

## การเตรียมอนุภาคเงินเกาะบนทังสเตนนาโนรอดสำหรับเป็นอิเล็กทรอนิกส์เซนเซอร์

### Preparation of Tungsten Nanorod Decorate with Silver Nanoparticle for Electronic Sensor

เจษฎา จันท์พมา<sup>1\*</sup>, อนุก เจริญภักดี<sup>1</sup>, อนูรัตน์ วิเศษฐ์สรอรรถ<sup>1</sup>, กิตติทัศน์ สุบรรณจ้อย<sup>1</sup>  
และ อดุลย์ หาญวังม่วง<sup>1</sup>

Jedsada Junpha<sup>1\*</sup>, Anek Charoenphakdee<sup>1</sup>, Anurat Wisitsoraat<sup>1</sup>, Kittitatt Subannajui<sup>1</sup>  
and Adul Harnwangmaung<sup>1</sup>

#### บทคัดย่อ

ทังสเตนไตรออกไซด์เป็นวัสดุตัวหนึ่งที่น่าสนใจให้ความสำคัญเป็นอย่างมาก เนื่องจากมีราคาถูก หาง่าย อีกทั้งยังมีการประยุกต์ใช้ในหลายๆ สาขาเช่น อิเล็กโตรโครมิก, โฟโตแคตาไลติก, โฟโตโวลตาอิก และยังเป็นอิเล็กทรอนิกส์เซนเซอร์อีกด้วย แต่การสร้างทังสเตนให้มีความไวในการเป็นเซนเซอร์ที่ดีนั้น ก็มีการเตรียมวัสดุที่แตกต่างกันไป ในงานวิจัยนี้เป็นการเตรียมทังสเตนนาโนรอดด้วยเครื่องดีซีแมกนีตรอนสเป็คเตอริง โดยเทคนิคการตกสะสมแบบ GLAD โดยควบคุมอนุภาคเงินขนาดนาโน ให้มาเกาะที่แท่งของทังสเตนนาโนรอด พบว่าความดันในการตกสะสมที่เหมาะสมขนาด  $8 \times 10^{-3}$  มิลลิบาร์ และอัตราการไหลของอาร์กอน 78 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที ในเวลา 10 วินาทีเท่านั้น ซึ่งทำให้อนุภาคเงินนาโนที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางขนาด 25 นาโนเมตร และระยะห่างระหว่างอนุภาคเงินนาโนมีระยะห่างเฉลี่ยประมาณ 20 นาโนเมตร มาเกาะแท่งทังสเตนนาโนรอดที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 180 นาโนเมตรได้อย่างสม่ำเสมอ

**คำสำคัญ:** ทังสเตนนาโนรอด, อิเล็กทรอนิกส์เซนเซอร์

#### Abstract

Tungsten trioxide ( $WO_3$ ) is very important material which have attracted much attention worldwide due to cheap and also applications in many field such as electrochromic, photocatalytic, photovoltaic and electronics sensors. The technique to fabricated tungsten nanorod have a many technique. In this research, studies the preparation tungsten nanorod decorate with silver nanoparticle by dc magnetron sputtering with glancing angle deposition (GLAD) technique and control silver nanoparticle<sup>1</sup> decorate around tungsten nanorod. It was found that sputtering pressure  $8 \times 10^{-3}$  mbar and flow rate 78 sccm of argon for 10 second. Shows well aligned uniform columns of nanorod and silver nanoparticle with diameter of tungsten nanorods, size of nanoparticle and spacing between the silver nanoparticle is about 180 nm, 25 nm and 20 nm respectively.

**Keywords:** tungsten nanorod, electronic sensors

<sup>1</sup> คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลสุวรรณภูมิ

\* Corresponding author. E-mail : jedsada\_junpha@yahoo.com

## บทนำ

การสร้างวัสดุเพื่อการทำเป็นเซนเซอร์นั้นมีวัสดุอยู่หลายวัสดุไม่ว่าจะเป็นทั้งสแตนไดรออกไซด์, ไททาเนียมออกไซด์, ซิงค์ออกไซด์, อินเดียมออกไซด์ และวัสดุอื่นๆ ซึ่งวัสดุแต่ละชนิดก็มีขีดความสามารถในการเป็นเซนเซอร์ที่แตกต่างกัน หรือแม้แต่วัสดุชนิดเดียวกันแต่รูปร่างและโครงสร้างที่แตกต่างกันก็ทำให้ขีดความสามารถของการเป็นเซนเซอร์ต่างกันไปด้วย เช่น วัสดุที่มีโครงสร้างขนาดใหญ่มีความสามารถในการเป็นเซนเซอร์ได้ไม่ดีเท่าวัสดุที่มีโครงสร้างขนาดเล็ก ทั้งสแตนไดรออกไซด์ถือเป็นวัสดุตัวหนึ่งที่นักวิจัยให้ความสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากมีราคาถูกหาซื้อได้ง่าย อีกทั้งยังมีคุณสมบัติของการเป็นเซนเซอร์อีกด้วย [1-2] และการสร้างทั้งสแตนให้มีขนาดโครงสร้างระดับนาโนเพื่อเพิ่มขีดความสามารถในการเป็นเซนเซอร์ สามารถสร้างได้หลายแบบ เช่น เส้นลวดนาโน (nanowire), ท่อนาโน (nanotube), ต้นไม้นาโน (nanotrees) และ นาโนรอด (nanorod) เป็นต้น [3-4] วิธีการสร้างและเตรียมโครงสร้างระดับนาโนก็มีอยู่หลายวิธีเช่นเดียวกัน ไม่ว่าจะเป็น วิธีการระเหยแบบไอเคมี (Chemical Vapor Deposition), การตกสะสมแบบไอ (Physical Vapor Deposition) และปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal Reaction) [5-8]

ในปี 2011 Tuan-Anh Ngugen และคณะได้ทำการเตรียมทั้งสแตนออกไซด์นาโนไฟเบอร์(tungsten oxide nanofiber)สำหรับเป็นตัวเซนเซอร์แก๊ส ด้วยวิธีการเตรียมแบบอิเล็กโตรสปิน คอมโพสิท (electrospun composite) พบว่าโครงสร้างคล้ายผลึกของทั้งสแตนนาโนไฟเบอร์เป็นตัวเซนเซอร์แก๊ส  $\text{NH}_3$  ที่ดี ที่อุณหภูมิ 300 °C [9]

ในปี 2012 Yuxiang Qin และคณะได้เตรียมทั้งสแตนนาโนรอดด้วยวิธีทางเคมี(chemical synthesis process) โดยควบคุมไททาเนียม (Ti) ให้ไปเกาะในโครงสร้างของทั้งสแตนนาโนรอดเพื่อใช้เป็นตัวเซนเซอร์แก๊ส พบว่าทั้งสแตนนาโนรอดที่มีไททาเนียมไปเกาะนั้นเป็นตัวเซนเซอร์แก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์( $\text{NO}_2$ )ที่ดีที่อุณหภูมิ 150 °C [10]

ในปี 2013 M. Horprathum และคณะได้เตรียมทั้งสแตนนาโนรอดด้วยวิธี GLAD เพื่อเปรียบเทียบฟิล์มที่เป็นทั้งสแตนนาโนรอดกับฟิล์มที่เป็นทั้งสแตนฟิล์มบางธรรมดา เพื่อใช้เป็นตัวเซนเซอร์แก๊ส แก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ ( $\text{NO}_2$ ) พบว่าทั้งสแตนนาโนรอดเป็นตัวเซนเซอร์แก๊สที่ดีเมื่อเทียบกับทั้งสแตนที่เป็นฟิล์มธรรมดา โดยเป็นเซนเซอร์ที่ดีที่อุณหภูมิ 250 °C [1]

ในการวิจัยนี้เป็นการเตรียมโครงสร้างของทั้งสแตนนาโนรอดด้วยวิธีการตกสะสมแบบไอ บนฐานรองที่เป็นซิลิกอน (Silicon Substrate) จากนั้นจะควบคุมอนุภาคนาโนมาเกาะบนแท่งของทั้งสแตนไดรออกไซด์ เพื่อเพิ่มขีดความสามารถในการเป็นเซนเซอร์ของทั้งสแตนนาโนรอด และศึกษาสภาพพื้นผิวและการกระจายพลังงานของฟิล์มที่ได้ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

## วิธีการศึกษา

วิธีการศึกษาได้ จัดตั้งระบบการตกสะสมไอ โดยสารเป้า (sputtering target) ทั้งสแตนด์วางห่างจากฐานรอง (substrate) ซิลิกอนขนาด 0.3 x 0.5 ตารางเซนติเมตร เป็นระยะ 7 เซนติเมตร จากนั้นเอียงฐานรองทำมุมกับสารเป้ามา 85 องศา แสดงดังรูปที่ 1 หลังจากนั้นได้ ทำการตกสะสมไอโดยให้หมุนฐานรองด้วยความเร็ว 8 รอบต่อ นาที และก่อนทำการตกสะสมไอทั้งสแตนด์ให้ทำการ Pre-sputtering เพื่อทำความสะอาดสารเป้าหมายที่ความดัน ความดัน  $3.3 \times 10^{-3}$  mbar เป็นเวลา 1 นาที เปิดอัตราการไหลของก๊าซอาร์กอน ต่อก๊าซออกซิเจนเป็น 14 ต่อ 14 ลูกบาศก์ เซนติเมตรต่อนาที ทำการตกสะสมด้วยไอเป็นเวลา 1 ชั่วโมง หยุด 1 ชั่วโมงเพื่อป้องกันความร้อนเกินของเครื่องมือที่ใช้ในการตกสะสม และหลังจากนั้นตกสะสมไอต่ออีก 1 ชั่วโมง เมื่อทำการเตรียมทั้งสแตนด์นาโนรอดเสร็จทำการ เปลี่ยนสารเป้าจากทั้งสแตนด์ไปเป็นเป้าเงินบริสุทธิ์ (pure silver) ปรับฐานรองให้ขนานกับสารเป้าหมาย ปรับอัตรา ความดันในการตกสะสมด้วยไอ เป็น  $8 \times 10^{-3}$  mbar และปรับอัตราการไหลของอาร์กอนเป็น 78 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อ นาที เป็นเวลา 10 วินาที แสดงดังรูปที่ 2 จากนั้นนำแผ่นฟิล์มที่ได้ไปอบร้อน (annealing) ที่ อุณหภูมิ 400 องศา เซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง นำแผ่นฟิล์มที่ได้ไปศึกษาคุณลักษณะพื้นผิวของแผ่นฟิล์มด้วย Scanning Electron Microscopy (SEM) และศึกษาองค์ประกอบของธาตุด้วยเทคนิค Energy-Dispersive X-ray (EDX)

## ผลการศึกษาและอภิปรายผล

การเตรียมทั้งสแตนด์นาโนรอดเพื่อให้ได้ขนาดและระยะห่างระหว่างแท่งนาโนรอดให้ได้ระยะที่เหมาะสมนั้น ต้องมีการควบคุมตัวแปรที่ใช้ในการเตรียมให้เหมาะสม โดยมีอัตราการความดันในการตกสะสมเป็น  $3.3 \times 10^{-3}$  มิลลิบาร์ โดยใช้เวลาในการตกสะสมเป็น เวลา 2 ชั่วโมง และอัตราในการไหลของแก๊สระหว่างออกซิเจน ต่ออาร์กอนเป็น 14 ต่อ 14 ลูกบาศก์เซนติเมตร โดยเอียงซิลิกอนแผ่นฐานรองทำมุม 85 องศา กับแนวตั้งดังรูปที่ 1 พบว่าขนาดของเส้นผ่าศูนย์กลางของแท่งนาโนรอดมีขนาดเป็น 180 นาโนรอดและมีระยะห่างระหว่างแท่งนาโนรอด เป็น 80-100 นาโนเมตร ซึ่งการกระจายและขนาดแท่งนาโนรอดนั้นเป็นไปค่อนข้างสม่ำเสมอ ดังรูปที่ 3 และมีการ กระจายพลังงานของธาตุที่เป็นองค์ประกอบหลักดังตารางที่ 1 พบว่าธาตุที่เป็นองค์ประกอบหลักคือทั้งสแตนด์ซึ่งมี 77.99 และออกซิเจน 22.01 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

เมื่อเราเตรียมแท่งนาโนรอดสำหรับเพื่อให้อนุภาคเงินนาโนตกสะสมลงบนแท่งแล้ว หลังจากนั้นทำการตก สะสมอนุภาคเงินนาโนลงบนแท่งนาโนรอดที่เราเตรียมไว้ โดยใช้เวลาในการตกสะสม 10 วินาที ในความดัน  $8 \times 10^{-3}$  มิลลิบาร์และอัตราการไหลของอาร์กอน เป็น 78 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อวินาที โดยให้ฐานรองของทั้งสแตนด์ทำ แนวขนานกับสารเป้าหมาย ดังรูปที่ 2 พบว่าการกระจายของอนุภาคของเงินนาโนที่เกาะอยู่บนแท่งของทั้งสแตนด์นาโน รอดนั้นมีขนาดเฉลี่ยเส้นผ่าศูนย์กลางของอนุภาคประมาณ 25 นาโนเมตร และระยะห่างระหว่างอนุภาคเงินนาโนนั้น มีค่าเฉลี่ยประมาณ 20 นาโนเมตร ดังรูปที่ 4 และ มีการกระจายพลังงานของธาตุที่เป็นองค์ประกอบหลัก ดังตารางที่ 2 พบธาตุที่เป็นองค์ประกอบหลักคือ O, Na, S, Cu, Ag และ W และมีเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของธาตุเป็น 16.79, 3.26, 0.88, 0.19, 8.68 และ 70.21 ตามลำดับ และยังพบว่าหลังจากที่มีการตกสะสมของอนุภาคเงินเกาะบนแท่ง

ทั้งสแตนนานาโนรอดแล้ว มีธาตุที่เป็นองค์ประกอบเพิ่มขึ้น 3 ธาตุคือ Na, S และ Cu ซึ่งอาจเกิดการปนเปื้อนขึ้นในระหว่างการเปลี่ยนสารเป่า ในการเตรียมให้อนุภาคเงินมาเกาะ อย่างไรก็ตามธาตุทั้ง 3 ที่เจือปนมานี้มีค่าเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักน้อยมากเมื่อเทียบกับอนุภาคเงินที่มาเกาะบนแท่งทั้งสแตนนานาโนรอด

สำหรับความดันและอัตราการไหลของแก๊สส่งผลให้อัตราการตกสะสมบนแท่งนาโนรอดมีความหนาแน่นของอนุภาคมากหรือน้อยเกินไป ความเหมาะสมสำหรับการทำเป็นเซนเซอร์ชนิดต่างๆ ซึ่งนักวิจัยอยู่ระหว่างทำการศึกษา

### สรุป

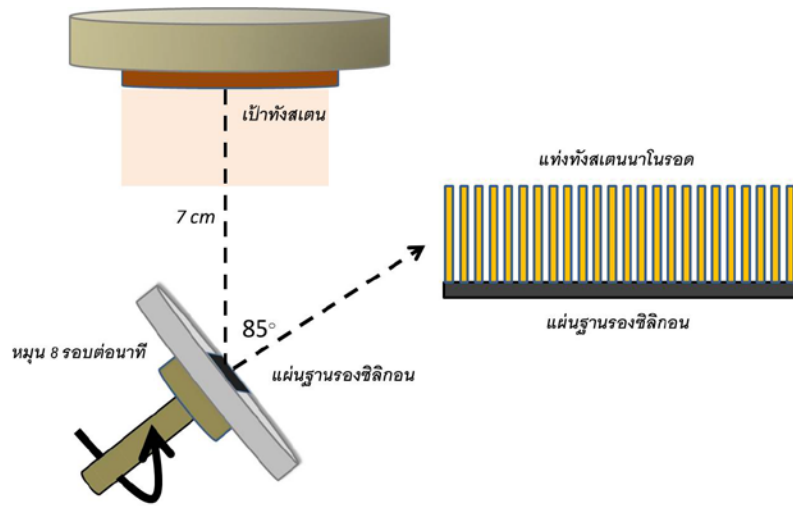
การเตรียมแท่งทั้งสแตนนานาโนรอดให้อนุภาคเงินนาโนมาเกาะนั้นพบว่าความดันในการตกสะสมที่เหมาะสมขนาด  $8 \times 10^{-3}$  มิลลิบาร์ และอัตราการไหลของอาร์กอน 78 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที ในเวลา 10 วินาทีเท่านั้น ที่ทำให้อนุภาคเงินนาโนที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางขนาด 25 นาโนเมตร และระยะห่างระหว่างอนุภาคเงินนาโนมีระยะห่างเฉลี่ยประมาณ 20 นาโนเมตร มาเกาะแท่งทั้งสแตนนานาโนรอดที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 180 นาโนเมตรได้อย่างสม่ำเสมอ

ตารางที่ 1 แสดงส่วนประกอบทางเคมีของแท่งทั้งสแตนนานาโนรอด

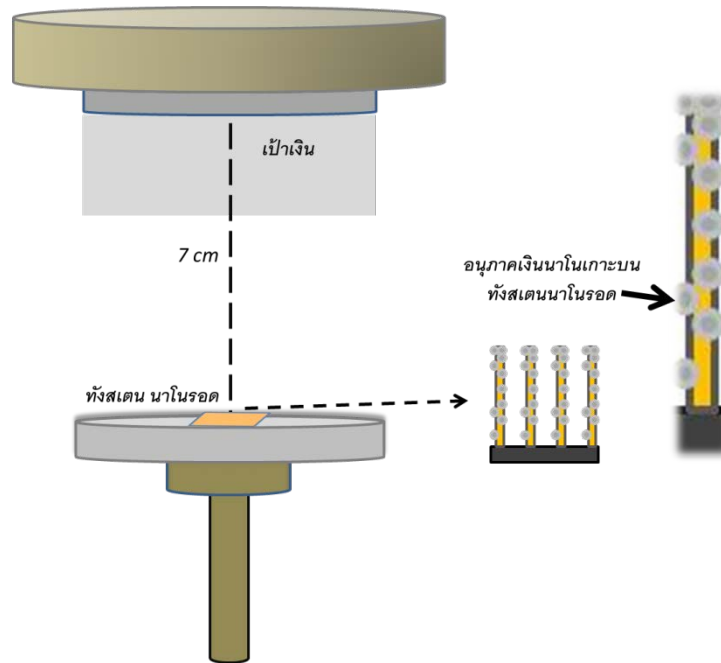
Element	Weight %
O	22.01
W	77.99

ตารางที่ 2 แสดงส่วนประกอบทางเคมีของอนุภาคเงินนาโนเกาะบนแท่งทั้งสแตนนานาโนรอด

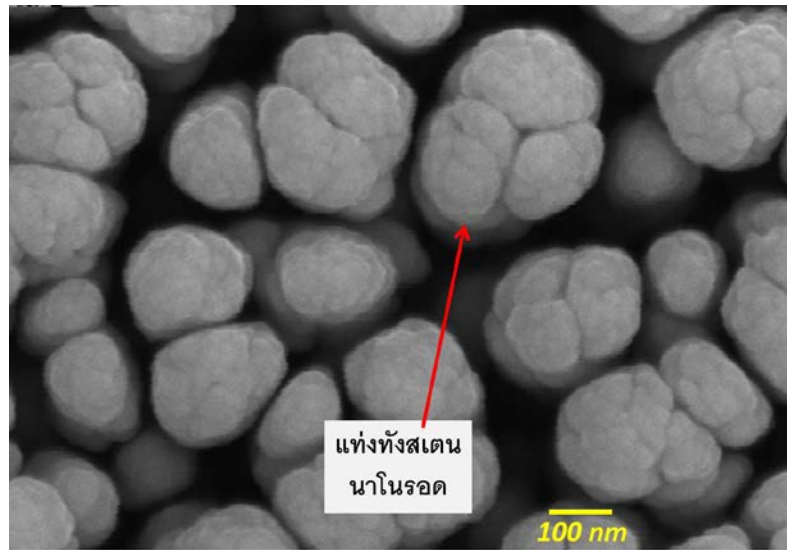
Element	Weight %
O	16.79
Na	3.26
S	0.88
Cu	0.19
Ag	8.68
W	70.21



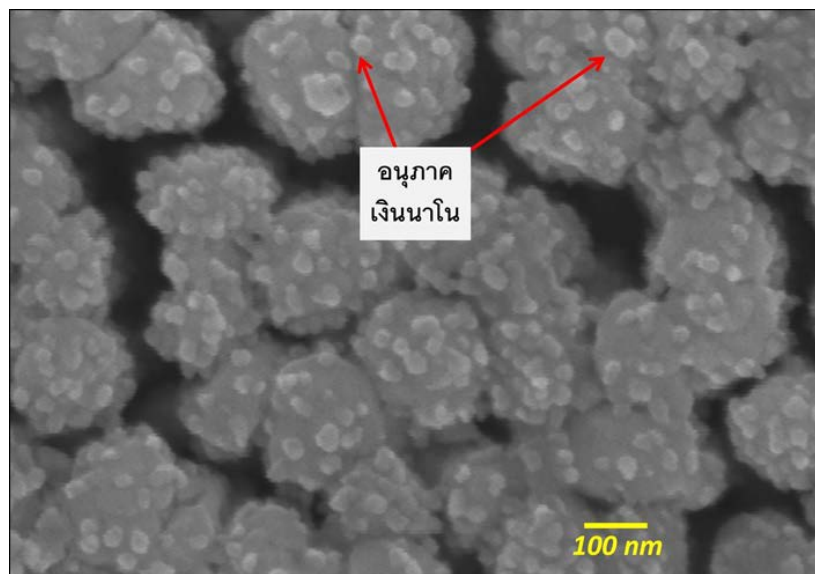
รูปที่ 1 แสดงการเตรียมแท่งสแตนนาโนรอด



รูปที่ 2 แสดงการเตรียมอนุภาคเงินเกาะบนแท่งสแตนนาโนรอด



รูปที่ 3 แสดงขนาดของแท่งทังสแตนนาโนรอดที่กำลังขยาย 100,000 เท่า



รูปที่ 4 แสดงขนาดของอนุภาคเงินนาโนที่เกาะบนแท่งทังสแตนนาโนรอดที่กำลังขยาย 100,000 เท่า

**เอกสารอ้างอิง**

- [1] M. Horprathum, K. Limwichean, A. Wisitsoraat, P. Eiamchai, K. Aiempanakit, P. Limnonthakul, N. Nuntawong, V. Pattantsetakul, A. Tuantranont, P. Chindaudom, Sens. Actuators B 176 (2013) 685-691.
- [2] D. Shin, T.M. Besmann, B.L. Armstrong, Sens. Actuators B 176 (2013) 75-78.
- [3] D. Deniz, D.J. Frankel, R.J. Lad, Thin Solid Films 518 (2010) 4095-4099.
- [4] Z. Hua, M. Yuasa, T. Kida, N. Yamazoe, K. Shimano, Thin Solid Films 548 (2013) 677-682.
- [5] R. Khadayate, Y. Wanghulde, M. Wankhede, J. Sali, P. Patil, Bull. Mater. Sci. 30 (2007) 129-133.
- [6] Z. Lui, M. Miyauchi, T. Yamazaki, Y. Shen, Sens. Actuators B 140 (2009) 514-519.
- [7] A. Ponzoni, V. Russo, A. Bailini, C.S. Casari, M. Ferroni, A. Li Bassi, A. Migliori, V. Morandi, L. Ortolani, G. Sberveglieri, C.E. Bottani, Sens. Actuators B 153 (2011) 340-346.
- [8] X. Lui, J. Zhang, T. Yang, X. Guo, S. Wu, S. Wang, Sens. Actuators B 156 (2011) 918 - 923.
- [9] T. Nguyena, S. Parka, J. Beom Kima, T. Kyu Kimb, G. Hun Seongc, J. Chooc, Y. Shin Kima, Sens. Actuators B 160 (2011) 549-554.
- [10] Y. Qin, X. Sun, X. Li, M. Hu, Sens. Actuators B 162 (2012) 244-250.