



รายงานผลการวิจัย

เรื่อง

การสังเคราะห์ฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์โดยวิธีโคลด์พลาสมา

Synthesis of Titanium Dioxide Thin Films by Cold Plasma Technique

โดย

ศุภรัตน์ นาคสิทธิพันธุ์ และ สุลาวัลย์ ขาวฝ่อง

มหาวิทยาลัยแม่โจ้

2555

รหัสโครงการวิจัย มจ. 1-54-074



รายงานผลการวิจัย

เรื่อง การสังเคราะห์ฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์โดยวิธีโคลด์พลาสมา

Synthesis of Titanium Dioxide Thin Films by Cold Plasma Technique

ได้รับการจัดสรรงบประมาณวิจัย ประจำปี 2554

จำนวน 230,000 บาท

หัวหน้าโครงการ

นางสาวสุภรัตน์ นาคสิทธิพันธุ์

ผู้ร่วมโครงการ

นางสาวสุลาวัลย์ ขาวฟ่อง

งานวิจัยเสร็จสิ้นสมบูรณ์

30 / มีนาคม / 2555

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยเรื่อง การสังเคราะห์ฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์โดยวิธีโคลด์พลาสมา (Synthesis of Titanium Dioxide Thin Films by Cold Plasma Technique) ได้สำเร็จลุล่วง โดยได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากสำนักวิจัยและส่งเสริมวิชาการการเกษตร มหาวิทยาลัยแม่โจ้ ประจำปีงบประมาณ 2554 ผู้วิจัยขอขอบคุณ สาขาวิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ ที่อนุเคราะห์เรื่องสถานที่ และอุปกรณ์บางอย่างที่ใช้ในการดำเนินการวิจัยให้เสร็จสมบูรณ์

ผู้วิจัย



สารบัญ

	หน้า
สารบัญภาพ	ก
กิตติกรรมประกาศ	1
บทคัดย่อ	2
Abstract	3
คำนำ	4
วัตถุประสงค์ของการวิจัย	6
ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	7
การตรวจเอกสาร	8
อุปกรณ์และวิธีการ	23
ผลการวิจัยและวิจารณ์ผลการวิจัย	28
สรุปผลการวิจัย	62
เอกสารอ้างอิง	64
ภาคผนวก	67

สารบัญภาพ

	หน้า
ภาพที่ 1	แสดงอุตสาหกรรมที่ใช้กระบวนการการตกเคลือบด้วยพลาสมา
ภาพที่ 2	แสดงแผนภาพของการเกิด sheath บริเวณใกล้แอโนดและแคโทด ในกระบวนการการอาร์ค
ภาพที่ 3	แสดงภาพเทคนิคการอบด้วยพลาสมาพร้อมกับการฝังด้วยไอออน และการตกเคลือบ
ภาพที่ 4	โครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์
ภาพที่ 5	ปฏิกิริยาระหว่างพลังงานแสงกับโลหะตัวนำและสารกึ่งตัวนำ
ภาพที่ 6	แสดงเครื่องกำเนิดโพล์พลาสมา
ภาพที่ 7	แผนภาพแสดงการเกิดพลาสมา
ภาพที่ 8	สเปกตรัมการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์เอ็กซ์ (XRD) ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ภายใต้สภาวะของไนโตรเจนพลาสมา โดยมีการเพิ่มอุณหภูมิตั้งแต่ 400 องศาเซลเซียส ถึง 550 องศาเซลเซียส
ภาพที่ 9	สเปกตรัมการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์เอ็กซ์ (XRD) ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ไม่ได้อยู่ภายใต้สภาวะของไนโตรเจน พลาสมามีการเพิ่มอุณหภูมิตั้งแต่ 400 องศาเซลเซียส ถึง 550 องศาเซลเซียส

ภาพที่ 10	(a) – (d) สเปกตรัมการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (EDS) ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ภายใต้สภาวะของไนโตรเจนพลาสมา มีการเพิ่มอุณหภูมิตั้งแต่ 400 องศาเซลเซียส 450 องศาเซลเซียส 500 องศาเซลเซียส และ 550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 20 นาที ตามลำดับ	31
ภาพที่ 11	(a) – (d) สเปกตรัมการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (EDS) ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ปราศจากสภาวะของไนโตรเจนพลาสมา มีการเพิ่มอุณหภูมิตั้งแต่ 400 องศาเซลเซียส 450 องศาเซลเซียส 500 องศาเซลเซียส และ 550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 20 นาที ตามลำดับ	33
ภาพที่ 12	ภาพถ่าย SEM บนพื้นผิวฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ภายใต้สภาวะไนโตรเจนพลาสมา ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที	34
ภาพที่ 13	ภาพถ่าย SEM บนพื้นผิวฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ภายใต้สภาวะไนโตรเจนพลาสมา ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที	35
ภาพที่ 14	ภาพถ่าย SEM บนพื้นผิวฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ภายใต้สภาวะไนโตรเจนพลาสมา ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที	36
ภาพที่ 15	ภาพถ่าย SEM บนพื้นผิวฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ภายใต้สภาวะไนโตรเจนพลาสมา ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที	37
ภาพที่ 16	ภาพถ่าย SEM บนพื้นผิวฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ปราศจากสภาวะไนโตรเจนพลาสมา ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที	39
ภาพที่ 17	ภาพถ่าย SEM บนพื้นผิวฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ปราศจากสภาวะไนโตรเจนพลาสมา ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที	40

ภาพที่ 18	ภาพถ่าย SEM บนพื้นผิวฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ปราศจากสถานะ ไนโตรเจนพลาสมา ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที	41
ภาพที่ 19	ภาพถ่าย SEM บนพื้นผิวฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ปราศจากสถานะ ไนโตรเจนพลาสมา ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที	42
ภาพที่ 20	สเปกตรัมการส่องผ่านแสง (Optical transmittance) ของฟิล์ม ไทเทเนียมไดออกไซด์ภายใต้สถานะของไนโตรเจนพลาสมาที่ อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 20 นาที	44
ภาพที่ 21	สเปกตรัมการส่องผ่านแสง (Optical transmittance) ของฟิล์ม ไทเทเนียมไดออกไซด์ปราศจากสถานะของไนโตรเจนพลาสมาที่ อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 20 นาที	46
ภาพที่ 22	สเปกตรัมการส่องผ่านแสงของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ (Optical transmittance) ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 400 องศาเซลเซียส ถึง 550 องศาเซลเซียส ทั้งมีและไม่มีสถานะไนโตรเจนพลาสมา	48
ภาพที่ 23	สเปกตรัมของการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศปกติ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และ 8 ชั่วโมง	50
ภาพที่ 24	สเปกตรัมของการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ เจือด้วยโลหะอะลูมิเนียมที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส ภายใต้ บรรยากาศปกติ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และ 8 ชั่วโมง	52

ภาพที่ 25	(a) และ (b) สเปกตรัมของการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (EDS) ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เผาเคลงไนท์อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศปกติ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และ 8 ชั่วโมง ตามลำดับ	54
ภาพที่ 26	(a) และ (b) สเปกตรัมของการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (EDS) ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์เจือด้วยโลหะอะลูมิเนียมที่เผาเคลงไนท์อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศปกติ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และ 8 ชั่วโมง ตามลำดับ	55
ภาพที่ 27	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดบนพื้นผิวฟิล์มของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการเผาเคลงไนท์อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง	57
ภาพที่ 28	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดบนพื้นผิวฟิล์มของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการเผาเคลงไนท์อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง	58
ภาพที่ 29	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดบนพื้นผิวฟิล์มของไทเทเนียมไดออกไซด์เจือด้วยโลหะอะลูมิเนียมที่ผ่านการเผาเคลงไนท์อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง	60
ภาพที่ 30	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดบนพื้นผิวฟิล์มของไทเทเนียมไดออกไซด์เจือด้วยโลหะอะลูมิเนียมที่ผ่านการเผาเคลงไนท์อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง	61

การสังเคราะห์ฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์โดยวิธีโคลด์พลาสมา

Synthesis of Titanium Dioxide Thin Films by Cold Plasma Technique

สุภรัตน์ นาคสิทธิพันธุ์

Suparut Narksitipan

คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ จ.เชียงใหม่ 50290

บทคัดย่อ

ฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกสังเคราะห์จากสารละลายของไทเทเนียมเตตระคลอไรด์ (TiCl_4) ด้วยการจุ่มแผ่นกระจกลงในสารละลายดังกล่าว หลังจากนั้นใช้เทคนิคโคลด์พลาสมาภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนและอุณหภูมิห้องโดยการเหนี่ยวนำด้วยสนามไฟฟ้าและความถี่สูงจนก๊าซแตกตัวเป็นไอออนและตกเคลือบลงบนฟิล์มบนแผ่นกระจก หลังจากนั้นให้อุณหภูมิกับกระจกตั้งแต่ 400 องศาเซลเซียส ถึง 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที และศึกษาผลของอุณหภูมิส่งผลต่อคุณภาพของฟิล์มจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่าฟิล์มที่ได้มีความเป็นออสันฐาน และวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วย EDS พบสเปกตรัมของไทเทเนียมและออกซิเจน ซึ่งแสดงถึงองค์ประกอบของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ และจากภาพถ่าย SEM พบลักษณะสัณฐานวิทยาของฟิล์มประกอบด้วยอนุภาคที่เกาะกันเป็นกลุ่ม และอนุภาคมีรูปร่างเป็นแท่งยาว เมื่อตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer จากเทคนิคการส่องผ่านแสงของฟิล์ม (Transmittance) พบว่า เมื่ออุณหภูมิที่ให้กับชิ้นงานเพิ่มขึ้น ฟิล์มที่สังเคราะห์นั้นมีการส่องผ่านลดลงและการตอบสนองของแสงมีค่าความยาวคลื่นเพิ่มขึ้นอยู่ระหว่าง 365 นาโนเมตร ถึง 395 นาโนเมตร

การสังเคราะห์ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์เจือด้วยโลหะอะลูมิเนียมด้วยการเผาเคลือบไนซ์ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และ 8 ชั่วโมง จากการวิเคราะห์ด้วย XRD พบเฟสของไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) อะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) และอะลูมิเนียมไทเทเนียม (Al_3Ti) เกิดขึ้นบนฟิล์ม ยืนยันการพบสารประกอบดังกล่าวด้วยการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วย EDS

พบธาตุของไทเทเนียม อะลูมิเนียม และออกซิเจน วิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของฟิล์มพบว่าอนุภาคมีขนาดใหญ่อยู่ในระดับไมโครเมตร มีรูปร่างไม่แน่นอน เป็นเหลี่ยมเป็นมุมและมีการจัดเรียงของอนุภาคค่อนข้างหนาแน่น

คำสำคัญ : ไทเทเนียมไดออกไซด์, โคล์พลาสมา, อะลูมิเนียมเจือ

Abstract

Titanium dioxide thin films were synthesized by using immersion into the solution of titanium tetrachloride (TiCl_4). Then, nitrogen cold-plasma was induced by high electrical field and frequency at room temperature, which deposited on the films surface. Growth temperature of substrate changed from $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 20 min, and the effect of temperature on the crystallinity, chemical compositions, morphology and optical properties (optical transmittance) were studied through X-ray diffraction (XRD), energy dispersive spectrometry (EDS), scanning electron microscope (SEM) and UV-Vis spectrophotometer, respectively. It was found that all of the film in this work was amorphous. The spectrum of Ti and O element were detected on the films. SEM images have shown the films consist of many platelets, which were agglomerate and arrange in a porous microstructure. Moreover, the effect of temperature on the optical properties of the films was studied through spectra transmittance. The optical transmittance of films decreased with increasing the substrate temperature. It was observed that the optical transmittance of the films responded in the range of $365\text{ nm} - 395\text{ nm}$ in the wavelength. It was strong in the UV region and shifted to higher wavelength as increasing temperature.

Aluminium doped titanium dioxide films were synthesized by calcinations at temperature of $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 6 h and 8 h. It was found that the titanium dioxide (TiO_2), aluminium oxide (Al_2O_3) and aluminium titanium (Al_3Ti) phases were detected by XRD. The XRD results were confirm with that the EDS spectra, which have shown the elements of Ti, O and Al of the films. The morphology of the films surface was analyzed by SEM. It was found that the particles consist of angular shape and quite density. It shows that the films were successfully doped by aluminium in TiO_2 films.

Keywords: Titanium dioxide, Cold-plasma, Al-doped

คำนำ

ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide; TiO_2) หรือเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า ไทเทเนีย (Titania) ซึ่งเป็นสารประกอบออกไซด์สีขาวเกิดจากโลหะไทเทเนียมทำปฏิกิริยากับออกซิเจน ซึ่งกำลังได้รับความสนใจจากนักวิจัยเป็นอย่างมาก เนื่องจากมีสมบัติที่โดดเด่นหลายประการ

ไทเทเนียมไดออกไซด์มีความสามารถในการหลายๆ ด้าน เช่น มีความสามารถด้านทานต่อการกัดกร่อนสูง เป็นฟิล์มบางเคลือบเพื่อปกป้องผิวของวัสดุ ไทเทเนียมไดออกไซด์ยังเป็นสารที่ใช้แสงกระตุ้นเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาแตกตัวเป็นประจุได้ เรียกปฏิกิริยานี้ว่า “โฟโตคะตะลิสต์” (Photocatalyst) ไทเทเนียมไดออกไซด์ได้มีการพัฒนาให้อนุภาคมีขนาดเล็กลงในระดับไมโครเมตรจึงได้คุณสมบัติในการป้องกันแสงแดดจึงนำมาพัฒนาเป็นครีมกันแดดหรือโลชั่นกันแดด เนื่องจากสารนี้ช่วยกันรังสีจากดวงอาทิตย์ระหว่างช่วงคลื่น 260-700 นาโนเมตร จึงสามารถป้องกันรังสีที่มองเห็นและมองไม่เห็นด้วยตาเปล่าโดยใช้อาศัยหลักการการสะท้อนจากรังสีที่ตกกระทบลงมาทันที ทำให้สามารถป้องกันแดดได้ และเมื่อพัฒนาให้ขนาดอนุภาคมีขนาดเล็กลงถึงระดับนาโนเมตรทำให้มีคุณสมบัติในการฆ่าเชื้อแบคทีเรีย และผลิตภัณฑ์เพื่อความงามในกลุ่มเครื่องสำอาง และสามารถนำมาประยุกต์กับสิ่งทอโดยเคลือบด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์ซึ่งมีคุณสมบัติในการย่อยสลายแบคทีเรีย คราบสารอินทรีย์ กลิ่นและสารพิษ เมื่อได้รับการกระตุ้นจากแสงอัลตราไวโอเลตจากแสงอาทิตย์ นอกจากนี้ไทเทเนียมไดออกไซด์ยังมีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิด n-type semiconductor ซึ่งสามารถถูกกระตุ้นด้วยแสงที่มีความยาวคลื่นที่เหมาะสมและสั้นกว่าความยาวคลื่นมาตรฐานของสารกึ่งตัวนำส่งผลให้เกิดกระแสไฟฟ้าแบบอะโนดิก (Anodic photocurrent)

จากสมบัติของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่หลากหลายและมีความน่าสนใจเป็นอย่างมาก ทำให้นักวิจัยได้เล็งเห็นถึงความสำคัญเป็นอย่างยิ่งที่จะสังเคราะห์ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์และหาเงื่อนไขที่เหมาะสมเพื่อเตรียมฟิล์มให้มีประสิทธิภาพสูง และสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้อย่างมีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น

การสังเคราะห์ฟิล์มบางโดยวิธีพลาสมาเป็นเทคโนโลยีค่อนข้างใหม่ และเป็นที่นิยมเนื่องจากเป็นเทคโนโลยีสะอาดที่ไม่ก่อมลพิษต่อสภาพแวดล้อม นอกจากนั้นยังไม่ทำให้สมบัติโดยรวม (Bulk property) ของวัสดุเปลี่ยนแปลงไปเนื่องจากอุณหภูมิที่ได้จากพลาสมาไม่สูงมากนัก แต่อย่างไรก็ตามการสังเคราะห์โดยวิธีพลาสมาภายใต้สุญญากาศจะมีค่าใช้จ่ายในการสร้างเครื่องค่อนข้างสูงเนื่องจากกระบวนการสังเคราะห์ฟิล์มต้องทำที่ความดันบรรยากาศต่ำมาก ดังนั้นผู้วิจัยจึง

มีความสนใจในการสังเคราะห์ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ ณ ความดันบรรยากาศปกติ และที่อุณหภูมิห้อง หรือเรียกเทคนิคนี้ว่า โคลด์พลาสมา (Cold plasma) เนื่องจากเทคนิคนี้สามารถสร้างขึ้นมาได้ง่าย, ต้นทุนในการสร้างเครื่องไม่สูง, ชิ้นงานที่นำมาปรับปรุงผิวไม่จำกัดขนาดเนื่องจากกระทำในบรรยากาศปกติ ไม่ถูกจำกัดอยู่ในแชมเบอร์ (Chamber) และไม่เป็นมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมอีกด้วย จากข้อดีหลายประการ

ดังนั้นโครงการงานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์ในการสังเคราะห์ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยเทคนิคโคลด์พลาสมา โดยใช้ส่วนขององค์ประกอบของก๊าซที่มีอยู่ในบรรยากาศปกติที่ประกอบด้วยก๊าซออกซิเจนและไนโตรเจนเป็นจำนวนมาก ดังนั้นจึงอาศัยก๊าซเหล่านี้เป็นตัวกลาง (Medium) และเหนี่ยวนำด้วยอิเล็กตริกอลดิสชาร์จ (Electrical discharge) เพื่อให้เกิดพลาสมา โดยการให้ความต่างศักย์กับชิ้นงานและขั้วอิเล็กโทรด และความถี่สูง จนกระทั่งพลังงานที่เกิดขึ้นสูงมากพอ เพื่อไปกระตุ้นทำให้ก๊าซเกิดการแตกตัวอยู่ในสภาวะไอออนและตกเคลือบไปบนพื้นผิวของชิ้นงาน และทำปฏิกิริยากับผิวของชิ้นงานจนเกิดเป็นฟิล์มของออกไซด์

ถ้าการสังเคราะห์นี้สำเร็จตามวัตถุประสงค์ จะสามารถพัฒนาเพิ่มเติมเพื่อประยุกต์ปรับปรุงพื้นผิวของกลุ่มวัสดุอื่นได้ ยกตัวอย่างเช่น กลุ่มงานทางชีวภาพ กลุ่มวัสดุพอลิเมอร์ กลุ่มวัสดุสิ่งทอ เช่น ผ้าไหม เป็นต้น

ขอบเขตของโครงการวิจัย

ขอบเขตของโครงการวิจัยนี้ คือ ทำการสังเคราะห์ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยเทคนิคโคลด์พลาสมา (Cold plasma) หรือ การเกิดพลาสมาที่อุณหภูมิต่ำ ภายใต้สภาวะความดันบรรยากาศปกติ และหาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ฟิล์มเพื่อให้ได้ฟิล์มที่เหมาะสม อีกทั้งศึกษาการสังเคราะห์ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์เจือด้วยโลหะอะลูมิเนียม และศึกษาองค์ประกอบเฟส ความเป็นผลึก และระบบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) องค์ประกอบธาตุหรือองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานรังสีเอ็กซ์ (EDS) ศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และศึกษาสมบัติทางแสงด้วยเทคนิคการส่องผ่านแสง (Optical transmittance) ด้วยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

โครงการวิจัย เรื่อง การสังเคราะห์ฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์โดยวิธีโคลด์พลาสมา (Synthesis of Titanium Dioxide Thin Films by Cold Plasma Technique) เนื่องจากผู้วิจัยได้เล็งเห็นถึงความสำคัญของไทเทเนียมไดออกไซด์ รวมทั้งเทคนิคโคลด์พลาสมาซึ่งเป็นเทคนิคที่น่าสนใจ ไม่ซับซ้อน และค่าใช้จ่ายในการสร้างเครื่องไม่สูงมากนัก ดังนั้นผู้วิจัยจึงได้จัดทำโครงการวิจัย โดยมีวัตถุประสงค์ของการวิจัย ดังนี้

1. เพื่อศึกษาการสร้างเครื่องตัดแปรผิววัสดุด้วยเทคนิคโคลด์พลาสมา (Cold plasma) ของก๊าซภายใต้บรรยากาศปกติ และที่อุณหภูมิห้อง
2. เพื่อศึกษาการสังเคราะห์ฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์ และหาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ฟิล์มด้วยเทคนิคโคลด์พลาสมา และเปรียบเทียบกับวิธีการสังเคราะห์ฟิล์มไม่ได้ใช้เครื่องโคลด์พลาสมาโดยใช้วิธีการเผาแคลไซน์
3. เพื่อศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มทางด้านโครงสร้างผลึก องค์ประกอบเฟส ลักษณะพื้นฐานวิทยา และสมบัติทางแสงของฟิล์ม

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ก่อให้เกิดองค์ความรู้และความเข้าใจพื้นฐานเกี่ยวกับสารประกอบของไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งสารประกอบออกไซด์ชนิดนี้มีความหลากหลายของเฟสต่างๆ ส่งผลต่อสมบัติที่หลากหลายและน่าสนใจเป็นอย่างมาก

2. ก่อให้เกิดความรู้และความเข้าใจเกี่ยวกับอิทธิพลของตัวแปรต่างๆ ในระหว่างการสังเคราะห์ฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีผลต่อเฟสต่างๆ ที่เกิดขึ้น และสมบัติทางแสง ซึ่งคาดว่าข้อมูลเหล่านี้จะมีความสำคัญในการเข้าใจถึงการเตรียมสารที่มีคุณภาพสูง และเหมาะสมในการนำไปประยุกต์ใช้งาน

3. ก่อให้เกิดการพัฒนาเทคนิคและเทคโนโลยีในการสังเคราะห์สารประกอบไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีคุณภาพสูงซึ่งจะส่งผลต่อสมบัติทางแสงของฟิล์มบางที่ได้ ซึ่งคาดว่าจะงานวิจัยนี้จะมีประโยชน์ต่อหน่วยงาน และวงการอุตสาหกรรม

4. ผลงานในงานวิจัยนี้ยังมุ่งเน้นที่จะเผยแพร่และตีพิมพ์ผลงานในระดับชาติหรือระดับนานาชาติ

การตรวจเอกสาร

ปัจจุบันเทคนิคพลาสมาได้รับความนิยมในวงการอุตสาหกรรมเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากเป็นเทคนิคใหม่สำหรับการดัดแปรสภาพผิวของวัสดุ ในเทคนิคการอบพลาสมาจะต้องให้ความต่างศักย์สูงกับชิ้นงานและเร่งให้อนุภาคของไอออนให้มีพลังงานจลน์สูงมากพอที่จะทำให้ไอออนไปตกเคลือบบนผิวของวัสดุได้ นอกจากนี้เทคนิคนี้ยังมีความบริสุทธิ์ค่อนข้างสูงและมากกว่าเทคนิคทางกายภาพวิธีอื่นๆ และเป็นเทคโนโลยีสะอาด (Mitsuo et al., 2004), (Nakamura et al., 2003), (Wan et al., 2004) ดังนั้นผู้วิจัยจึงมีความสนใจในการนำเทคนิคการตกเคลือบด้วยพลาสมานี้สังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์

ในส่วนของบทนี้กล่าวถึงความสำคัญของพลาสมา เทคโนโลยีและประเภทของการปรับปรุงผิวด้วยพลาสมา รวมทั้งโครงสร้างและความสำคัญของไทเทเนียมไดออกไซด์

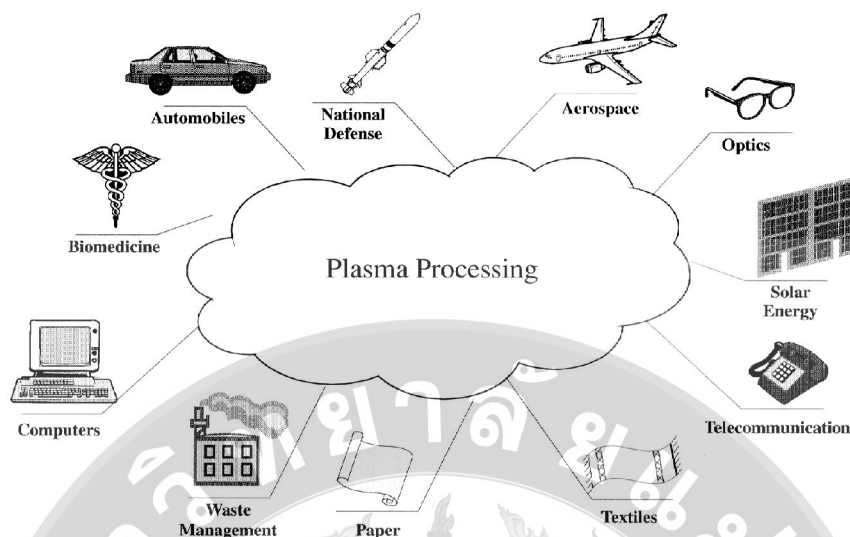
1. พลาสมา (Plasma)

ทั่วไปสารบนโลกสามารถแบ่งสถานะได้ 3 สถานะ ได้แก่ ของแข็ง ของเหลว และก๊าซ ในปี 1879 โดย Sir William Crookers เป็นนักฟิสิกส์ ชาวอังกฤษได้ ศึกษาและเป็นผู้นิยามสถานะที่สี่ของสาร เรียกว่า “พลาสมา” ขึ้น

พลาสมามีช่วงอุณหภูมิอุณหภูมิต่ำและความหนาแน่นน้อย (เช่น ออโรรา) จนกระทั่งอุณหภูมิสูงและมีความหนาแน่นมาก (เช่น แกนกลางของดวงดาว) พลาสมามีความกลางทางไฟฟ้า และคำว่า “พลาสมา” แสดงถึงการแตกตัวเป็นไอออน และถูกใช้ครั้งแรกในปี 1929 โดย Dr. Irving Langmuir เป็นนักเคมีชาวอเมริกัน

พลาสมา ประกอบด้วยอิเล็กตรอน (e^-) และไอออน ($+$) ซึ่งการเกิดเป็นพลาสมาจำเป็นต้องใช้พลังงานค่อนข้างสูงเพื่อให้เกิดการแตกตัวเป็นอิเล็กตรอนและไอออนให้ได้ โดยแหล่งพลังงานดังกล่าว ยกตัวอย่างเช่น พลังงานจากความร้อน พลังงานจากไฟฟ้า เป็นต้น

ในปัจจุบัน เทคโนโลยีการตกเคลือบด้วยพลาสมานำไปประยุกต์ใช้งานในหลายอุตสาหกรรม ทั้งอุปกรณ์ชิ้นงานทางคอมพิวเตอร์ อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ อุตสาหกรรมยานยนต์ การบิน อากาศยาน ทางการแพทย์และเทคโนโลยีการสื่อสารโทรคมนาคมต่างๆ แสดงดังภาพที่ 1 (Elizer, 2001)



ภาพที่ 1 แสดงอุตสาหกรรมที่ใช้กระบวนการการตกเคลือบด้วยพลาสมา (Elizer, 2001)

1.1 การดัดแปรวัสดุด้วยพลาสมา (Plasma modification of materials)

การดัดแปรวัสดุด้วยพลาสมาถูกนำไปใช้ในการปรับปรุงสมบัติที่ผิวของวัสดุ โดยไม่ทำให้สมบัติของวัสดุนั้นเปลี่ยนแปลง กระบวนการนี้จะทำการฝังไอออนลงบนวัสดุ ซึ่งเทคโนโลยีนี้ได้รับความนิยมเป็นอย่างมาก ทั้งในกลุ่มของวัสดุโลหะ โลหะผสม สารกึ่งตัวนำไฟฟ้า เซรามิกส์ ฉนวนไฟฟ้า และพอลิเมอร์ เป็นต้น

1.1.1 การใช้พลาสมาเพื่อให้เกิดการตกเคลือบจากไอทางเคมี (Plasma assisted chemical vapor deposition, PACVD)

วัสดุกลุ่มโลหะที่มีจุดหลอมเหลวค่อนข้างสูงจะเหมาะกับเทคนิคการตกเคลือบเทคนิคการใช้พลาสมาช่วยให้เกิดเป็นตกเคลือบด้วยไอทางเคมี (PACVD) ซึ่งพลาสมา (หรือการแตกตัวเป็นไอออน) กระตุ้นให้ก๊าซเกิดปฏิกิริยาทางเคมีไปตกเคลือบบนแผ่นรองรับ ซึ่งเทคนิค CVD ทั่วไปเกิดปฏิกิริยาขึ้นระหว่างแผ่นรองรับส่งผลให้เกิดอุณหภูมิค่อนข้างสูง บางครั้งอุณหภูมินี้สามารถไปทำลายแผ่นรองรับได้ แต่เทคนิค PACVD ไอออนจะถูกดึงดูดเข้าไปฝังบนแผ่นรองรับจากการให้ศักย์ไฟฟ้าเข้าไป ซึ่งเทคนิคนี้จะรักษาอุณหภูมิให้คงที่ที่อุณหภูมิต่ำกว่าเทคนิค CVD โดยทั่วไป เทคนิค CVD ไม่สามารถที่จะทำให้เกิดบรรยากาศพลาสมาได้หรือยากที่จะเกิด นอกจากนี้ CVD ยัง

มีขั้นตอนที่ย่างยากซับซ้อนกว่า PACVD ซึ่งเทคนิคนี้สามารถสังเคราะห์ ทุกขั้นตอนให้สำเร็จพร้อมกัน

ในขั้นตอนเดียว

1.1.2 การเกิดพอลิเมอร์ภายใต้สถานะพลาสมา (Plasma polymerization, PP)

เทคนิคของ PP คล้ายกับ PACVD แต่มีสิ่งที่แตกต่างกันตรงที่ เทคนิค PP เหมาะสำหรับการตกเคลือบกับวัสดุพวกสารอินทรีย์ (พอลิเมอร์) แต่เทคนิค PACVD เหมาะสำหรับการตกเคลือบวัสดุกลุ่มอนินทรีย์ ในสภาวะที่เหมาะสมสามารถที่จะสร้างผิวเคลือบพอลิเมอร์ได้จากการรวมของโมโนเมอร์หลายๆ ตัวเข้าด้วยกัน ในกระบวนการของพลาสมานี้สามารถที่นำฟิล์มบางของพอลิเมอร์ไปประยุกต์ได้หลากหลาย เช่น แฉกแม่เหล็กที่เครื่องบันทึกเสียง พลาสมาที่ห่อหุ้มสิ่งของ ซึ่งการเคลือบด้วยพอลิเมอร์นี้มีความสำคัญอย่างมากต่อวงการแพทย์ โดยเฉพาะรากฟันเทียม และเครื่องมือทางการแพทย์อีกมากมาย

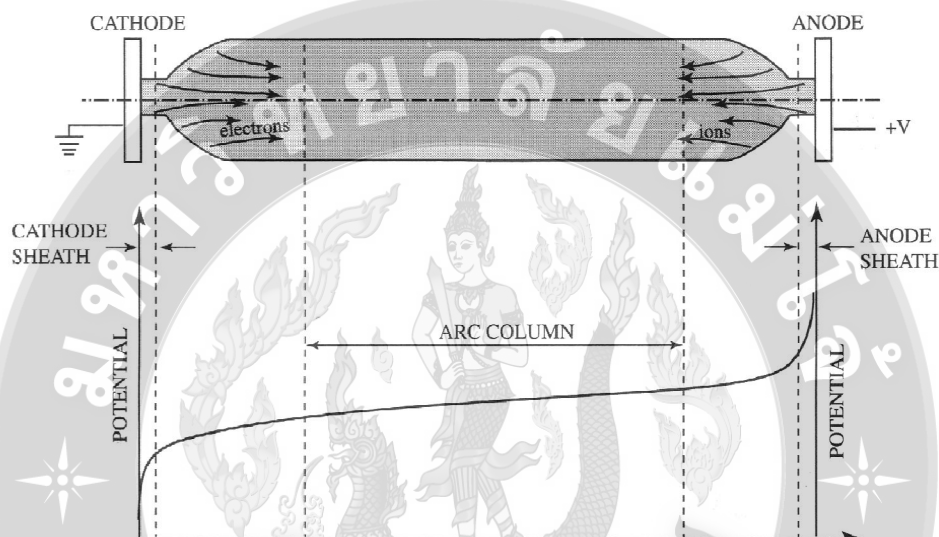
1.1.3 การฝังด้วยไอออน (Ion implantation)

สมบัติของผิววัสดุถูกปรับปรุงให้ดีขึ้น โดยไม่ทำให้เกิดการเปลี่ยนสมบัติโดยรวมของวัสดุ สามารถทำได้โดยเทคนิคการฝังด้วยไอออนเฉพาะที่ผิวลงไป สมบัติต่างๆ ที่ผิวสามารถปรับปรุงและพัฒนาสมบัติต่างๆ ดังข้างล่างให้ดีขึ้น ดังนี้

1. ความแข็งของวัสดุ
2. ความล้า (การได้รับแรงเค้นเป็นระยะเวลานาน)
3. ความเหนียว (ความสามารถในการทนต่อความเครียดโดยปราศจากการแตกหัก)
4. การยึดเกาะบนแผ่นรองรับ
5. ความเสียดทาน (ความสามารถในการต้านทานต่อแรงที่เสียดสีที่ผิว)
6. สมบัติทางไดอิเล็กตริก
7. การกัดกร่อน (การเสื่อมสภาพจากปฏิกิริยาทางเคมี)
8. ความต้านทานทางกระแสไฟฟ้า
9. การเกิดออกซิเดชัน (ความสามารถในการรวมตัวกับออกซิเจน)

พลาสมาเป็นการทำให้เกิดเป็นไอออนและถูกเร่งให้ไปฝังบนผิวของวัสดุเพื่อทำการปรับปรุงและพัฒนาให้มีสมบัติได้ตามต้องการ ปริมาณสนามไฟฟ้าในพลาสมาบริเวณใกล้แคโทดแสดงดังภาพที่ 2 ซึ่งสนามไฟฟ้านี้จะไปเร่งให้ไอออนประจุบวก (จากแอโนด) วิ่งไปฝังบนแผ่นรองรับที่แคโทด ซึ่งภายใต้สถานะของพลาสมานี้จะต้องรักษาความดันบรรยากาศค่อนข้างต่ำ

ไอออนสามารถถูกเร่งให้ไปฝั่งที่แคโทดด้วยพลังงานที่สูงกว่า 100 keV ซึ่งพลังงานที่สูงดังกล่าวจะทำให้ไอออนถูกฝังบนผิวของวัสดุได้ โดยเทคนิคนี้สามารถที่จะปรับปรุงความแข็งแรงและการหล่อลื่นบนผิวของวัสดุได้ นอกจากนี้เมื่อลดพลังงานของไอออนลง เทคนิคนี้สามารถนำไปใช้ในอุตสาหกรรมไมโครอิเล็กทรอนิกส์ได้ (Elizer, 2001)



ภาพที่ 2 แสดงแผนภาพของการเกิด sheath บริเวณใกล้แอโนด และแคโทดในกระบวนการการอาร์ค (Elizer, 2001)

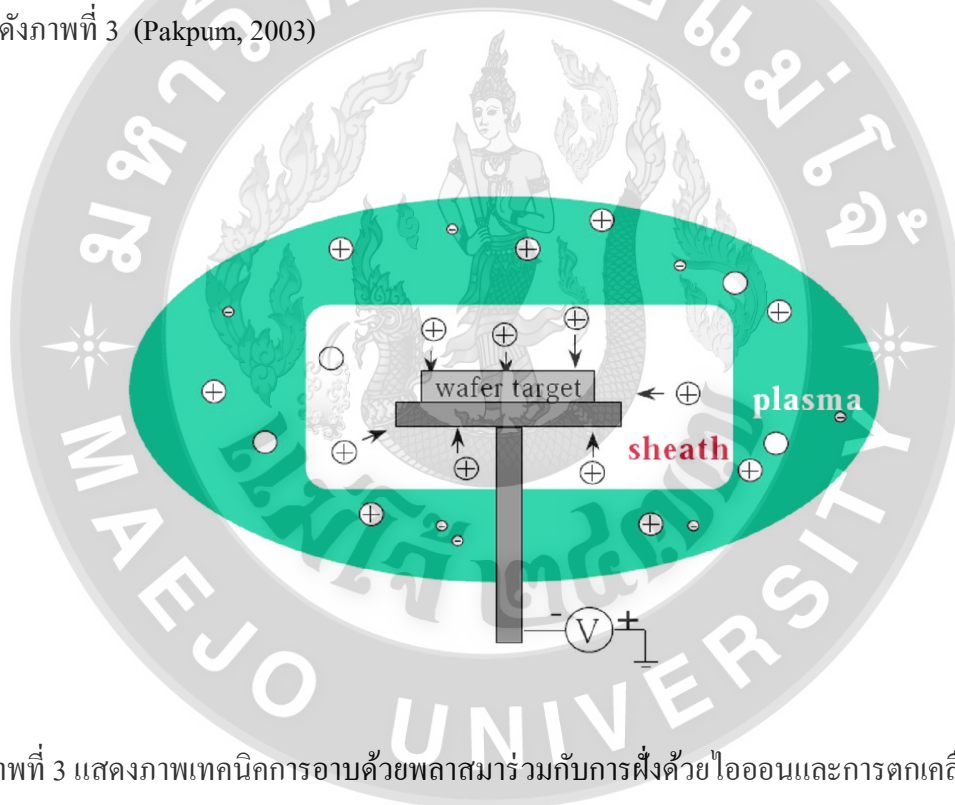
ดังนั้นเทคนิคการฝังด้วยไอออนสามารถที่จะดัดแปรและพัฒนาสมบัติทางกลของเหล็กกล้าได้เพิ่มความสามารถในการต้านทานการสึกหรอโดยใช้คาร์บอน โบรอน ไทเทเนียม และโมลิบดีนัม

ในปัจจุบันนักวิทยาศาสตร์มีความเชื่อว่าเทคนิคพลาสมานั้นสามารถทำการปรับปรุงเฉพาะที่ผิวของวัสดุได้ดี โดยมีต้นทุนถูกกว่าและให้ประสิทธิภาพที่ดีกว่า เมื่อเปรียบเทียบกับ การปรับปรุงสมบัติโดยรวมของวัสดุ

1.1.4 การอาบด้วยพลาสมาพร้อมกับการฝังด้วยไอออน และการตกเคลือบ

(Plasma immersion ion implantation and deposition)

เทคนิคการอาบด้วยพลาสมาพร้อมกับการฝังไอออนและการตกเคลือบ PIII-D โดยชิ้นงานจะถูกฝังด้วยไอออนในบรรยากาศของพลาสมา โดยการให้ศักย์ไฟฟ้าลบแบบ pulse ค่อนข้างสูงแก่ชิ้นงาน ซึ่งจะปรากฏ sheath รอบๆ ชิ้นงานระหว่างที่ให้ศักย์ไฟฟ้า และสนามไฟฟ้าที่ให้อะไหล่งผลให้เกิดการขยายตัวของ sheath และไปเร่งการเคลื่อนที่ของไอออนให้วิ่งไปชนและฝังกับชิ้นงาน นอกจากนั้นเทคนิคยังสามารถที่จะทำการปรับปรุงกับชิ้นงานที่มีรูปร่างซับซ้อนได้ แต่มีข้อจำกัดคือ ไอออนที่เกิดขึ้นนั้นไม่สามารถที่จะคัดเลือกเฉพาะประเภทของไอออนที่ต้องการได้ ดังนั้นชิ้นงานจะเหนี่ยวนำให้ไอออนบวกทุกประเภทวิ่งมาฝังบนชิ้นงาน (เนื่องจากให้ศักย์ไฟฟ้าลบแก่ชิ้นงาน) แสดงดังภาพที่ 3 (Pakpum, 2003)

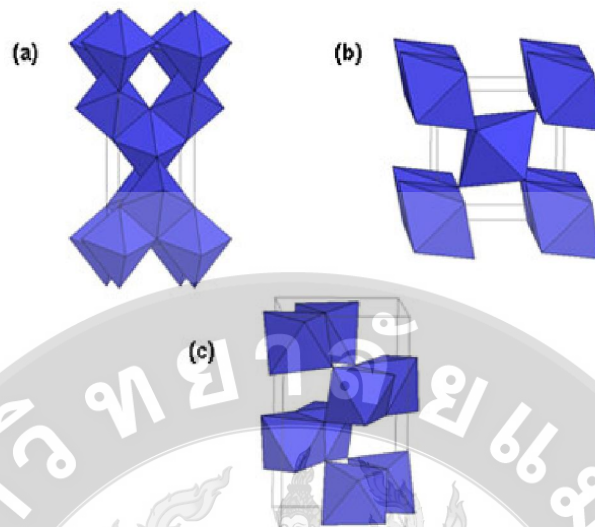


ภาพที่ 3 แสดงภาพเทคนิคการอาบด้วยพลาสมาพร้อมกับการฝังด้วยไอออนและการตกเคลือบ

ไทเทเนียมไดออกไซด์

ไทเทเนียมไดออกไซด์ มีสูตรโมเลกุล คือ TiO_2 หรือมีชื่อเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า ไทเทเนีย (Titania) ซึ่งเป็นสารประกอบออกไซด์ของโลหะไทเทเนียมซึ่งอยู่ในกลุ่มของโลหะทรานซิชัน ไทเทเนียมไดออกไซด์จัดเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor) (Lee et al., 2009) ดังนั้นไทเทเนียมไดออกไซด์จึงได้รับความสนใจในการใช้งานด้านต่างๆ เนื่องจากมีความเสถียรต่อสารเคมี ไม่มีความเป็นพิษสูง ราคาไม่แพงมาก และมีคุณสมบัติพิเศษที่เป็นประโยชน์อีกหลายอย่าง (Mane et al., 2006) และไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวางในด้านการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานรูปอื่น เช่น เปลี่ยนเป็นพลังงานไฟฟ้าในเซลล์แสงอาทิตย์ (Solar cell) (Lu and Chen, 2009) และเปลี่ยนเป็นพลังงานเคมีในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสง (Photocatalysis) เป็นต้น และเนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์มีค่าดัชนีการหักเหสูงจึงถูกนำมาใช้เป็นสารเคลือบป้องกันการสะท้อนแสงในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดซิลิคอน และในอุปกรณ์ทางด้านการมองเห็นชนิดแผ่นบาง (Thin film optical devices) หลายชนิด ไทเทเนียมไดออกไซด์ยังใช้เป็นตัวตรวจสอบก๊าซ (Gas sensor) (Lin et al., 2009) เนื่องจากมีค่าการนำไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงไปตามองค์ประกอบของก๊าซที่สภาวะบรรยากาศ เช่น สามารถใช้ตรวจสอบก๊าซออกซิเจน, คาร์บอนไดออกไซด์, และมีเทน เป็นต้น และการประยุกต์ใช้ส่วนของ Anti-Microbial เป็นการใช้ออนุภาคนาโนของไททาเนียมไดออกไซด์, ซิงค์ออกไซด์, ซิลเวอร์ หรือ เคลย์ Montmorillonite เคลือบบนสิ่งทอทำให้มีคุณสมบัติต่อต้านเชื้อโรค ระวังกลิ่น เหมาะสำหรับเสื้อผ้าทั่วไป ชุดกีฬา สิ่งทอที่ใช้ในโรงพยาบาลหรือสถานที่ปลอดเชื้อ เป็นต้น

ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่พบมีด้วยกัน 3 รูปแบบ ได้แก่ บรูไคท์ (Brookite), รูไทล์ (Rutile) และอนาเทส (Anatase) (Chaisan, 2006) และมีโครงสร้างแสดงดังภาพที่ 4



ภาพที่ 4 โครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์

- (a) อนาเทส (Anatase) มีโครงสร้างแบบเตตระโกนอล (Tetragonal)
- (b) รูไทล์ (Rutile) มีโครงสร้างแบบเตตระโกนอล (Tetragonal)
- (c) บรูไคท์ (Brookite) มีโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิก (Orthorhombic)

แม้ว่าโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์จะมีอยู่หลายแบบ แต่รูไทล์และอนาเทสจะเป็นโครงสร้างที่พบเป็นส่วนใหญ่ โดยรูปแบบทั้งสองนี้จะมีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) ส่วนบรูไคท์มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก (Orthorhombic) แต่อย่างไรก็ตามรูไทล์จะเป็นรูปแบบที่ค่อนข้างเสถียร พบว่าทั้งบรูไคท์และอนาเทสจะเปลี่ยนเป็นรูไทล์เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น (สูงกว่า 900 องศาเซลเซียส) (Wetchakun and Phanichphant, 2008) โดยบรูไคท์จะเปลี่ยนเป็นรูไทล์ที่อุณหภูมิประมาณ 750 องศาเซลเซียส และอนาเทสเปลี่ยนเป็นรูไทล์ที่อุณหภูมิประมาณ 915 องศาเซลเซียส ดังนั้นโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ค่อนข้างสำคัญเพราะเป็นตัวแปรสำคัญตัวหนึ่งในการกำหนดประสิทธิภาพในการประยุกต์ใช้งาน โดยโครงสร้างผลึกแบบอนาเทสและรูไทล์เป็นที่นิยมนำมาศึกษา

โฟโตเคมี (Photochemistry) (สิริชัย ภีบาลจอมมี, 2543) เป็นปฏิกิริยาที่ใช้แสงเป็นตัวกระตุ้นโมเลกุลของสาร และหากการกระตุ้นด้วยแสงอาศัยตัวแคตาไลสต์ในกระบวนการจะ

เรียกว่า โฟโตแคตาไลซิส (Photocatalysis) ซึ่งโฟโตแคตาไลซิสนี้จะเกิดขึ้นได้ จำเป็นต้องมีองค์ประกอบคือ แคตาลิสต์ เช่น สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) เป็นต้น, พลังงาน ซึ่งอาจมาจากแสงในช่วงอุลตราไวโอเลต หรือแสงที่มีความยาวคลื่นใกล้อุลตราไวโอเลต, น้ำ และออกซิเจนหรือตัวออกซิเดชันอื่น

นอกจากนี้โฟโตแคตาไลซิสจะเกิดขึ้นได้เมื่อได้รับพลังงานแสงในรูปพลังงานโฟตรอน (Photon energy) มากพอที่จะทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ ซึ่งพลังงานตัวนี้เราเรียกว่า พลังงานกระตุ้น (Activation energy) สามารถคำนวณได้จากสูตร

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (1)$$

เมื่อ E = พลังงานควอนตัม (Quantum energy) (จูล/วินาที)
 h = ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's constant) 6.625×10^{-34} จูล
 ν = ความถี่ (วินาที⁻¹)
 c = ความเร็วแสง 2.997×10^8 (เมตร/วินาที)
 λ = ความยาวคลื่น (นาโนเมตร)

ความยาวคลื่นของแสงอุลตราไวโอเลต (UV) อยู่ในช่วง 100-400 นาโนเมตร สำหรับความยาวคลื่นแสงช่วงคนมองเห็นอยู่ในช่วง 380-750 นาโนเมตร

1.1.1 ชนิดของโฟโตแคตาไลซิส

ก. แบบสถานะเดียว (Homogeneous) สถานะของตัวแคตาลิสต์ กับสารที่จะนำมาทำปฏิกิริยานั้นเป็นสถานะเดียวกัน เช่น การย่อยสลายสารอินทรีย์โดยใช้ H_2O_2/UV เป็นต้น

ข. แบบสถานะต่าง (Heterogeneous) สถานะตัวแคตาลิสต์กับสารที่จะนำมาทำปฏิกิริยานั้นเป็นคนละสถานะ เช่น การย่อยสลายสารอินทรีย์โดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2)/อัลตราไวโอเลต เป็นต้น

1.1.2 ชนิดของตัวแคตาลิสต์

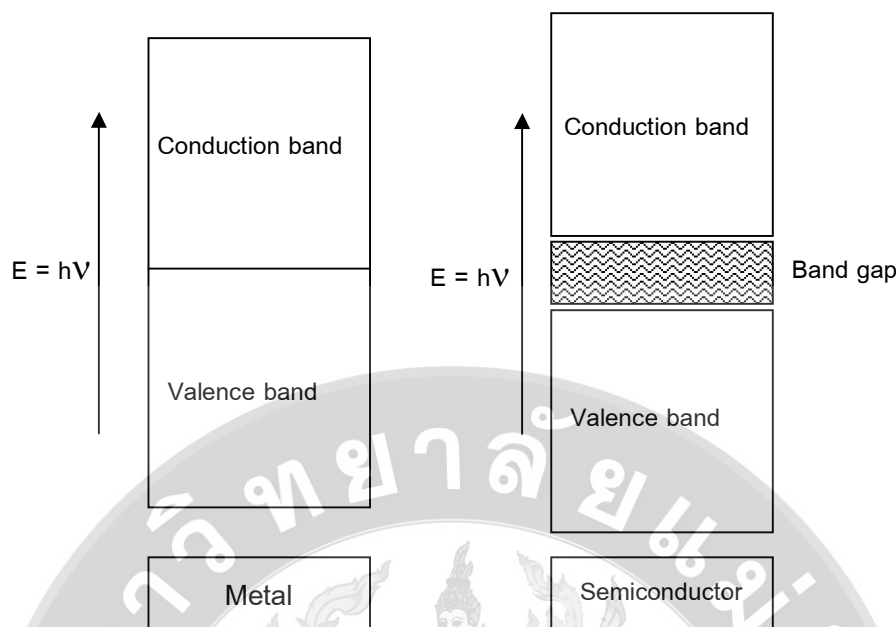
สาร 2 ชนิดที่ใช้เป็นตัวแคตาลิสต์ในปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติก ได้แก่

ก. โลหะตัวนำ (Transition Metal) เช่น ทองแดง โคโรเมียม นิกเกิล เป็นต้น

ข. สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) แคดเมียมซัลไฟด์ (CdS) สังกะสีออกไซด์ (ZnO) เป็นต้น

สารกึ่งตัวนำแต่ละตัวมีลักษณะที่แตกต่างกัน ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำที่นิยมนำมาเป็นตัวแคตาไลสต์ในกระบวนการโฟโตแคตาไลติก เพราะว่ามีคุณสมบัติดังนี้ มีความสามารถในการละลายน้ำต่ำ (Low solubility), มีความเสถียรภาพ (Stable upon photo-irradiation), ไม่แพง, ไม่เป็นพิษ, ทนต่อการกัดกร่อน, มีพื้นที่ผิวมาก, มีแถบต้องห้าม (Band Gap) ขนาดใหญ่ จึงป้องกันการรวมตัวใหม่ของอิเล็กตรอนและโฮล เมื่อเปรียบเทียบกับสารกึ่งตัวนำตัวอื่น และยังสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้หลายครั้ง

องค์ประกอบของโลหะตัวนำและสารกึ่งตัวนำประกอบด้วยแถบวาเลนซ์ (Valence band) และแถบการนำ (Conduction band) ในโลหะตัวนำจะมีแถบวาเลนซ์และแถบการนำ ติดกัน แต่ในสารกึ่งตัวนำแถบวาเลนซ์และแถบการนำจะไม่ติดกัน โดยถูกคั่นด้วยแถบต้องห้าม (Band gap) เมื่ออิเล็กตรอน (Electron, e^-) ที่อยู่ในแถบวาเลนซ์ได้รับพลังงานจากแสง ($h\nu$) อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ไปยังแถบการนำ ในขณะที่บริเวณแถบวาเลนซ์จะเกิดโฮล (Hole, h^+) ซึ่งเป็นประจุบวกสามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระในแถบการวาเลนซ์ ส่วนแถบการนำอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่มาจากแถบวาเลนซ์จะเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระทั่วแถบการนำเช่นกัน ปรากฏการณ์นี้ทำให้เกิดคู่อิเล็กตรอน-โฮล (Electron-hole, e^-/h^+) ในโลหะตัวนำคู่อิเล็กตรอน-โฮล สามารถเคลื่อนที่ไประหว่างแถบวาเลนซ์และ แถบการนำได้ง่ายและรวดเร็วเพราะว่าไม่มีแถบต้องห้าม ด้วยเหตุนี้จึงเป็นสาเหตุให้อิเล็กตรอนและโฮล รวมตัวกันใหม่ได้ง่ายสำหรับโลหะตัวนำ ในทางตรงกันข้าม การรวมตัวใหม่ของอิเล็กตรอนและโฮลในสารกึ่งตัวนำเกิดได้ยากเพราะว่ามีแถบต้องห้ามคั่นอยู่ ทำให้คู่อิเล็กตรอน-โฮลอยู่ได้นาน ภาพที่ 5 แสดงปฏิกิริยาระหว่างพลังงานจากแสงกับโลหะตัวนำและสารกึ่งตัวนำ ข้อแตกต่างของพลังงานแถบต้องห้ามของโลหะตัวนำ สารกึ่งตัวนำและฉนวนแยกได้ยาก ขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายปัจจัย ได้แก่ ระดับพลังงานแถบต้องห้าม ระดับพลังงานแถบการนำและระดับพลังงานวาเลนซ์



ภาพที่ 5 ปฏิกริยาระหว่างพลังงานแสงกับโลหะตัวนำและสารกึ่งตัวนำ

1.1.3 กลไกของปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติก (Mechanisms of photocatalytic reaction)

ปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติก ส่วนที่ผิวของสารกึ่งตัวนำที่มีโฮลจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) และน้ำ เกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล และเรดิคัลตัวอื่น ดังแสดงในสมการที่ 5 และสมการที่ 6 ส่วนที่ผิวสารกึ่งตัวนำที่มีอิเล็กตรอนจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับออกซิเจนที่ดูดซับบนผิวสารกึ่งตัวนำ เกิดเป็นซูเปอร์ออกไซด์ไอออนเรดิคัล เปอร็อกไซด์ไฮดรอกซิลเรดิคัล ดังแสดงในสมการที่ 7 และสมการที่ 8 และไฮโดรเจนไดออกไซด์ (H_2O_2) เกิดจากปฏิกิริยาของน้ำกับซูเปอร์ออกไซด์ซึ่งเป็นตัวที่ทำให้เกิดไฮดรอกซิลเรดิคัล ดังแสดงในสมการที่ 9 และสมการที่ 10 ในขณะที่สภาวะที่มีออกซิเจนไม่เพียงพอโปรตรอนซึ่งเกิดจากการแตกตัวของน้ำก็จะเข้ามาจับกับอิเล็กตรอนแทนเกิดเป็นไฮโดรเจนเรดิคัล (Hydrogen radical, $\text{H}^\bullet$) ตามสมการที่ 11 และพบว่าไฮดรอกซิลเรดิคัล เป็นสารออกซิแดนท์หลักในปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติก เพราะไฮดรอกซิลเรดิคัลเป็นสารที่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยาซึ่งรองจาก $\text{F}^\bullet$ แต่สูงกว่า $\text{Cl}^\bullet$ และทำปฏิกิริยากับสารประกอบอินทรีย์ได้ทุกชนิด การเกิดเรดิคัลต่างๆ ได้แสดงไว้ดังนี้

การกระตุ้น



การเกิดเรดิคัลจาก e^- / h^+



การรวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอนและโฮล (Electron-hole recombination)



เมื่อ

h^+ คือ โฮลที่แถบวาเลนซ์ (Valence band hole)

e^- คือ อิเล็กตรอนที่แถบการนำ (Conduction band electron)

$OH^\bullet$ คือ ไฮดรอกซิลเรดิคัล (Hydroxyl radical)

$O_2^{\bullet -}$ คือ ซูเปอร์ออกไซด์อ็อกซิเจนเรดิคัล (Superoxide in radical)

$HO_2^\bullet$ คือ เปอร์ไฮดรอกซิลเรดิคัล (Perhydroxyl radical)

$H^\bullet$ คือ ไฮโดรเจนเรดิคัล (Hydrogen radical)

เนื่องจากไฮดรอกซิลเรดิคัลและโฮลที่ผิวของตัวแคตาลิสต์มีสมบัติเป็นประจุบวก การออกซิไดซ์ของโฮลกับไฮดรอกไซด์อ็อกซิเจนได้ไฮดรอกซิลเรดิคัล และขณะเดียวกันโฮลเกิดการออกซิไดซ์กับสารอินทรีย์ด้วย ดังนั้นการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของโฟโตแคตาลิสต์จึงเกิดขึ้นได้ 2 ทางคือ

1) การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของโฮลกับไฮดรอกไซด์อ็อกซิเจนหรือน้ำได้ไฮดรอกซิลเรดิคัลและปฏิกิริยาของอิเล็กตรอนกับออกซิเจนหรือไฮโดรเจนอ็อกซิเจน ได้ซูเปอร์ออกไซด์อ็อกซิเจนเรดิคัล เปอร์ไฮดรอกซิลเรดิคัล หรือไฮโดรเจนเรดิคัล

2) การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยตรงของสารอินทรีย์ที่ดูดติดบนตัวแคตาลิสต์กับไฮโดรเจน ซึ่งความสามารถของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารอินทรีย์มีมากกว่าความสามารถของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันบนไทเทเนียมไดออกไซด์หรือตัวแคตาลิสต์อื่น

การทบทวนวรรณกรรม

ปัจจุบันมีเทคนิคที่ใช้ในการสังเคราะห์ฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่หลากหลาย ยกตัวอย่างเช่น โซลเจล (Sol-gel) (Wang and Huang, 2008) ไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) (Reddy et al., 2008) สเปกเตอร์ริงโดยใช้คลื่นวิทยุ (Radio frequency reactive sputtering) (Ottaviano et al., 2004) แมกนีตรอนสเปกเตอร์ริง (magnetron sputtering) (Yamagishi et al., 2003) เลเซอร์ (Laser) (Beke et al., 2007) และ พลาสมาและลำไอออน (Plasma and ion beam assisted) (Gracia et al., 2003) เป็นต้น งานวิจัยสำหรับโครงการนี้มีความสนใจศึกษาการสังเคราะห์ฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์โดยวิธีโคลด์พลาสมา (Cold plasma) บทนี้จึงได้มีการทบทวนวรรณกรรมจากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องดังนี้

ไทเทเนียมออกไซด์ส่วนใหญ่นั้นจะเป็นสารประกอบไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ซึ่งเป็นออกไซด์ชนิดที่เรียกว่า n-type semiconductor ซึ่งจะเกิดปรากฏการณ์เปล่งแสง (Luminescence light) ขึ้นโดยจะตอบสนองต่อแสงอัลตราไวโอเล็ต ซึ่งการให้แสงออกมานั้นจะมีค่าความยาวคลื่นในช่วง 300 ถึง 700 นาโนเมตร ซึ่งพบว่าค่าความยาวคลื่นเปลี่ยนไปเนื่องจากผลของการเปลี่ยนเฟสของไทเทเนียมไดออกไซด์ (Suzaki et al., 2006) และนอกจากนี้ยังศึกษาอิทธิพลของขนาดอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์จากการวิเคราะห์สมบัติทางแสงจากสเปกตรัมที่ได้ของ Photoluminescence พบว่าขนาดของอนุภาคเล็กลงจะตอบสนองต่อค่าความยาวคลื่นมีค่ามากขึ้น (Shift toward) ซึ่งก็เป็นผลจากขนาดอนุภาค (Size effect) (Ueda and Ohtsuka, 2002) และผลของความหนาของฟิล์มส่งผลต่อการเปล่งแสง ซึ่งพบว่าความหนาของฟิล์มมากขึ้นจะส่งผลตอบสนองต่อความยาวคลื่นให้ค่าที่สูงขึ้น ยกตัวอย่างเช่น ที่ความหนาของฟิล์มประมาณ 330 นาโนเมตร มีการตอบสนองต่อแสงที่ความยาวคลื่น 313 นาโนเมตร และเมื่อความหนาของฟิล์มเพิ่มขึ้นถึง 600 นาโนเมตร จะตอบสนองที่ความยาวคลื่น 365 นาโนเมตร เป็นต้น (Khan et al., 2008) ต่อไปจะพิจารณาถึงโครงสร้าง พบว่าไทเทเนียมออกไซด์ส่วนใหญ่จะประกอบด้วยสองโครงสร้างที่เสถียรคือ รูไทล์ (Rutile) และ อนาเทส (Anatase) ซึ่งจะเปล่งแสงออกมาที่ความยาวคลื่นต่างกันไป พบว่าโครงสร้างแบบรูไทล์ (rutile) จะตอบสนองที่ความยาวคลื่น 314 นาโนเมตร และโครงสร้างอนาเทสมีการตอบสนองต่อความยาวคลื่นที่เพิ่มขึ้นประมาณ 399 นาโนเมตร นอกจากนี้เมื่อวิเคราะห์ด้วย

เครื่อง X-ray photo spectroscopy ยืนยันต่อเฟสต่างๆ ที่เกิดขึ้นในฟิล์มของไทเทเนียมออกไซด์ ซึ่งแสดงพลังงานยึดเหนี่ยวของไทเทเนียมที่ 455.9, 456.7 และ 458.5 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งตรงกับฟิสิกของ Ti^{+4} , Ti^{+3} และ Ti^{+2} ซึ่งนั่นก็คือสารประกอบของ TiO_2 , Ti_2O_3 และ TiO ตามลำดับ (Shinde et al., 2008)

ไทเทเนียมไดออกไซด์ในรูปแบบของอนาเทสมีความสามารถทางโฟโตแคตาลิสต์สูง โดยสามารถเตรียมได้ด้วยเทคนิคพลาสมาที่เกิดจากการอาร์ค (Arc plasma evaporation) (Kumar et al., 2000) และการให้อุณหภูมิแก่ไทเทเนียมไดออกไซด์ประมาณ 300 องศาเซลเซียส ส่งผลให้เกิดความเป็นผลึกของอนาเทสที่ดีที่สุดในการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ตกเคลือบบนกระจก มีการศึกษาผลของอุณหภูมิและความดันของก๊าซต่อการสังเคราะห์อนาเทสและรูไทล์ (Miyata et al., 2006) พบว่าโครงสร้างของฟิล์มเปลี่ยนจากอสัณฐานเป็นอนาเทสเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 350 เป็น 500 องศาเซลเซียส และปรากฏรูไทล์เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นประมาณ 750-800 องศาเซลเซียส นอกจากนั้นความดันของก๊าซออกซิเจนยังส่งผลต่อโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์พบว่าเมื่อความดันของก๊าซออกซิเจนเพิ่มสูงขึ้นจะปรากฏความเป็นผลึกของโครงสร้างลดลง นอกจากนั้นพบว่าความเป็นผลึกที่ดีจะส่งผลต่อปรากฏการณ์โฟโตแคตาลิติกที่ดีไปด้วย ไม่ว่าจะเป็นรูไทล์, อนาเทสและรูไทล์ จากการทดลอง (Long et al., 2008) พบว่า อนาเทส หรือ ส่วนผสมของอนาเทสและรูไทล์จะเป็นตัวแคตาลิสต์ที่ดี โดยทำการทดลองหลังจากทำการสเป็คเตอร์ริงไทเทเนียมไดออกไซด์แล้วนำไปอบอ่อนที่อุณหภูมิประมาณ 400 องศาเซลเซียส จะส่งผลให้เกิดผลึกในรูปแบบของอนาเทสที่ดี แต่อย่างไรก็ตาม ถ้าการสังเคราะห์ฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์จะส่งผลให้ปรากฏการณ์โฟโตแคตาลิติกต่ำเมื่อมีความเป็นอสัณฐานในฟิล์มนั้นเพิ่มมากขึ้น

ไทเทเนียมไดออกไซด์นิยมนำมาประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมสีแทนบ้าน, เครื่องสำอาง, อาหาร, เครื่องกรองน้ำ, สิ่งทอ, เซนเซอร์ (Sensor) และชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ เป็นต้น เนื่องจากรูไทล์เป็นรูปแบบที่เสถียรที่อุณหภูมิและข้อดีหลายประการ เช่น ทนต่อสารเคมี มีดัชนีหักเหสูง ราคาถูก เป็นต้น (Eufinger et al., 2007)

ปัจจุบันมีเทคนิคมากมายที่ใช้ในการสังเคราะห์ฟิล์มบางโดยเฉพาะอย่างยิ่งภายใต้สถานะพลาสมา (สถานะหนึ่งของสสาร นอกจากของแข็ง, ของเหลว และก๊าซ) ซึ่งส่วนใหญ่นิยมทำการทดลองในสภาวะความดันบรรยากาศที่ต่ำมากอยู่ในช่วง (10^{-3} torr และ 1 torr) (Mane et al., 2006) ทำให้เทคโนโลยีนี้มีต้นทุนค่อนข้างสูงเนื่องจากต้องใช้เครื่องลดความดันบรรยากาศ แต่อย่างไรก็ตามเราสามารถสังเคราะห์ฟิล์มบางในสถานะพลาสมาภายใต้ความดันบรรยากาศปกติ โดยทำให้ก๊าซแตกตัวเป็นพลาสมาจากการให้ความต่างศักย์ระหว่างขั้วแคโทดและแอโนดในบรรยากาศปกติ ซึ่งเรียกเทคโนโลยีนี้ว่า โคลด์พลาสมา (Cold plasma) หรือ ข้อดีของเทคนิคนี้คือ ลดต้นทุนในเรื่อง

ของการทำให้ความดันต่ำสามารถทำภายใต้บรรยากาศปกติ และสามารถเคลือบบนผิวของวัสดุได้อย่างหลากหลายเนื่องจากอุณหภูมิในการสังเคราะห์ต่ำจึงไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงสมบัติของวัสดุ นอกจากนี้ ขนาดและรูปร่างของวัสดุที่ใช้ไม่จำกัดขึ้นอยู่กับขนาดอิเล็กทรอนิกส์และทิศทางของก๊าซ เป็นต้น (Bardos and Barankova, 2000)

พลาสมาสามารถเกิดขึ้นได้โดยอาศัยแหล่งกำเนิดไฟฟ้าแบบกระแสตรง (DC) หรือพลังงานจากคลื่นความถี่วิทยุ (RF) หรือ ไมโครเวฟ เป็นต้น ซึ่งพบว่าพลาสมาที่เกิดขึ้นจะให้ความร้อนเกิดขึ้นเป็นจำนวนมาก ประมาณ 10^4 องศาเซลเซียส หรือเรียกว่า “Hot plasma” หรือ “Thermal equilibrium” โดยเทคนิคดังกล่าวนี้จะเกิดขึ้นภายใต้สภาวะสุญญากาศ ที่มีความดันบรรยากาศที่ต่ำมาก ส่วนพลาสมาอีกประเภทหนึ่งซึ่งเรียกว่า “Non-equilibrium plasma” หรือ “Cold plasma” เป็นการเกิดพลาสมาภายใต้สภาวะความดันบรรยากาศปกติ แต่อาศัยความต่างศักย์ที่มีกำลังที่ค่อนข้างสูงเพื่อทำให้เกิดการแตกตัวเป็นพลาสมาได้ การเกิดพลาสมาที่บรรยากาศปกติกำลังได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากสามารถลดงบประมาณในส่วนของการระบบสุญญากาศได้ (Terajima and Koinuma, 2004) และมีการ ศึกษาการปรับปรุงผิวของเส้นใยพอลิเมอร์โดยการพลาสมาเจ็ทวิธีใหม่ที่ความดันบรรยากาศปกติ พบว่าอุณหภูมิของพลาสมาที่ได้อยู่ในช่วง 25-30 องศาเซลเซียส ซึ่งความร้อนในช่วงดังกล่าวสามารถทำการปรับปรุงเฉพาะที่ผิวของวัสดุของพอลิเมอร์โดยไม่ทำให้ส่วนถัดไปจากผิวเกิดความเสียหายได้ โดยทั่วไปการเกิดพลาสมาภายใต้บรรยากาศปกติจะเกิดความร้อนค่อนข้างสูงกว่า ซึ่งมีอุณหภูมิอยู่ในช่วง 50-300 องศาเซลเซียส และพบว่าความยาวของพลาสมาเจ็ทที่มีความสัมพันธ์กับอัตราการไหลของก๊าซ เมื่ออัตราการไหลของก๊าซเพิ่มสูงความยาวของพลาสมาเจ็ทก็เพิ่มสูงขึ้น แต่อย่างไรก็ตามความยาวของพลาสมาเจ็ทอยู่ในระดับของมิลลิเมตร (Cheng et al., 2006) ซึ่ง [31,27] นอกจากนี้ได้สนใจถึงการเปลี่ยนแปลงอัตราการไหลของอากาศตั้งแต่ 2-5 slm พบว่าพลาสมาเจ็ทที่มีความยาวสูงสุดเท่ากับ 15 มิลลิเมตรที่อัตราการไหลของอากาศเท่ากับ 5 slm ภายใต้ความศักย์ไฟฟ้าประมาณ 4.69 kV (Kang et al., 2010) ในปัจจุบันพอลิเมอร์ได้รับความสนใจที่จะนำไปใช้ในวงการอุตสาหกรรมเพิ่มมากขึ้น โดยเฉพาะพอลิโพรไพลีน (Polypropylene, PP) ถูกนำไปใช้งานในกลุ่มของอุตสาหกรรมยานยนต์ เช่น กันชนรถยนต์โดยลูกค้ามีความต้องการให้สีของกันชนรถยนต์เป็นสีเดียวกับสีรถ ดังนั้นเทคนิคการปรับปรุงผิวด้วยพลาสมาที่บรรยากาศปกติ จึงมีความเหมาะสมเป็นอย่างมากกับวัสดุกลุ่มดังกล่าว ทั้งนี้จุดมุ่งหมายของการปรับปรุงผิวของพอลิโพรไพลีนเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของยึดเกาะของเม็ดสีกับวัสดุกลุ่มดังกล่าวเพิ่มมากขึ้น หรือ ปรับปรุงความสามารถในการเปียกผิว (Wettability) เพิ่มประสิทธิภาพความเข้ากันได้กับร่างกาย (Bio-compatibility) และอื่นๆ อีกมากมาย ซึ่งส่วนใหญ่มีความต้องการที่จะปรับปรุงสมบัติเฉพาะที่ผิวทั้งสิ้น (Chan et al., 1996), (Khonsari et al., 2001), (Dayss et al.,

1999) นอกจากนั้นมีการนำเทคนิคการปรับปรุงผิวด้วยเทคนิคโพลีพลาสมาประยุกต์ใช้ในวงการทางการแพทย์อีกด้วย (Kim et al., 2010), (Kang et al., 2010)

ดังนั้นงานวิจัยนี้มีความสนใจการสังเคราะห์ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ ๓ ความดันบรรยากาศปกติและที่อุณหภูมิห้อง หรือเรียกเทคนิคนี้ว่า โพลีพลาสมา (Cold plasma) เนื่องจากเทคนิคนี้สามารถสร้างขึ้นมาได้ง่าย, ต้นทุนในการสร้างเครื่องไม่สูง, ชิ้นงานที่นำมาปรับปรุงผิวไม่จำกัดขนาด สามารถตกเคลือบได้ทั่วถึงแม้ว่าชิ้นงานจะมีรูปร่างซับซ้อน นอกจากนั้นเทคนิคไม่ทำให้สมบัติโดยรวม (Bulk property) เปลี่ยนแปลง เนื่องจากอุณหภูมิขณะที่ทำการสังเคราะห์ไม่สูงมากนัก ไม่ถูกจำกัดอยู่ในแชมเบอร์ (Chamber) และไม่เป็นมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม การสังเคราะห์ฟิล์มบางโดยวิธีพลาสมาเป็นเทคโนโลยีค่อนข้างใหม่ และเป็นที่นิยม ทั้งเป็นเทคโนโลยีสะอาด จากข้อดีหลายประการงานวิจัยนี้ได้เล็งเห็นความสำคัญของเทคนิคนี้ เพื่อใช้ในการสังเคราะห์ฟิล์มดังกล่าว ในการทดลองนี้ที่มีอยู่ในบรรยากาศปกติที่ประกอบด้วยก๊าซออกซิเจนเป็นจำนวนมาก ดังนั้นจึงอาศัยก๊าซออกซิเจนเป็นตัวกลาง (Medium) และเหนี่ยวนำด้วยอิเล็กตริกอลดิสชาร์จ (Electrical discharge) เพื่อให้เกิดพลาสมา จากการให้ความต่างศักย์และความถี่ค่อนข้างสูงระหว่างขั้วอิเล็กโทรด จนกระทั่งพลังงานที่เกิดขึ้นสูงมากพอที่จะไปกระตุ้นทำให้ก๊าซออกซิเจนเกิดการแตกตัวอยู่ในสถานะไอออนและตกเคลือบไปลงบนชิ้นงาน และหลังจากนั้นจะเกิดปฏิกิริยากับผิวของชิ้นงานจนเกิดเป็นฟิล์มเคลือบบนชิ้นงานได้ นอกจากนั้นได้ศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer ; XRD) เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึก และองค์ประกอบเฟส การกระจายพลังงานรังสีเอ็กซ์ (Energy dispersive spectrometry ; EDS) เพื่อวิเคราะห์หาองค์ประกอบธาตุบนฟิล์ม ลักษณะทางสัณฐานวิทยาจากภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope ; SEM) ด้านสมบัติทางแสงของฟิล์มดังกล่าวศึกษาด้วยเทคนิคการส่องผ่านจากเครื่อง UV-Vis spectrophotometer

อุปกรณ์และวิธีการวิจัย

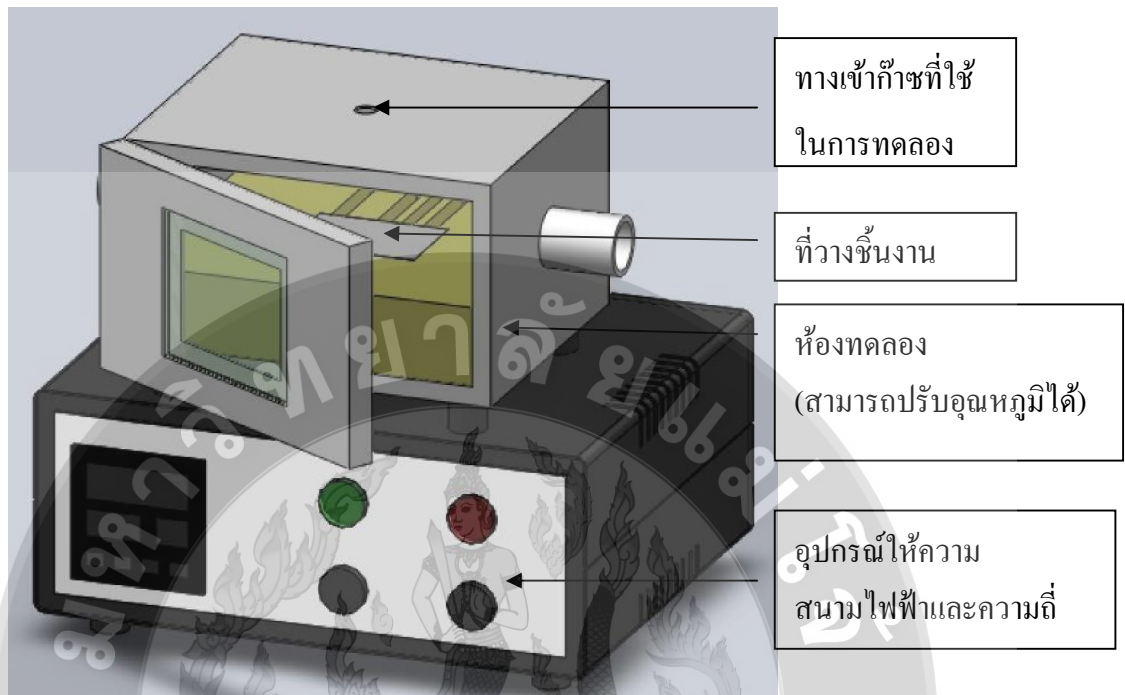
บทนี้จะกล่าวถึงวิธีการทดลองสำหรับงานวิจัยโครงการ เรื่อง “การสังเคราะห์ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์โดยวิธีโคล์พลาสมา” โดยจะอธิบายถึงเครื่องกำเนิดโคล์พลาสมา ขั้นตอนการเตรียมฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ รวมทั้งการศึกษาลักษณะเฉพาะและศึกษาสมบัติทางแสงของฟิล์มดังกล่าว

เครื่องกำเนิดโคล์พลาสมา

เครื่องกำเนิดโคล์พลาสมาสำหรับใช้ในงานวิจัยนี้แสดงดังภาพที่ 6 ประกอบด้วยวัสดุและอุปกรณ์ดังต่อไปนี้

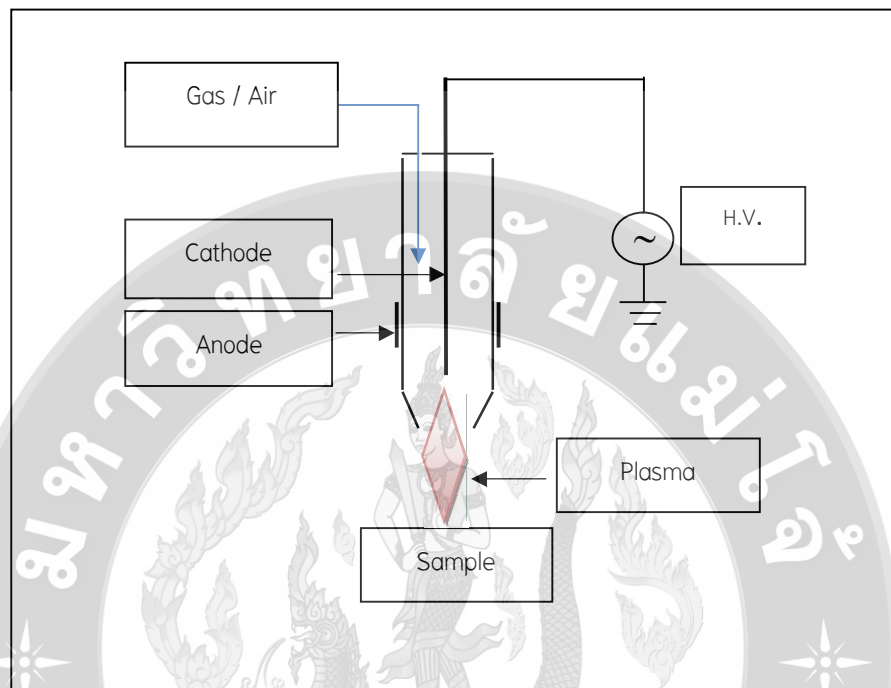
- ชุดอุปกรณ์ที่ให้สนามไฟฟ้าสลับ (ให้ค่าสนามไฟฟ้าสูงสุด 10 กิโลโวลต์)
- ชุดอุปกรณ์ที่ให้ความถี่ (ให้ค่าความถี่สูงสุด 50 กิโลเฮิร์ตซ์)
- ชุดควบคุมอุณหภูมิ
- จนวนเซรามิกส์ทนความร้อน
- กระฉกทนความร้อน
- ห้องทดลองและที่วางชิ้นงานทำจากเหล็กกล้าไร้สนิม
- หลอดแก้วขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 8 มิลลิเมตร สำหรับเป็นทางเข้าของก๊าซไน

ระบบ



ภาพที่ 6 แสดงเครื่องกำเนิดโคล์พลาสมา

เครื่องโคล์พลาสมาสำหรับการสังเคราะห์ฟิล์มในงานวิจัยนี้ แสดงดังภาพที่ 6 ประกอบด้วยชุดอุปกรณ์ที่กำเนิดพลาสมาของก๊าซ Ar ความดันบรรยากาศปกติซึ่งประกอบด้วยเครื่องกำเนิดสนามไฟฟ้าและความถี่สูง และชุดอุปกรณ์สำหรับวางชิ้นงาน สำหรับก๊าซจะไหลเข้ามายังระบบโดยผ่านท่อแก้วด้านบน และตรงบริเวณที่วางชิ้นงานสามารถปรับอุณหภูมิได้



จากภาพที่ 7 แสดงการเกิดพลาสมา

โดยอาศัยการเหนี่ยวนำจากสนามไฟฟ้าและความถี่สูงผ่านขั้วแคโทดและแอโนด เมื่อก๊าซไหลผ่านระหว่างขั้วทั้งสองและได้รับพลังงานที่สูงมากพอจนกระทั่งก๊าซนั้นเกิดการแตกตัวเป็นไอออน ซึ่งเรียกว่า สถานะของพลาสมา พุ่งตกเคลือบลงมาบนพื้นผิวของชิ้นงาน

การเตรียมสารละลายเพื่อใช้ในการเตรียมฟิล์มด้วยเทคนิคโคล์พลาสมา

ขั้นตอนการเตรียมชิ้นงานและสารละลาย

1. ตัดกระจกสไลด์ให้มีรูปทรงเป็นสี่เหลี่ยมจัตุรัสสองขนาดได้แก่ ขนาด 1 เซนติเมตร x 1 เซนติเมตร (สำหรับการใช้วิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD, EDS และ SEM) และขนาด 3 เซนติเมตร x 3 เซนติเมตร
2. ทำความสะอาดกระจกที่ตัดเรียบร้อยแล้ว ด้วยการล้างด้วยอะซิโตน (Acetone) ตามด้วยแอลกอฮอล์ (Alcohol) และเป่าให้แห้ง
3. เตรียมสารละลายผสมระหว่าง $TiCl_4$ กับน้ำกลั่นเจือจางซึ่งมีความเข้มข้น 0.1 โมล
4. นำกระจกที่เตรียมไว้มาจุ่มลงในสารละลายที่เตรียมไว้ในข้อ 3. เป็นเวลา 60 วินาที และทิ้งไว้ให้แห้ง (ประมาณ 90 วินาที) หลังจากนั้นนำไปวางไว้บนที่วางชิ้นงานในห้องทดลอง ปิดฝาห้องทดลองให้เรียบร้อยก่อนที่จะทำการกำเนิดพลาสมา

ขั้นตอนการกำเนิดพลาสมาภายใต้ความดันบรรยากาศปกติ

5. เปิดวาล์วก๊าซเพื่อให้ก๊าซไหลผ่านหลอดแก้วขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 8 มิลลิเมตร เพื่อบังคับทิศทางการไหลของก๊าซให้เข้าไปในห้องทดลอง ก๊าซจะไหลผ่านระหว่างขั้วแคโทด (ทำจากทองเหลือง) และขั้วแอโนด (ทำจากทองแดง) ในงานวิจัยนี้ได้ใช้ทั้งก๊าซไนโตรเจน และอากาศ
6. เปิดปุ่ม power และให้ความต่างศักย์ 5 กิโลโวลต์ ความถี่ 30 KHz กับระบบตามลำดับ (ซึ่งในการทดลองจะสามารถปรับความต่างศักย์ได้สูงถึง 5 กิโลโวลต์ และความถี่สูงถึง 30 KHz และให้กำลังถึง 100 วัตต์) จนกระทั่งเกิดพลาสมาที่เสถียรหรือคงที่
7. กรณีถ้าต้องการศึกษาผลของอุณหภูมิสามารถปรับอุณหภูมิได้สูงถึง 600 องศาเซลเซียส ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของอุณหภูมิด้วย โดยทำการเปิดปุ่มควบคุมอุณหภูมิ และตั้งอุณหภูมิไว้ที่ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลาคงที่ 20 นาที เมื่อครบกำหนดเวลานำชิ้นงานนั้นออก และทดลองเหมือนเดิมตั้งแต่ข้อ 1. ถึง ข้อ 6. แต่เปลี่ยนอุณหภูมิเป็น 450 องศาเซลเซียส 500 องศาเซลเซียส และ 550 องศาเซลเซียส
8. นำชิ้นงานที่ได้ไปศึกษาหาองค์ประกอบเฟส โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) องค์ประกอบของธาตุด้วยเทคนิคพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (EDS) และลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) นอกจากนั้นศึกษาสมบัติ

ทางแสงด้วยเทคนิคการส่องผ่าน (Optical transmission) ด้วยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer ต่อไป

การเตรียมและการหาลักษณะเฉพาะของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์เจือด้วยโลหะอะลูมิเนียม

1. ตัดชิ้นงานโลหะไทเทเนียมบริสุทธิ์ (99.6 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของไทเทเนียม) หน้า 1 มิลลิเมตร ขนาด 1 เซนติเมตร x 1 เซนติเมตร
2. ขัดผิวหน้าของชิ้นงานด้วยกระดาษทรายและขัดเงาด้วยผงอะลูมินาขนาด 0.3 ไมโครเมตร
3. ทำความสะอาดผิวชิ้นงานด้วยสารละลายอะซิโตน และแอลกอฮอล์ ตามลำดับ หลังจากนั้นเป่าชิ้นงานให้แห้ง
4. นำชิ้นงานที่ได้ไปเผาเคลือบที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และ 8 ชั่วโมง ตามลำดับ
5. ตัดแผ่นอะลูมิเนียมบริสุทธิ์แบบบาง ขนาด 1 เซนติเมตร x 1 เซนติเมตร และนำมาวางซ้อนบนชิ้นงานไทเทเนียม และเผาเคลือบที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และ 8 ชั่วโมง ตามลำดับ เมื่อครบกำหนดเวลาทั้งให้ชิ้นงานลดอุณหภูมิถึงอุณหภูมิห้อง
6. นำชิ้นงานไปศึกษาหาองค์ประกอบเฟสและโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) องค์ประกอบของธาตุด้วยเทคนิคพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (EDS) และลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

ผลการวิจัยและวิจารณ์ผลการวิจัย

บทนี้จะกล่าวถึงผลการทดลองจากการวิเคราะห์บนฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ถูกเตรียมขึ้นในงานวิจัยนี้ เพื่อศึกษาทางด้านองค์ประกอบเฟสและระบบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) หาองค์ประกอบธาตุของฟิล์มด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (EDS) ลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (SEM) อีกทั้งศึกษาสมบัติทางแสงจากเทคนิคการส่องผ่าน (Transmittance) ด้วยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการสังเคราะห์ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยเทคนิคโคลด์พลาสมา (Cold plasma) เปรียบเทียบกับการสังเคราะห์ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมด้วยสภาวะเดียวกันแต่ไม่ได้ใช้เทคนิคโคลด์พลาสมา และศึกษาการสังเคราะห์ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์เจือด้วยโลหะอะลูมิเนียม ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

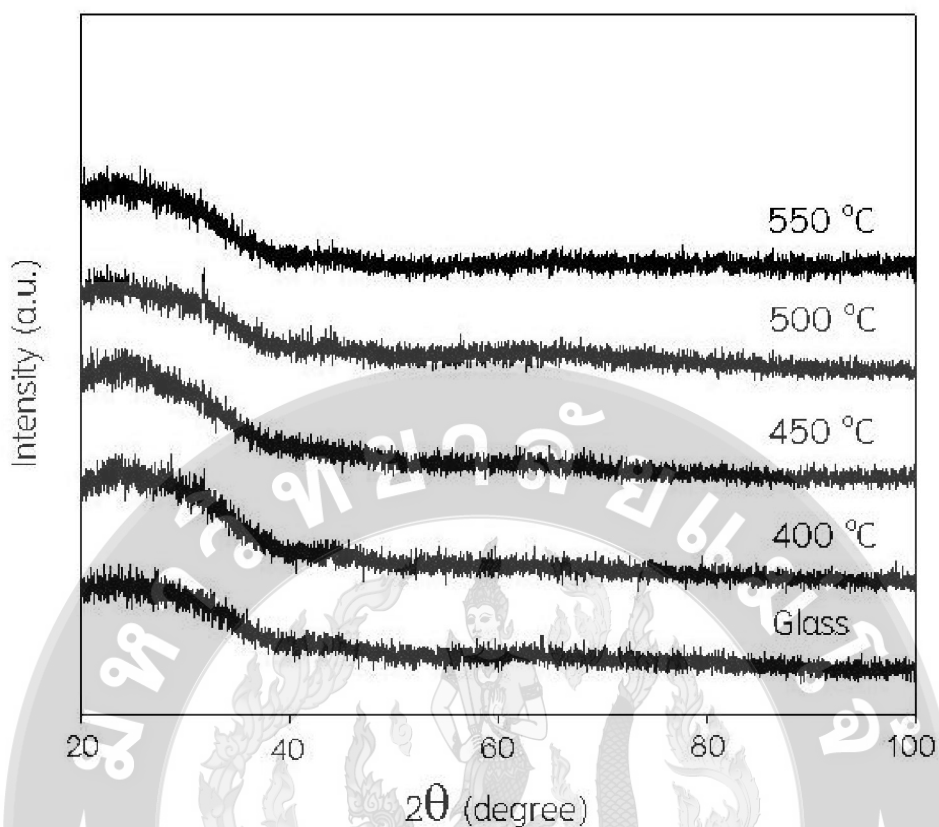
1. ศึกษาการสังเคราะห์ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยเทคนิคโคลด์พลาสมา

การสังเคราะห์ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ระหว่างสารละลายไทเทเนียมเตตระคลอไรด์ (TiCl_4) กับน้ำกลั่นที่มีความเข้มข้น 0.1 โมล บนแผ่นรองรับที่เป็นกระจก ภายใต้สภาวะของไนโตรเจนพลาสมาพร้อมกับให้อุณหภูมิตั้งแต่ 400 องศาเซลเซียส 450 องศาเซลเซียส 500 องศาเซลเซียส และ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที

1.1 การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของฟิล์ม

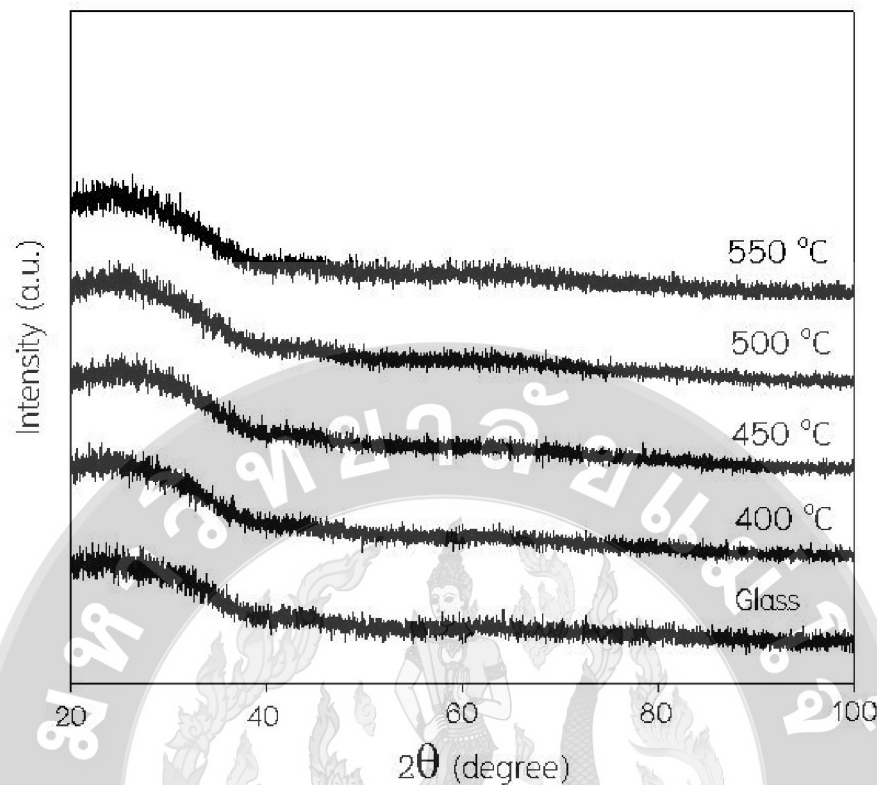
1.1.1 วิเคราะห์หาองค์ประกอบเฟส และโครงสร้างผลึก

ศึกษาหาองค์ประกอบเฟส ความเป็นผลึก และโครงสร้างผลึก ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer; XRD) หลังจากสังเคราะห์ฟิล์มภายใต้สภาวะของไนโตรเจนพลาสมาและปราศจากไนโตรเจนพลาสมาที่อุณหภูมิต่างๆ แสดงดังภาพที่ 8 และ ภาพที่ 9 ตามลำดับ



ภาพที่ 8 สเปกตรัมการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์เอ็กซ์ (XRD) ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ภายใต้สภาวะของไนโตรเจนพลาสมา โดยมีการเพิ่มอุณหภูมิตั้งแต่ 400 องศาเซลเซียส ถึง 550 องศาเซลเซียส

จากภาพที่ 8 สเปกตรัมของการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ภายใต้สภาวะของไนโตรเจนพลาสมา โดยมีการเพิ่มอุณหภูมิตั้งแต่ 400 องศาเซลเซียส ถึง 550 องศาเซลเซียส พบลักษณะของสเปกตรัมทั้งหมดของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) แสดงความเป็นอสัณฐาน (Amorphous) หรือไม่มีความเป็นผลึกโดยสังเกตจากมุม 2θ ในช่วง 25 องศา ถึง 35 องศา สเปกตรัมมีลักษณะฐานค่อนข้างกว้างแสดงว่าไม่มีการเลี้ยวเบนจากผลึกของฟิล์ม ซึ่งคาดว่าอาจจะเป็นผลจากฟิล์มที่เตรียมมีความบางมากจนกระทั่งรังสีเอ็กซ์ทะลุผ่านฟิล์มทำให้การแสดงผลของสเปกตรัมเป็นของแผ่นรองรับที่เป็นกระจกแทน

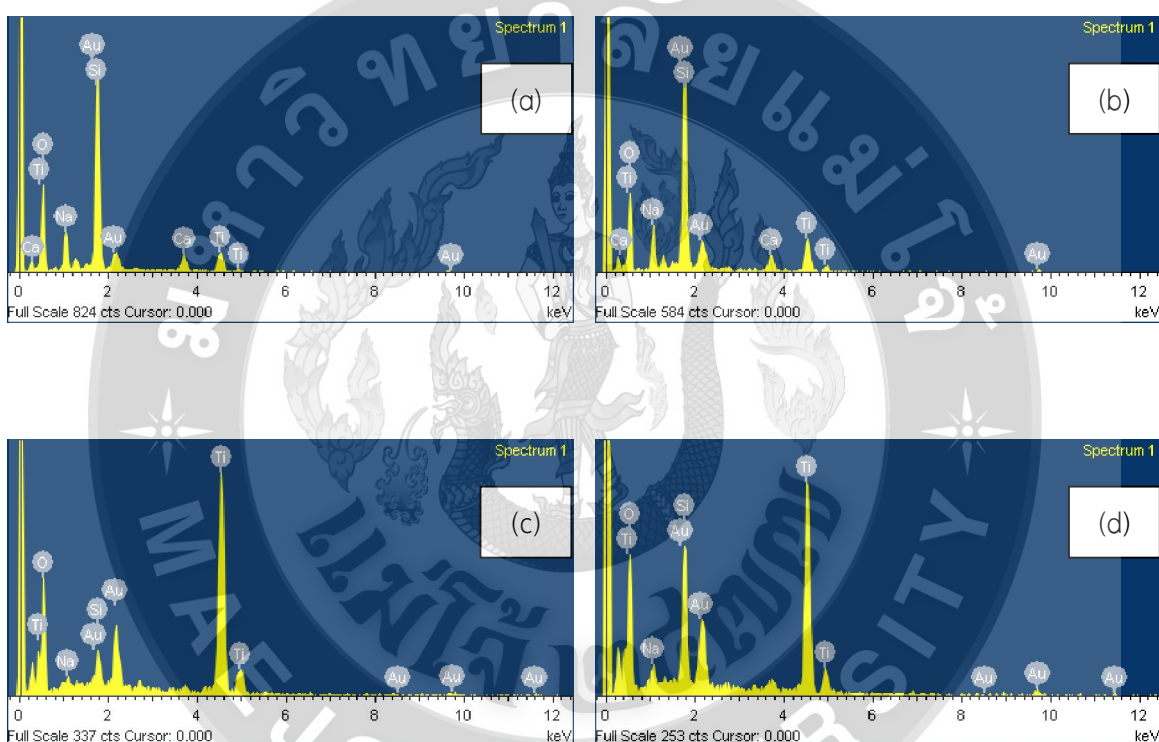


ภาพที่ 9 สเปกตรัมการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์เอ็กซ์ (XRD) ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ไม่ได้อยู่ภายใต้สภาวะของไนโตรเจนพลาสมา มีการเพิ่มอุณหภูมิตั้งแต่ 400 องศาเซลเซียส ถึง 550 องศาเซลเซียส

จากการเปรียบเทียบการสังเคราะห์ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) บนกระจกที่ไม่ได้อยู่ในสภาวะของไนโตรเจนพลาสมา โดยมีการเพิ่มอุณหภูมิตั้งแต่ 400 องศาเซลเซียส ถึง 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาทีเช่นเดียวกัน สเปกตรัมการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์บนฟิล์มดังกล่าวแสดงดังภาพที่ 9 ซึ่งไม่เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผลึกในฟิล์ม เส้นสเปกตรัมในช่วงมุม 2θ ตั้งแต่ 25 องศา ถึง 35 องศา แสดงถึงความเป็นอสัณฐาน (Amorphous) ของฟิล์ม ซึ่งสเปกตรัมจากการวิเคราะห์บนฟิล์มภายใต้สภาวะของพลาสมาและปราศจากพลาสมาของไนโตรเจน ที่อุณหภูมิต่างๆ มีลักษณะที่คล้ายกัน อาจเนื่องจากอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ฟิล์มนี้อาจจะสูงไม่พอที่จะทำให้เกิดผลึกหรือความเป็นระเบียบของผลึกภายในฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ จากการวิเคราะห์ผลการทดลองมีข้อสังเกตว่าพลาสมาของไนโตรเจนนั้นไม่ได้เป็นตัวแปรที่สำคัญต่อโครงสร้างและความเป็นผลึกของฟิล์ม

1.1.2 วิเคราะห์หาองค์ประกอบธาตุหรือองค์ประกอบทางเคมี

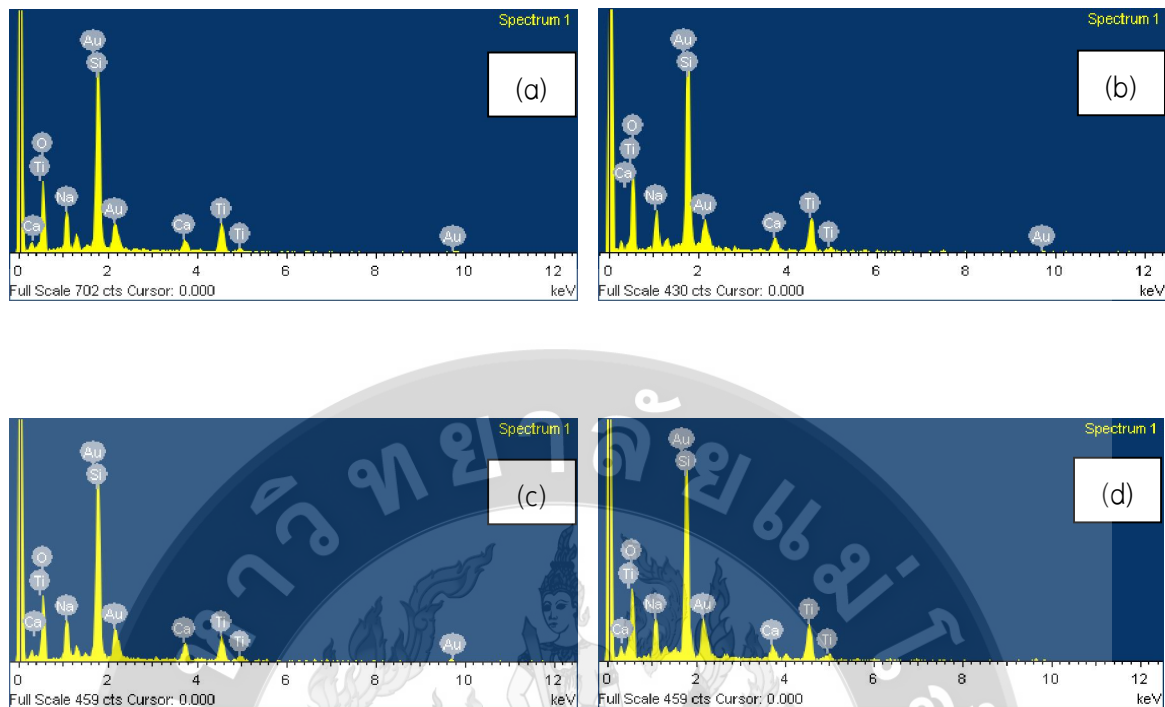
การสังเคราะห์ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์จากเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารละลายไทเทเนียมเตตระคลอไรด์ (TiCl_4) กับ น้ำกลั่น (H_2O) บนแผ่นกระจก ภายใต้สภาวะพลาสมาของไนโตรเจน และปราศจากสภาวะพลาสมาของไนโตรเจนที่อุณหภูมิต่างๆ หลังจากนั้นทำการวิเคราะห์หาองค์ประกอบธาตุหรือองค์ประกอบทางเคมีของด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (EDS) แสดงดังภาพที่ 10 (a) – (d) และ ภาพที่ 11 (a) – (d)



ภาพที่ 10 (a) – (d) สเปกตรัมการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (EDS) ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ภายใต้สภาวะของไนโตรเจนพลาสมา มีการเพิ่มอุณหภูมิตั้งแต่ 400 องศาเซลเซียส 450 องศาเซลเซียส 500 องศาเซลเซียส และ 550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 20 นาที ตามลำดับ

จากภาพที่ 10 (a) – (d) แสดงสเปกตรัมการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (EDS) ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ภายใต้สภาวะของไนโตรเจนพลาสมา และมีการให้อุณหภูมิตั้งแต่ 400 องศาเซลเซียส ถึง 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที พบธาตุไทเทเนียม (Ti) และ ออกซิเจน (O) ซึ่งเป็นองค์ประกอบของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) โดยฟิล์มดังกล่าวเกิดจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของสารละลายไทเทเนียมเตตระคลอไรด์ (TiCl_4) ซึ่งเป็นสารตั้งต้นสำหรับการสังเคราะห์ฟิล์ม นอกจากนั้นพบธาตุซิลิกอน (Si) โซเดียม (Na) และ แคลเซียม (Ca) ซึ่งเป็นองค์ประกอบของกระจกที่เป็นแผ่นรองรับ การพบธาตุดังกล่าวเนื่องจากรังสีเอ็กซ์นั้นสามารถทะลุลงมาถึงแผ่นกระจกทำให้ตรวจพบธาตุเหล่านั้นได้ พบธาตุทอง (Au) เนื่องจากเป็นธาตุที่นำมาเคลือบบนผิวชิ้นงานเพื่อให้ชิ้นงานนั้นสามารถนำไฟฟ้าได้ดี และช่วยให้การถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ได้ภาพที่มีความคมชัดมากยิ่งขึ้น อย่างไรก็ตามจากการวิเคราะห์ไม่พบธาตุคลอรีน (Cl) ที่เป็นหนึ่งในองค์ประกอบของสารตั้งต้น



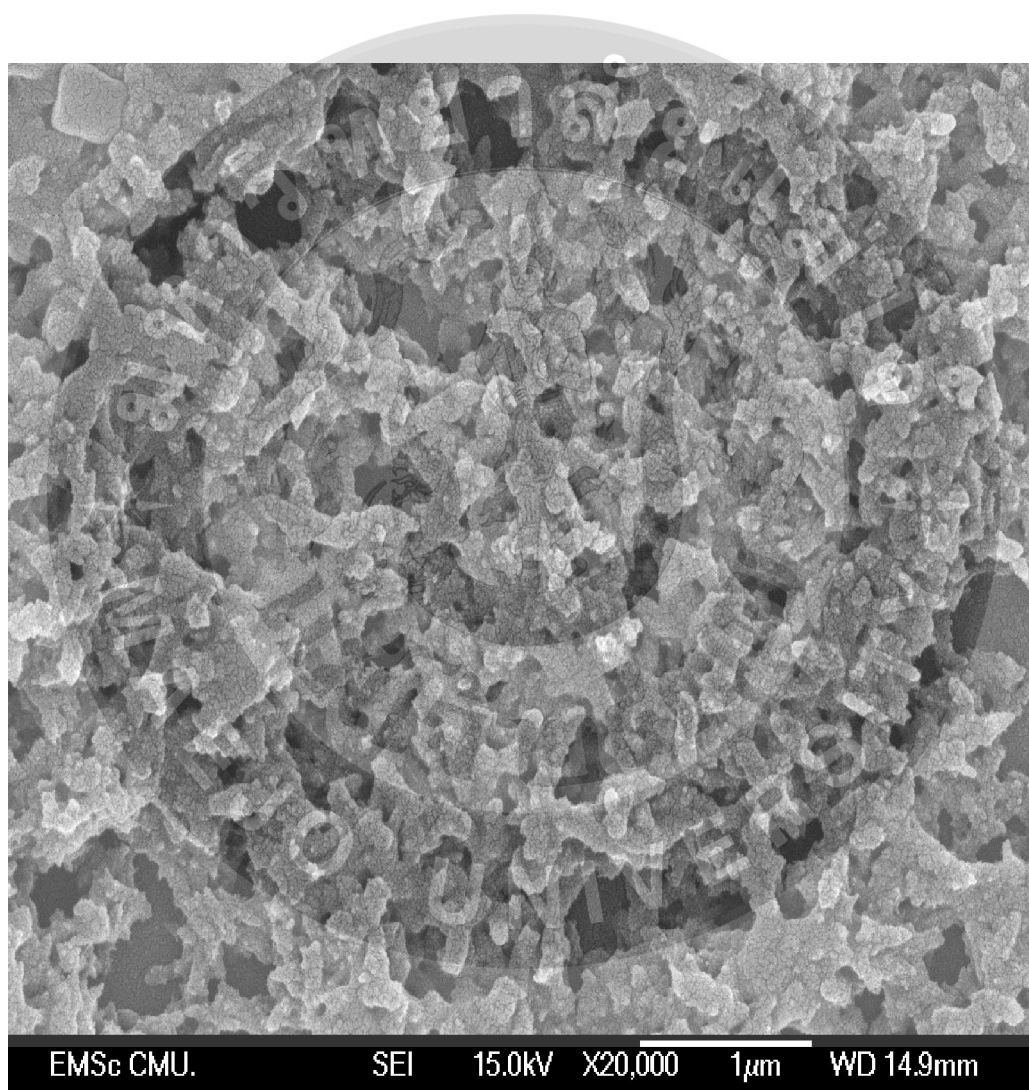


ภาพที่ 11 (a) – (d) สเปกตรัมการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (EDS) ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ปราศจากสถานะของไนโตรเจนพลาสมา มีการเพิ่มอุณหภูมิตั้งแต่ 400 องศาเซลเซียส 450 องศาเซลเซียส 500 องศาเซลเซียส และ 550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 20 นาที ตามลำดับ

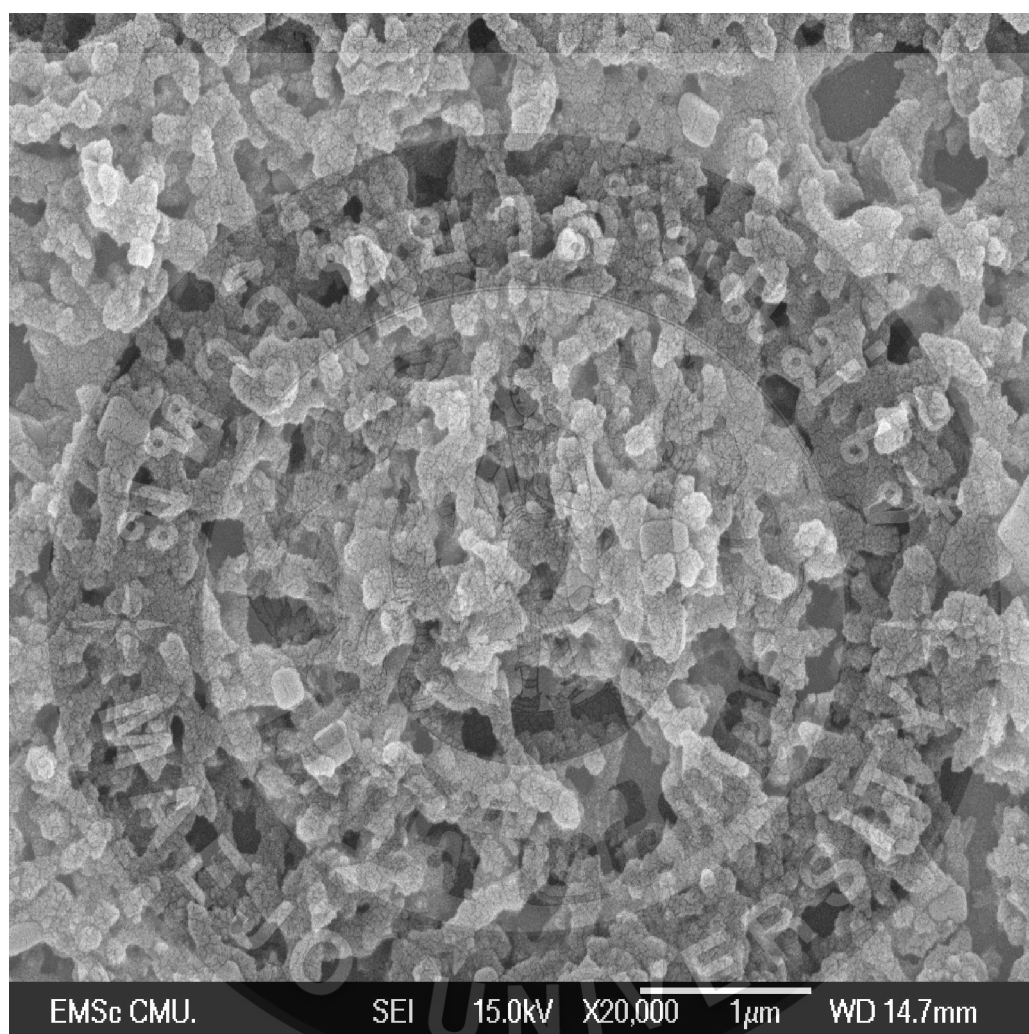
จากภาพที่ 11 (a) – (d) แสดงสเปกตรัมการกระจายพลังงานรังสีเอ็กซ์ (EDS) ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ปราศจากสถานะของไนโตรเจนพลาสมา และมีการให้อุณหภูมิตั้งแต่ 400 องศาเซลเซียส ถึง 550 องศาเซลเซียส เพื่อให้ได้ฟิล์มสารประกอบไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เสถียร หลังจากทำการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุบนฟิล์มที่อุณหภูมิต่างๆ พบธาตุไทเทเนียม (Ti) และออกซิเจน (O) ซึ่งยืนยันองค์ประกอบของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ สำหรับธาตุซิลิกอน (Si) โซเดียม (Na) และแคลเซียม (Ca) ถูกพบเช่นกันซึ่งเป็นผลจากรังสีเอ็กซ์ทะลุถึงแผ่นรองรับที่เป็นกระจก แต่อย่างไรก็ตามก็ไม่พบธาตุคลอรีน (Cl) เช่นเดียวกับสเปกตรัมที่ตรวจสอบดังภาพที่ 3 จากการสังเกตสเปกตรัม EDS ของฟิล์มที่เตรียมขึ้นภายใต้สถานะของไนโตรเจนพลาสมาและปราศจากสถานะของไนโตรเจนพลาสมา สามารถยืนยันธาตุที่เป็นองค์ประกอบของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ได้

1.1.3 วิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาบนพื้นผิวของฟิล์ม

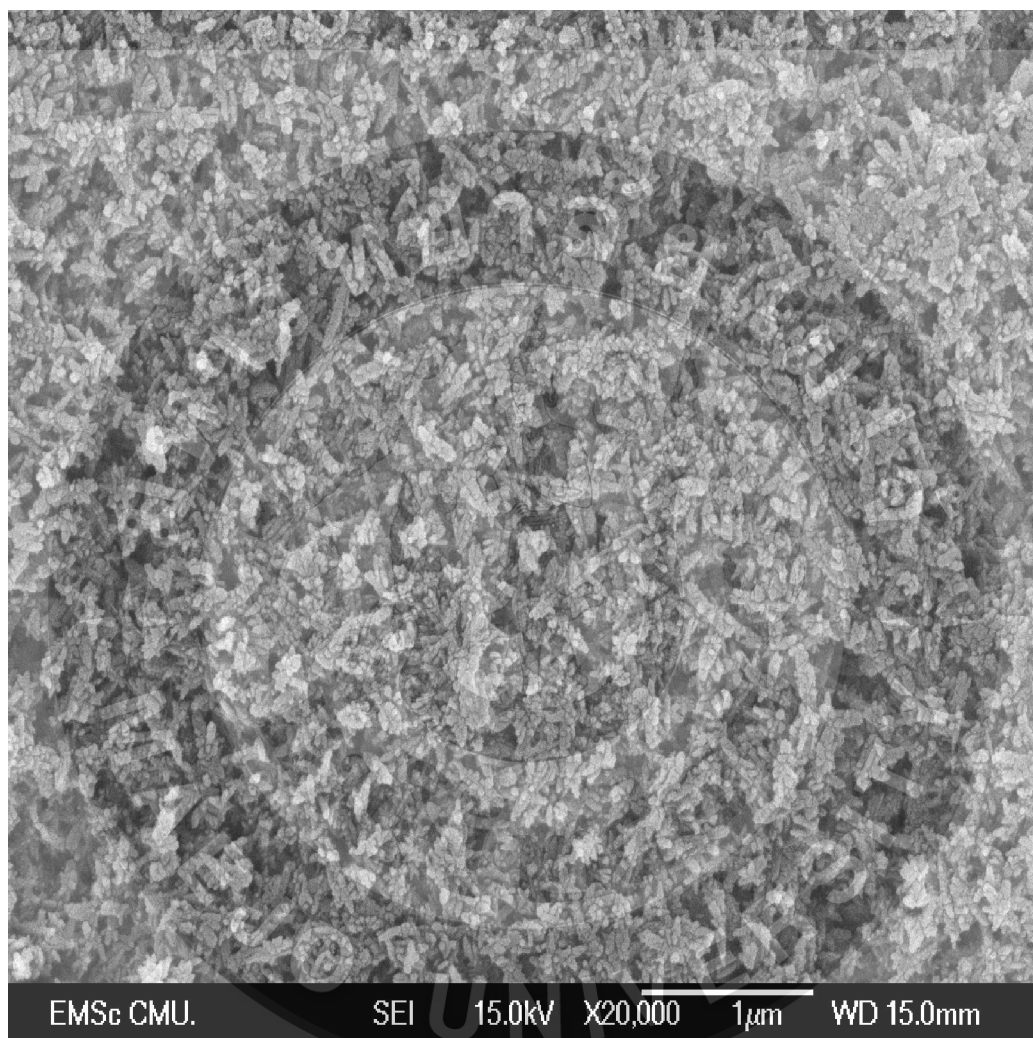
ศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาบนพื้นผิวของฟิล์มที่สังเคราะห์ภายใต้สภาวะของไนโตรเจนพลาสมาและปราศจากสภาวะของไนโตรเจนพลาสมา ที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 20 นาที ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM) แสดงดังภาพที่ 12 ถึง ภาพที่ 19



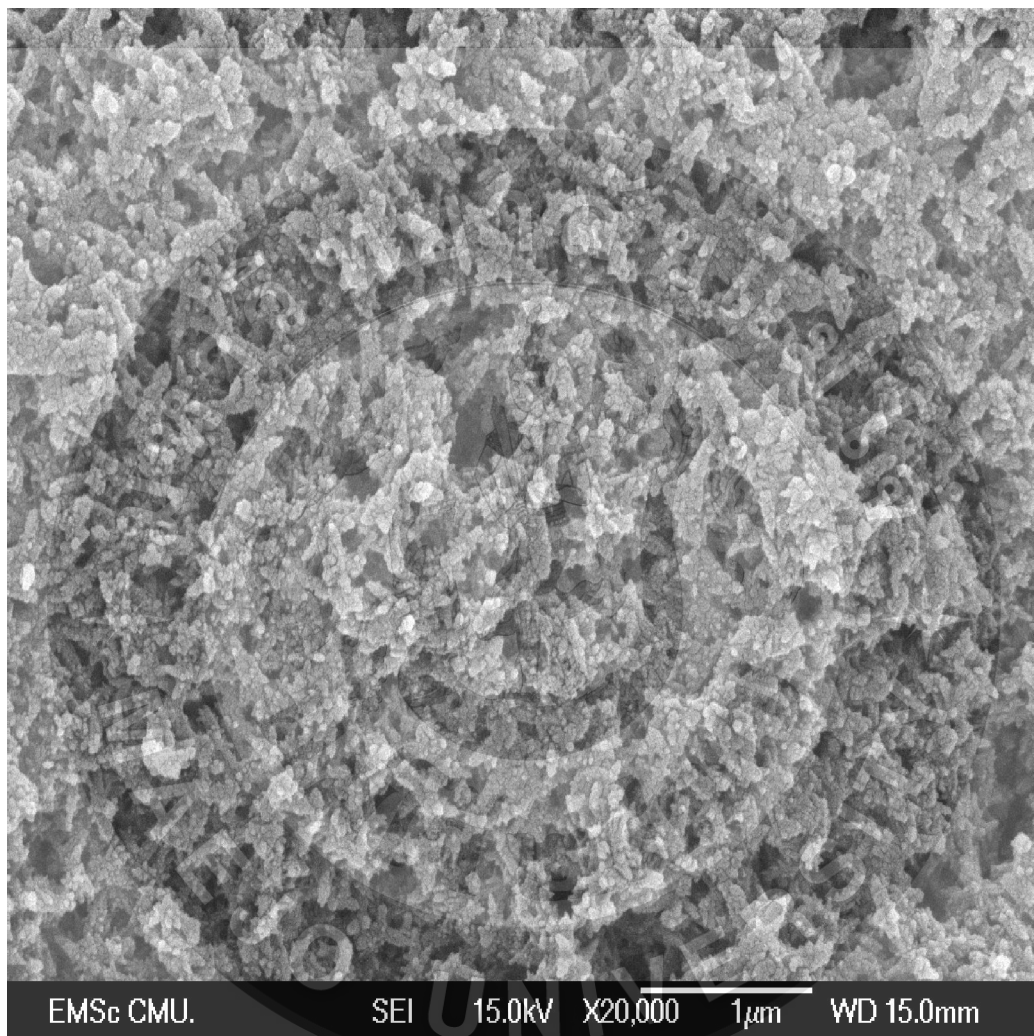
ภาพที่ 12 ภาพถ่าย SEM บนพื้นผิวฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ภายใต้สภาวะไนโตรเจนพลาสมา ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที



ภาพที่ 13 ภาพถ่าย SEM บนพื้นผิวฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ภายใต้สภาวะไนโตรเจนพลาสมา ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที



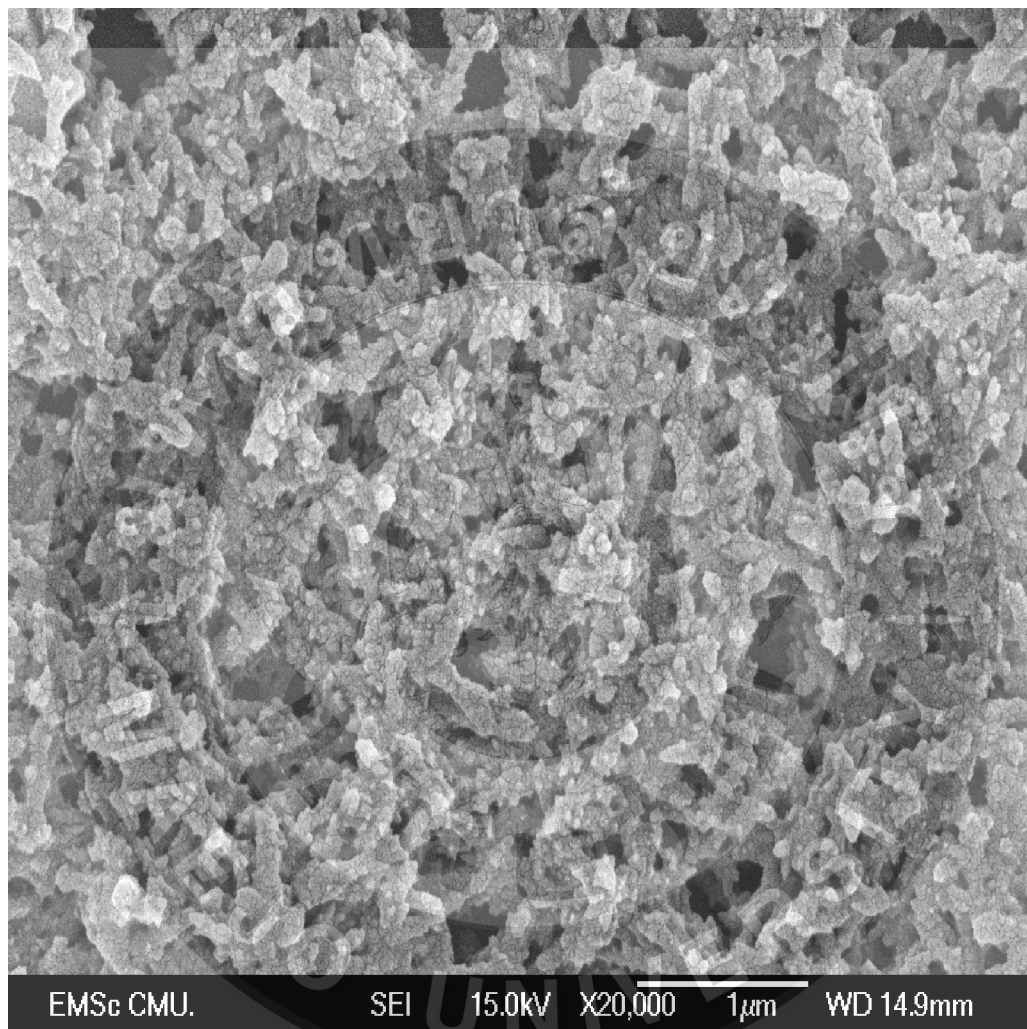
ภาพที่ 14 ภาพถ่าย SEM บนพื้นผิวฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ภายใต้สภาวะไนโตรเจนพลาสมา ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที



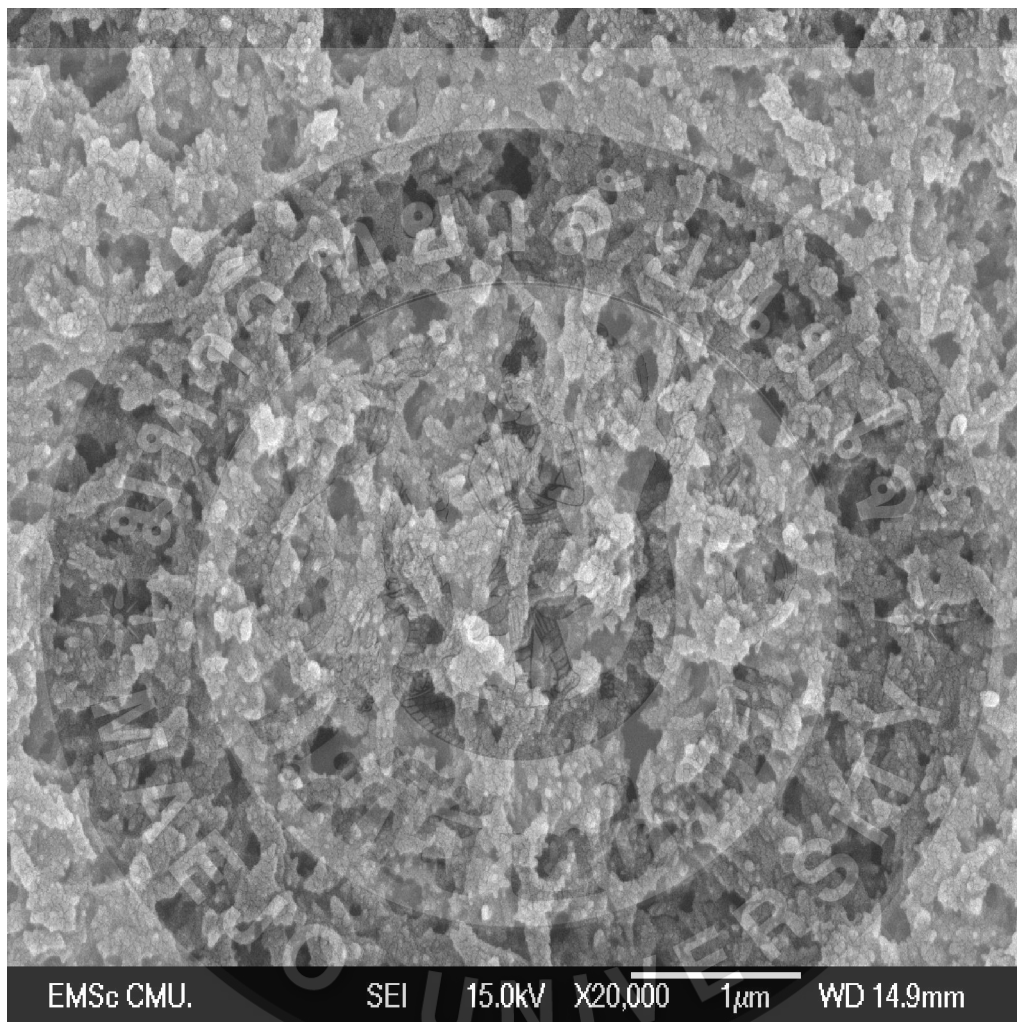
ภาพที่ 15 ภาพถ่าย SEM บนพื้นผิวฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ภายใต้สภาวะไนโตรเจนพลาสมา ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที

วิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาบนผิวของฟิล์มที่สังเคราะห์ภายใต้สภาวะของไนโตรเจนพลาสมา ตั้งแต่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ถึง 550 องศาเซลเซียส ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า แสดงดังภาพที่ 12 ถึง ภาพที่ 15 พบว่าโดยทั่วไปฟิล์มมีรูพรุนอยู่ด้วย ส่วนฟิล์มที่เตรียมที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และ 450 องศาเซลเซียส ลักษณะของฟิล์มนั้นประกอบด้วยอนุภาคที่มีรูปร่างเป็นแท่งยาว และแต่ละอนุภาคเชื่อมต่อกัน อนุภาคมีขนาดค่อนข้างใหญ่อยู่ในระดับไมโครเมตร แต่สำหรับฟิล์มที่ถูกระเตรียมที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส และ 550 องศาเซลเซียส แต่ละอนุภาคมีรูปร่างเป็นแท่งยาว ขนาดเล็กกว่า มีขนาดอนุภาคอยู่ในระดับนาโนเมตรทั้งความยาวและความกว้างของแท่งอนุภาค โดยแต่ละอนุภาคจะเกาะกันเป็นกลุ่ม (Agglomerate)

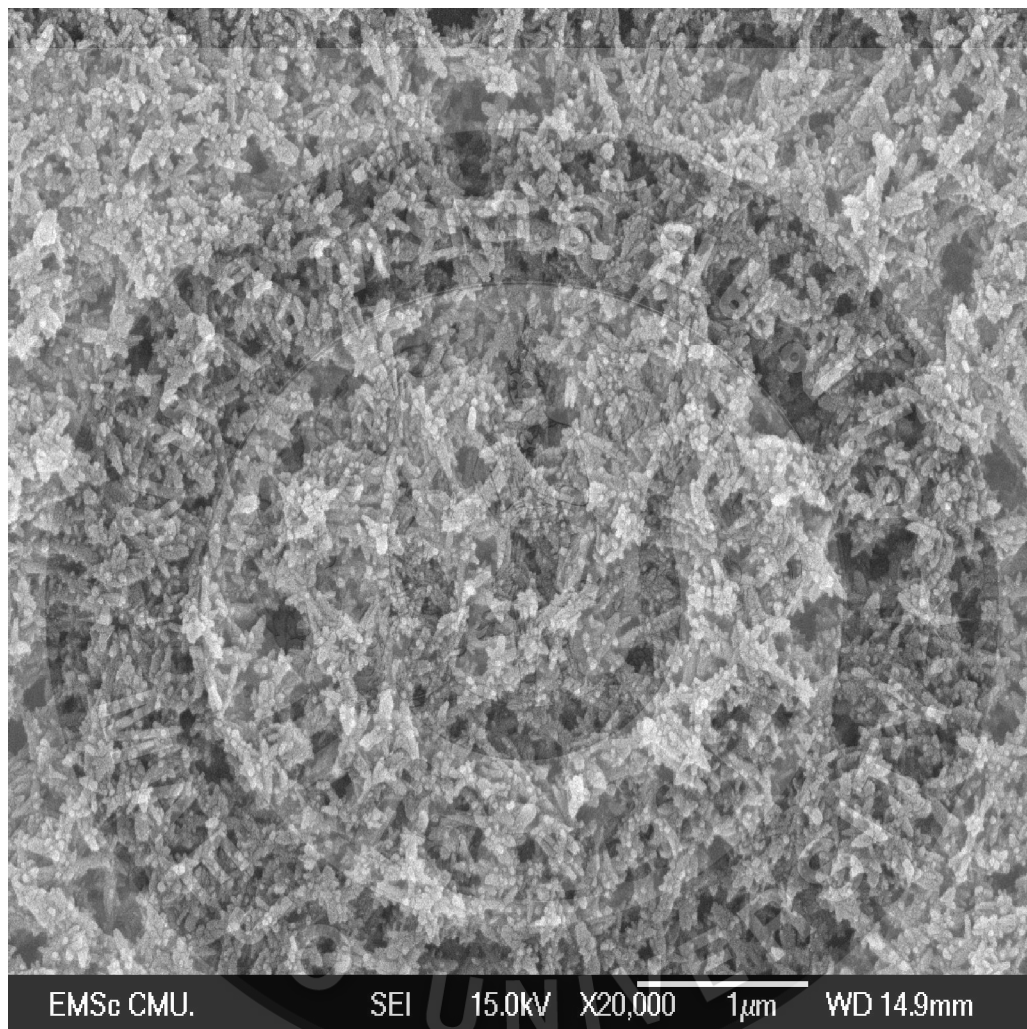




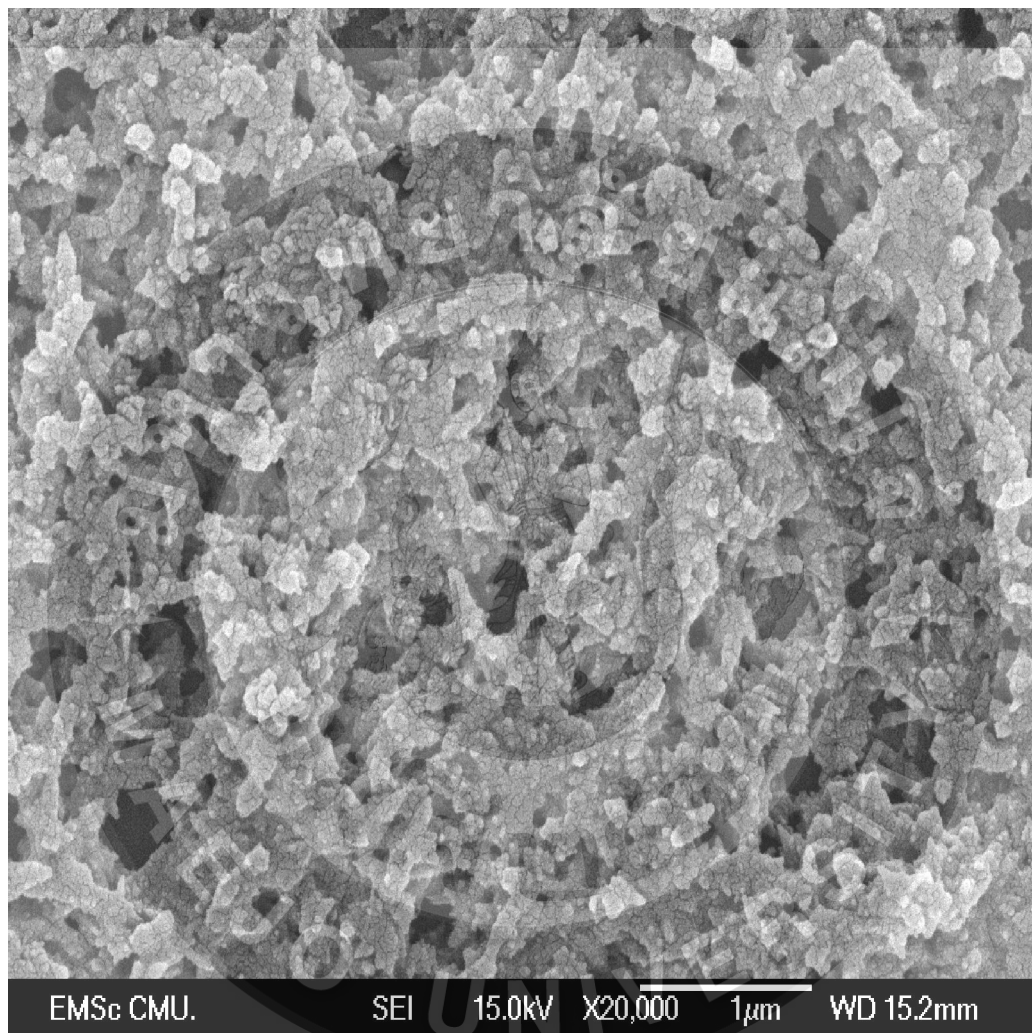
ภาพที่ 16 ภาพถ่าย SEM บนพื้นผิวฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ปราศจากสภาวะไนโตรเจนพลาสมา ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที



ภาพที่ 17 ภาพถ่าย SEM บนพื้นผิวฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ปราศจากสภาวะไนโตรเจนพลาสมา ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที



ภาพที่ 18 ภาพถ่าย SEM บนพื้นผิวฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ปราศจากสภาวะไนโตรเจนพลาสมา ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที



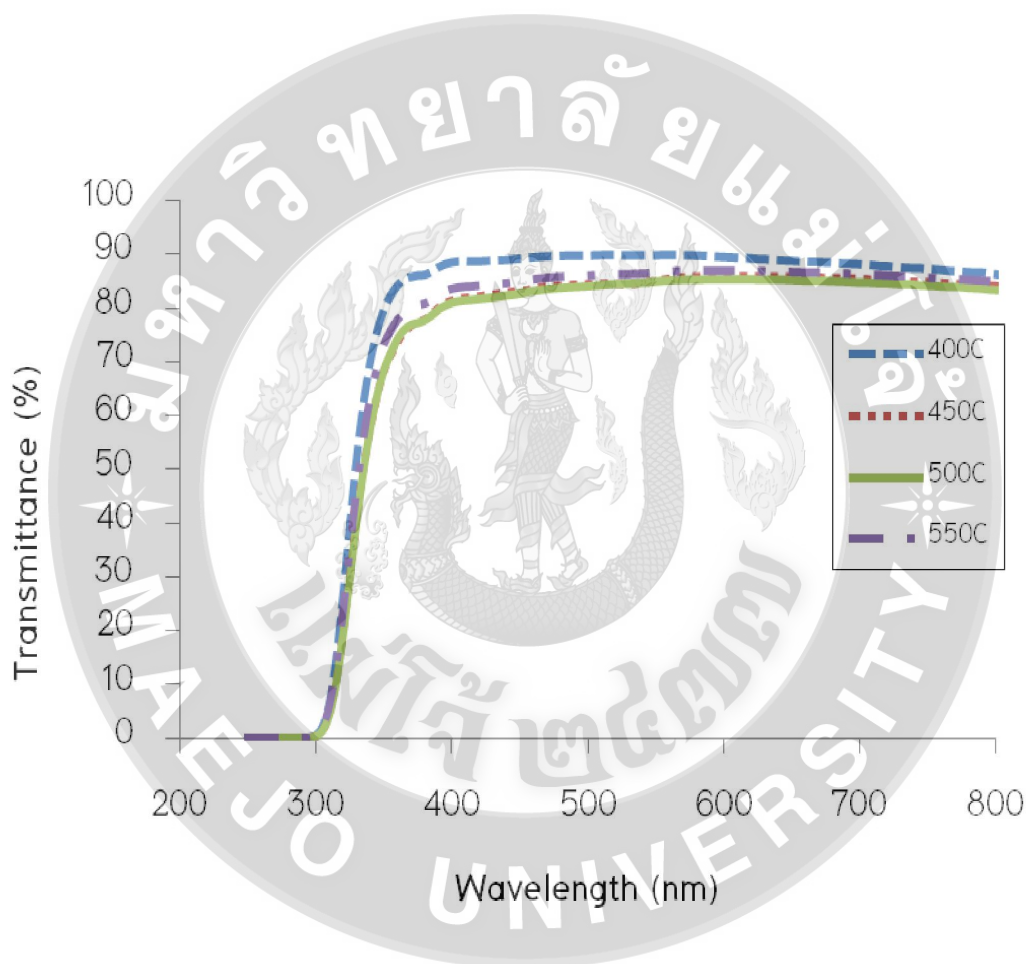
ภาพที่ 19 ภาพถ่าย SEM บนพื้นผิวฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ปราศจากสภาวะไนโตรเจนพลาสมา ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที

จากภาพที่ 16 ถึง ภาพที่ 19 แสดงภาพถ่าย SEM บนพื้นผิวของฟิล์มที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ ตั้งแต่ 400 องศาเซลเซียส ถึง 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที โดยปราศจากสภาวะพลาสมา ของไนโตรเจนในขณะเตรียมฟิล์ม พบว่าพื้นผิวของฟิล์มที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส 450 องศาเซลเซียส และ 550 องศาเซลเซียส แต่ละอนุภาคมีลักษณะของรูปร่างและขนาดคล้ายคลึงกัน คือ อนุภาคมีรูปร่างไม่แน่นอนมีทั้งเป็นแท่งยาว ค่อนข้างกลมมน และมีรูพรุนเกิดขึ้น แต่ฟิล์มที่ถูกเตรียมที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส แต่ละอนุภาคมีรูปร่างและขนาดแตกต่างกัน แต่อนุภาคมีรูปร่างส่วนใหญ่เป็นแท่งยาว ขนาดเล็กโดยขนาดของอนุภาคทั้งด้านความยาวและความกว้างอยู่ในระดับนาโนเมตร ซึ่งแต่ละอนุภาคเล็กๆ นั้นเกาะกันเป็นกลุ่ม และมีรูพรุนเกิดขึ้น



1.2 ศึกษาสมบัติทางแสง

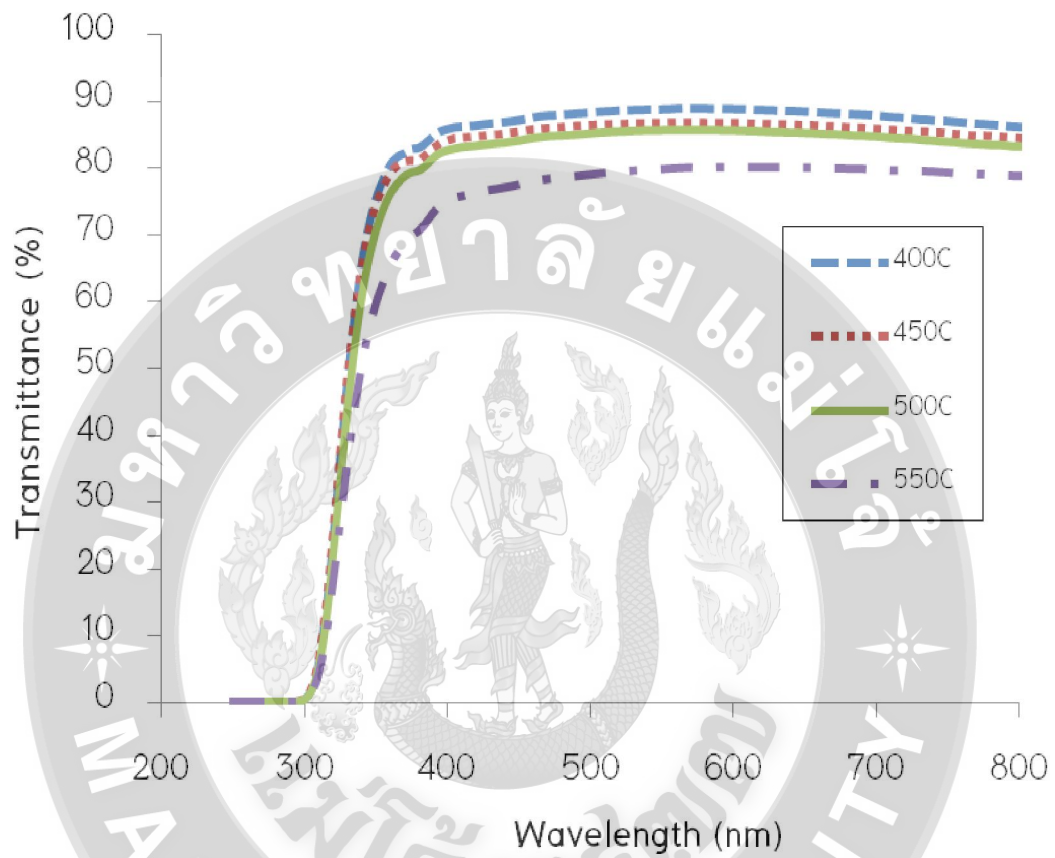
การศึกษสมบัติทางแสงของฟิล์มด้วยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer โดยใช้เทคนิคการส่องผ่านของแสง (Optical transmittance) ของฟิล์มที่สังเคราะห์ภายใต้สภาวะของไนโตรเจนพลาสมา และปราศจากไนโตรเจนพลาสมา นอกจากนี้ยังมีการให้อุณหภูมิแก่ฟิล์มที่อุณหภูมิตั้งแต่ 400 องศาเซลเซียส ถึง 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที แสดงดังภาพที่ 20 และ ภาพที่ 21



ภาพที่ 20 สเปกตรัมการส่องผ่านแสง (Optical transmittance) ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ ภายใต้สภาวะของไนโตรเจนพลาสมาที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 20 นาที

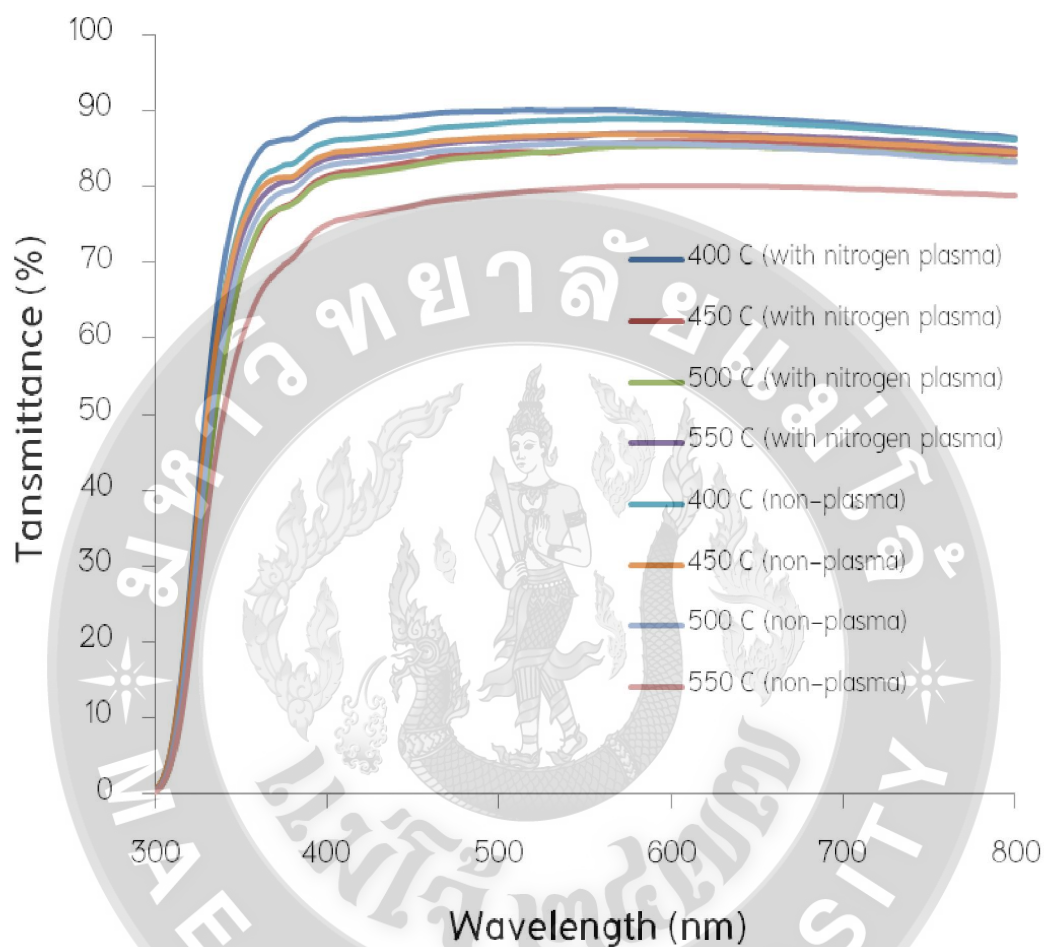
จากภาพที่ 20 สเปกตรัมการส่องผ่านแสง (Optical transmittance) ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ภายใต้สภาวะของไนโตรเจนพลาสมาที่อุณหภูมิตั้งแต่ 400 องศาเซลเซียส ถึง 550 องศาเซลเซียส พบว่าสเปกตรัมการส่องผ่านของแสงเกิดขึ้นในช่วงความยาวคลื่น 365 นาโนเมตร ถึง 370 นาโนเมตร ซึ่งเป็นแสงในช่วงความยาวคลื่นของอัลตราไวโอเลต (UV) จากการทบทวนวรรณกรรม การตอบสนองต่อแสงของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์จะเกิดขึ้นกับแสงในช่วงอัลตราไวโอเลต (UV) ซึ่งมีความยาวคลื่นไม่เกิน 400 นาโนเมตร (Shen et al., 2008) จากสเปกตรัมสามารถยืนยัน การเกิดฟิล์มของสารประกอบของไทเทเนียมไดออกไซด์บนกระจกจริง นอกจากนั้นเมื่อวิเคราะห์ ด้านการส่องผ่านของแสงผ่านฟิล์มบนกระจกพบว่า ร้อยละการส่องผ่านของแสงมีค่าลดลงเมื่อ อุณหภูมิในการเตรียมฟิล์มเพิ่มขึ้น โดยมีค่าร้อยละการส่องผ่านของแสงมากที่สุดเท่ากับร้อยละ 90 ที่ อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และค่าการส่องผ่านของแสงลดลงร้อยละ 84 ทั้งช่วงอุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส และ อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เช่นกัน ส่วนที่อุณหภูมิการเตรียม 550 องศาเซลเซียส มี ค่าการส่องผ่านของแสงร้อยละ 86





ภาพที่ 21 สเปกตรัมการส่องผ่านแสง (Optical transmittance) ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ ปราศจากสถานะของไนโตรเจนพลาสมาที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 20 นาที

จากภาพที่ 21 สเปกตรัมการส่องผ่านแสง (Optical transmittance) ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ปราศจากสถานะของไนโตรเจนพลาสมาที่อุณหภูมิตั้งแต่ 400 องศาเซลเซียส ถึง 550 องศาเซลเซียส พบว่าการตอบสนองต่อแสงมีค่าความยาวคลื่นเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิเพิ่มขึ้นในการเตรียมฟิล์ม โดยสเปกตรัมการส่องผ่านของแสงตอบสนองที่ความยาวคลื่น 370 นาโนเมตรที่อุณหภูมิการเตรียมฟิล์ม 400 องศาเซลเซียส และ อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เช่นเดียวกัน สำหรับการสังเคราะห์ฟิล์มที่ 500 องศาเซลเซียส และ 550 องศาเซลเซียส มีการตอบสนองต่อความยาวคลื่นเพิ่มขึ้นเป็น 375 นาโนเมตร และ 395 นาโนเมตร ตามลำดับ แต่อย่างไรก็ตามเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ฟิล์มเพิ่มขึ้นค่าร้อยละการส่องผ่านของแสงมีค่าลดลง จากผลการทดลองพบว่าค่าร้อยละของการส่องผ่านแสงของฟิล์มมีค่าเท่ากับร้อยละ 89 ร้อยละ 86 ร้อยละ 85 และ ร้อยละ 80 เมื่อฟิล์มถูกเตรียมที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส 450 องศาเซลเซียส 500 องศาเซลเซียส และ 550 องศาเซลเซียส ตามลำดับ จากการสังเกตพบว่าการที่ค่าร้อยละการส่องผ่านของแสงผ่านฟิล์มมีค่าลดลงนั้น อาจเนื่องจากความหนาของฟิล์มที่เพิ่มขึ้น พื้นผิวของฟิล์มแต่ละอนุภาคมีการจัดเรียงเกาะกันเป็นกลุ่มและมีความหนาแน่นที่เพิ่มขึ้น รวมทั้งเกิดการกระเจิงของแสงเพิ่มขึ้นส่งผลต่อการส่องผ่านของแสงลดลง ซึ่งสอดคล้องกับการทดลองของ (Quinonez et al., 2010) ที่ศึกษาการเตรียมฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่อุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นส่งผลต่อร้อยละการส่องผ่านของแสงลดลงเช่นกัน



ภาพที่ 22 สเปกตรัมการส่องผ่านแสงของฟิล์มโพลิเอทิลีนไดออกไซด์ (Optical transmittance) ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 400 องศาเซลเซียส ถึง 550 องศาเซลเซียส ทั้งมีและไม่มีสภาวะไนโตรเจนพลาสมา

การวิเคราะห์สมบัติทางแสงของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์บนกระจกในงานวิจัยนี้ทั้งภายใต้สภาวะของไนโตรเจนพลาสมาและปราศจากสภาวะของไนโตรเจนพลาสมา และหลังจากการเผาแคล์ไซน์ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 400 องศาเซลเซียส ถึง 550 องศาเซลเซียส ดังภาพที่ 22 เมื่อเปรียบเทียบการตอบสนองต่อแสงจากการเทคนิคส่องผ่านแสงของฟิล์มที่สภาวะต่างๆ พบว่าฟิล์มที่เตรียมทั้งหมดในงานวิจัยนี้ มีการตอบสนองต่อแสงที่มีความยาวคลื่นในช่วง 365 นาโนเมตร ถึง 395 นาโนเมตร ซึ่งแสดงถึงการลดลงของช่องแถบพลังงาน (Energy band gap) ระหว่างแถบการนำ (conduction band) และ แถบเวเลนซ์ (valence band) และมีค่าร้อยละการส่องผ่านแสงตั้งแต่ร้อยละ 90 ถึง ร้อยละ 80

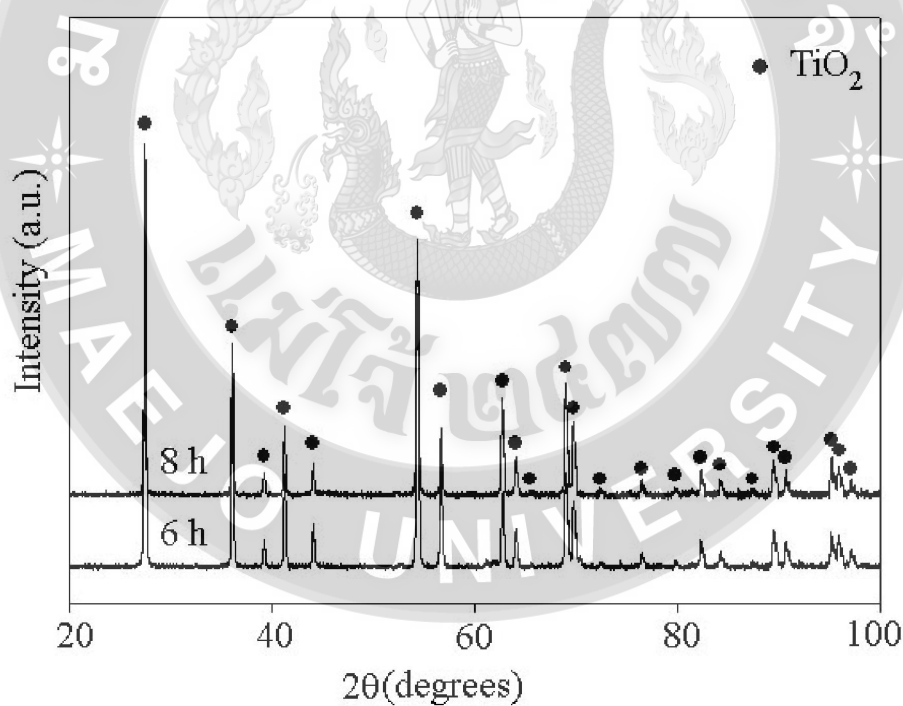
แต่จากการวิเคราะห์ฟิล์มที่เตรียมที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ถึง 500 องศาเซลเซียส ทั้งมีและไม่มีสภาวะของไนโตรเจนพลาสมา มีการตอบสนองแสงที่มีความยาวคลื่นและร้อยละการส่องผ่านแสงใกล้เคียงกันมาก แต่ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส จะมีความแตกต่างกันมากในกรณีปราศจากสภาวะของพลาสมา ฟิล์มที่เตรียมได้มีการตอบสนองต่อแสงที่มีความยาวคลื่นมากที่สุดเท่ากับ 395 นาโนเมตร ซึ่งใกล้เคียงกับช่วงแสงที่ตามองเห็น (Visible light) แต่มีค่าร้อยละการส่องผ่านแสงน้อยสุดโดยมีค่าเท่ากับร้อยละ 80 ขณะที่การเตรียมที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส ภายใต้สภาวะพลาสมานั้นการตอบสนองแสงในช่วงความยาวคลื่นเท่ากับ 370 นาโนเมตรและร้อยละการส่องผ่านแสงเท่ากับร้อยละ 86 ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบแล้วพบว่า การสังเคราะห์ฟิล์มที่ไม่ได้อยู่ภายใต้พลาสมาจะส่งผลให้การตอบสนองต่อแสงที่มีความยาวคลื่นเพิ่มขึ้นและมีค่าร้อยละการส่องผ่านแสงลดลงมากกว่า

2. ศึกษาการสังเคราะห์ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์เจือด้วยโลหะอะลูมิเนียม

2.1 การศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์ม

2.1.1 วิเคราะห์หาล่องค์ประกอบเฟส และโครงสร้างผลึก

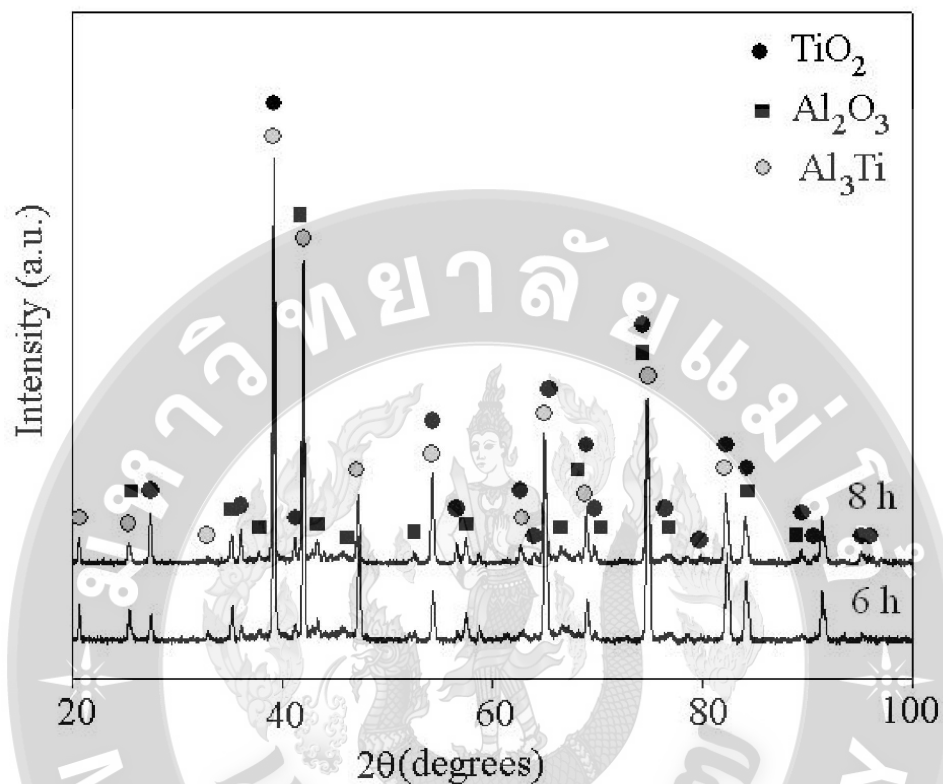
ศึกษาหาล่องค์ประกอบเฟส ความเป็นผลึก และโครงสร้างผลึก ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer; XRD) หลังจากการสังเคราะห์ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ และฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์เจือด้วยโลหะอะลูมิเนียมเตรียมด้วยวิธีการเผาแคลไซน์ของแผ่นไทเทเนียมบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศปกติ (เนื่องจากอุณหภูมิการหลอมเหลวของโลหะอะลูมิเนียมเท่ากับ 660 องศาเซลเซียส) เป็นระยะเวลา 6 ชั่วโมง และ 8 ชั่วโมง แสดงสเปกตรัมของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์ม ดังภาพที่ 23 และ ภาพที่ 24 ตามลำดับ



ภาพที่ 23 สเปกตรัมของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศปกติ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และ 8 ชั่วโมง

จากภาพที่ 23 แสดงสเปกตรัมการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์สังเคราะห์โดยการเผาแคลไซน์แผ่นไทเทเนียมบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศปกติ เป็นระยะเวลา 6 ชั่วโมง และ 8 ชั่วโมง แสดงลักษณะสเปกตรัมที่มีความเข้มสูงสุดที่มุม 2θ เท่ากับ 27.4 องศา ตรงกับระนาบผลึก (110) และความเข้มรองลงมาตรงกับมุม 2θ เท่ากับ 54.3 องศา และ 36.1 องศา ซึ่งมีระนาบผลึก (211) และ (101) ตามลำดับ สอดคล้องกับสเปกตรัมไทเทเนียมไดออกไซด์ (เฟสรูไทล์ (Rutile)) ที่มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) ตรงกับหมายเลข 21-1276 ของ JCPDS (JCPDS-ICDD PDF-2, 2001) ซึ่งลักษณะของสเปกตรัมนี้แสดงความเป็นผลึกของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ค่อนข้างสูง จากการทบทวนวรรณกรรมพบว่า การสังเคราะห์เฟสรูไทล์สามารถเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิสูงกว่า 600 องศาเซลเซียส (Zhang et al., 2007) ซึ่งในการทดลองนี้ได้ทำการเตรียมฟิล์มที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นการยืนยันการพบเฟสรูไทล์ของฟิล์มดังกล่าว





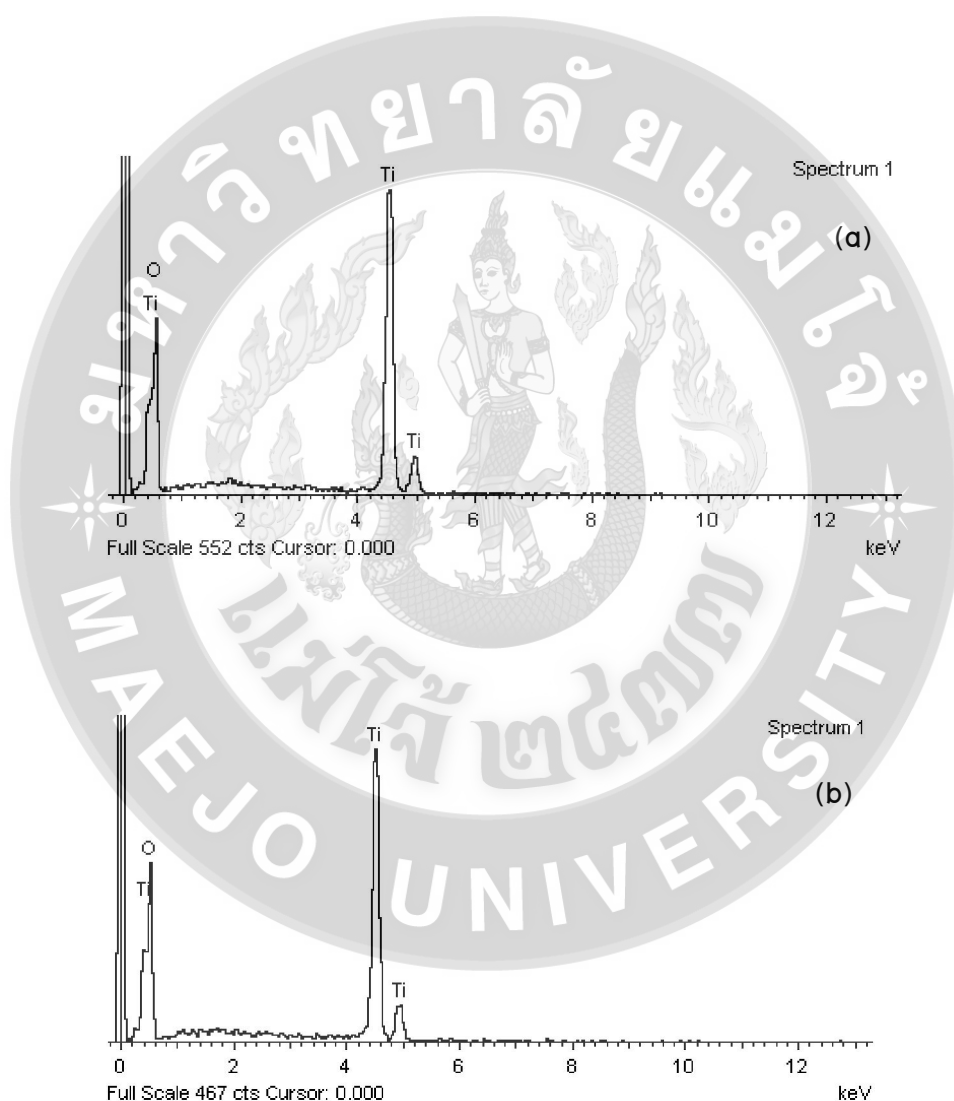
ภาพที่ 24 สเปกตรัมของการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์เจือด้วยโลหะอะลูมิเนียมที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศปกติ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และ 8 ชั่วโมง

เมื่อทำการเจือโลหะอะลูมิเนียมบนฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์โดยการเผาแคลไซน์ โลหะอะลูมิเนียมบริสุทธิ์ที่วางซ้อนทับบนแผ่นโลหะไทเทเนียมบริสุทธิ์ และผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศปกติ เป็นระยะเวลา 6 ชั่วโมง และ 8 ชั่วโมง เมื่อทำการวิเคราะห์หาองค์ประกอบเฟสของฟิล์มดังกล่าวด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ แสดงสเปกตรัมดังภาพที่ 24 พบสเปกตรัมของไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เฟสรูไทล์ (Rutile) ตรงกับ JCPDS หมายเลข 21-1276 ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) มีความเข้มสูงสุดที่

มุม 2θ เท่ากับ 27.4 องศา มีระนาบผลึก (110) และมีระนาบ (211) และ (101) ที่มุม 2θ เท่ากับ 54.3 องศา และ 36.1 องศา ตามลำดับ จากการเจือด้วยโลหะอะลูมิเนียมบริสุทธิ์และถูกเผาที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 6 ชั่วโมง และ 8 ชั่วโมง พบว่าอะลูมิเนียมเกิดการหลอมที่อุณหภูมิดังกล่าว และอะลูมิเนียมสามารถแพร่ซึมพร้อมกับเข้าทำปฏิกิริยากับไทเทเนียมที่เป็นแผ่นรองรับ จนเกิดเป็นสารประกอบอะลูมิเนียมไทเทเนียม (Aluminium titanium; Al_3Ti) แสดงดังภาพที่ 24 โดยที่มุม 2θ เท่ากับ 39.3 องศา 47.3 องศา และ 65.1 องศา มีความเข้มของสเปกตรัมสูงสุดตามลำดับลงมา ซึ่งสอดคล้องกับ JCPDS หมายเลข 02-1121 มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) นอกจากนี้ยังพบเฟสของอะลูมิเนียมออกไซด์ (Aluminium oxide; Al_2O_3) ซึ่งคาดว่าน่าจะผลจากการเผาแคลไซน์ภายใต้บรรยากาศปกติ โดยออกซิเจนทำปฏิกิริยากับอะลูมิเนียมที่หลอมเหลว ซึ่งอุณหภูมิในการเผาค่อนข้างจึงเป็นการช่วยในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ได้ง่ายจนเกิดเป็นสารประกอบออกไซด์ดังกล่าวขึ้น สเปกตรัมของอะลูมิเนียมออกไซด์ถูกแสดงที่มุม 2θ เท่ากับ 35.1 องศา 43.3 องศา และ 57.5 องศา ตามลำดับความเข้มของสเปกตรัม ซึ่งตรงกับหมายเลข 82-1399 ของ JCPDS ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบรอมโบฮีดรอล (Rhombohedral) จากการสังเกตสเปกตรัมพบว่าปริมาณความเข้มของเฟสไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) อะลูมิเนียมไทเทเนียม (Al_3Ti) และ อะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) เพิ่มขึ้นตามเวลาการเผาแคลไซน์ที่เพิ่มมากขึ้น และนอกจากนี้น่าจะส่งผลต่อความหนาของฟิล์มที่เพิ่มขึ้นด้วย

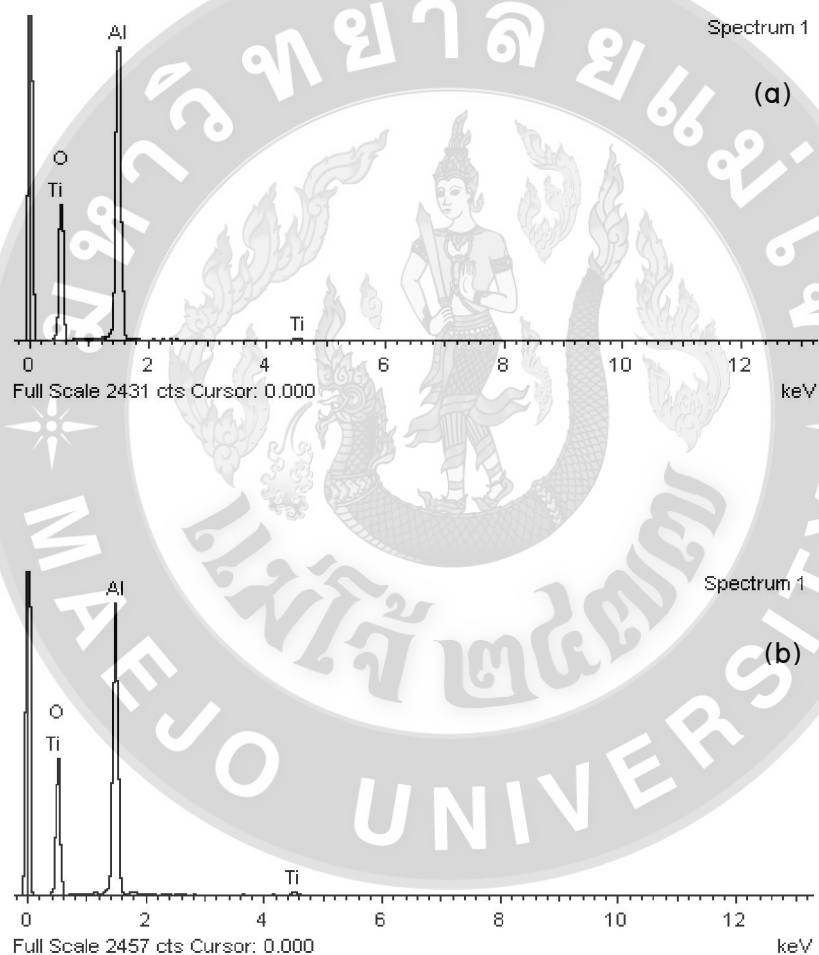
2.1.2 วิเคราะห์หาองค์ประกอบธาตุหรือองค์ประกอบทางเคมี

นอกจากนี้ได้มีการวิเคราะห์ด้านองค์ประกอบธาตุหรือองค์ประกอบเคมีด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานรังสีเอ็กซ์ (EDS) ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ไม่ได้เจือโลหะอะลูมิเนียม และฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะอะลูมิเนียมหลังจากผ่านการเผาแคลไซน์ภายใต้บรรยากาศปกติเป็นเวลา 6 ชั่วโมง และ 8 ชั่วโมง ดังภาพที่ 25 (a) - (b) และ ภาพที่ 26 (a) - (b) ตามลำดับ



ภาพที่ 25 (a) และ (b) สเปกตรัมของการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (EDS) ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศปกติ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และ 8 ชั่วโมง ตามลำดับ

จากภาพที่ 25 (a) และ (b) แสดงสเปกตรัมของการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (EDS) ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์หลังจากที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และ 8 ชั่วโมง ส่งผลให้อิออนของไทเทเนียมที่เป็นองค์ประกอบของแผ่นรองรับเข้าทำปฏิกิริยากับไอออนของออกซิเจนภายใต้อุณหภูมิที่สูงจนเกิดเป็นสารประกอบไทเทเนียมไดออกไซด์ขึ้นมา เมื่อทำการวิเคราะห์จึงพบสเปกตรัมของธาตุไทเทเนียม (Ti) และ ธาตุออกซิเจน (O) จากบรรยากาศการเผาแคลไซน์ แสดงดังภาพที่ 25 (a) และ (b) ตามลำดับ



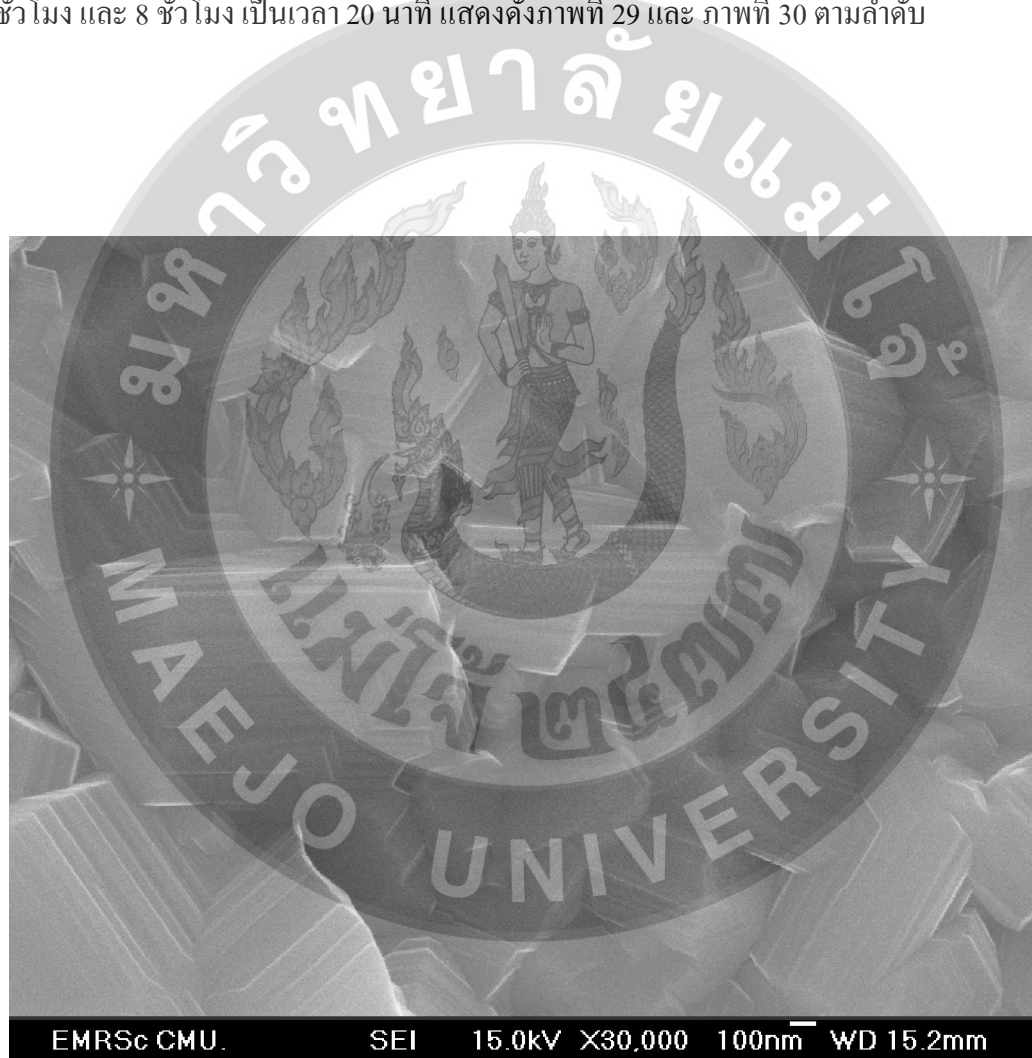
ภาพที่ 26 (a) และ (b) สเปกตรัมของการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (EDS) ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์เจือด้วยโลหะอะลูมิเนียมที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศปกติ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และ 8 ชั่วโมง ตามลำดับ

เมื่อนำฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการเจือด้วยโลหะอะลูมิเนียมเมื่อทำการวิเคราะห์ทางด้านองค์ประกอบธาตุหรือองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (EDS) เพื่อเป็นการยืนยันการเกิดฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ แสดงดังภาพที่ 26 จากสเปกตรัมภาพ (a) และ (b) สเปกตรัมของการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (EDS) ขององค์ประกอบของฟิล์มที่ประกอบไปด้วยธาตุของไทเทเนียม (Ti) ธาตุออกซิเจน (O) และธาตุอะลูมิเนียม (Al) โดยธาตุต่างๆ เหล่านี้เป็นองค์ประกอบของฟิล์ม ซึ่งเกิดจากไอออนของไทเทเนียม (Ti^{+}) บริเวณผิวของชิ้นงาน ทำปฏิกิริยากับไอออนของออกซิเจน (O^{-}) ในบรรยากาศ โดยพลังงานที่นั้นมากพอขณะที่ทำการเผาแคลไซน์และธาตุอะลูมิเนียมที่ถูกเจือเข้าไปสามารถเข้าทำปฏิกิริยาและเกิดเป็นสารประกอบโดยมีองค์ประกอบของธาตุๆ ดังสเปกตรัมข้างต้น แสดงถึงการยืนยันธาตุที่เป็นองค์ประกอบของสารประกอบของฟิล์มที่เตรียมขึ้นได้

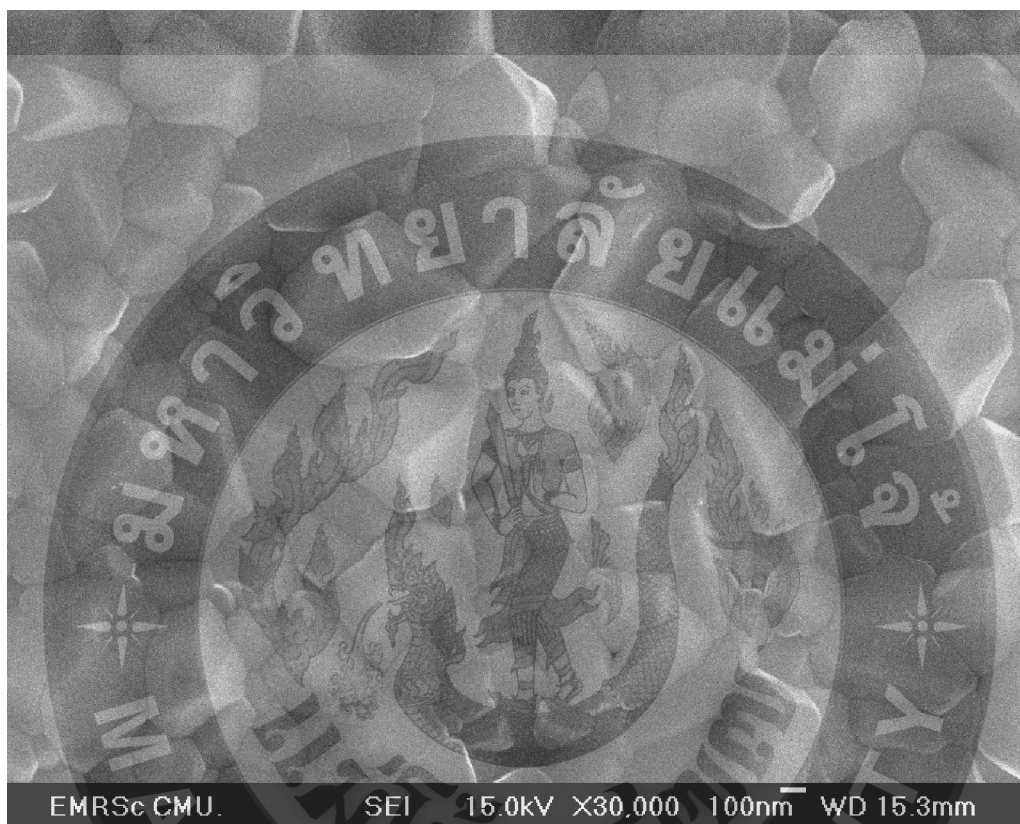


2.1.3 วิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาบนพื้นผิวของฟิล์ม

ศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM) ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ไม่ได้เจือโลหะอะลูมิเนียม หลังจากผ่านการเผาแคลไซน์ภายใต้บรรยากาศปกติเป็นเวลา 6 ชั่วโมง และ 8 ชั่วโมง เป็นเวลา 20 นาที แสดงดังภาพที่ 27 และ ภาพที่ 28 ตามลำดับ ภาพถ่าย SEM ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะอะลูมิเนียมหลังจากผ่านการเผาแคลไซน์ภายใต้บรรยากาศปกติเป็นเวลา 6 ชั่วโมง และ 8 ชั่วโมง เป็นเวลา 20 นาที แสดงดังภาพที่ 29 และ ภาพที่ 30 ตามลำดับ



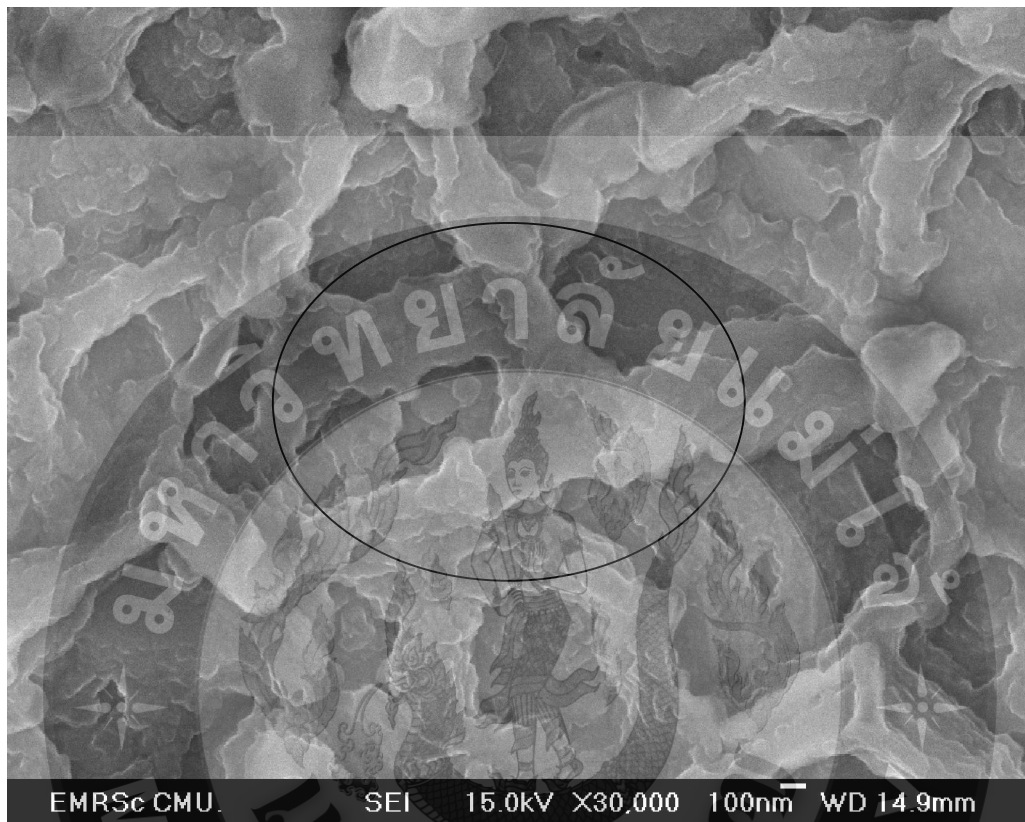
ภาพที่ 27 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดบนพื้นผิวฟิล์มของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง



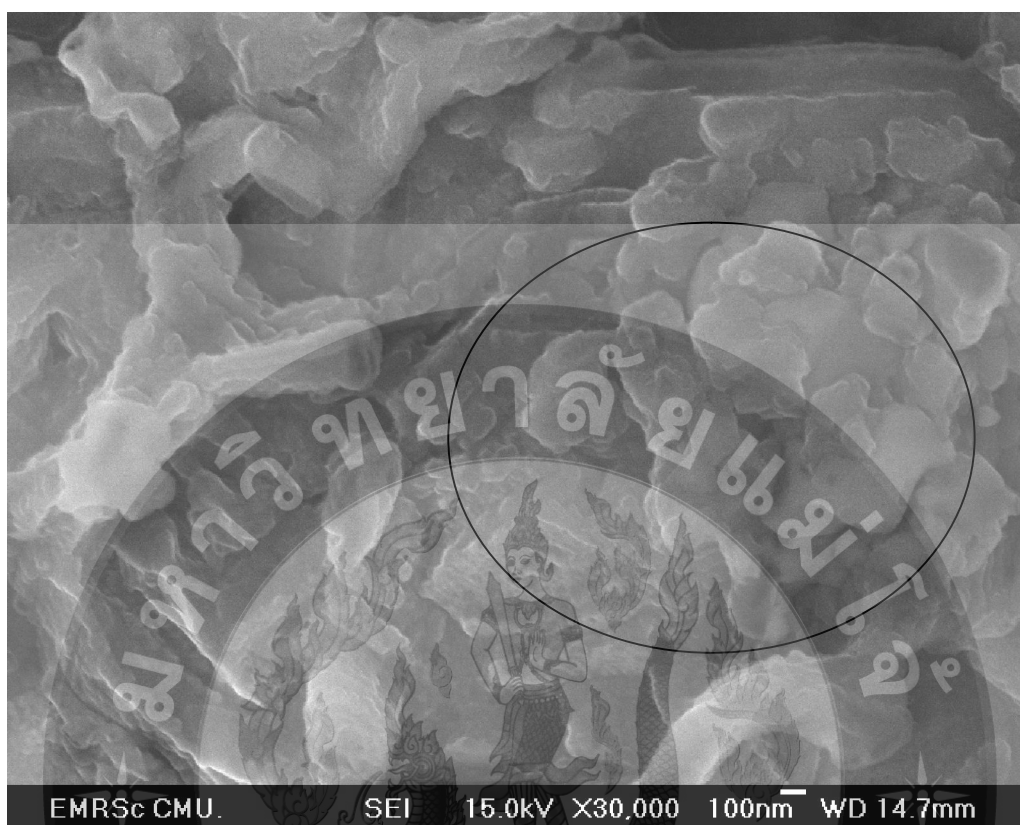
ภาพที่ 28 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดบนพื้นผิวฟิล์มของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง

จากภาพถ่าย SEM ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า ดังภาพที่ 27 และ ภาพที่ 28 แสดงลักษณะทาง
 ลัทธิฐานวิทยาบนพื้นผิวของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมด้วยการเผาเคลงไนซ์ที่อุณหภูมิ 750
 องศาเซลเซียส ดังภาพที่ 27 ฟิล์มที่สังเคราะห์ด้วยการเผาเคลงไนซ์เป็นเวลา 6 ชั่วโมง แสดงลักษณะ
 พื้นผิวของฟิล์มซึ่งประกอบด้วยอนุภาคก่อนข้างหนาแน่น มีรูปร่างเป็นเหลี่ยมเป็นมุม ไม่แน่นอน
 แสดงถึงการเติบโตของฟิล์มที่แต่ละอนุภาคประกอบขึ้นทีละชั้น ขนาดของอนุภาคอยู่ในระดับ
 ไมโครเมตร และจากภาพ 28 แสดงลักษณะพื้นผิวของฟิล์มที่เผาเป็นเวลา 8 ชั่วโมงพบอนุภาคอยู่กัน
 อย่างหนาแน่น รูปร่างเป็นเหลี่ยมเป็นมุมลดลง รูปร่างของอนุภาคไม่แน่นอน ลักษณะผิวที่เป็นทีละ
 ชั้นภายนอกของแต่ละอนุภาคหายไป ขนาดของอนุภาคอยู่ในระดับไมโครเมตรเช่นกัน





ภาพที่ 29 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดบนพื้นผิวฟิล์มของไทเทเนียมไดออกไซด์เจือด้วยโลหะอะลูมิเนียมที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง



ภาพที่ 30 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดบนพื้นผิวฟิล์มของไทเทเนียมไดออกไซด์เจือด้วยโลหะอะลูมิเนียมที่ผ่านการเผาเคล้าไนที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง

จากภาพที่ 29 และ ภาพที่ 30 แสดงภาพถ่าย SEM ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า บนพื้นผิวของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยโลหะอะลูมิเนียม โดยวางแผนอะลูมิเนียมบริสุทธิ์ซ้อนทับด้านบนของแผ่นไทเทเนียมหลังจากเผาที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และ 8 ชั่วโมง พบว่า ที่อุณหภูมิดังกล่าวมีพลังงานที่มากพอและส่งผลให้โลหะอะลูมิเนียมที่อยู่ด้านบนเกิดการหลอมละลาย โดยสังเกตการหลอมของอะลูมิเนียมภายใต้กรอบของวงรีที่แสดงไว้บนภาพ นอกจากนี้ภาพดังกล่าวสามารถยืนยันขึ้นด้วยการวิเคราะห์ด้วย EDS พบธาตุอะลูมิเนียม (Al) เกิดขึ้นบนพื้นผิวของฟิล์มจริง

สรุปผลการวิจัย

หลังจากเสร็จสิ้นโครงการวิจัยเรื่อง การสังเคราะห์ฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์โดยวิธี โคล์พลาสมา สามารถสรุปสาระสำคัญของงานวิจัยจากผลการทดลองของโครงการวิจัยได้ดังต่อไปนี้

ศึกษาการสังเคราะห์ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยเทคนิคโคล์พลาสมา

1. สามารถสังเคราะห์ฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ ทั้งสภาวะใน โตรเจนพลาสมา และปราศจากในโตรเจนพลาสมาได้
2. ฟิล์มที่ได้จากการสังเคราะห์จะมีความเป็น อัมมูฐานวิทยา (Amorphous) หรือ ไม่มีความเป็นผลึก เนื่องจากอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ไม่สูงมากนัก ซึ่งเป็นข้อจำกัดของเครื่องมือ
3. ขนาดอนุภาคของฟิล์มที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ทั้งภายใต้สภาวะของในโตรเจนพลาสมา และปราศจากในโตรเจนพลาสมามีขนาดเล็กมาก มีรูปร่างเป็นแท่ง มีความกว้างและยาวอยู่ในระดับนาโนเมตร โดยอนุภาคเกาะรวมกันเป็นกลุ่มๆ (Agglomerate) กระจายหนาแน่นบนพื้นผิวของกระจก
4. ร้อยละการส่องผ่านแสง (% Transmittance) ของฟิล์มมีค่าลดลงเมื่อสังเคราะห์ภายใต้ อุณหภูมิที่สูงขึ้นเป็นผลจากความหนาของฟิล์มที่เพิ่มขึ้น
5. สเปกตรัมการส่องผ่านแสงของฟิล์มมีการตอบสนองต่อแสงในช่วงความยาวคลื่น อัลตราไวโอเลต (UV) ตั้งแต่ 365 นาโนเมตร ถึง 395 นาโนเมตร

ศึกษาการสังเคราะห์ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์เจือด้วยโลหะอะลูมิเนียม

1. สามารถสังเคราะห์ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะอะลูมิเนียมด้วยวิธีการเคลือบในอุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศปกติได้
2. ฟิล์มที่สังเคราะห์ขึ้นมีความเป็นผลึก โดยพบสเปกตรัมของสารประกอบ ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) อะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) และอะลูมิเนียมไทเทเนียม (Al_3Ti) เกิดขึ้นบนฟิล์ม
3. อนุภาคของฟิล์มมีขนาดค่อนข้างใหญ่ อนุภาคเรียงกันอย่างหนาแน่น มีรูปร่างไม่แน่นอน และมีขนาดอยู่ในระดับไมโครเมตร

ข้อเสนอแนะ

1. สำหรับเครื่องโคล์พลาสติกต้องเพิ่มกำลัง ความต่างศักย์ และความถี่ให้มากขึ้น เพื่อที่สามารถสังเคราะห์ฟิล์มให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้น จากงานวิจัยยังมีข้อจำกัดในเรื่องนี้อยู่

2. เครื่องโคล์พลาสติกจากงานวิจัยนี้สามารถที่จะนำไปทำการปรับปรุงผิวของวัสดุกลุ่มวัสดุพอลิเมอร์ได้ เนื่องจากอุณหภูมิไม่สูงมากนัก ยกตัวอย่างเช่น นักศึกษาสาขาวิชาวัสดุศาสตร์ ชั้นปีที่ 4 ปีการศึกษา 2554 รายวิชา วท 498 การเรียนรู้อิสระได้ทำวิจัยเรื่อง การศึกษาลักษณะของพื้นผิวเส้นใยพอลิพรอพิลีนที่ได้รับการปรับปรุงผิวด้วยไนโตรเจนพลาสมา โดยใช้เครื่องโคล์พลาสติกจากงานวิจัยนี้ พบว่า หลังจากปรับปรุงผิวแล้วความสามารถในการเปียกผิว (Wetability) ดีขึ้น โดยมีค่าของมุมสัมผัสลดลง ดังนั้นผู้วิจัยคาดหวังว่าเครื่องโคล์พลาสติกนี้น่าจะเป็นประโยชน์สำหรับผู้สนใจอีกมากและสามารถต่อยอดไปได้

เอกสารอ้างอิง

สิริชัย ภิบาลจอมมี, การกำจัดสีของน้ำเสียสีส้มด้วยกระบวนการโฟโตแคตาไลติกโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์, วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต, คณะวิศวกรรมศาสตร์, มหาวิทยาลัยเชียงใหม่. 2543.

Barankovia H., Bardos L., Surface & Coating Technology 2004; **177-178**: 688-692.

Bardos L., Barankova H., Surface Coatings and Technology 2000; **133-134**: 522-527.

Beke S., Korosi L., Papp S., L. Nahai, A. Oszko, J. G. Kiss, V. Safarow, Applied Surface Science 2007; **254**: 1363-1368.

Chaisan W., Preparation and characterization of ceramics of nanocomposites in the PZT-BT and $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ systems, Thesis (Doctor of Philosophy (Materials Science)), Chiang Mai University. 2006.

Chan C.N., Ko T.M., Hiraoka H., Surface Science Reports 1996; **24**: 1-54.

Cheng C., Liye Z., Zhan R.J., Surface & Coating Technology 2006; **200**: 6659-6665.

Dayss E., Leps G., Meinhardt J., Surface & Coating Technology 1999; **116-119**: 437-448.

Elizer S., *The Fourth State of Matter; An Introduction to Plasma Science*, 2nd ed., Bristol, J W Arrowsmith Ltd., 2001.

Eufinger K., Poelman D., Poelman H., Gryse R. D., Marin G. B., Applied Surface Science 2007; **254**: 148-152.

Gracia F., Holgado J. P., Contreras L., Girardeau T., Gonzalez-Elipe A. R., Thin Solid Films 2003; **429**: 84-90.

JCPDS-ICDD PDF-2. Computer Software. JCPDS-International Center for Diffraction Data, 2001. Data Base (Set 1-51 plus 70-89), 592 MB, CD-ROM.

Kang W.S., Hong Y.C., Hong Y.B., Kim J.H., Uhm H.S., Surface & Coating Technology 2010; **205**: 5418-5421.

- Kim K., Kim G., Hong Y.C., Yang S.S., *Microelectronic Engineering* 2010; **87**: 1177-1180.
- Khan M. A., Jung H. T., Yang O. B., *Chemical Physics Letters* 2008; **458**: 134-137.
- Khonsari F.A., Kurdi J., Tatoulian M., Amouroux J., *Surface & Coating Technology* 2001; **142-144**: 437-448.
- Kumar P. M., Badrinarayanan S., Sastry M., *Thin Solid Films* 2000; **358**: 122-130.
- Lee C. S., Kim J., Son J. Y., Choi W., Kim H., *Applied Catalysis B: Environment* 2009; **91**: 628-633.
- Lin S. S., Chen S. C., Hung Y. H., *Ceramics International* 2009; **35**: 1581-1586.
- Long H., Yang G., Chen A., Li Y., Lu P., *Thin Solid Films* 2008; **517**: 745-749.
- Lu C., Chen Z., *Sensors and Actuators* 2009; **140**: 109-115.
- Mane R. S., Joo O. S., Min S. K., Lokhande C. D., Han S. H., *Applied Surface Science* 2006; **253**: 581-585.
- Mitsuo A., Uchida S., Aizawa T., *Surface Coating Technology* 2004; **186**: 196-199.
- Miyata T., Tsukada S., Minami T., *Thin Solid Films* 2006; **496**: 136-140.
- Nakamura K., Tanaka M., Sugai H., *Surface Coating Technology* 2003; **169-170**: 57-60.
- Ottaviano L., Pennisi A., Simone F., Salvi A. M., *Optical Materials* 2004; **27**: 307-313.
- Pakpum C., "Diamond-Like Carbon Thin Films By Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition Technology on Sus304 Stainless Steel", M.S. Thesis, Chiang Mai University, 2003.
- Reddy C. V. S., Mho S., Kalluru R. R., Williams Q. L., *J. Power Sources* 2008; **179**: 854-857.
- Shen Y., Yu H., Yao J., Shao S., Fan Z., He H. Shao J. *Optical & Laser Technology* 2008; **40**: 550-554.

Shinde P. S., Sadale S. B., Patil P. S., Bhosale P. N., Bruger A., Spallart M. N., Bhosale C. H.,
Solar Energy Materials and Solar Cells 2008; **92**: 283-290.

Suzaki Y., Ejima S., Shikama T., Azuma S., Tanaka O., Kajitani T., Koinuma H., Thin Solid
Films 2006; **506-507**: 155-158.

Terajima T., Koinuma H., Applied Surface Science 2004; **223**: 259-263.

Ueda M., Ohtsuka T., Corrosion Science 2002; **44**: 1633-1638.

Wang C. T., Huang H. H., J. Non-Crystalline Solids 2008; **354**: 3336-3342.

Wan G.J., Huang N., Leng Y.X., Chen J.Y., Wang J., Sun H., Surface Coating Technology 2004;
186: 136-140.

Wetchakun N., Phanichphant S., Current Applied Physics 2008; **8**: 343-346.

Yamagishi M., Kuriki S., Song P. K., Shigesato Y., Thin Solid Films 2003; **442**: 227-231.

Zhang Y., Ma X., Chen P., Yang D. Journal of Crystal Growth 2007; **300**: 551-554.

ภาคผนวก



MST29 2012

W2178 6015



PROCEEDINGS OF
THE 29TH ANNUAL
CONFERENCE OF
THE MICROSCOPY SOCIETY
OF THAILAND
30 JAN – 1 FEB, 2012,
CHA-AM, THAILAND

MAEJO UNIVERSITY



Poster Presentation

Effect Of Al-doped TiO_2 Films Prepared By Thermal Treatment

Narksitipan S.*

Materials Science Program, Faculty of Science, Maejo University, Chiangmai-Phrao Road, Chiangmai, Thailand

*Corresponding author, e-mail: n_suparut@yahoo.com

Abstract

Titanium dioxide (TiO_2) is the basis of many photocatalytic systems and its photocatalytic activity has been widely used in various fields. TiO_2 films have found intensive applications in catalysis, solar cells, and gas sensors, since they exhibit desirable features, such as high stability, transparency in visible and near infrared regions [1-3]. In general, TiO_2 exhibits three crystal structures, i.e., anatase, brookite and rutile. However, because of the wide band gap of TiO_2 (3.2 eV for anatase phase and 3.0 eV for rutile phase), its practical application is limited for need of an ultraviolet excitation source which accounts for only small fraction of the solar light. To expand the application of TiO_2 and make an efficient utilization of solar energy, it is necessary to extend the photoresponse of TiO_2 to the visible light region. For this purpose, some modifications of TiO_2 have been attempted including doping it with metallic ions [4-7]. Therefore, we have studied the effect of Al-doped on the phase compositions of TiO_2 films. The dimension of the Ti sheet substrates was 10 mm x 10 mm x 1 mm. Before deposition, the substrates were cleaned with alcohol. The Al-doped were prepared by placed pure Al foils on the Ti sheet, and kept temperature at 750°C for 6 and 8 hours. Phase compositions were analyzed by an XRD technique using $\text{CuK}\alpha$ radiation. SEM and EDS were used to characterize the morphology and elements of Al-doped TiO_2 films, respectively.

The XRD pattern of the films before Al-doped films was shown in Figure 1. The peaks in all the XRD patterns were presented, it indicated that the pure rutile TiO_2 phase. After Al-doped TiO_2 films, XRD pattern of Al_2O_3 , Al_3Ti and rutile TiO_2 phases were shown in Figure 2. It was implied that the significant changes according with the doped of Al element. The intensity of TiO_2 and Al_3Ti were increased with increasing the treatment time. Figure 3 (a) and (b) were shown TiO_2 films morphology. It was found that the particles contained with angular shape and quite density. The morphology of Al-doped TiO_2 films were shown in figure 4 (a) and (b). It revealed the semi-melted of Al on the surface. It is in agreement with the EDS result. Figure 5 presented Al, Ti, O elements on the surface of Al-doped for 8 hours. It shows that the films were successfully doped by Al in TiO_2 films.

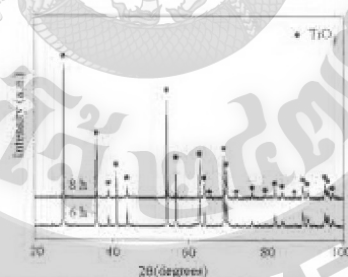
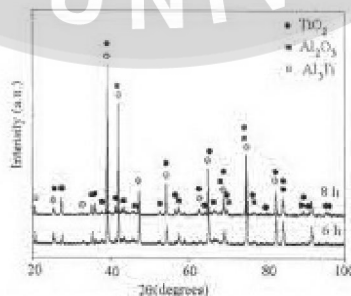
Figure 1 XRD patterns of TiO_2 film for 6 h and 8 hFigure 2 XRD patterns of Al-doped TiO_2 film for 6 h and 8 h



Figure 3 (a) and (b) SEM images of TiO_2 films for 6 h and 8 h, respectively

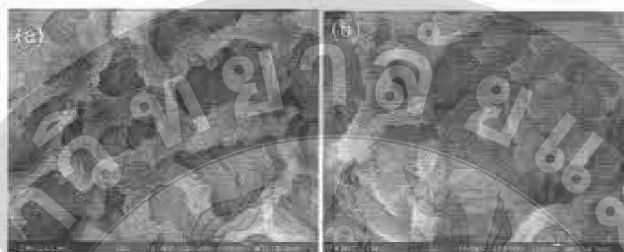


Figure 4 (a) and (b) SEM images of Al-doped TiO_2 films for 6 h and 8 h, respectively

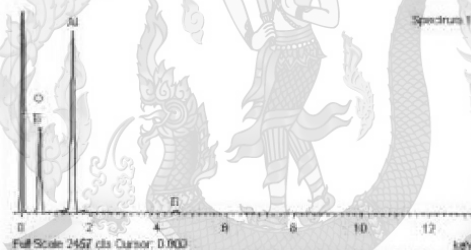


Figure 5 EDS spectrum of Al-doped TiO_2 for 8 h

Acknowledgements

The author would like to thank the National Research Council of Thailand (NRCT), Faculty of Science, Maejo University and Processing Technology of Materials Research Laboratory (PTMRL), Faculty of Science, Maejo University.

References

1. L. Yang, Z. Zhang, S. Fang, X. Gao, M. Obata, Influence of the preparation conditions of TiO_2 electrodes on the performance of solid-state dye-sensitized solar cells with CuI as a hole collector, *Solar Energ.* 81, 717-722 (2007).
2. A. Z. Sadek, J. G. Partridge, D. G. McCulloch, Y. X. Li, X. F. Yu, W. Wlodarski, K. K. Zadeh, Nanoporous TiO_2 thin film based conductometric H_2 sensor, *Thin Solid Films* 518, 1294-1298 (2009).
3. L. Zhang, T. Kanki, N. Sano, A. Toyoda, Development of TiO_2 photocatalysts reaction for water purification, *Sep. Pur. Tech.* 31, 105-110 (2003).
4. J. C. S. Wu, C. H. Chen, A Visible-light response vanadium-doped titania nanocatalyst by sol-gel method, *J. Photochem. Photobiol. A* 163, 509-515 (2004).
5. H. S. Park, D. H. Kim, S. J. Kim, K. S. Lee, The photocatalytic activity of 2.5 wt% Cu-doped TiO_2 nano powders synthesized by mechanical alloying, *J. Alloys and Comp* 415, 51-55 (2006).
6. A. Ghicov, B. Schmidt, J. Kunze, P. Schmuki, Photoresponse in the visible range from Cr doped TiO_2 nanotubes, *Chem. Phys. Lett.* 433, 323-326 (2007).
7. Y. F. Tu, S. Y. Huang, J. P. Sang, X. W. Zou, Preparation of Fe-doped TiO_2 nanotube arrays and their photocatalytic activities under visible light, *Mater. Res. Bull.* 45, 224-229 (2010).