

บทที่ 3

วิธีการทดลอง

ในบทนี้จะกล่าวถึงรายละเอียดของสารเคมี อุปกรณ์ เครื่องมือและวิธีการที่ใช้ในกระบวนการเตรียมฟิล์มบางอินเดียมออกไซด์เจือไทเทเนียม (ITiO) รวมทั้งวิธีการตรวจสอบวิเคราะห์สมบัติของฟิล์มที่ประกอบด้วย การตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมี โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติทางแสง ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

3.1 สารเคมี

- 3.1.1 ผงอินเดียมไตรคลอไรด์ (InCl_3) ความบริสุทธิ์ 99.999% ผลิตโดยบริษัท Sigma-Aldrich ประเทศเยอรมันนี
- 3.1.2 ไทเทเนียมเตตระไอโซโพรพอกไซด์ ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$) ความบริสุทธิ์ 97% ผลิตโดยบริษัท Sigma-Aldrich ประเทศเยอรมันนี
- 3.1.3 กรดไฮโดรคลอริก (HCl) ความบริสุทธิ์ 37% ผลิตโดยบริษัท Merck ประเทศเยอรมันนี
- 3.1.4 เอทานอล ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) ความบริสุทธิ์ 99.99% ผลิตโดยบริษัท Merck ประเทศเยอรมัน
- 3.1.5 กรดไนตริก (HNO_3) ความบริสุทธิ์ 65% ผลิตโดยบริษัท V.S. Chem House ประเทศไทย
- 3.1.6 น้ำกลั่นไร้ประจุ

3.2 วัสดุที่ใช้ในการทดลอง

- 3.2.1 บีกเกอร์ขนาด 25, 100, 250, 500 และ 1000 ml
- 3.2.2 แท่งแม่เหล็กสำหรับกวนสาร (magnetic bar)
- 3.2.3 ขวดแก้วพร้อมฝาปิดใช้สำหรับเก็บสารละลายขนาด 25 และ 250 ml
- 3.2.4 ขวดแก้วรูปชมพู่ขนาด 250 ml
- 3.2.5 เข็มฉีดยาทำจากแก้ว โบริซิลิเกต (syringe) ขนาด 20 mL
- 3.2.6 กระบอกตวงขนาด 100 ml
- 3.2.7 ปิเปตขนาด 0.5 และ 2 ml
- 3.2.8 แก้วสไลด์ (microscope slide glass) ขนาด $75 \times 25 \times 1$ mm
- 3.2.9 ซ้อนดักสารทำด้วยสแตนเลส
- 3.2.10 เทปกาวคาร์บอน

- 3.2.11 ถ้วยอะลูมินา (alumina crucible)
- 3.2.12 ถังมือกันกรด
- 3.2.13 ถังมือยาง
- 3.2.14 หน้ากากกันสารเคมีแบบใส่กรองคู่
- 3.2.15 หน้าการป้องกันกลิ่นจากไอกรด
- 3.2.16 แวนตานิรภัยป้องกันสารเคมี

3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

- 3.3.1 เตาแผ่นความร้อน (hot plate) รุ่น C-MAG HS 7 ผลิตโดยบริษัท IKA
- 3.3.2 เครื่องชั่งดิจิตอลความละเอียด 0.0001 กรัม รุ่น APX- 200 ผลิตโดยบริษัท DENVER
- 3.3.3 เตาอบสารอุณหภูมิ 120 °C
- 3.3.4 เตาไฟฟ้าอุณหภูมิ 1700 °C
- 3.3.5 เครื่องอัลตราโซนิก (ultrasonic) รุ่น UP 200S ผลิตโดยบริษัท Hielscher
- 3.3.6 หัวทำละอองอัลตราโซนิก (ultrasonic nozzle)
- 3.3.7 เครื่องควบคุมการเคลื่อนที่หัวทำละอองอัลตราโซนิก (PSEL controller) ผลิตโดยบริษัท IAI Corporation
- 3.3.8 เครื่องปั๊มลม (air compressor) รุ่น PP-32 ผลิตโดยบริษัท Puma
- 3.3.9 เครื่องกำเนิดความต่างศักย์และความถี่คลื่น (ultrasonic generator)
- 3.3.10 เครื่องกำเนิดรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer) รุ่น Mini flex II, ผลิตโดยบริษัท Rigaku
- 3.3.11 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM) รุ่น JSM 840A ผลิตโดยบริษัท JOEL ประเทศญี่ปุ่น
- 3.3.12 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบแรงอะตอม (atomic force microscope; AFM) รุ่น Nano III Digital
- 3.3.13 เครื่อง UV-Vis-NIR spectrophotometer รุ่น UV-Vis Lamda 35 ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer
- 3.3.15 เครื่องวัดความต้านทานไฟฟ้าแบบ Van der Pauw method รุ่น B1500A ผลิตโดยบริษัท Agilent Technologies
- 3.3.16 เครื่องวัดความต้านทานไฟฟ้าแบบ Four point probe ใช้ power supply รุ่น 3458A Multimeter ผลิตโดยบริษัท Hewlett Packard; HP

3.4 การทำความสะอาดขั้วสเตรตแก้วก่อนการเคลือบฟิล์ม

- 3.4.1 นำแก้วบอโรซิลิเกต (สไลด์แก้วสำหรับกล้องจุลทรรศน์แสง) มาตัดให้มีขนาด 2.5×2.5 cm แล้วนำมาล้างในน้ำสะอาดเพื่อกำจัดฝุ่นละอองและสิ่งสกปรก
- 3.4.2 ทำความสะอาดด้วยระบบอัลตราโซนิกในสารละลายกรดไนตริกหรือ HNO_3 (RCI Labscan, Nitric acid 65 %) ความเข้มข้น 0.1 M เป็นเวลา 30 นาที
- 3.4.3 นำสไลด์กระจกสไลด์ที่ผ่านการอัลตราโซนิกในสารละลายกรดไนตริก อัลตราโซนิกในน้ำกลั่นไร้ประจุ (de-ion water) เป็นเวลา 15 นาที
- 3.4.4 นำสไลด์กระจกสไลด์ที่ผ่านการอัลตราโซนิกในน้ำกลั่นไร้ประจุ มาทำการอัลตราโซนิกในเอทานอลหรือ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (VWR International, Ethanol absolute 100 %) เป็นเวลา 30 นาที
- 3.4.5 ขั้นตอนสุดท้ายนำกระจกสไลด์ที่ผ่านการอัลตราโซนิกในเอทานอลมาอัลตราโซนิกในน้ำกลั่นไร้ประจุ เป็นเวลา 15 นาที จากนั้นนำไปเป่าลมให้แห้ง บรรจุลงในกล่องแก้วที่สะอาด และนำไปเก็บในเตาอบสารที่อุณหภูมิ 80°C เพื่อป้องกันฝุ่นละอองและความชื้นเกาะผิวสไลด์แก้ว



รูป 3.1 (a) เครื่องอัลตราโซนิก (ultrasonic) รุ่น UP 200S และ (b) เตาอบสารอุณหภูมิ 120°C



รูป 3.2 แผนผังขั้นตอนการทำความสะอาดซัพสเตรตแก้ว (กระจกสไลด์)

3.5 การเตรียมสารละลายแอลกอฮอล์ (alcoholic solution)

สำหรับการสร้างฟิล์มอินเดียมออกไซด์เจือไททาเนียมในงานวิจัยครั้งนี้ จะศึกษาฟิล์มที่ปริมาณการเจือ Ti เท่ากับ 0.01, 0.03, 0.05, 0.07 และ 0.1 at% Ti โดยเลือกใช้สารตั้งต้นดังต่อไปนี้ คือ อินเดียมไทรคลอไรด์หรือ InCl_3 (Sigma-Aldrich, 99.999 %) ไทเทเนียมเตตระไอโซโพรพอกไซด์หรือ $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ (Sigma-Aldrich, Titanium (IV) isopropoxide 97 %) กรดไฮโดรคลอริกหรือ HCl (Merck, Hydrochloric acid fuming 37 %) และเอทานอลหรือ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (VWR International, Ethanol absolute 100 %) โดยมีรายละเอียดการเตรียมดังนี้

- 3.5.1 เตรียมสารละลาย InCl_3 ความเข้มข้น 0.025 M โดยชั่งผง InCl_3 ปริมาณ 1.3824 g แล้วผสมเอทานอลให้ได้ปริมาณ 100 ml
- 3.5.2 เตรียมสารละลาย $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ ความเข้มข้น 0.005 M โดยปิเปตสาร $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ ปริมาณ 0.3815 ml ผสม HCl ปริมาณ 1.0351 ml แล้วผสมเอทานอลให้ได้ปริมาณ 150 มิลลิลิตร
- 3.5.3 นำสารละลาย InCl_3 และสารละลาย $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ ที่เตรียมได้มาผสมกันในขวดแก้วรูปชมพู่ที่อุณหภูมิห้อง โดยใช้เครื่องหมุนผสมสารแบบแม่เหล็ก ซึ่งในขวดแก้วรูปชมพู่จะใส่แท่งแม่เหล็ก (magnetic bar) ลงไป เพื่อช่วยหมุนผสมสาร จากนั้นปล่อยให้แท่งแม่เหล็กหมุนผสมสารเป็นเวลา 30 นาที แล้วจึงนำสารละลายที่ผสมกันมาบรรจุในขวดแก้วพร้อมฝาปิดขนาด 250 ml
- 3.5.4 เตรียมสารละลายผสมกันโดยแปรเปลี่ยนอัตราส่วนของสารละลายแต่ละชนิด ในการเตรียมฟิล์มแต่ละเงื่อนไข ดังรายละเอียดในตารางที่ 3.1

ตาราง 3.1 อัตราส่วนผสมของสารตั้งต้นฟิล์มอินเดียมออกไซด์เจือไทเทเนียม

ปริมาณการเจือ Ti (at%)	ปริมาณสารที่ต้องใช้		
	InCl_3 0.025 M (ml)	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ (ml)	HCl 0.05 M (ml)
0.01	0.3995	0.3815	1.0351
0.03	0.3995	1.1446	1.0351
0.05	0.3995	1.9076	1.0351
0.07	0.3995	2.6707	1.0351
0.1	0.3995	3.4337	1.0351



รูป 3.3 (a) ผงอินเดียมไตรคลอไรด์ (InCl_3) ความบริสุทธิ์ 99.999% (b) ไทเทเนียมเตตระไฮโอไทรพอกไซด์ ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$) ความบริสุทธิ์ 97% (c) เอทานอล ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) ความบริสุทธิ์ 99.99% และ (d) กรดไฮโดรคลอริก (HCl) ความบริสุทธิ์ 37%



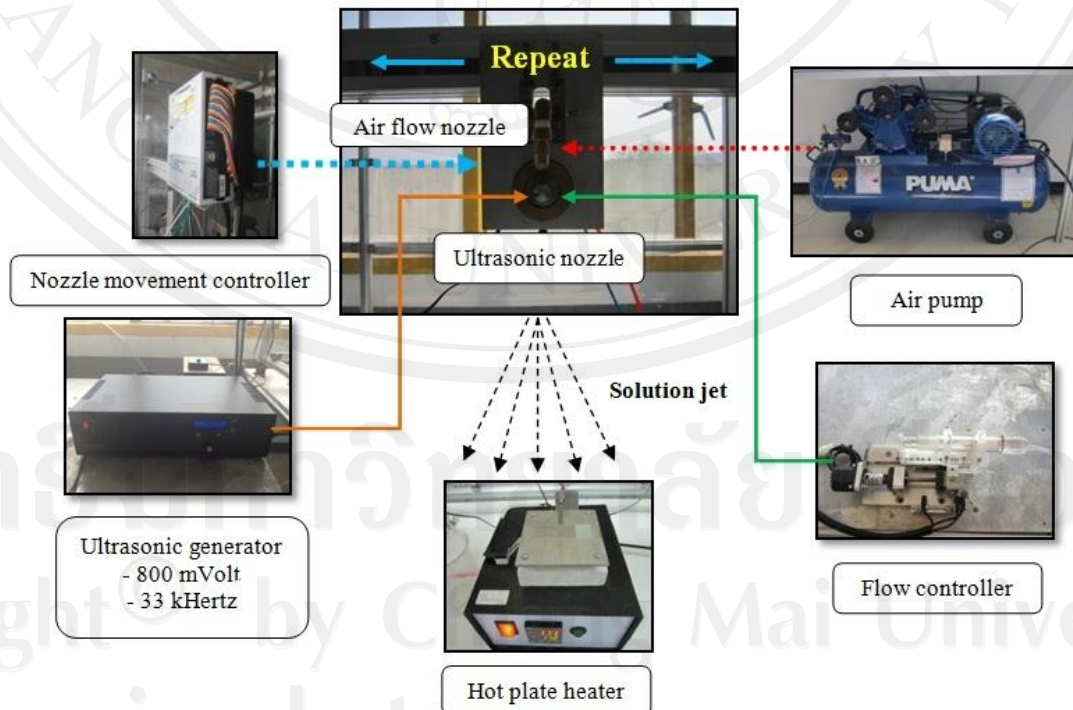
รูป 3.4 บีกเกอร์ ขวดแก้วพร้อมฝาปิด ขวดแก้วรูปชมพู่ เข็มฉีดยาทำจากแก้วโบโรซิลิเกต กระบอกตวงและปิเปตขนาดต่างๆ

3.6 การเตรียมฟิล์มอินเดียมออกไซด์เจือไทเทเนียม

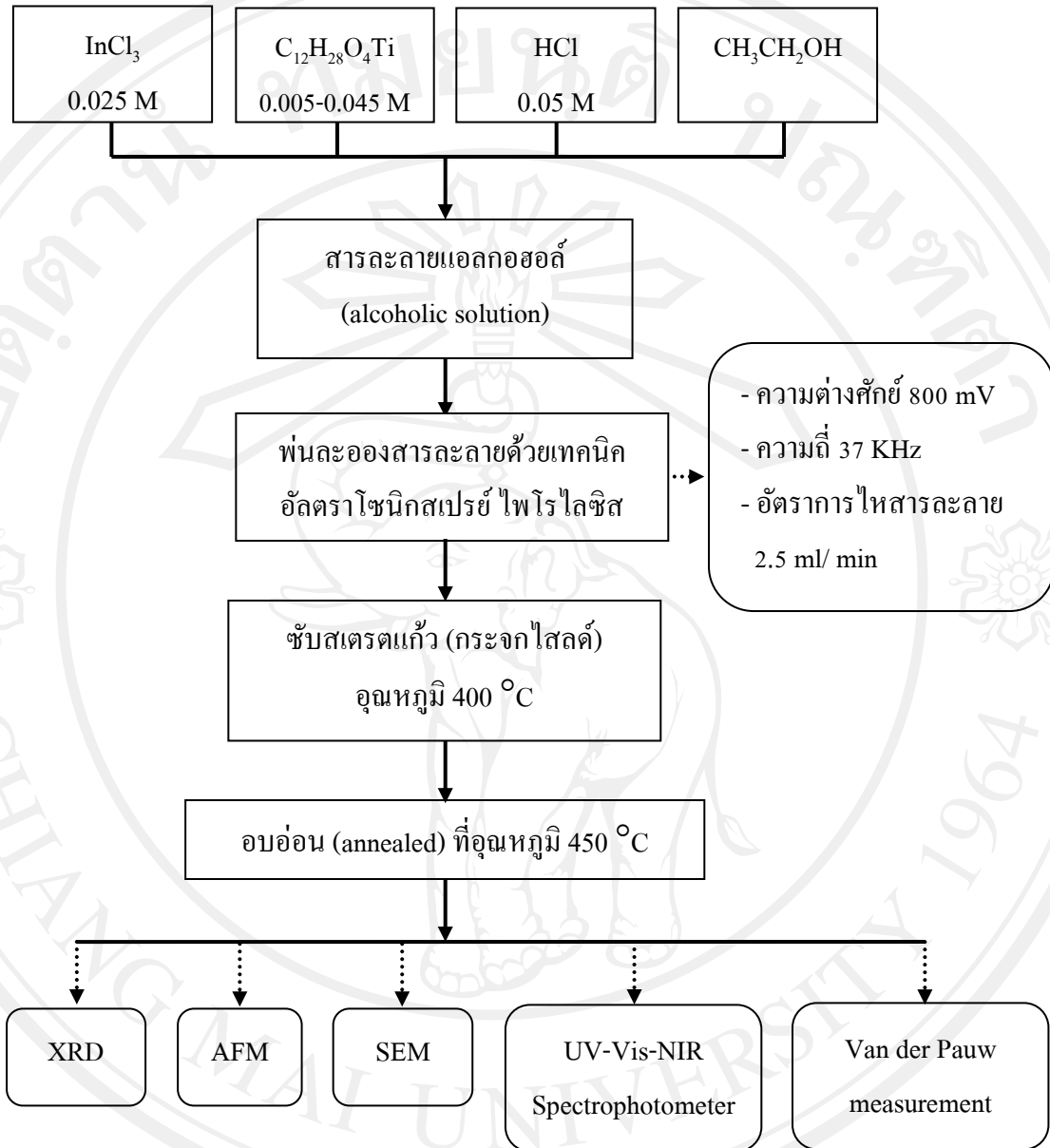
3.6.1 ปรับเตาไฟฟ้า (hot plate) ให้มีอุณหภูมิ $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ และนำกระจกใสโค้งแบนเตาไฟฟ้าจนกระทั่งอุณหภูมิคงที่แล้ว ทิ้งไว้ประมาณ 1 ชั่วโมงหรือรอจนกระทั่งซับสเตรตแก้วมีอุณหภูมิ $400\text{ }^{\circ}\text{C}$

3.6.2 ต่อสายฉีดลมเข้ากับตัวทำละอองอัลตราโซนิก เติมสารละลายที่เตรียมไว้ในหัวข้อ 3.5 ลงในที่บรรจุสารละลาย ซึ่งจะใช้เข็มฉีดยา (syringe) ที่ทำจากแก้วโบโรซิลิเกต และปรับความสูงจากตัวทำละอองอัลตราโซนิกถึงซับสเตรตแก้วประมาณ 10 cm

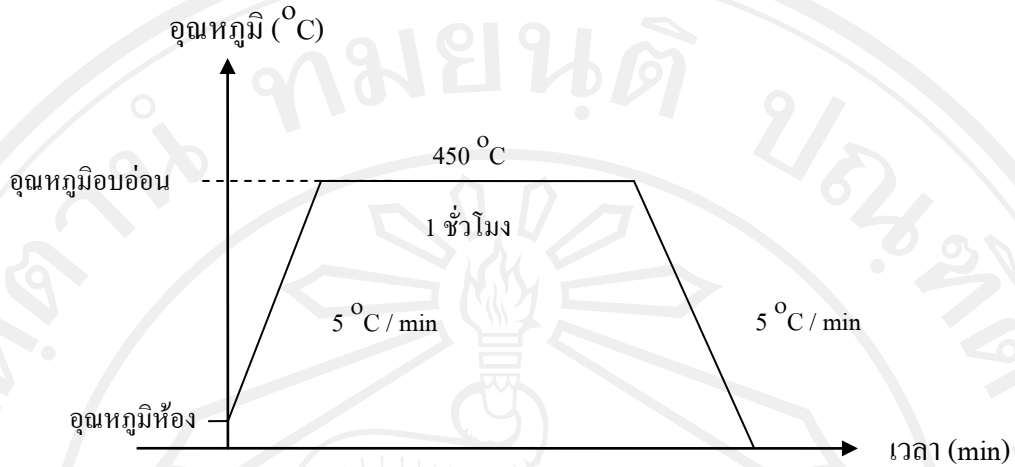
- 3.6.3 ป้อนความต่างศักย์ไฟฟ้า 800 mV และความถี่ 37 KHz ให้กับตัวทำละอองอัลตราโซนิก แล้วเปิดเครื่องต้นสารละลายให้ไหลเข้าสู่ตัวทำละอองอัลตราโซนิก อัตราการไหลของสารละลายเท่ากับ 2.5 ml/min
- 3.6.4 ฟันละอองสารละลายฟ้นลงบนซับสเตรตแก้วที่ให้ความร้อนด้วยเตาไฟฟ้า (hot plate heater) โดยตัวทำละอองอัลตราโซนิกจะเคลื่อนที่ในแนวราบจากการควบคุมด้วยระบบสั่งการด้วยคอมพิวเตอร์ เวลาในการฟ้นเคลือบ 12 นาที อัตราการฟ้นเคลือบ 4 นาทีต่อหนึ่งครั้ง โดยการฟ้นแต่ละครั้งจะหยุดเป็นช่วงๆ เพื่อรอให้ซับสเตรตแก้วมีอุณหภูมิ 400 °C คงที่
- 3.6.5 เมื่อเตรียมฟิล์มเสร็จแต่ละแผ่น ก็ปล่อยให้เย็นลงที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นก็นำฟิล์มที่เตรียมได้ไปอบอ่อน (annealed) ที่อุณหภูมิ 450 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ 5 °C/min ดังแผนผังการอบอ่อน รูป 3.7
- 3.6.6 นำฟิล์มที่ผ่านการอบอ่อน ไปตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีและชนิดของเฟสที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ศึกษาโครงสร้างจุลภาคและลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดและแบบแรงอะตอมตามลำดับ ตรวจสอบสมบัติทางแสง คือ การส่องผ่านส่องแสง ด้วยเครื่อง UV-VIS-NIR Spectrophotometer และตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า คือ ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า ด้วยเทคนิค Van der Pauw method



รูป 3.5 ระบบการทำงานสำหรับการฟ้นเคลือบฟิล์มด้วยระบบอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิส

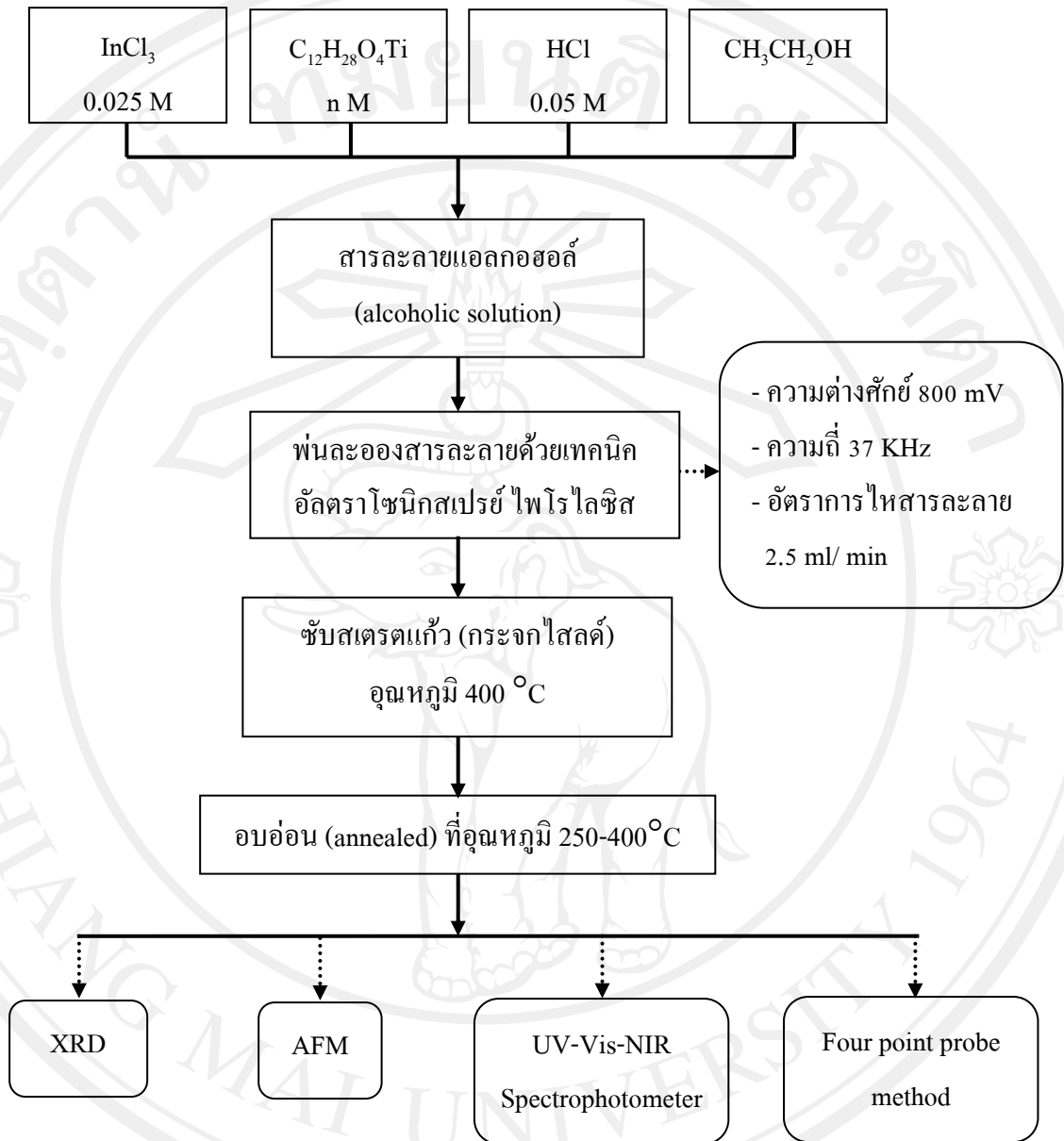


รูป 3.6 แผนผังขั้นตอนการเตรียมฟิล์ม ITiO ที่ปริมาณการเจือ $C_{12}H_{28}O_4Ti$ เท่ากับ 0.01-0.045 M



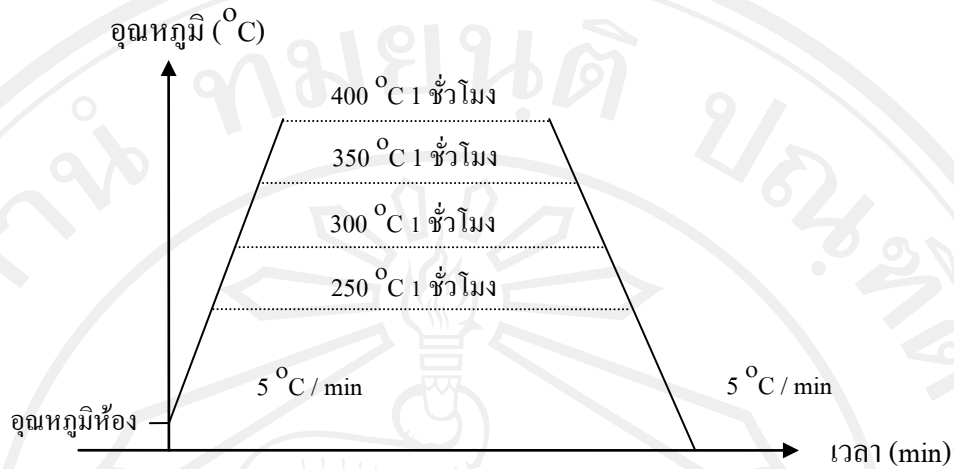
รูป 3.7 แผนผังการอบอ่อนฟิล์ม ITiO ที่ปริมาณการเจือ $C_{12}H_{28}O_4Ti$ เท่ากับ 0.01-0.045 M

- 3.6.7 สร้างฟิล์มอินเดียมออกไซด์เจือไทเทเนียม (ITiO) โดยเลือกปริมาณการเจือไทเทเนียมจากฟิล์มที่มีสมบัติทางแสงและทางไฟฟ้าดีที่สุด จากนั้นนำมาอบอ่อนที่อุณหภูมิแตกต่างกันคือ 250, 300, 350 และ 400 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 °C/min ดังแผนผังขั้นตอนการเตรียมฟิล์มรูป 3.8 และแผนผังการอบอ่อนรูป 3.9 แล้วนำไปตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีและชนิดของเฟสที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ศึกษาลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม ตรวจสอบสมบัติทางแสงคือ การส่องผ่านส่องแสง ด้วยเครื่อง UV-VIS-NIR Spectrophotometer และตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า คือ ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า ด้วยเทคนิค Four point prob



รูป 3.8 แผนผังขั้นตอนการเตรียมฟิล์ม ITiO ที่ปริมาณการเจือ $C_{12}H_{28}O_4Ti$ เท่ากับ n M อบอ่อนที่อุณหภูมิต่างกัน

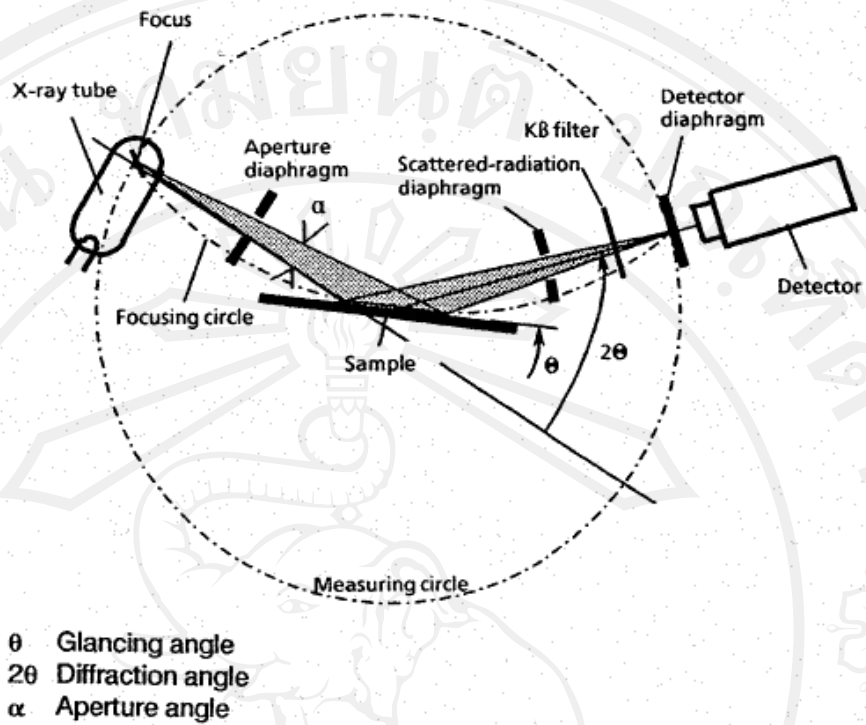
** เมื่อ n คือ ปริมาณการเจือ $C_{12}H_{28}O_4Ti$ (M) จากฟิล์มที่มีสมบัติทางแสงและทางไฟฟ้าดีที่สุด



รูป 3.9 แผนผังการอบอ่อนฟิล์ม ITiO ที่ปริมาณการเจือ $C_{12}H_{28}O_4Ti$ เท่ากับ n M

3.7 การตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

งานวิจัยนี้ใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ในการตรวจสอบหาค่าประกอบทางเคมี และชนิดของเฟสที่เกิดขึ้น ซึ่งทำได้โดยอาศัยหลักการตกกระทบของรังสีเอกซ์ลงบนผิววัสดุแล้วเกิดการกระเจิง (scattering) และเลี้ยวเบนขึ้น โดยมีมุมในการเลี้ยวเบนแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับโครงสร้างผลึกและระนาบ (hkl) ที่รังสีตกกระทบภายในวัสดุ โดยแบบอย่างการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุแต่ละชนิดนั้นก็จะมีเฉพาะเจาะจงสำหรับวัสดุนั้นๆ ดังนั้นเมื่อนำเครื่องมือสำหรับตรวจวัด (detector) มารองรับรังสีเอกซ์ที่กระเจิงออกมาจากวัสดุในตำแหน่งต่างๆ ดังรูป 3.10 ก็จะสามารถตรวจสอบได้ว่า วัสดุนั้นเป็นวัสดุหรือสารชนิดใด โดยพิจารณาจากข้อมูลของความสัมพันธ์ระหว่างค่ามุมของแบรกก์ (Bragg's angle) และความเข้มของพีครังสีเอกซ์ของแบบอย่างการเลี้ยวเบนที่ปรากฏ ซึ่งดังที่ได้กล่าวมาแล้วว่าสารแต่ละชนิดจะมีรูปแบบของการเลี้ยวเบนที่เป็นลักษณะเฉพาะแตกต่างกันไป จึงสามารถนำแบบอย่างการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ตรวจสอบได้มาเปรียบเทียบกับข้อมูลของสารชนิดต่างๆ ที่มีอยู่ในฐานข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS files หรือ ICSD files) เพื่อตรวจสอบชนิดของเฟสที่เกิดขึ้นได้ โดยเริ่มจากการนำผงและชิ้นงานเซรามิกที่เตรียมได้มาบรรจุใส่ใน holder จากนั้นนำไปวางที่บริเวณช่องสำหรับวางชิ้นงานในเครื่อง X-ray diffractometer แล้วจึงเดินเครื่องทดสอบ โดยใช้เป้าทองแดง (CuK_{α}) ที่ให้รังสีเอกซ์ค่าความยาวคลื่นประมาณ 1.54 \AA ออกมาด้วย step 0.02° จากค่ามุม 2θ ที่ 20° ไปจนถึงมุม 2θ ที่ 80°



รูป 3.10 การวิเคราะห์ผลึกโดยใช้เครื่องมือการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

ผลที่ได้จะแสดงออกมาอยู่ในรูปของกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มกับมุม 2θ จากนั้นนำผลที่ได้มาเปรียบเทียบกับข้อมูลในแฟ้ม ICSD เพื่อตรวจสอบเฟสและความบริสุทธิ์ของผงตัวอย่างที่เกิดขึ้น โดยนำค่ามุม 2θ ที่ได้มาหาค่า d-spacing จากกฎของแบรกก์ตามสมการ 3.1

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (3.1)$$

เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ (d-spacing)

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ มีค่าเท่ากับ 1.5406 อังสตรอม (Å)

3.8 การศึกษาโครงสร้างจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

งานวิจัยนี้จะทำการตรวจสอบลักษณะ โครงสร้างทางจุลภาคของฟิล์มด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM) เพื่อนำข้อมูลที่ได้มาใช้ประกอบการอธิบายถึงลักษณะ โครงสร้างจุลภาค โดยทำการตรวจสอบทั้งผิวหน้า (surface) ของฟิล์ม ข้อมูลที่ได้จะบ่งบอกถึงลักษณะและรูปร่างของสารตัวอย่าง รวมถึงสามารถบอกขนาดเกรนของเซรามิกได้ สำหรับรายละเอียดของขั้นตอนการตรวจสอบของสารตัวอย่างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของงานวิจัยนี้มีขั้นตอนดังต่อไปนี้

ขั้นตอนการเตรียมชิ้นงานเซรามิกสำหรับตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค

- (1) นำซิปสเตรตแก้วที่เคลือบฟิล์มมาหักเป็นชิ้นเล็กๆ แล้วนำไปติดบนแท่นทองเหลืองที่มีกระดาษกาวคาร์บอนติดอยู่
- (2) นำชิ้นงานไปเคลือบผิวหน้าด้วยทองด้วยเทคนิคสปัตเตอร์รูป 3.11 เพื่อให้ชิ้นงานสามารถนำไฟฟ้าได้
- (3) นำชิ้นงานที่ผ่านการเตรียมแล้วไปใส่ไว้ในตู้อบเพื่อเตรียมนำไปศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดรูป 3.12



รูป 3.11 เครื่องสปัตเตอร์ รุ่น JFC-1100E



รูป 3.12 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิด FE-SEM (JEOL JSM 5910LV) รุ่น 7274

การหาขนาดของเกรน

วิธีการหาค่าขนาดเกรนของฟิล์ม ITiO เลือกว่าใช้วิธีการคำนวณหาขนาดเกรนเฉลี่ย (average grain size, δ) ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการของเดอบาย-เชอร์เรอร์ (Debye-Scherrer) [59] ดังสมการ 3.2 โดยการหาค่าความกว้างของพีคที่ครึ่งหนึ่งของความสูง (full width at half maximum; FWHM) ของพีคที่สูงที่สุด จากข้อมูลที่ได้จากการตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

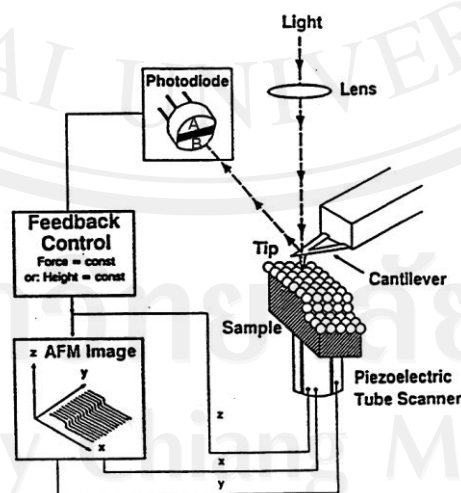
$$\delta = \frac{0.9\lambda}{FWHM \cos \theta} \quad (3.2)$$

- เมื่อ δ คือ ขนาดเกรนเฉลี่ย หน่วย nm
- λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ มีค่าเท่ากับ 1.5406 อังสตรอม (Å)
- $FWHM$ คือ ความกว้างของพีคที่ครึ่งหนึ่งของความสูงของพีคที่สูงที่สุด หน่วย เรเดียน (rad)
- θ คือ มุมการเลี้ยวเบนของแบรกก์ หน่วย เรเดียน (rad)

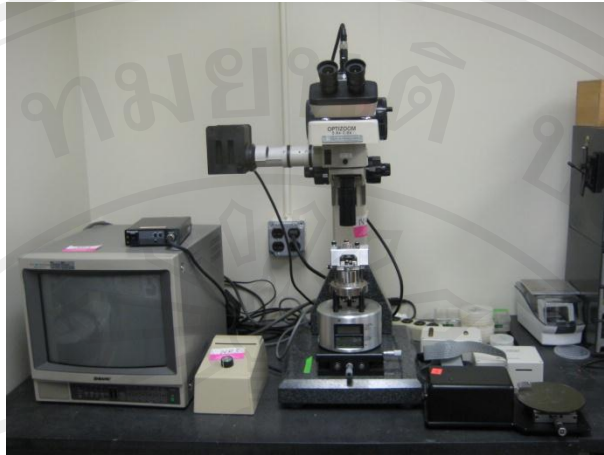
3.9 การศึกษาโครงสร้างจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบแรงอะตอม

งานวิจัยนี้ใช้เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบแรงอะตอม ในการตรวจสอบลักษณะพื้นผิวและความหยาบผิวของฟิล์มที่เกิดขึ้น โดยหลักการการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบแรงอะตอมจะประกอบด้วย แหล่งกำเนิดแสงเลเซอร์ (laser source) ส่วนใหญ่ใช้เลเซอร์แสงสีแดง เลเซอร์ผ่านไปยังเลนส์ (lens) เลนส์ทำหน้าที่โฟกัสลำแสงเลเซอร์ให้ไปตกกระทบบนคาน

(Cantilever) คานจะทำจากซิลิกอน มีความยาวประมาณ 0.1 มิลลิเมตร ถูกเคลือบด้วยทองคำทำให้สามารถสะท้อนแสงได้ดี บริเวณปลายของคานจะประกอบด้วยส่วนที่เป็นเข็ม (Probe) หรือ (Tip) เข็มจะมีลักษณะเป็นวัสดุที่มีปลายแหลมและมีขนาดเล็กมาก จนมีแค่ 1 อะตอมอยู่ปลายเข็ม จึงสามารถเข้าไปในร่องของฟิล์มได้ เมื่อแสงเลเซอร์ตกกระทบคานจะถูกสะท้อนไปตกกระทบกับโฟโตไดโอด (Photodiode) ซึ่งจะทำหน้าที่วัดสัญญาณที่แตกต่างกัน ดังนั้นสัญญาณที่ได้จาก โฟโตไดโอดจะเป็นสัญญาณในแนวตั้ง (Vertical signal) ซึ่งจะนำมาพล็อตกราฟในแนวแกนตั้งหรือแกน Z ส่วนสัญญาณในแนวนอนหรือแกน Y จะได้จากระยะทางที่เข็มเคลื่อนที่ได้ จากนั้น โฟโตไดโอดจะส่งสัญญาณไปที่ระบบควบคุมแบบป้อนกลับ (Feedback Control) ซึ่งจะทำหน้าที่ควบคุมสัญญาณต่อเข้ากับเครื่องคอมพิวเตอร์และควบคุมการพล็อตกราฟออกมาในลักษณะ 3 มิติ โดยทำการเชื่อมโยงกับสัญญาณที่ได้จากท่อแอสแกนเพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric Tube Scanner) ซึ่งมีลักษณะเป็นท่อทำหน้าที่ลากเข็มหรือลากชิ้นงาน สามารถเคลื่อนที่ทั้งในแนวแกน X Y และ Z ในความละเอียด 0.1 อังสตรอม โดยในงานวิจัยนี้จะใช้โหมดสัมผัส (contact mode) ในการตรวจสอบพื้นผิวและความหยาบผิวฟิล์ม โดยที่เข็มจะสัมผัสหรือติดกับผิวทำให้มีค่าแรงระหว่างเข็มและผิวฟิล์ม ในโหมดนี้จะอาศัยระบบควบคุมแบบป้อนกลับ ควบคุมตำแหน่งของเข็มในแนวตั้ง โดยระบบจะเพิ่มหรือลดความต่างศักย์ที่ป้อนให้กับท่อเพียโซอิเล็กทริก ใช้ควบคุมระดับของคานเพื่อให้คานสัมผัสผิวฟิล์ม กล่าวคือ ความต่างศักย์ที่จ่ายให้กับท่อเพียโซอิเล็กทริกนี้จะเป็นค่าที่แสดงลักษณะความสูงต่ำของพื้นผิวฟิล์มในแต่ละตำแหน่ง ภาพที่ได้จากการสร้างภาพในโหมดแบบสัมผัสจึงเป็นรูปร่างพื้นฐานของผิวฟิล์มที่เกิดขึ้น



รูป 3.13 ส่วนประกอบและการทำงานพื้นฐานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบแรงอะตอม



รูป 3.14 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบแรงอะตอม Nanoscope III Digital instrument

3.10 การตรวจสอบสมบัติทางแสง

3.10.1 การตรวจสอบร้อยละการส่องผ่านแสง

งานวิจัยนี้จะนำซัพสเตรตแก้วเคลือบฟิล์มแต่ละเงื่อนไข มาทำการตรวจสอบสมบัติการส่องผ่านของแสง โดยจะใช้เครื่องมือที่เรียกว่า UV-Vis-NIR spectrophotometer รุ่น Lamda 35 แสดงในรูปที่ 3.15 spectroscopy เป็นการวัดพลังงานที่ถูกคลื่นเข้าไปเมื่ออิเล็กตรอนถูกเลื่อนไปอยู่ในระดับชั้นพลังงานที่สูงขึ้น (electronic transition) เนื่องจากเป็นปรากฏการณ์กระตุ้นอิเล็กตรอน บางครั้งจึงเรียก spectroscopy ว่า electronic spectroscopy โดยปกติช่วง UV จะมีความยาวคลื่นประมาณ 10 - 380 nm แต่การวิเคราะห์โดย UV Spectrum จะใช้ ความยาวคลื่นในช่วง 200-380 nm ซึ่งเรียกว่า "Near-Ultraviolet Region" ในช่วงความยาวคลื่นต่ำกว่า 200 nm อากาศจะถูกคลื่นรังสีในช่วงนี้ จึงต้องวัดสเปกตรัมภายใต้สุญญากาศ จึงเรียกความยาวคลื่นของ UV ในช่วงนี้ว่า "Vacuum-Ultraviolet Region" ส่วนความยาวคลื่นที่เราสามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่า หรือเรียกว่า "Visible Region" จะเป็นสเปกตรัมของในช่วงประมาณ 380-780 nm ซึ่งจะปรากฏให้เห็นเป็นสีต่างๆ ในการวัดร้อยละการส่องผ่านของชิ้นงาน จะวัดในช่วงความยาวคลื่นตั้งแต่ 250 – 1100 nm หลักการทำงานของเครื่องมือชนิดนี้ คือ การให้แสงในช่วงความยาวคลื่นแสงที่สนใจจะศึกษาผ่านชิ้นงาน เมื่อลำแสงผ่านที่มีความเข้ม I_0 เข้าไปยังเนื้อสารที่มีความหนาใดๆ โฟตอนของคลื่นแสงจะเกิดอันตรกิริยากับอะตอมหรือโมเลกุลของสารทำให้ความเข้มของคลื่นแสงลดลงจาก I_0 เป็น I และมีความสัมพันธ์ของค่าการส่องผ่านแสงดังสมการ

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3.3)$$

เมื่อ I คือ ความเข้มของรังสีที่ผ่านตัวกลาง (intensity of transmitted)

I_0 คือ ความเข้มของรังสีที่กระทบตัวกลาง (intensity of incident light)

ร้อยละการส่องผ่าน คือ เวลาที่ใช้ในการส่องผ่าน (transmittance time) คิดเป็น 100% ดังสมการ

$$\%T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (3.4)$$

อย่างไรก็ตาม นอกจากการวัดร้อยละการส่องผ่านได้แล้ว เครื่องมือชนิดนี้ก็สามารถวัดร้อยละการดูดกลืน absorbance (abs.) ของชิ้นงานได้ โดยคำนวณได้จากสมการ

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{1}{T} \quad (3.5)$$

หาก A เปลี่ยนค่าจาก ∞ ถึง 0 ค่า T จะเปลี่ยนค่าจาก 0 ถึง 1 และ $\%T$ จะเปลี่ยนค่าจาก 0 ถึง 100 เขียนสมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง abs. และ $\%T$ ได้ดังนี้

$$A = \log \frac{100}{\%T} \quad (3.6)$$

และ

$$\%A = 100 - \%T \quad (3.7)$$

3.10.2 การประมาณค่าแถบช่องว่างพลังงาน

- (1) นำข้อมูลค่าร้อยละการส่องผ่านแสงของฟิล์ม (T) แต่ละเงื่อนไขมาคำนวณหาสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (α) จากสมการ 2.11 เมื่อ d คือ ความหนาของฟิล์ม หน่วยเป็น m
- (2) จากความสัมพันธ์ของสมการ 2.13 คำนวณค่าพลังงานของโฟตอน ($h\nu$) และนำค่า (α) ที่ได้จากข้อ 1 มาคำนวณหา $(\alpha h\nu)^2$ จากนั้นเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับ $(h\nu)$

เมื่อ h คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck' constant) เท่ากับ 4.136×10^{-15} eV·s

ν คือ ความถี่โฟตอน หน่วย s⁻¹

- (3) เมื่อได้กราฟกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha hv)^2$ กับ (hv) จากนั้นลากเส้นตรงตัดแกนพลังงานโฟตอนจะได้ค่าประมาณของช่องว่างแถบพลังงาน
- (4) นำค่าช่องว่างแถบพลังงานของฟิล์มแต่ละเงื่อนไข มาคำนวณหาขอบเขตการดูดกลืนแสง จากความสัมพันธ์ของสมการ

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} \quad (3.8)$$

เมื่อ ΔE คือ พลังงานของโฟตอน หน่วย eV

c คือ อัตราเร็วของแสง หน่วย m/s

λ คือ ความยาวคลื่นแสง หน่วย m



รูป 3.15 เครื่อง UV-Vis-NIR spectrophotometer รุ่น UV-Vis Lambda 35 ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer

3.11 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า

สำหรับการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์ม ITiO ที่ปริมาณการเจือ $C_{12}H_{28}O_4Ti$ เท่ากับ 0.01-0.045 M จะเป็นการจะเป็นการศึกษาสภาพต้านทานไฟฟ้าสามารถทำการทดสอบได้โดยใช้เทคนิคที่เรียกว่า แวนเดอร์พาว (Van der Pauw method) ดังแสดงในรูป 3.16 โดยมีขั้นตอนการเตรียมชิ้นงานและทำการวัด ดังรายละเอียดต่อไปนี้

3.11.1 นำกระจกสไลด์ที่เคลือบฟิล์ม ขนาด 1.5×1.0 cm มาติดคอนแทกสี่ตรงมุมในแนวแยงทั้งสี่ ดังรูปที่ 3.17

3.11.2 จ่ายกระแสไฟฟ้าจากจุดที่ 1 ไปยังจุดที่ 2 จากนั้นวัดความต่างศักย์ที่เกิดขึ้นบริเวณจุดที่ 3 และจุดที่ 4 ได้จาก $V_{34} = V_3 - V_4$ ดังนั้นจะได้ความต้านทานไฟฟ้าเป็น

$$R_{12,34} = \left(\frac{V_{34}}{I_{12}} \right) \quad (3.9)$$

โดยที่ I_{12} เป็นกระแสที่จ่ายจากจุดที่ 1 ไปยังจุดที่ 2 และ $R_{12,34}$ หน่วยเป็น Ω

3.11.3 เครื่องจะทำการปรับเพิ่มค่ากระแสไฟฟ้าที่ให้เข้าไปและบันทึกค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้จากโวลท์มิเตอร์อย่างต่อเนื่อง

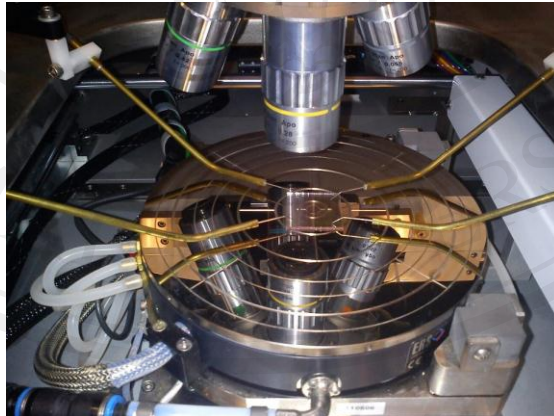
3.11.4 เมื่อวัดเสร็จจะมีผลของค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้จากการป้อนค่ากระแสไฟฟ้า ออกมาอยู่ในรูปของกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้า (mV) และกระแสไฟฟ้า (mA) แล้วคำนวณความชันของกราฟจากสมการที่ 3.9 จะได้ค่าความต้านทานไฟฟ้า $R_{12,34}$

3.11.5 นำค่าความต้านทานไฟฟ้าที่คำนวณได้มาคำนวณหาสภาพต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มจากความสัมพันธ์ดังสมการ 3.10

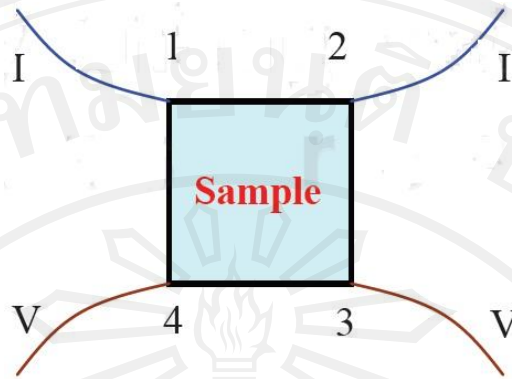
$$\rho = \frac{\pi d}{\ln(2)} R_{12,34} \quad (3.10)$$

เมื่อ ρ คือ สภาพต้านทานไฟฟ้าของฟิล์ม หน่วย $\Omega \text{ cm}$

d คือ ความหนาของฟิล์ม หน่วย m



รูป 3.16 เครื่องวัดความต้านทานไฟฟ้าแบบ Van der Pauw method รุ่น B1500A ผลิตโดยบริษัท Agilent Technologies



รูป 3.17 การวัดคอนแทกส์เพื่อวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า

สำหรับการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์ม ITiO ที่ปริมาณการเจือ $C_{12}H_{28}O_4Ti$ เท่ากับ $n M$ อบอ่อนที่อุณหภูมิ 250, 300, 350 และ 400 °C จะเป็นการศึกษาสภาพต้านทานไฟฟ้าสามารถทำการทดสอบได้โดยใช้เทคนิคที่เรียกว่า โฟร์พอยท์โพรบ (Four Point Probe) ดังแสดงในรูป 3.19 โดยมีขั้นตอนการเตรียมชิ้นงานและทำการวัด ดังรายละเอียดต่อไปนี้

3.11.6 นำหัววัดทั้ง 4 หัว วางลงบนกระจกสไลด์ที่เคลือบฟิล์ม ขนาด 1.5×1.0 cm

3.11.7 กดปุ่ม star เครื่อง power supply จะจ่ายกระแสไฟฟ้าจากจุดที่ 1 ไปยังจุดที่ 4 จากนั้นวัดความต่างศักย์ที่เกิดขึ้นบริเวณจุดที่ 3 และจุดที่ 4 ดังนั้นจะได้ความต้านทานไฟฟ้าเป็น

$$R_{14,23} = \left(\frac{V_{23}}{I_{14}} \right) \quad (3.11)$$

โดยที่ I_{14} เป็นกระแสที่จ่ายจากจุดที่ 1 ไปยังจุดที่ 4 โดย $R_{14,23}$ หน่วยเป็น Ω

3.11.8 เครื่องจะทำจ่ายกระแสไฟฟ้าที่ให้เข้าไปและบันทึกค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้จากโวลต์มิเตอร์ และเมื่อวัดเสร็จจะมีผลของค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้จากการป้อนค่ากระแสไฟฟ้า ออกมาอยู่ในรูปค่าความต้านทานไฟฟ้าเชิงแผ่น (sheet resistance; R_s) มีหน่วยเป็น Ω/square โดยสามารถคำนวณได้จากสมการ

$$R_s = 4.532R_{14,23} \quad (3.12)$$

3.11.9 นำค่าความต้านทานไฟฟ้าเชิงแผ่นที่ได้มาคำนวณหาสภาพต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มจาก

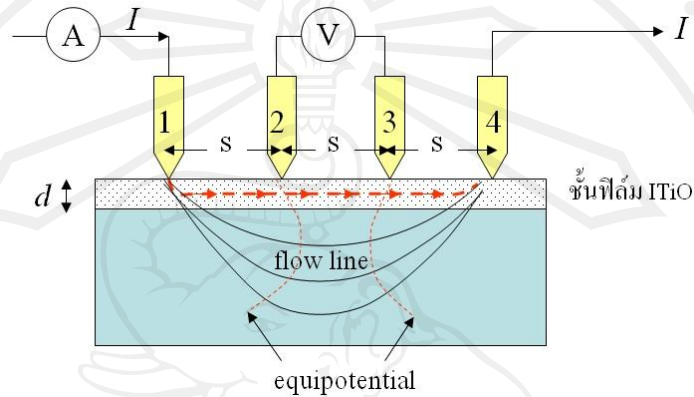
ความสัมพันธ์ดังสมการ 3.13

$$\rho = R_s \times d$$

(3.13)

เมื่อ ρ คือ สภาพต้านทานไฟฟ้าของฟิล์ม หน่วย $\Omega \text{ cm}$

d คือ ความหนาของฟิล์ม หน่วย m



รูป 3.18 การวางหัววัดทั้ง 4 ลงบนกระจกสไลด์ที่เคลือบฟิล์ม ITiO เพื่อวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าด้วยเทคนิค Four Point Probe



รูป 3.19 เครื่องวัดความต้านทานไฟฟ้าแบบ Four point probe ใช้ power supply รุ่น 3458A Multimeter ผลิตโดยบริษัท Hewlett Packard; HP