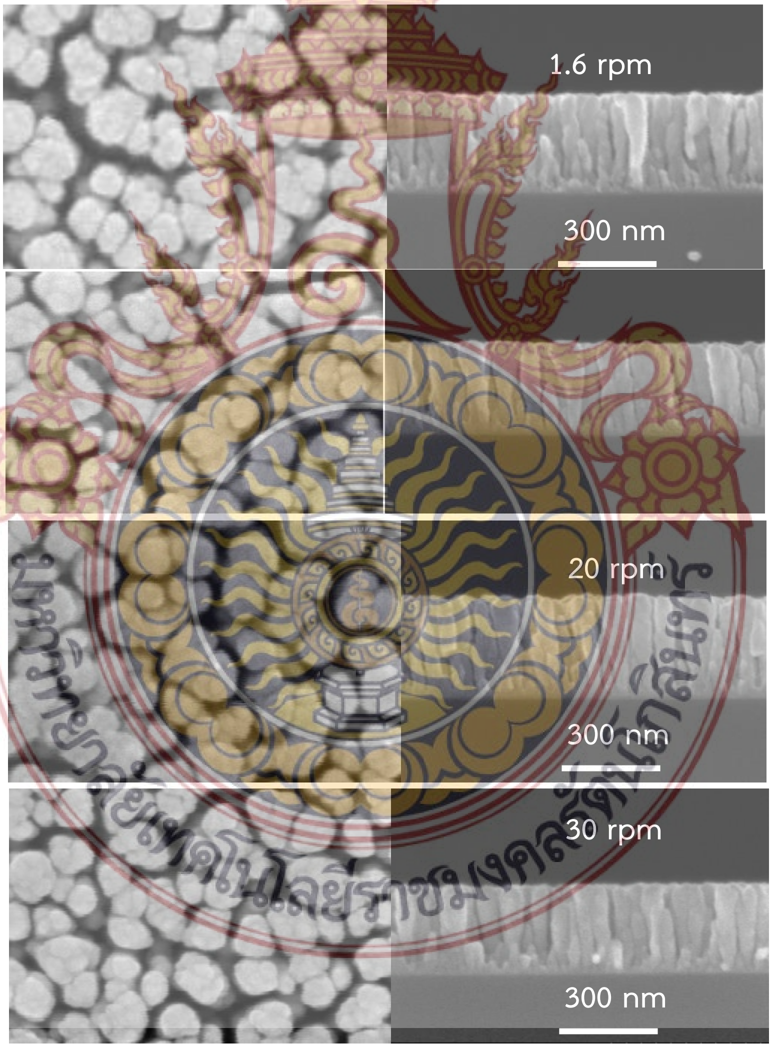
รูปที่4.5 แผนภาพความต้านทานของฟิล์มบางทังสเตนไตรออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งสำหรับการตรวจวัดก๊าซเอทานอลที่อุณหภูมิ 200°C



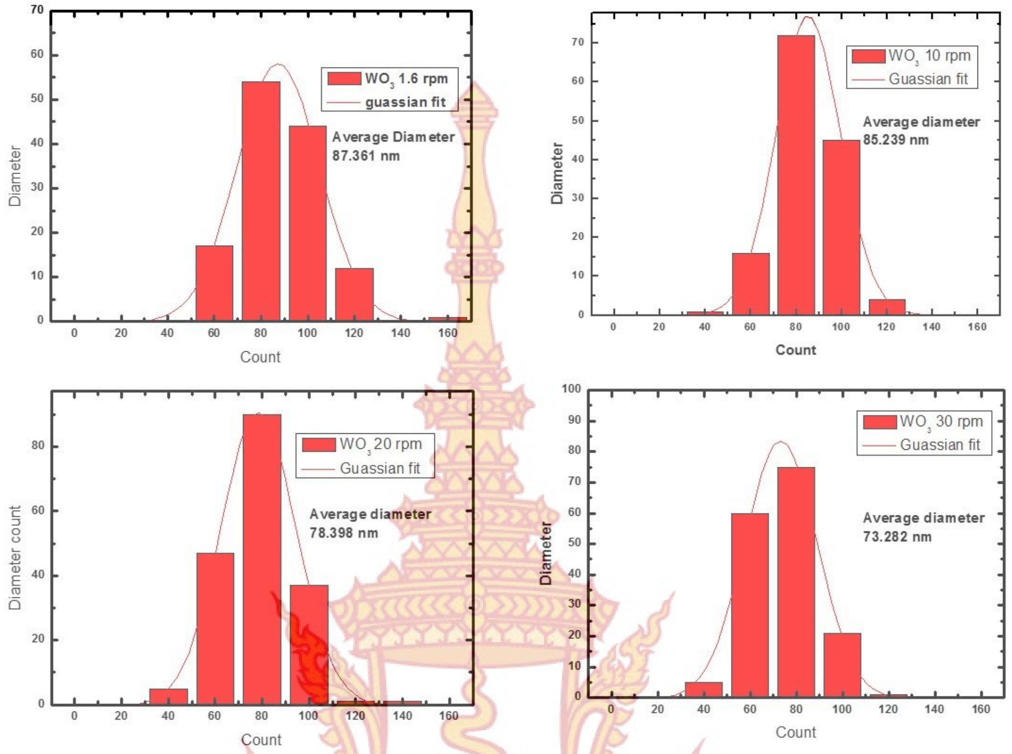
รูปที่4.6 ความไวในการตรวจวัดก๊าซเอทานอลของฟิล์มบางทังสเตนไตรออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งกับปริมาณก๊าซเอทานอลที่อุณหภูมิ 200°C

ปริมาณก๊าซเอทานอลเพิ่มขึ้นจาก 0.1 - 5 ppm ทำให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างผิวฟิล์มกับก๊าซเพิ่มมากขึ้นจากปริมาณก๊าซเอทานอลที่มากขึ้น ความไวในการตรวจวัดกับปริมาณก๊าซเอทานอลของฟิล์มบางทังสเตนไตรออกไซด์แสดงในรูปที่ 4.6 แสดงให้เห็นว่าความไวในการตรวจวัดก๊าซเอทานอลมีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่อปริมาณก๊าซเอทานอลเพิ่มขึ้น

แผนภาพพื้นผิวของฟิล์มบางทังสเตนไตรออกไซด์ที่มุมการเคลือบ 85° และอัตราการหมุน 1.6 rpm, 5 rpm, 10 rpm 20 rpm และ 30 rpm แสดงดังรูปที่ 4.7 พบว่าฟิล์มบางทังสเตนไตรออกไซด์ที่เตรียมที่อัตราการหมุน 1.6 rpm, 5 rpm, 10 rpm 20 rpm และ 30 rpm มีลักษณะผิวเป็นโครงสร้างผลึกรูปแท่งเหมือนกัน โดยแสดงลักษณะโครงสร้างผลึกรูปแท่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กลงเมื่ออัตราการหมุนเพิ่มขึ้นดังแสดงในรูปที่ 4.8



***รูปที่* 4.7** แผนภาพพื้นผิวของฟิล์มบางทังสเตนไตรออกไซด์ที่มุมการเคลือบ 85° และอัตราการหมุน 1.6 rpm, 10 rpm, 20 rpm และ 30 rpm



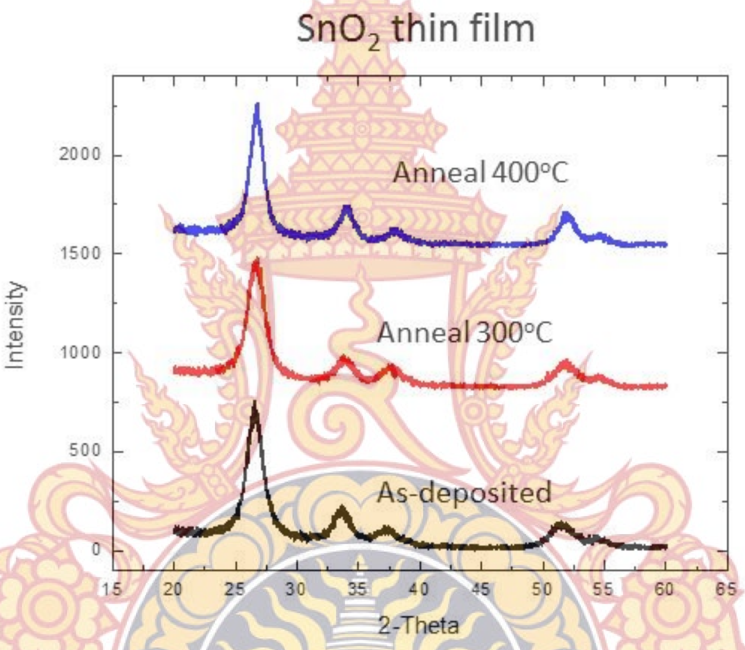
รูปที่ 4.8 แผนภาพแสดง average diameter ของโครงสร้างรูปแท่งของฟิล์มบางทังสเตนไตรออกไซด์ที่มุมการเคลือบ 85° และอัตราการหมุน 1.6 rpm, 10 rpm, 20 rpm และ 30 rpm

4.3 ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติการตรวจวัดก๊าซของทินออกไซด์โครงสร้างระดับนาโนด้วยเทคนิคการเคลือบมุมต่ำโดยวิธีการเคลือบแบบรีแอคทีพแมกนีตรอนสปัตเตอริง

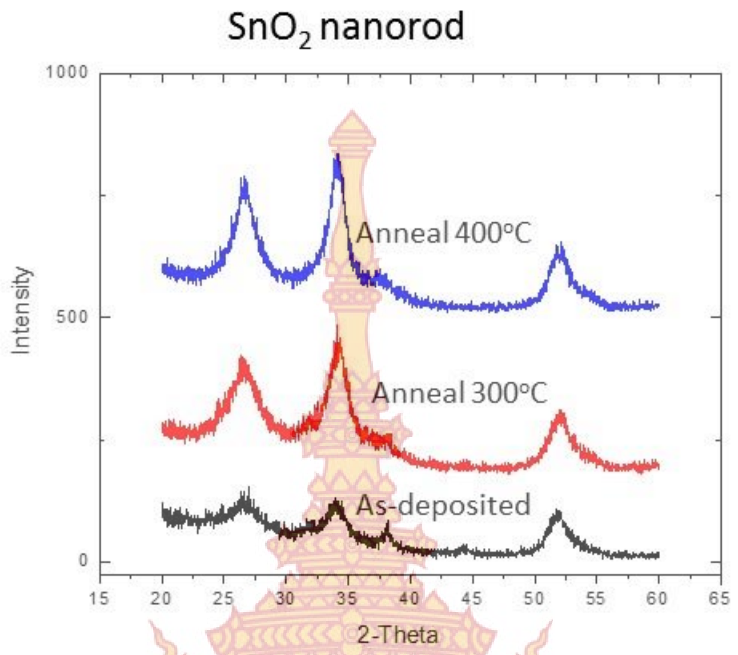
ในส่วนนี้จะอธิบายเปรียบเทียบระหว่างการเคลือบฟิล์มบางทินออกไซด์ด้วยวิธีการเคลือบแบบรีแอคทีพแมกนีตรอนสปัตเตอริง และเทคนิคการเคลือบมุมต่ำโดยวิธีการเคลือบแบบรีแอคทีพแมกนีตรอนสปัตเตอริง ลงบนวัสดุรองรับ Si wafer (110) และ ขั้วไฟฟ้า Cr-Au (Cr-Au electrode) โดยจะอธิบายถึงผลของการอบฟิล์มบางทินออกไซด์ สมบัติทางกายภาพของฟิล์มบางทินออกไซด์ โดยการศึกษาสมบัติทางกายภาพของฟิล์มบางทินออกไซด์ด้วยการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง X-ray diffraction (XRD) และ scanning electron microscope (SEM) และศึกษาสมบัติการตรวจวักก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์

โครงสร้างผลึกของฟิล์มบางทินออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบแบบรีแอคทีพแมกนีตรอนสปัตเตอริง และเทคนิคการเคลือบมุมต่ำโดยวิธีการเคลือบแบบรีแอคทีพแมกนีตรอนสปัตเตอริง และ

อบฟิล์มบางทินออกไซด์ที่อุณหภูมิ 300°C และ 400°C แสดงด้วยแผนภาพการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ดังรูปที่ 4.9 และรูปที่ 4.10 ตามลำดับ พบว่าฟิล์มบางทินออกไซด์แสดงโครงสร้างผลึกของทินออกไซด์ เฟส tetragonal ที่พีค 26.72°, 34.03° และ 51.91° ทั้งวิธีการเคลือบแบบรีแอคทีพแมกนีตรอนสปัตเตอริง และเทคนิคการเคลือบมุมต่ำโดยวิธีการเคลือบแบบรีแอคทีพแมกนีตรอนสปัตเตอริง และมีความเป็นโครงผลึกมากขึ้นเมื่อทำการอบฟิล์มบางทินออกไซด์ที่อุณหภูมิ 300°C และ 400°C เนื่องจากผลของการอบฟิล์มเป็นการให้พลังงานกับฟิล์มบางทินออกไซด์ทำให้ฟิล์มบางทินออกไซด์มีการจัดเรียงตัวเป็นโครงผลึกได้ดียิ่งขึ้น



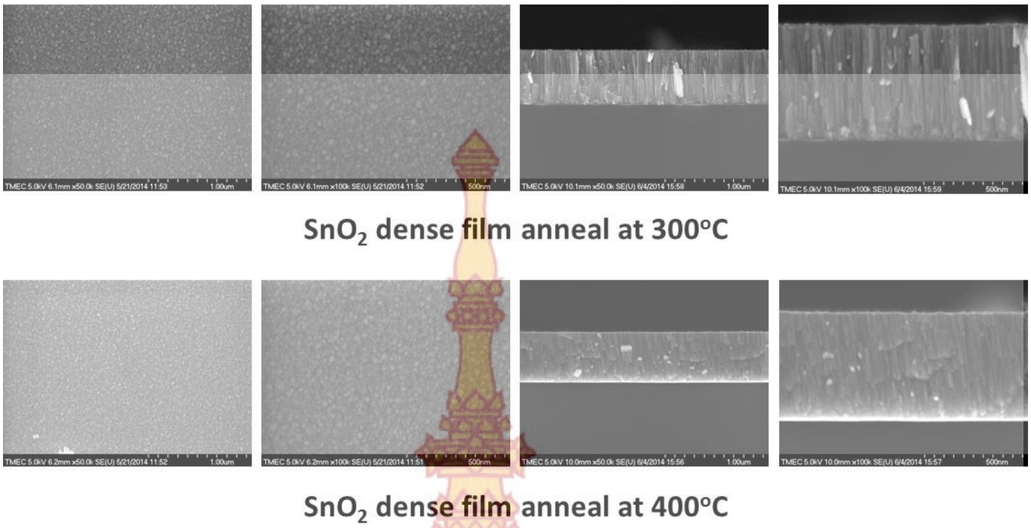
รูปที่4.9 แผนภาพการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางทินออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบแบบรีแอคทีพแมกนีตรอนสปัตเตอริง



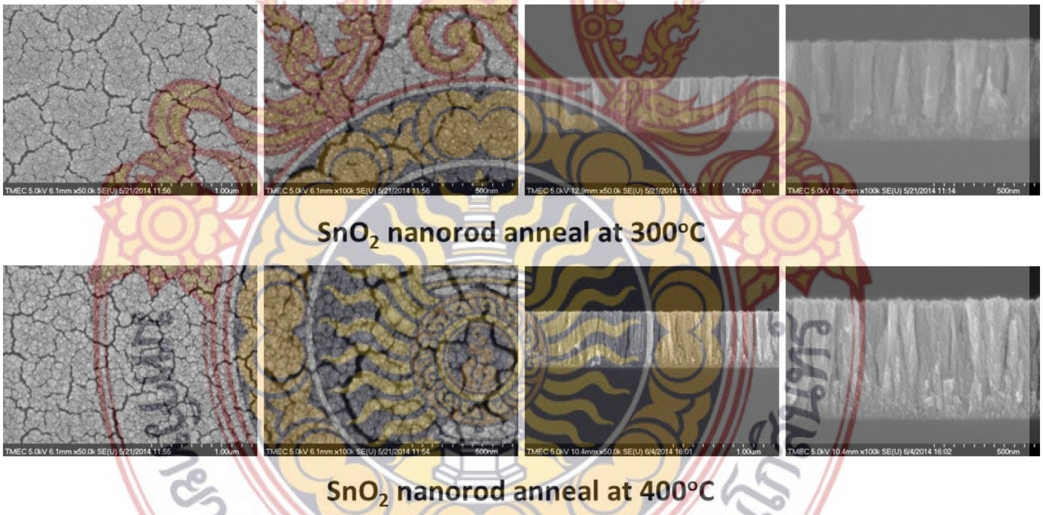
รูปที่4.10 แผนภาพการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางทินออกไซด์ที่เตรียมด้วยเทคนิคการเคลือบมุมต่ำโดยวิธีการเคลือบแบบรีแอคทีพแมกนีตรอนสปัตเตอริง

แผนภาพของทินออกไซด์เตรียมด้วยวิธีการเคลือบแบบรีแอคทีพแมกนีตรอนสปัตเตอริงริง และอบฟิล์มบางทินออกไซด์ที่อุณหภูมิ 300°C และ 400°C แสดงในรูปที่ 4.11 พบว่าฟิล์มบางทินออกไซด์แสดงลักษณะเป็นเกรนที่บริเวณพื้นผิวของฟิล์มบางทินออกไซด์ และลักษณะเนื้อฟิล์มบางทินออกไซด์แน่นเป็นเนื้อเดียวกัน เมื่ออบฟิล์มบางทินออกไซด์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นขนาดของเกรนมีขนาดเล็กลงและเนื้อฟิล์มแน่นมากขึ้นเนื่องด้วยฟิล์มบางทินออกไซด์มีลักษณะเป็นโครงผลึกมากขึ้น

แผนภาพของทินออกไซด์เตรียมด้วยเทคนิคการเคลือบมุมต่ำโดยวิธีการเคลือบแบบรีแอคทีพแมกนีตรอนสปัตเตอริงและอบฟิล์มบางทินออกไซด์ที่อุณหภูมิ 300°C และ 400°C แสดงในรูปที่ 4.12 พบว่าฟิล์มบางทินออกไซด์แสดงลักษณะเป็นเกรนห่างๆกันที่บริเวณพื้นผิวของฟิล์มบางทินออกไซด์ และเนื้อฟิล์มบางทินออกไซด์แสดงลักษณะเป็นโครงผลึกรูปแท่งระดับนาโน

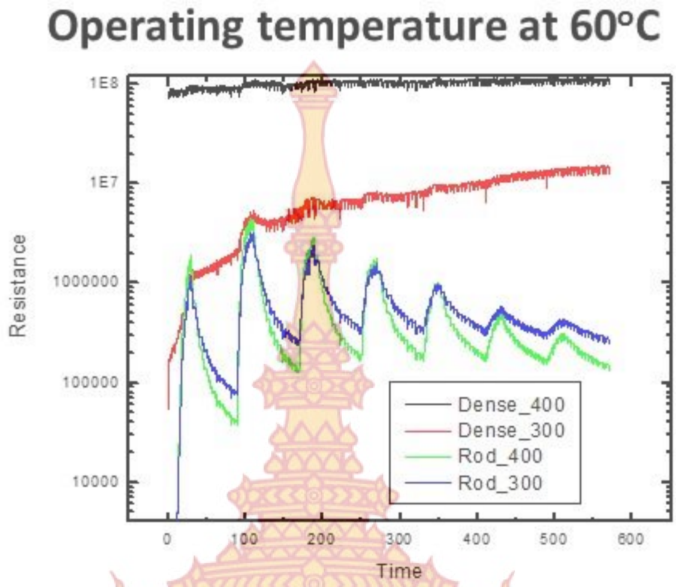


รูปที่4.11 แผนภาพทินออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบแบบรีแอคทีพแมกนีตรอนสปัตเตอริงและอบด้วยอุณหภูมิ 300°C และ 400°C

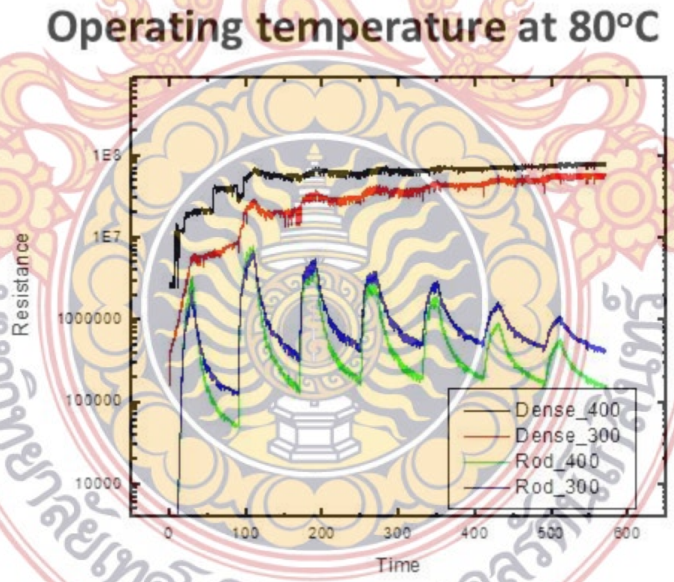


รูปที่4.12 แผนภาพทินออกไซด์ที่เตรียมด้วยเทคนิคการเคลือบมุมต่ำโดยวิธีการเคลือบแบบรีแอคทีพแมกนีตรอนสปัตเตอริงและอบด้วยอุณหภูมิ 300°C และ 400°C

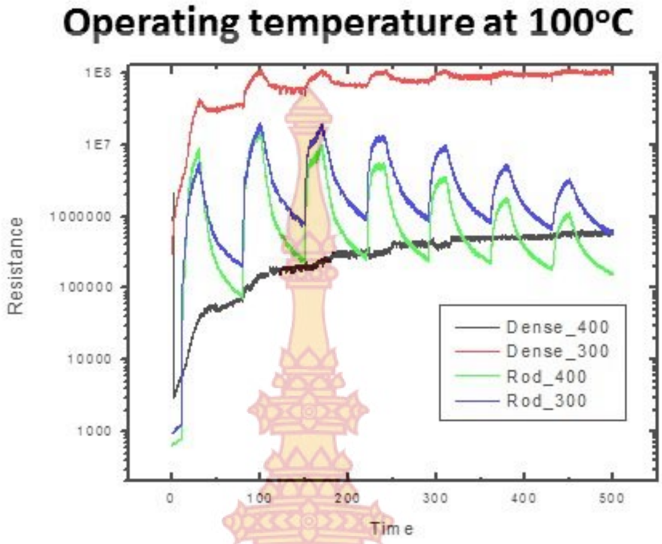
การศึกษาการตอบสนองต่อก๊าซไนไตรเจนไดออกไซด์เป็นการวัดการเปลี่ยนแปลงกระแสไฟฟ้าของเซนเซอร์ หรือกล่าวอีกอย่างหนึ่งก็คือหัววัดก๊าซมีความต้านทานไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงเมื่อมีก๊าซไนไตรเจนไดออกไซด์มาแลกเปลี่ยนไอออนหรือมาดูดซับที่ผิวของฟิล์มบางทินออกไซด์และฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่ง ซึ่งจะเห็นได้ว่าฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งจะตอบสนองต่อก๊าซไนไตรเจนไดออกไซด์ได้ดีกว่าฟิล์มบางทินออกไซด์ จากรูปที่ 4.13 รูปที่ 4.14 รูปที่ 4.15 รูปที่ 4.16 รูปที่ 4.17 และรูปที่ 4.18 แสดงแผนภาพความต้านทานของฟิล์มบางทินออกไซด์และฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งสำหรับการตรวจวัดก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 60°C 80°C 100°C 150°C 200°C และ250°C ตามลำดับ พบว่าความต้านทานของของฟิล์มบางทินออกไซด์และฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งเพิ่มขึ้นเมื่ออยู่ในสภาวะของก๊าซไนไตรเจนไดออกไซด์ซึ่งเป็นก๊าซออกซิไดซ์ แสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางทินออกไซด์และฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งมีคุณสมบัติของสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น และพบว่าการตอบสนองต่อก๊าซไนไตรเจนไดออกไซด์ของฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งมีค่าการตอบสนองต่อก๊าซไนไตรเจนไดออกไซด์สูงกว่าฟิล์มบางทินออกไซด์ เนื่องจากฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งมีขนาดพื้นที่ผิวต่อปริมาตรสูง จึงทำให้เกิดอันตรกิริยาดูดซับที่ผิวต่อก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ของฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งได้ดีกว่าฟิล์มบางทินออกไซด์ และพบว่าการตอบสนองต่อก๊าซไนไตรเจนไดออกไซด์ของฟิล์มบางทินออกไซด์และฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งจะมีค่าเพิ่มขึ้นสูงสุดที่อุณหภูมิ 150°C และถ้าเพิ่มอุณหภูมิขึ้นอีกการตอบสนองต่อก๊าซไนไตรเจนไดออกไซด์ของฟิล์มบางทินออกไซด์และฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งจะลดลง ดังแสดงรูปที่ 4.19



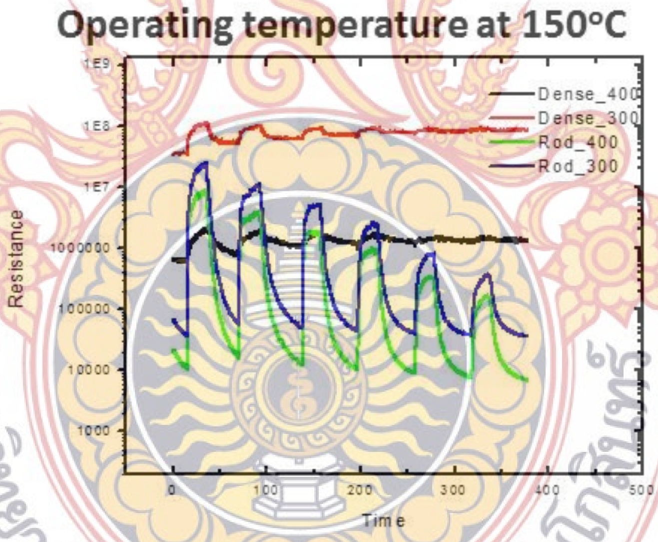
รูปที่4.13 แผนภาพความต้านทานของฟิล์มบางทินออกไซด์และฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งสำหรับการตรวจวัดก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 60°C



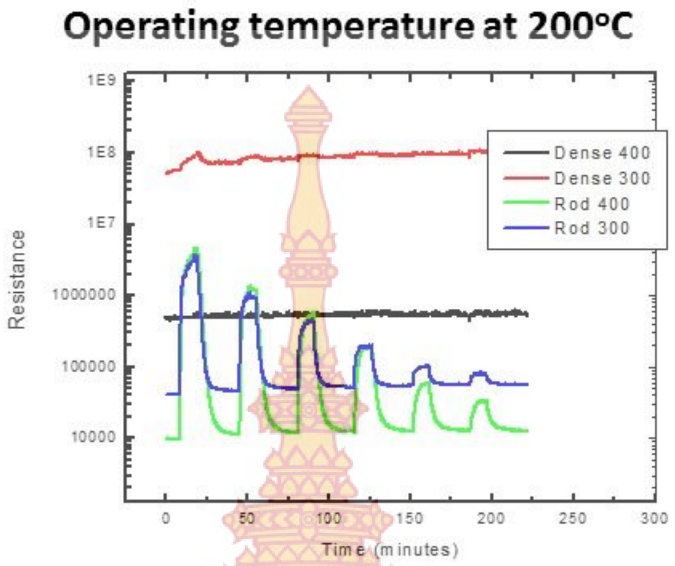
รูปที่4.14 แผนภาพความต้านทานของฟิล์มบางทินออกไซด์และฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งสำหรับการตรวจวัดก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 80°C



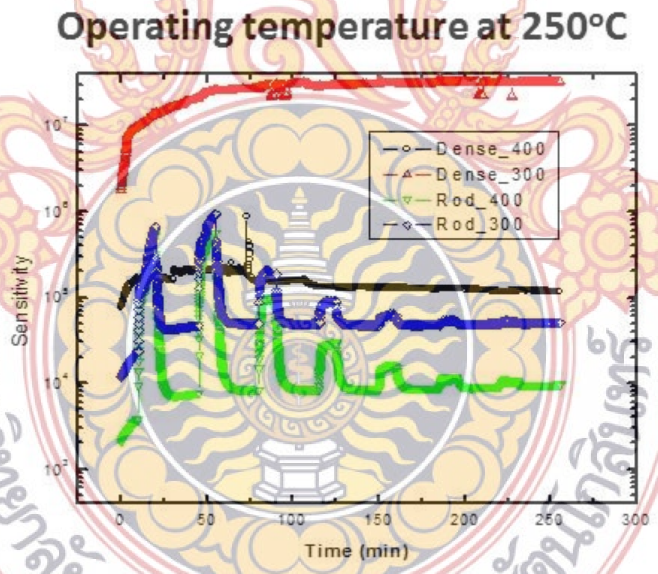
รูปที่4.15 แผนภาพความต้านทานของฟิล์มบางทินออกไซด์และฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งสำหรับการตรวจวัดก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 100°C



รูปที่4.16 แผนภาพความต้านทานของฟิล์มบางทินออกไซด์และฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งสำหรับการตรวจวัดก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 150°C

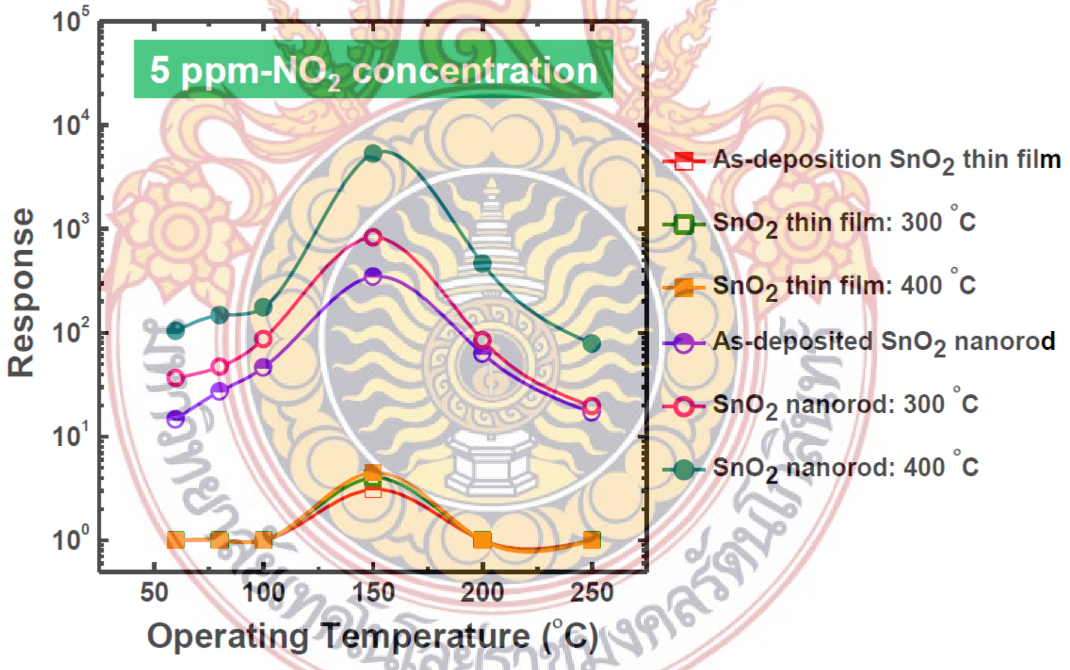


รูปที่4.17 แผนภาพความต้านทานของฟิล์มบางทินออกไซด์และฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งสำหรับการตรวจวัดก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 200°C



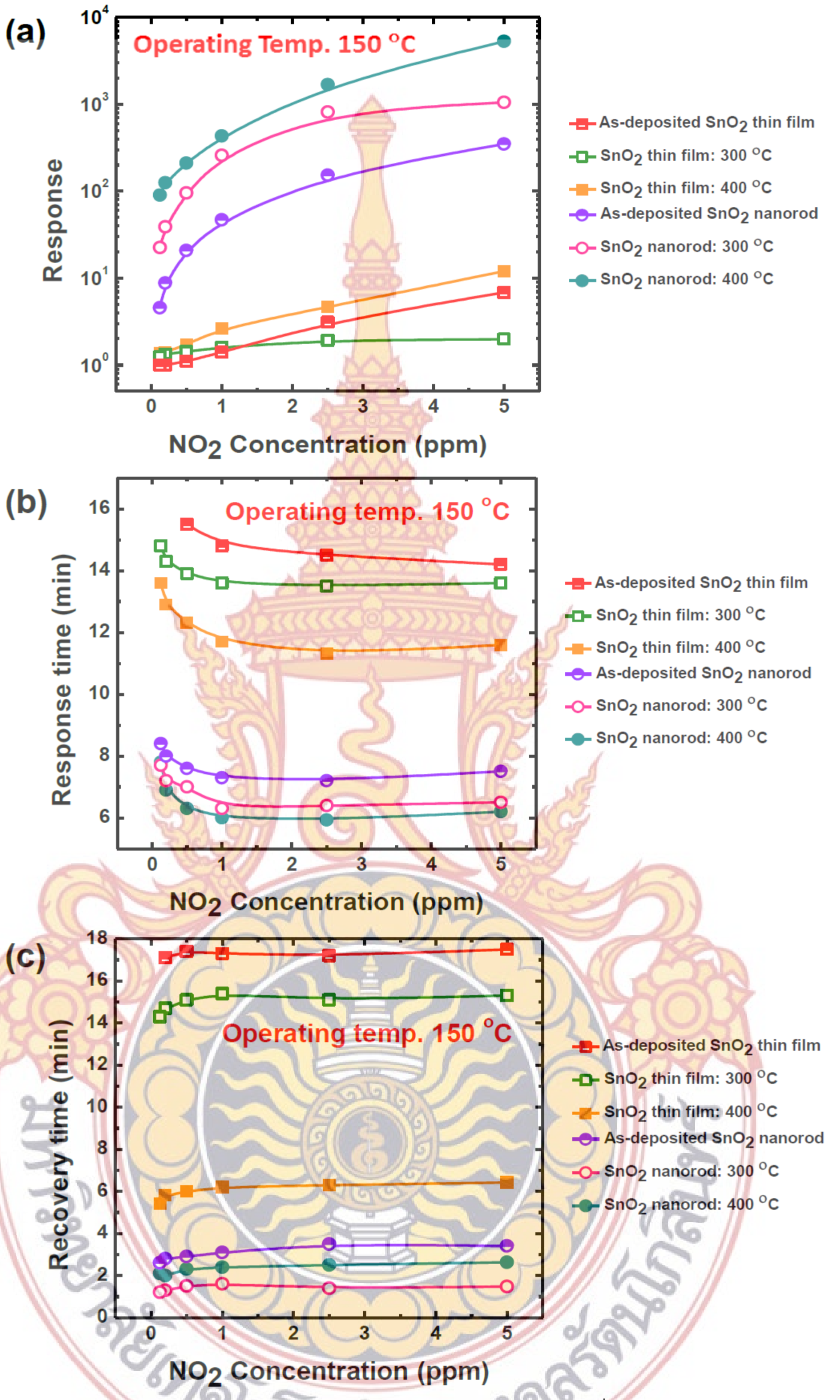
รูปที่4.18 แผนภาพความต้านทานของฟิล์มบางทินออกไซด์และฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งสำหรับการตรวจวัดก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 250°C

แผนภาพการตอบสนองต่อก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ของฟิล์มบางทินออกไซด์และฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งที่อุณหภูมิ 150°C ในรูปที่4.19 แสดงให้เห็นว่าการตอบสนองต่อก๊าซไนไตรเจนไดออกไซด์ของฟิล์มบางทินออกไซด์และฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งจะมีค่าเพิ่มขึ้นสูงสุดที่อุณหภูมิ 150°C เป็นผลมาจากอันตรกิริยาการดูดซับที่ผิวของฟิล์มบางทินออกไซด์และฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่ง ที่อุณหภูมิการตรวจวัดต่ำจนถึงอุณหภูมิ 150°C ออกซิเจนในบรรยากาศมีการไอออไนเซชันเป็นไอออน (O^- และ O^{2-}) ได้น้อย ทำให้ก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์มีการดูดซับที่ผิวของฟิล์มบางทินออกไซด์และฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งได้มาก ทำให้ฟิล์มบางทินออกไซด์และฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งมีการตอบสนองต่อก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ได้สูง และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิเกิน 150°C ออกซิเจนในบรรยากาศมีการไอออไนเซชันเป็นไอออนได้มากขึ้น ทำให้ออกซิเจนไอออนดูดซับที่ผิวของฟิล์มบางทินออกไซด์และฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งได้มากขึ้น และก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์มีการดูดซับที่ผิวของฟิล์มบางทินออกไซด์และฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งได้น้อยลง ทำให้ฟิล์มบางทินออกไซด์และฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งมีการตอบสนองต่อก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ได้ลดลงตามไปด้วย



รูปที่4.19 แผนภาพการตอบสนองต่อก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ของฟิล์มบางทินออกไซด์และฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งที่อุณหภูมิ 150°C

แผนภาพการตอบสนองต่อก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ที่ปริมาณ 0.1 – 5 ppm ของฟิล์มบางทินออกไซด์และฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งที่อุณหภูมิ 150°C ในรูปที่4.20 (a) แสดงให้เห็นว่าปริมาณก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นจาก 0.1 - 5 ppm ทำให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างผิวฟิล์มกับก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์เพิ่มมากขึ้นจากปริมาณก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ที่เพิ่มขึ้น การตอบสนองต่อก๊าซไนไตรเจนไดออกไซด์ของฟิล์มบางทินออกไซด์และฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่ง มีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่อปริมาณก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น และพบว่าฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งสามารถตรวจวัดก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ที่ปริมาณต่ำ 0.1 ppm ที่อุณหภูมิสำหรับการตรวจวัดที่อุณหภูมิ 150°C นอกจากนั้น ความไวในการตอบสนองต่อก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์และช่วงเวลาคืนกลับการตอบสนองต่อก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ มีแนวโน้มที่ดีขึ้นขึ้นกับลักษณะโครงสร้างแบบแท่งและการอบฟิล์ม ดังแสดงในรูปที่ 4.20(b)-(c) โดยการตอบสนองต่อก๊าซไนไตรเจนไดออกไซด์ของฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งที่ปริมาณก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ 5 ppm อบฟิล์มที่อุณหภูมิ 400°C มีค่าความไวในการตอบสนองต่อก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ประมาณ 5.9 นาที และมีค่าช่วงเวลาคืนกลับการตอบสนองต่อก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ประมาณ 2.6 นาที



รูปที่4.20 (a) แผนภาพการตอบสนองต่อก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ที่ปริมาณ 0.1 – 5 ppm ของฟิล์มบางทินออกไซด์และฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งที่อุณหภูมิ 150°C (b) แผนภาพความไวในการตอบสนองต่อก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ของฟิล์มบางทินออกไซด์และฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งที่อุณหภูมิ 150°C (c) แผนภาพช่วงเวลาคืนกลับการตอบสนองต่อก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ของฟิล์มบางทินออกไซด์และฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งที่อุณหภูมิ 150°C

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาฟิล์มบางทังสเตนไตรออกไซด์และฟิล์มบางทินออกไซด์โดยการเตรียมด้วยวิธีรีแอคทีพแมกนีตรอนสปัตเตอริงร่วมกับเทคนิคการเคลือบมุมต่ำ โดยทำการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและสมบัติการตรวจวัดก๊าซ

5.1 สรุปผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติการตรวจวัดก๊าซของทังสเตนไตรออกไซด์โครงสร้างระดับนาโนด้วยเทคนิคการเคลือบมุมต่ำโดยวิธีการเคลือบแบบรีแอคทีพแมกนีตรอนสปัตเตอริง

โครงสร้างผลึกของฟิล์มบางทังสเตนไตรออกไซด์ที่มุมการเคลือบ 0°, 45°, 60°, 70° และ 85° พบว่าโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางทังสเตนไตรออกไซด์แสดงโครงสร้างอสัญฐานทุกมุมของการเคลือบ เนื่องจากพลังงานในการเคลือบมีค่าต่ำ เมื่ออบฟิล์มบางทังสเตนไตรออกไซด์ ด้วยอุณหภูมิ 300 °C พบว่าฟิล์มบางทังสเตนไตรออกไซด์ มีการจัดเรียงตัวโครงสร้างผลึกเกิดขึ้น เนื่องจากผลของการอบฟิล์มเป็นการให้พลังงานกับฟิล์มบางทังสเตนไตรออกไซด์ทำให้ฟิล์มบางทังสเตนไตรออกไซด์มีการจัดเรียงตัวเป็นโครงผลึกได้ และพบว่าฟิล์มบางทังสเตนไตรออกไซด์ที่เตรียมที่มุมการเคลือบ 0°, 45°, 60°, 70° และ 85° มีลักษณะผิวเป็นโครงสร้างผลึกรูปแท่งเพิ่มมากขึ้นที่มุมการเคลือบเพิ่มขึ้นจาก 0° ถึง 85° โดยแสดงลักษณะผิวเป็นโครงสร้างผลึกรูปแท่งที่ดีที่มุมการเคลือบ 85°

ผลการตรวจวัดก๊าซเอทานอล (Ethanol) ของฟิล์มบางทังสเตนไตรออกไซด์จะทำการศึกษาฟิล์มบางทังสเตนไตรออกไซด์ที่เตรียมที่มุมการเคลือบ 0°, 45°, 60°, 70° และ 85° โดยจะทำการวัดในเทอมความต้านทานและความไวในการตรวจวัด ที่อุณหภูมิสำหรับการตรวจวัด 200 °C และอัตราการไหลของก๊าซเอทานอล 0.1 – 5 ppm พบว่าความต้านทานของของฟิล์มบางทังสเตนไตรออกไซด์เพิ่มขึ้นเมื่ออยู่ในสภาวะของก๊าซเอทานอลซึ่งเป็นก๊าซรีดิวซ์ แสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางทังสเตนไตรออกไซด์มีคุณสมบัติของสารกึ่งตัวนำชนิดพี และความไวในการตรวจวัดก๊าซเอทานอลจะมีค่าเพิ่มขึ้นที่มุมการเคลือบเพิ่มขึ้นจาก 0° ถึง 85° เนื่องจากลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางทังสเตนไตรออกไซด์มีลักษณะเป็นโครงสร้างผลึกรูปแท่งเพิ่มมากขึ้นที่มุมการเคลือบเพิ่มขึ้น ทำให้ฟิล์มบางทังสเตนไตรออกไซด์มีอัตราส่วนระหว่างพื้นผิวต่อปริมาตรเพิ่มมากขึ้น ซึ่งทำให้เกิดอันตรกิริยา

ระหว่างผิวฟิล์มกับก๊าซมากขึ้นเช่นกัน และพบว่าความไวในการตรวจวัดก๊าซเอทานอลมีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่อปริมาณก๊าซเอทานอลเพิ่มขึ้น

5.2 สรุปผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติการตรวจวัดก๊าซของทินออกไซด์โครงสร้างระดับนาโนด้วยด้วยเทคนิคการเคลือบมุมต่ำโดยวิธีการเคลือบแบบรีแอคทีพแมกนีตรอนสปัตเตอริง

โครงสร้างผลึกของฟิล์มบางทินออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบแบบรีแอคทีพแมกนีตรอนสปัตเตอริง และเทคนิคการเคลือบมุมต่ำโดยวิธีการเคลือบแบบรีแอคทีพแมกนีตรอนสปัตเตอริง และอบฟิล์มบางทินออกไซด์ที่อุณหภูมิ 300°C และ 400°C พบว่าฟิล์มบางทินออกไซด์แสดงโครงสร้างผลึกของทินออกไซด์ เฟส tetragonal ที่พีค 26.72°, 34.03° และ 51.91° ทั้งวิธีการเคลือบแบบรีแอคทีพแมกนีตรอนสปัตเตอริง และเทคนิคการเคลือบมุมต่ำโดยวิธีการเคลือบแบบรีแอคทีพแมกนีตรอนสปัตเตอริง และมีความเป็นโครงผลึกมากขึ้นเมื่อทำการอบฟิล์มบางทินออกไซด์ที่อุณหภูมิ 300°C และ 400°C เนื่องจากผลของการอบฟิล์มเป็นการให้พลังงานกับฟิล์มบางทินออกไซด์ทำให้ฟิล์มบางทินออกไซด์มีการจัดเรียงตัวเป็นโครงผลึกได้ดียิ่งขึ้น และพบว่าฟิล์มบางทินออกไซด์แสดงโครงสร้างผลึกรูปแท่งเมื่อเคลือบฟิล์มด้วยเทคนิคการเคลือบมุมต่ำโดยวิธีการเคลือบแบบรีแอคทีพแมกนีตรอนสปัตเตอริง

การศึกษาการตอบสนองต่อก๊าซไนไตรเจนไดออกไซด์เป็นการวัดการเปลี่ยนแปลงกระแสไฟฟ้าของเซนเซอร์ หรือกล่าวอีกอย่างหนึ่งก็คือหัววัดก๊าซมีความต้านทานไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงเมื่อมีก๊าซไนไตรเจนไดออกไซด์มาแลกเปลี่ยนไอออนหรือมาดูดซับที่ผิวของฟิล์มบางทินออกไซด์และฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่ง ซึ่งจะเห็นได้ว่าฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งจะตอบสนองต่อก๊าซไนไตรเจนไดออกไซด์ได้ดีกว่าฟิล์มบางทินออกไซด์ และพบว่าความต้านทานของของฟิล์มบางทินออกไซด์และฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งเพิ่มขึ้นเมื่ออยู่ในสภาวะของก๊าซไนไตรเจนไดออกไซด์ซึ่งเป็นก๊าซออกซิไดซ์ แสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางทินออกไซด์และฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งมีคุณสมบัติของสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น และการตอบสนองต่อก๊าซไนไตรเจนไดออกไซด์ของฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งมีค่าการตอบสนองต่อก๊าซไนไตรเจนไดออกไซด์สูงกว่าฟิล์มบางทินออกไซด์ เนื่องจากฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งมีขนาดพื้นที่ผิวต่อปริมาตรสูงจึงทำให้เกิดอันตรกิริยาดูดซับที่ผิวต่อก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ของฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งได้ดีกว่าฟิล์มบางทินออกไซด์ และการตอบสนองต่อก๊าซไนไตรเจนไดออกไซด์ของฟิล์มบางทินออกไซด์และฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งจะมีค่าเพิ่มขึ้นสูงสุดที่อุณหภูมิ 150°C และถ้าเพิ่มอุณหภูมิขึ้นอีกการตอบสนองต่อก๊าซไนไตรเจนไดออกไซด์ของฟิล์มบางทินออกไซด์และฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งจะลดลง เป็นผลมาจากอันตรกิริยาการดูดซับ

ที่ผิวของฟิล์มบางทินออกไซด์และฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่ง ที่อุณหภูมิการตรวจวัดต่ำจนถึงอุณหภูมิ 150°C ออกซิเจนในบรรยากาศมีการไอออไนเซชันเป็นไอออน (O^- และ O^{2-}) ได้น้อย ทำให้ก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์มีการดูดซับที่ผิวของฟิล์มบางทินออกไซด์และฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งได้มาก ทำให้ฟิล์มบางทินออกไซด์และฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งมีการตอบสนองต่อก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ได้สูง และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิเกิน 150°C ออกซิเจนในบรรยากาศมีการไอออไนเซชันเป็นไอออนได้มากขึ้น ทำให้ออกซิเจนไอออนดูดซับที่ผิวของฟิล์มบางทินออกไซด์และฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งได้มากขึ้น และก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์มีการดูดซับที่ผิวของฟิล์มบางทินออกไซด์และฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งได้น้อยลง ทำให้ฟิล์มบางทินออกไซด์และฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งมีการตอบสนองต่อก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ได้ลดลงตามไปด้วย

การตอบสนองต่อก๊าซไนไตรเจนไดออกไซด์ของฟิล์มบางทินออกไซด์และฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่ง มีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่อปริมาณก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น จาก 0.1 - 5 ppm เนื่องจากปริมาณก๊าซไนไตรเจนไดออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นทำให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างผิวฟิล์มกับก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ได้มากขึ้น และฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งสามารถตรวจวัดก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ที่ปริมาณต่ำ 0.1 ppm ที่อุณหภูมิสำหรับการตรวจวัดที่อุณหภูมิ 150°C นอกจากนั้น ความไวในการตอบสนองต่อก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์และช่วงเวลาคืนกลับการตอบสนองต่อก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ มีแนวโน้มที่ดีขึ้นขึ้นกับลักษณะโครงสร้างแบบแท่งและการอบฟิล์ม โดยการตอบสนองต่อก๊าซไนไตรเจนไดออกไซด์ของฟิล์มบางทินออกไซด์โครงสร้างแบบแท่งที่ปริมาณก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ 5 ppm อบฟิล์มที่อุณหภูมิ 400°C มีค่าความไวในการตอบสนองต่อก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ประมาณ 5.9 นาที และมีค่าช่วงเวลาคืนกลับการตอบสนองต่อก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ประมาณ 2.6 นาที

บรรณานุกรม

Sberveglieri, G., 1992, **Gas Sensors Principle, Operation and Delvelopment**, Kluwer Academic Publishers, Boston, pp. 1-409.

Winefordner, J.D., 1993, **Physics, Chemistry and Technology of Solid State Gas Senssor Devices**, John Wiley & Sons , New York, pp. 5-125.

Hussain, O.M., Rao, K.S., 2003, "Characterization of activated reactive evaporated MoO_3 thin films for gas sensor applications", **Materials Chemistry and Physics**, Vol. 80, pp. 638– 646.

Sunu, S.S., Prabhu, E., Jayaraman, V., Gnanasekar, K.I., Seshagiri, T.K., Gnanasekaran, T., 2004, "Electrical conductivity and gas sensing properties of MoO_3", **Sensors and Actuators B**, Vol. 101, pp. 161–174.

Barazzouk, S., Tandon, R.P., Hotchandani, S., 2006, "MoO_3-based sensor for NO, NO_2 and CH_4 detection", **Sensors and Actuators B**, Vol. 119, pp. 691–694.

Ramana , C.V.,. Julien, C.M., 2006, "Chemical and electrochemical properties of molybdenum oxide thin films prepared by reactive pulsed-laser assisted deposition", **Chemical Physics Letters**, Vol. 428, pp. 114–118.

Ganguly, A., George, R., 2007, "Synthesis, characterization and gas sensitivity of MoO_3 nanoparticles", **Bulletin of Material Science**, Vol. 30, No. 2, pp. 183–185.

Ozturk, S., Kılınc, N., Tasaltin, N., Ozturk, Z.Z., 2011, "Acomparative study on the NO_2 gas sensing properties of ZnO thin films, nanowires And nanorods", **Thin Solid Films**.

Xiaoyan,Z., Jianpeng, L., Ming, M., Qingzhong, X., 2011, " Effect of ethanol gas on the electrical properties of ZnO nanorods", **Physica E**, Vol. 43, pp. 1056-1060.

Shouli, B., Xin, L., Dianqing, L., Song, C., Ruixian, L., Aifan, C., 2011, "Synthesis of ZnO nanorod sand its application in NO_2 sensors", **Sensors and Actuators B**, Vol. 153, pp. 110-116.

M. Horprathuma, K. Limwicheana, A. Wisitsoraatb, P. Eiamchaia, K. Aiempanakitc, P. Limnonthakuld, N. Nuntawonga, V. Pattantsetakula, A. Tuantranontb, P. Chindaudoma, 2013, "NO_2-sensing properties of WO_3 nanorods prepared by glancing angle DC magnetron sputtering", **Sensors and Actuators B**, Vol. 176, pp. 685-691.

Yanbai S., Baoqing Z., Xianmin C., Dezhou W., Jiawei M., Lijun J., Shuling G., Baoyu C., Yongcheng J., 2014, "Microstructure and enhanced H_2S sensing properties of Pt-loaded WO_3 thin films", **Sensors and Actuators B**, Vol. 193, pp. 273-279.

Bong, K.M., Soon, D.C., 2004, "SnO_2 thin film gas sensor fabricated by ion beam deposition", **Sensors and Actuators B**, Vol. 98, pp.239–246.

Yong, S.C., 2001, "New gas sensing mechanism for SnO_2 thin films gas sensors fabricated by using ion beam sputtering", **Sensors and Actuators B**, Vol. 77, pp.200-208.

Karthigeyan, A., Gupta, R.P., Burgmair, M., Sharma, S.K., Eisele, I., 2002, "Influence of oxidation temperature, film thickness and substrate on NO2 sensing of SnO2 ultra thin films", **Sensors and Actuators B**, Vol. 87, pp.321-330.

Toshinari, Y., Hitosi, O., Cheng, J.J., Atsushi, N., Toshio, K., Noriyuki, N., 2005, "Effect of density and thickness on H_2-gas sensing property of sputtered SnO_2 films", **Vacuum**, Vol. 77, pp.237–243.

บรรณานุกรม (ต่อ)

Forleo, A., Francioso, L., Capone, S., Casino, F., Siciliano, P., Tan, O.K., Hui, H., 2011, "Fabrication at wafer level of miniaturized gas sensors based on SnO2 nanorods deposited by PECVD and gas sensing characteristics", **Sensors and Actuators B**, Vol.154, pp.283–287.

Aapo, V., Sergey, N., Antti, H., Pekka, K., 2011, "Transient characterization techniques for resistive metal-oxide gas sensors", **Sensors and Actuators B**, Vol.159, pp.12– 26.

Shaalana, N.M., Yamazakia, T., Kikuta, T., 2011, "Synthesis of metal and metal oxide nanostructures and their application for gas sensing", Materials Chemistry and Physics, Vol.127, pp.143–150.

ประวัติผู้วิจัย

ชื่อผู้วิจัย	ดร.ไชยยันต์ โอรส
วัน เดือน ปีเกิด	14 มิถุนายน 2523
ประวัติการศึกษา	
ปริญญาตรี	มหาวิทยาลัยศิลปากร จังหวัดนครปฐม ประเทศไทย 2546
ปริญญาโท	มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี กรุงเทพมหานคร ประเทศไทย 2549
ปริญญาเอก	มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี กรุงเทพมหานคร ประเทศไทย 2554

การเผยแพร่ผลงานวิชาการ

1. C. Oros, A. Wisitsoraat, P. Limsuwan1, M. Horpathum,V. Patthanasettakul and A. Tuantranont, 2008, "Gas-sensing Property Evaluation of Reactively Sputtered Chromium Oxide Thin Films", **Advanced Materials Research**, Vols.55-57, pp. 285-288.

2. C. Oros, A. Wisitsoraat, D. Phokharatkul, P. Limsuwan, and A. Tuantranont, 2011 "Carbon Nanotubes Dispersed Molybdenum Oxide Nanocomposite Thin Film Gas Sensor Prepared by Electron Beam Evaporation", **Sensor Letters**, Vol. 9, pp. 348-352.

3. C. Oros, A. Wisitsoraat, D. Phokharatkul, P. Limsuwan and A. Tuantranont, 2011, "Fabrication and Gas-Sensing Characterization of Molybdenum Oxide Nanostructure by Reactive RF Sputtering", **Advanced Materials Research**, Vol. 213, pp. 98-102.

4. C. Oros, A. Wisitsoraat, M. Horprathum, 2013" Fabrication and Characterization of Tin Oxide nanorods prepared by glancing angle DC reactive magnetron sputtering", **Advanced Materials Research**, Vol. 770, pp. 189-192.

5. M. Horprathum, T. Srichaiyaperk, B. Samransuksamer, A. Wisitsoraat, P. Eiamchai, S. Limwichean, C. Chananonnawathorn, K. Aiempanakit, N. Nuntawong, V. Patthanasettakul, C. Oros, S. Porntheeraphat, P. Songsiriritthigul, H. Nakajima, A. Tuantranont,

and P. Chindaudom, 2014, "Ultrasensitive Hydrogen Sensor Based on Pt-Decorated WO_3 Nanorods Prepared by Glancing-Angle dc Magnetron Sputtering", ACS Appl. Mater. Interfaces, Vol.6, pp. 22051–22060

ชื่อผู้ร่วมวิจัย	ดร.มติ ห่อปทุม
ประวัติการศึกษา	
ปริญญาตรี	B.S. in Physics, Srinakarinwirot University, Thailand, 2003
ปริญญาโท	M.S. in Physics, King Monkut’s University of Technology Thonburi, Thailand, 2006
ปริญญาเอก	Ph.D. in Physics, King Monkut’s University of Technology Thonburi, Thailand (Candidate)
สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ	Special experience in thin film technology, sputtering, ion assisted deposition and e-beam evaporation. Research experience both in super-hydrophilic and optoelectronic thin film coating with sputtering and ion assisted e-beam evaporator and in optical measurements using spectroscopic ellipsometry and photometry. Interested research in photocatalytic, surface enhance Raman spectroscopy (SERS), optoelectronic thin films, vacuum design and thin film characterization