

ผลของอัตราการเพิ่มอุณหภูมิต่อสมบัติทางแสงของฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์
ที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบปั่นเหวี่ยง



นายกำพล ลีลาฤติ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CHULALONGKORN UNIVERSITY

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)
are the thesis authors' files submitted through the University Graduate School.

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมโลหการและวัสดุ ภาควิชาวิศวกรรมโลหการ

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2557

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

EFFECT OF HEATING RATE ON OPTICAL PROPERTY OF TITANIUM DIOXIDE
THIN FILM PREPARED BY SPIN COATING

Mr. Kumpon Leelaruedee



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering Program in Metallurgical and Materials

Engineering

Department of Metallurgical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2014

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	ผลของอัตราการเพิ่มอุณหภูมิต่อสมบัติทางแสงของฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบปั่นเหวี่ยง
โดย	นายกำพล สีลาฤดี
สาขาวิชา	วิศวกรรมโลหการและวัสดุ
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร.ปฐมมา วิสุทธิพิทักษ์กุล
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นิติ ยงวณิชย์

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

.....คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.บัณฑิต เอื้ออาภรณ์)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ประสงค์ ศรีเจริญชัย)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(รองศาสตราจารย์ ดร.ปฐมมา วิสุทธิพิทักษ์กุล)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นิติ ยงวณิชย์)

.....กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ณัฐริตา ชวนเกริกกุล)

.....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(อาจารย์ ดร.ชีวีตา สุวรรณชวลิต)

กําพล ลีลาฤดี : ผลของอัตราการเพิ่มอุณหภูมิต่อสมบัติทางแสงของฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบปั่นเหวี่ยง (EFFECT OF HEATING RATE ON OPTICAL PROPERTY OF TITANIUM DIOXIDE THIN FILM PREPARED BY SPIN COATING) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ. ดร.ปฐมา วิสุทธิพิทักษ์กุล, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: ผศ. ดร.นิติ ยงวณิชย์, 65 หน้า.

การเตรียมฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถเตรียมได้ด้วยวิธีการโซล-เจลร่วมกับการเคลือบปั่นเหวี่ยง โดยใช้พอลิเอธิลีนไกลคอล (PEG) เป็นสารช่วยกำเนิดรูพรุน พบว่าการเผาไล่สารอินทรีย์ที่ 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง สามารถทำให้เกิดการสลายตัวของสารอินทรีย์ได้อย่างสมบูรณ์และทำให้เฟสอนาเทสเป็นเฟสที่เสถียร การเพิ่มอัตราการเพิ่มอุณหภูมิและการใช้ PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงสามารถทำให้เกิดการรวมกลุ่มกันของเกรน (grain coalescence) ในบางบริเวณ ส่งผลให้การกระจายตัวของขนาดเกรนเป็นแบบทวิฐานนิยม (bimodal) โดยขนาดและความเป็นรูพรุนของตัวอย่างที่เติม PEG มีแนวโน้มลดลงเมื่ออัตราการเพิ่มอุณหภูมิมิมีค่าเพิ่มมากขึ้น สำหรับช่วงที่อัตราการสะท้อนแสง (Reflectivity) มีค่าน้อยที่สุดในตัวอย่างที่เติม PEG มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นขึ้นเพื่ออัตราการเพิ่มอุณหภูมิมิมีค่ามากขึ้น โดยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุด คือ 10°C/min เนื่องจากทำให้ความสามารถในสะท้อนแสงในช่วงความยาวคลื่น 500-600 nm มีค่าน้อยที่สุด ซึ่งเป็นช่วงที่มีความเข้มแสงสูงสุดในแสงขาว



ภาควิชา วิศวกรรมโลหการ
สาขาวิชา วิศวกรรมโลหการและวัสดุ
ปีการศึกษา 2557

ลายมือชื่อนิสิต
ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก
ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาร่วม

5570127421 : MAJOR METALLURGICAL AND MATERIALS ENGINEERING

KEYWORDS: TITANIUM DIOXIDE / ANTI-REFLECTIVE / POROSITY / POLYETHYLENE GLYCOL / THIN FILM

KUMPON LEELARUEDEE: EFFECT OF HEATING RATE ON OPTICAL PROPERTY OF TITANIUM DIOXIDE THIN FILM PREPARED BY SPIN COATING. ADVISOR: ASSOC. PROF. PATAMA VISUTTIPITUKUL, Ph.D., CO-ADVISOR: ASST. PROF. NITI YONGVANICH, Ph.D.}, 65 pp.

Titanium dioxide thin films were fabricated by sol-gel spin-coating with polyethylene glycol (PEG, $MW_{av} = 6000$ and 35000) as a pore-forming agent. Thermal analysis showed the decomposition of organics were complete at 450°C for 1 hour and films were only anatase. The higher heating rate and molecular weight of PEG caused grains coalescence in some area of samples were prepared with PEG, that effected to the grains size distribution became bimodal from unimodal. Pore size and porosity of samples were prepared with PEG slightly decreased with the higher heating rate. The lowest reflectivity of samples were prepared with PEG trended to be higher wavelength with the higher heating rate. However, the optimal heating rate was a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ because at this heating rate, the lowest reflectivity of samples were in wavelength 500-600 nm that wavelength is the highest light intensity in visible light.

Department: Metallurgical Engineering Student's Signature

Field of Study: Metallurgical and Advisor's Signature

Materials Engineering Co-Advisor's Signature

Academic Year: 2014

กิตติกรรมประกาศ

ความสำเร็จของวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ไม่สามารถเกิดขึ้นได้ หากขาดซึ่งความช่วยเหลือและความอนุเคราะห์จากหลากหลายฝ่าย ทั้งตัวบุคคลและองค์กรต่างๆ ที่ให้ความสนับสนุนงานวิจัยนี้จนสำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี ทางผู้วิจัยขอขอบพระคุณอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.ปฐมา วิสุทธิพิทักษ์กุล และอาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นิติ ยงวนิชย์ ที่ให้ความช่วยเหลือ ความเมตตา คำแนะนำแนวทางที่เป็นประโยชน์ทั้งต่องานวิจัยและการดำรงชีวิตของผู้วิจัย ขอขอบพระคุณคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.ประสงค์ ศรีเจริญชัย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ณัฐริตา ขวนเกริกกุล และ ดร.ชีวิตา สุวรรณขวลิต ที่ให้ความรู้ คำแนะนำและข้อคิดที่เป็นประโยชน์ต่องานวิจัย

ขอขอบพระคุณคณาจารย์และเจ้าหน้าที่ธุรการภาควิชาวิศวกรรมโลหการทุกท่านที่ให้ความรู้และอำนวยความสะดวกในการดำเนินงานวิจัย ตลอดจนจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากรและศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้สถานที่และเครื่องมือทดสอบ

สุดท้ายนี้ผู้วิจัยขอขอบพระคุณบิดา-มารดาและครอบครัวที่ให้การสนับสนุนและเป็นกำลังใจแก่ผู้วิจัยตลอดมา ขอขอบพระคุณ ครูและอาจารย์ทุกท่านที่เคยอบรมสั่งสอนตั้งแต่อดีตขอบคุณพี่และเพื่อนนิสิตมหาบัณฑิตทุกท่านที่ให้คำแนะนำ ความช่วยเหลือแก่ผู้วิจัยด้วยดีจนสำเร็จการศึกษา

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย..... ๖

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ..... ๗

กิตติกรรมประกาศ..... ๘

สารบัญ..... ๗

บทที่ 1 บทนำ 1

 1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา 1

 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย 2

 1.3 ขอบเขตการศึกษา..... 2

 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ 3

บทที่ 2 ปริทรรศน์วรรณกรรม 4

 2.1 กลไกการทำงานของโซล่าเซลล์ชนิดผลึกเดี่ยวซิลิกอน (Single crystalline silicon wafer)..... 4

 2.2 ผลของการเคลือบผิวและวัสดุลดการสะท้อนแสง 4

 2.2.1 การเคลือบผิวด้วยวัสดุลดการสะท้อนแสง (anti-reflection coating, ARC) [2] 4

 2.2.2 ชั้นเคลือบลดการสะท้อนแสงประเภทฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์ 5

 2.3 การเคลือบฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีการโซล-เจลร่วมกับการเคลือบปั่นเหวี่ยง (spin coating)..... 7

 2.3.1 ทฤษฎีการเตรียมโซล-เจล (Basic principles of sol-gel chemistry) [7]..... 7

 2.3.2 การเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีการเคลือบปั่นเหวี่ยง (spin coating) 11

 2.3.3 การเผาไล่สารอินทรีย์ (Calcination)..... 12

 2.4 แนวทางการดำเนินงานวิจัย 13

บทที่ 3 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย 14

 3.1 สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย..... 14

3.2 วิธีการทดลอง.....	14
3.2.1 การทำความสะอาดผิวของซิลิกอนเวเฟอร์	14
3.2.2 การเตรียมฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์.....	14
3.3 การพิสูจน์เอกลักษณ์และสมบัติทางแสงของฟิล์มบาง	15
3.3.1 การศึกษาพฤติกรรมกรรมการสลายตัวของสารอินทรีย์.....	15
3.3.2 การศึกษาองค์ประกอบและเฟสภายในฟิล์ม.....	15
3.3.3 การศึกษาสัณฐานวิทยา	15
3.3.4 การวัดความหนาของชั้นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์.....	16
3.3.5 การทดสอบสมบัติทางแสง.....	16
3.4 แผนการดำเนินงานวิจัย	16
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง.....	17
4.1 การวิเคราะห์ไทเทเนียมโซลที่เตรียมด้วยวิธีโซล-เจล.....	17
4.2 ผลของอัตราการเพิ่มอุณหภูมิต่อพฤติกรรมกรรมการสลายตัวของ PEG และสารอินทรีย์อื่น	19
4.3 ผลของอัตราการเพิ่มอุณหภูมิต่อการวิวัฒนาการของเฟส TiO ₂	27
4.4 สัณฐานวิทยา (morphology) ของชั้นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์.....	29
4.5 สมบัติเชิงทางของชั้นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์.....	36
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง.....	38
รายการอ้างอิง	40
ภาคผนวก.....	43
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์	65

สารบัญรูป

รูปที่ 2.1 แบบจำลองโครงสร้างการเคลือบผิวเพื่อลดการสะท้อนแสง (ก) Inhomogeneous layer และ (ข) Interference-type multiple layer stack โดยในตัวอย่างนี้มี 4 ชั้น เคลือบ..... 5

รูปที่ 2.2 โครงสร้างผลึกของ rutile และ anatase..... 6

รูปที่ 2.3 สันฐานวิทยาของฟิล์ม TiO₂ ที่ใช้ตัวทำละลายเป็น (ก) Ethanol และ (ข) n-BuOH..... 8

รูปที่ 2.4 สันฐานวิทยาของฟิล์ม TiO₂ ที่เติม PEG(1000) และใช้ complexing agents เป็น (ก) DEA, (ข) TEA, (ค) AcAc, (ง) HAC และ (จ) H₃L..... 9

รูปที่ 2.5 สันฐานวิทยาของฟิล์ม TiO₂ ที่ใช้น้ำหนักโมเลกุล PEG ต่างๆ (ก) ถึง (ง) คือ 600, 1000, 2000 และ 6000 ตามลำดับ 10

รูปที่ 2.6 สันฐานวิทยาของฟิล์ม TiO₂ ที่อัตราส่วนโดยโมลของ PEG(1000)/Ti(OBu)₄ ต่างๆ (ก) ถึง (ง) มีค่าเท่ากับ 1, 3, 5 และ 7% ตามลำดับ..... 11

รูปที่ 2.7 สันฐานวิทยาและภาพตัดขวางของฟิล์ม TiO₂ ที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธีต่างๆ (ก), (ข) dip-coating และ (ค), (ง) spin coating..... 12

รูปที่ 4.1 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและน้ำหนักของตัวอย่างทดสอบ.....17

รูปที่ 4.2 FTIR spectra ของตัวอย่างทดสอบที่ถูกเผา 450 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 20 °C/min 19

รูปที่ 4.3 การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักเนื่องจากอุณหภูมิของตัวอย่าง noPEG ที่ถูกเผาด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิต่างๆ..... 20

รูปที่ 4.4 อัตราการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักเนื่องจากอุณหภูมิของตัวอย่าง noPEG ที่ถูกเผาด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิต่างๆ..... 20

รูปที่ 4.5 การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักเนื่องจากอุณหภูมิของตัวอย่าง 6kPEG ที่ถูกเผาด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิต่างๆ..... 21

รูปที่ 4.6 อัตราการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักเนื่องจากอุณหภูมิของตัวอย่าง 6kPEG ที่ถูกเผาด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิต่างๆ..... 21

รูปที่ 4.7 การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักเนื่องจากอุณหภูมิของตัวอย่าง 35kPEG ที่ถูกเผาด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิต่างๆ 23

รูปที่ 4.8 อัตราการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักเนื่องจากอุณหภูมิของตัวอย่าง 35kPEG ที่ถูกเผาด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิต่างๆ	23
รูปที่ 4.9 ผล DSC ของชิ้นงาน noPEG ที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1, 3, 5, 10 และ 20°C/min.....	24
รูปที่ 4.10 ผล DSC ของชิ้นงาน 6kPEG ที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1, 3, 5, 10 และ 20°C/min.....	25
รูปที่ 4.11 ผล DSC ของตัวอย่าง 35kPEG ที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1, 3, 5, 10 และ 20°C/min	26
รูปที่ 4.12 XRD patterns ของตัวอย่างที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น (ก) – (ง) คือ 1, 3, 5, 10 และ 20°C/min ตามลำดับ.....	27
รูปที่ 4.13 ขนาดผลึกเฉลี่ยของตัวอย่างทดสอบที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1, 5, 10 และ 20°C/min.....	28
รูปที่ 4.14 ภาพ FESEM ของตัวอย่างที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1°C/min โดย (ก) noPEG, (ข) 6kPEG และ (ค) 35kPEG.....	30
รูปที่ 4.15 ภาพ FESEM ของตัวอย่างที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 10°C/min โดย (ก) noPEG, (ข) 6kPEG และ (ค) 35kPEG	31
รูปที่ 4.16 การกระจายตัวของขนาดเกรนของตัวอย่างที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1°C/min	32
รูปที่ 4.17 การกระจายตัวของขนาดเกรนของตัวอย่างที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 10°C/min.....	33
รูปที่ 4.18 ภาพตัดขวางของตัวอย่างที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1°C/min โดย (ก) noPEG, (ข) 6kPEG และ (ค) 35kPEG.....	35
รูปที่ 4.19 ความหนาเฉลี่ยของชั้นฟิล์ม TiO ₂ ที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1, 10 และ 20°C/min	35

รูปที่ 4.20 UV-Visible light profile ของตัวอย่างที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตรา
การเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1, 10 และ 20°C/min โดย (ก) noPEG (ข) 6kPEG และ (ค) 35kPEG 37



สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1 อัตราการเกิดไฮโดรไลซิสของ metal alkoxides ที่เป็นฟังก์ชันของค่า EN และค่า N ของอะตอมโลหะ.....	37
ตารางที่ 3.1 รายละเอียดสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย.....	14
ตารางที่ 4.2 อุณหภูมิที่น้ำหนักของตัวอย่างลดลง 10 wt% (D_{10}) ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิต่างๆ.....	22
ตารางที่ 4.2 ความสามารถในการสะท้อนแสงของตัวอย่าง noPEG, 6kPEG และ 35kPEG ที่ถูกเผาที่ 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 10°C/min และข้อมูลของงานวิจัยอื่นที่นำมาเปรียบเทียบ.....	37



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันพลังงานไฟฟ้าเป็นสิ่งสำคัญในการขับเคลื่อนกิจกรรมต่างๆของมนุษย์ ทั้งในภาคการขนส่ง การใช้งานในครัวเรือนและอุตสาหกรรม โดยแหล่งที่มาของพลังงานส่วนใหญ่ได้มาจากเชื้อเพลิงฟอสซิล (fossil) เช่น ก๊าซธรรมชาติ น้ำมัน และถ่านหิน ซึ่งเมื่อนำมารวมกันแล้วคิดเป็นสัดส่วนถึง 95% ของการผลิตไฟฟ้าทั้งหมด (ภายในประเทศไทย สํารวจเมื่อ พ.ศ. 2545) โดยวัตถุดิบเหล่านี้เป็นสิ่งที่ใช้แล้วหมดไปและมีอยู่อย่างจำกัด แต่ความต้องการใช้พลังงานกับมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นต่อเนื่องทุกปี การใช้พลังงานหมุนเวียน (renewable energy) จึงเป็นคำตอบที่ยั่งยืนกว่าและสามารถตอบสนองความต้องการใช้พลังงานได้ รวมทั้งยังเป็นแหล่งพลังงานสะอาดที่ช่วยลดปัญหาสิ่งแวดล้อมต่างๆได้ เช่น ลดการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และปัญหาโลกร้อน (global warming) เป็นต้น

หนึ่งในการนำพลังงานหมุนเวียนมาใช้ที่ได้รับความนิยมอย่างมากในปัจจุบัน คือ เซลล์สุริยะ (solar cell) ที่อาศัยการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์ที่มีอยู่อย่างไม่จำกัดมาเป็นพลังงานไฟฟ้า โดยหนึ่งในโซลาร์เซลล์ที่มีการใช้งานมากที่สุด คือ แผ่นซิลิกอนเวเฟอร์แบบผลึกเดี่ยว (single crystalline silicon wafer) เนื่องจากมีราคาที่ไม่สูงมากนักและมีประสิทธิภาพค่อนข้างดี แม้จะมีอัตราการสะท้อนแสง (reflectivity) บริเวณผิวสูงถึง 30% ซึ่งเกิดจากการเคลื่อนที่ของแสงผ่านรอยต่อของตัวกลาง 2 ชนิดที่มีค่าดัชนีหักเห (refractive index) แตกต่างกัน จึงมีความพยายามที่จะเพิ่มประสิทธิภาพของโซลาร์เซลล์ให้ดียิ่งขึ้น โดยการเคลือบผิวด้วยวัสดุที่มีสมบัติในการลดการสะท้อนแสง (anti-reflectance)

ฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2 thin film) เป็นวัสดุชนิดหนึ่งที่ได้รับการทำเป็นชั้นเคลือบลดการสะท้อนแสงสำหรับซิลิกอนเวเฟอร์ (silicon wafer) เนื่องจากมีลักษณะโปร่งใส (transparent) มีค่า band gap กว้างและมีค่าดัชนีหักเหอยู่ในช่วงที่เหมาะสม โดยความสามารถในการลดการสะท้อนแสงจะขึ้นอยู่กับปัจจัยต่างๆ เช่น ปริมาณสารเจือปน ความหนา (thickness) ความหนาแน่น (density) ขนาดและลักษณะของรูพรุนภายในฟิล์ม เป็นต้น โดยพบว่าขนาดของรูพรุนควรอยู่ในช่วง 2-50 nm[1] เพราะจะทำให้ฟิล์ม TiO_2 มีค่าดัชนีหักเหลดลงจนมีค่าใกล้เคียง 2 ซึ่งเป็นค่าที่ทำให้เกิดการสะท้อนแสงต่ำสุดและการที่มีรูพรุนขนาดใหญ่เกินไปจะทำให้เกิดการกระเจิง (scattering) ของแสงมากขึ้นด้วย

การเตรียมฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถทำได้หลายวิธี เช่น การทำสเปตเตอร์ริง (sputtering) การสร้างไอระเหย (evaporation) แต่มักมีค่าใช้จ่ายสูง ผลิตชิ้นงานได้ครั้งละไม่มาก

และการควบคุมรูพรุนทำได้ยาก จึงได้เกิดแนวคิดในการเตรียมฟิล์มบางจากวิธีการเคลือบปั่นเหวี่ยง (spin coating) เนื่องจากเป็นวิธีที่ไม่ซับซ้อน สามารถเตรียมชิ้นงานในปริมาณมากๆ ได้อย่างรวดเร็ว และสามารถปรับสมบัติทางแสงของฟิล์มได้จากการควบคุมสัณฐานวิทยา ซึ่งสามารถทำได้โดยการเติมสารช่วยกำเนิดรูพรุน (pore-generating agents) เช่น พอลิเมอร์ชนิดต่างๆ และทำการเผาไล่สารอินทรีย์ (calcination) เพื่อให้เกิดการสลายตัวของพอลิเมอร์ ทำให้เหลือเพียงรูพรุนภายในฟิล์ม โดยขนาดและปริมาณรูพรุนขึ้นอยู่กับปัจจัยต่างๆ เช่น ชนิดและปริมาณของสารช่วยกำเนิดรูพรุนรวมทั้งตัวแปรต่างๆ ในขั้นตอนการเผาไล่สารอินทรีย์ เป็นต้น

พอลิเอทิลีนไกลคอล (polyethylene glycol, PEG) เป็นสารช่วยกำเนิดรูพรุนชนิดหนึ่งที่ถูกนำมาใช้ในการเตรียมฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีรูพรุน (TiO_2 porous thin film) เนื่องจากมีคุณสมบัติการสลายตัวต่ำ ราคาไม่สูง และสามารถควบคุมขนาดของรูพรุนได้ แต่ยังคงขาดการศึกษาวิจัยในด้านปัจจัยต่างๆ ระหว่างการเผาไล่สารอินทรีย์ จึงเกิดแนวคิดในการศึกษาถึงผลของน้ำหนักโมเลกุลของ PEG และอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ (heating rate) ในขั้นตอนการเผาไล่สารอินทรีย์ ต่อสัณฐานวิทยา ขนาดรูพรุนและสมบัติทางแสงของ TiO_2 porous thin film เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมฟิล์มให้มีอัตราการสะท้อนแสงต่ำที่สุด และเมื่อนำไปเคลือบลงบนผิวโซลาร์เซลล์จะทำให้ประสิทธิภาพในการผลิตไฟฟ้าดีขึ้น ส่งผลให้ลดการใช้เชื้อเพลิงฟอสซิลและเกิดการใช้พลังงานอย่างยั่งยืน

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. ศึกษาถึงผลของอัตราการเพิ่มอุณหภูมิในขั้นตอนการเผาไล่สารอินทรีย์และน้ำหนักโมเลกุล PEG ต่อสมบัติทางแสงของฟิล์มบาง TiO_2 ที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบปั่นเหวี่ยง
2. ทราบถึงสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมฟิล์มบาง TiO_2 ด้วยวิธีการเคลือบปั่นเหวี่ยงบนซิลิกอนเวเฟอร์

1.3 ขอบเขตการศึกษา

1. การเตรียมฟิล์มบางของ TiO_2 สำหรับตัวอย่างสูตรที่ไม่มีการเติม PEG (noPEG) สามารถทำได้โดยการผสม Titanium Iso-butoxide, $\text{Ti}(\text{BuO})_4$: Acetylacetonate (AcAc) : n-Propanol (n-PrOH) เข้าด้วยกัน โดยมีอัตราส่วนโดยน้ำหนักเป็น 1:1.2:15 ตามลำดับ
2. การเตรียมฟิล์มบางของ TiO_2 ที่มีส่วนผสม PEG สามารถทำได้โดยเตรียมสารละลายที่มีอัตราส่วนโดยน้ำหนักของ Titanium Iso-butoxide, $\text{Ti}(\text{BuO})_4$: Acetylacetonate (AcAc) : PEG : n-Propanol (n-PrOH) เป็น 1:1.2:0.03:15 ตามลำดับ กำหนดน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของ PEG เป็น 6,000 และ 35,000 กรัมต่อโมล (g/mol)

3. เคลือบฟิล์มด้วยวิธีการเคลือบปั่นเหวี่ยงลงบนแผ่นซิลิกอนเวเฟอร์ (100) กำหนดอัตราการหมุนเป็น 2000 รอบต่อนาที (rpm) และใช้ระยะเวลาในการหมุน 30 วินาที
4. กำหนดอุณหภูมิการเผาไล่สารอินทรีย์เป็น 450°C และใช้เวลาเผา 1 ชั่วโมง โดยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น $1\text{-}20$ องศาเซลเซียสต่อนาที ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) และให้เย็นตัวในเตา
5. การศึกษาพฤติกรรมของการสลายตัวของ PEG และสารอินทรีย์ถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Thermogravimetric analysis (TGA) และ Differential scanning calorimetry (DSC) โดยกำหนดอุณหภูมิการเผาเป็น 450°C เป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมงและอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น $1\text{-}20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ สำหรับการวิเคราะห์หาสารอินทรีย์ตกค้างสามารถทำได้ด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)
6. การเปลี่ยนแปลงของเฟสภายในตัวอย่างเนื่องจากอัตราการเพิ่มอุณหภูมิถูกตรวจสอบด้วยเครื่อง X-ray diffractometer (XRD) โดยกำหนดมุมสะท้อน (2θ) ในช่วง $10\text{-}50$ องศา
7. วิเคราะห์สัณฐานวิทยาของชั้นเคลือบด้วยเทคนิค Field emission scanning electron microscope (FESEM) การคำนวณหาขนาดเกรนสามารถทำได้ด้วยวิธี Characteristic length method และใช้โปรแกรม Image J software ในการหาปริมาณรูพรุน
8. ตรวจสอบสมบัติทางแสงของตัวอย่างทั้งหมดในโหมดการสะท้อนแสงด้วยเครื่อง UV-Visible light spectrophotometer

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ทราบถึงผลของน้ำหนักโมเลกุล PEG และอัตราการเพิ่มอุณหภูมิในขั้นตอนการเผาไล่สารอินทรีย์ต่อสัณฐานวิทยาและสมบัติทางแสงของฟิล์มบาง TiO_2
2. ทราบถึงรายละเอียดในขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบาง TiO_2 ที่มีประสิทธิภาพสูงและใช้ต้นทุนต่ำ ซึ่งส่งผลให้แผงโซลาร์เซลล์มีราคาจำหน่ายลดลง มีประสิทธิภาพในการทำงานดีขึ้นและช่วยจูงใจให้เกิดการใช้งานพลังงานหมุนเวียน

บทที่ 2

ปริทรรศน์วรรณกรรม

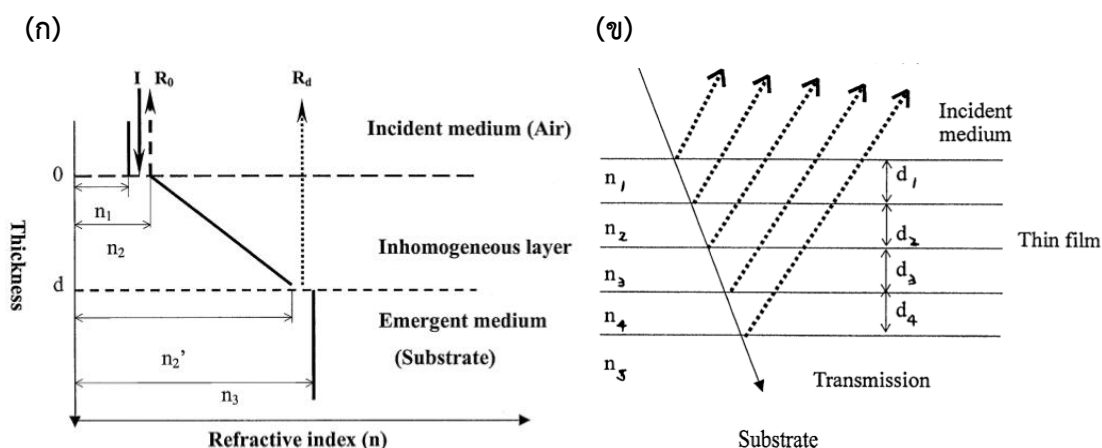
2.1 กลไกการทำงานของโซลาร์เซลล์ชนิดผลึกเดี่ยวซิลิกอน (Single crystalline silicon wafer)

โซลาร์เซลล์ชนิดผลึกเดี่ยวซิลิกอน คือ อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ชนิดหนึ่งที่ใช้ในการเปลี่ยนพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้า ซึ่งมีส่วนประกอบสำคัญหลัก 2 ส่วน คือ 1. ส่วนบริเวณ n-type silicon ซึ่งอยู่ด้านบนของโซลาร์เซลล์และ 2. ส่วนด้านล่างที่เป็น p-type silicon โดยเมื่อชิ้นงานได้รับแสงที่มีพลังงานมากกว่าค่า band gap (ประมาณ 1.1 eV) จะทำให้เกิดอิเล็กตรอนอิสระ (free electron, e^-) ขึ้นเป็นจำนวนมากที่ n-type silicon และหลุมอิเล็กตรอน (electron hole, h^+) ที่ p-type silicon เนื่องจาก e^- และ h^+ จะพยายามรวมตัวกัน (recombination) เพื่อลดพลังงานรวมของระบบ ทำให้เมื่อมีการต่อโซลาร์เซลล์เข้ากับอุปกรณ์วงจรจะเกิดการเคลื่อนของ e^- และ h^+ ซึ่งคือ เกิดการกระแสไฟฟ้าขึ้นและหากภายในวงจรมีอุปกรณ์ไฟฟ้าก็จะทำให้อุปกรณ์นั้นทำงานได้ หากกระแสที่เกิดขึ้นมีค่าเพียงพอ โดยปริมาณกระแสจะขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย แต่หนึ่งปัจจัยที่สำคัญ คือ การเกิดขึ้นของ e^- และ h^+ ซึ่งขึ้นอยู่กับปริมาณแสงที่ชิ้นงานได้รับ แต่เนื่องจากแผ่นซิลิกอนเวเฟอร์นั้นมีอัตราการสะท้อนแสงที่สูงถึงประมาณ 30% ทำให้ประสิทธิภาพของโซลาร์เซลล์ชนิดนี้ไม่สูงมากนัก จึงเกิดแนวคิดที่จะเพิ่มประสิทธิภาพของโซลาร์เซลล์โดยการลดปริมาณแสงสะท้อนด้วยการเคลือบผิวด้วยวัสดุลดการสะท้อนแสง

2.2 ผลของการเคลือบผิวและวัสดุลดการสะท้อนแสง

2.2.1 การเคลือบผิวด้วยวัสดุลดการสะท้อนแสง (anti-reflection coating, ARC) [2]

การสะท้อนของแสงเป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นเมื่อแสงเดินทางผ่านรอยต่อของตัวกลางสองชนิดที่มีค่าดัชนีหักเห (refractive index, n) แตกต่างกัน แต่สามารถลดการสะท้อนแสงได้ด้วยการเคลือบ ARC ซึ่งสามารถแบ่งออกได้อีกเป็น 2 วิธีหลักๆ คือ 1. Inhomogeneous layer (graded index layer) คือ การเคลือบผิวด้วยวัสดุที่มีค่า n ระหว่างตัวกลางทั้ง 2 โดยค่า n จะค่อยๆ ลดลงตามความหนาของชั้นเคลือบ และ 2. Interference-type multiple layer stack คือ การเคลือบผิวด้วยวัสดุที่ทำให้เกิดการแทรกสอดของแสงแบบหักล้าง (destructive interference) [ภายใต้สมมุติฐานว่าฟิล์มไม่มีการดูดกลืนแสง (absorption)] โดยแสงที่ถูกสะท้อนจากรอยต่อด้านล่าง (film-substrate) ไปสู่รอยต่อด้านบน (film-air) จะถูกสะท้อนกลับลงมาด้านล่างอีกครั้ง โดยแบบจำลองของทั้ง 2 วิธีแสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 แบบจำลองโครงสร้างการเคลือบผิวเพื่อลดการสะท้อนแสง (ก) Inhomogeneous layer และ (ข) Interference-type multiple layer stack โดยในตัวอย่างนี้มี 4 ชั้น เคลือบ

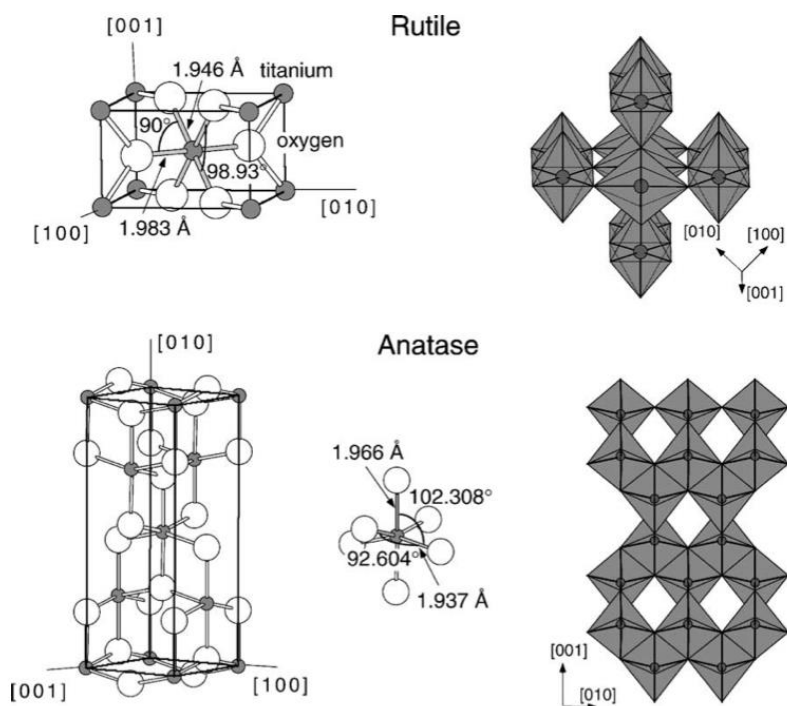
การเลือกวัสดุที่จะทำเป็นชั้นเคลือบลดการสะท้อนแสงสำหรับซิลิกอนเวเฟอร์ควรเลือกวัสดุที่มีค่า n ประมาณ $(n_{\text{silicon}})^{1/2}$ และโปร่งใสซึ่งทำให้มีการดูดกลืนแสงน้อย โดยไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ได้ถูกนำมาใช้ในการทำชั้นเคลือบลดการสะท้อนแสงเป็นอย่างมาก เนื่องจากเป็นวัสดุที่มีอัตราการส่องผ่านของแสง (%transmittance) สูง มีความสามารถในการทำความสะอาดตัวเอง (self-cleaning) และมีค่าดัชนีหักเหที่เหมาะสม สอดคล้องกับงานวิจัยของ Vishwas และคณะ[3] ที่พบว่าการเคลือบฟิล์ม TiO_2 ลงบนซิลิกอนเวเฟอร์สามารถลดอัตราการสะท้อนของแสงจาก $\sim 30\%$ เหลือเพียง $\sim 13\%$ ที่ความยาวคลื่นแสง 550 nm และจะไม่เกิดการสะท้อนเมื่อ $n_{\text{ARC}} = (n_{\text{air}}n_{\text{sub}})^{1/2}$ ซึ่งในกรณีนี้ $n_{\text{air}} = 1$ และ $n_{\text{sub}} = n_{\text{Si}} = 3.85$ ทำให้ฟิล์ม TiO_2 ที่ได้ควรมีค่า n ประมาณ 1.96 [4]

ความหนาของฟิล์มยังเป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่ส่งผลต่อสมบัติทางแสงของฟิล์ม[2] และจากงานวิจัยของ Batra และคณะ[4] ยังพบว่า ความหนาของฟิล์ม (d_{ARC}) จะส่งผลต่ออัตราการสะท้อนแสง โดยความหนาที่ทำให้ค่าการสะท้อนต่ำที่สุด คือ $Nd_{\text{ARC}} = \lambda/4n_{\text{ARC}}$ เมื่อ N คือ จำนวนนับ แต่ไม่ส่งผลต่อค่าดัชนีหักเหของฟิล์ม ทำให้การเคลือบฟิล์มเพื่อลดการสะท้อนแสงควรควบคุมค่าดัชนีหักเหและความหนาของฟิล์มให้มีความเหมาะสมด้วย

2.2.2 ชั้นเคลือบลดการสะท้อนแสงประเภทฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์

ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นวัสดุเซรามิกส์ที่ได้รับความสนใจในการนำมาทำเป็นชั้นเคลือบลดการสะท้อนแสง เนื่องจากมีลักษณะโปร่งใสและมีค่าดัชนีหักเหอยู่ในช่วงที่เหมาะสม โดยมีโครงสร้างผลึก 3 แบบ แต่ได้รับการนำไปใช้งานหรือศึกษาเพียงแค่ว่า rutile และ anatase เท่านั้น เนื่องจาก brookite เป็นเฟสที่มีความเสถียรต่ำ โดยโครงสร้างผลึกของ rutile และ anatase ถูกแสดงในรูปที่ 2.2 และจากงานวิจัยของ Batra และคณะ[4] พบว่า ปริมาณและชนิดของเฟสที่เกิดขึ้นเป็นปัจจัย

สำคัญที่ส่งผลต่อค่าดัชนีหักเหของฟิล์ม ซึ่งมีค่าอยู่ในช่วง 2.0–2.7 ขึ้นอยู่กับปริมาณของเฟส anatase และ rutile โดยค่าดัชนีหักเหจะมีค่ามากขึ้นเมื่อปริมาณของเฟส rutile เพิ่มขึ้น[5]



รูปที่ 2.2 โครงสร้างผลึกของ rutile และ anatase

นอกจากปัจจัยเรื่องปริมาณของแต่ละเฟสแล้ว งานวิจัยของ Yoldas และ Partlow[6] ยังพบว่าความหนาแน่นของฟิล์ม TiO_2 เป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่มีความสำคัญ โดยฟิล์ม TiO_2 ที่มีความหนาแน่นสูงจะมีอัตราการสะท้อนแสงสูงกว่าฟิล์มที่มีความหนาแน่นต่ำ เนื่องจากการมีรูพรุนที่มีขนาดเล็กกว่าความยาวคลื่นของแสงกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอภายในชั้นงาน ทำให้ค่าดัชนีหักเหของฟิล์มที่มีรูพรุน (n_{pc}) ลดลงตามอัตราความเป็นรูพรุน (P) ที่เพิ่มขึ้น ดังแสดงในสมการที่ 2.1 โดย n_{dc} คือ ค่าดัชนีหักเหของฟิล์มที่ไม่มีรูพรุน สอดคล้องกับงานวิจัยของ Vishwas และคณะ[3] ที่พบว่า อัตราการสะท้อนแสงของฟิล์ม TiO_2 จะมีค่ามากขึ้น เมื่อฟิล์มมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้น ทำให้ฟิล์ม TiO_2 ที่มีรูพรุนมีความเหมาะสมสำหรับงานด้านการเคลือบลดการสะท้อนมากกว่าฟิล์มที่มีความหนาแน่นสูง

$$n_{pc} = [(1-P)(n_{dc}^2 - 1) + 1]^{1/2} \quad (2.1)$$

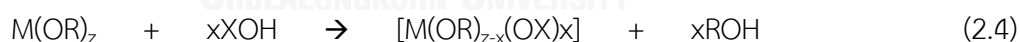
2.3 การเคลือบฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีการโซล-เจลร่วมกับการเคลือบปั่นเหวี่ยง (spin coating)

การเคลือบฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์บนซิลิกอนเวเฟอร์สามารถทำได้หลายวิธี เช่น การเคลือบไอทางกายภาพแบบสปัตเตอร์ริง (sputtering) หรือการระเหย (evaporation) เป็นต้น แต่การใช้เทคนิค spin coating เป็นวิธีที่มีขั้นตอนไม่ซับซ้อน ใช้เวลาในการผลิตสั้น มีค่าใช้จ่ายในการผลิตต่ำ ทำได้ที่อุณหภูมิไม่สูงและสามารถเตรียมฟิล์มบางได้โดยตรงจากสารละลาย จึงเป็นวิธีที่กำลังได้รับความนิยมเป็นอย่างมาก โดยการเคลือบฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์จะประกอบด้วย 3 ขั้นตอนหลัก คือ

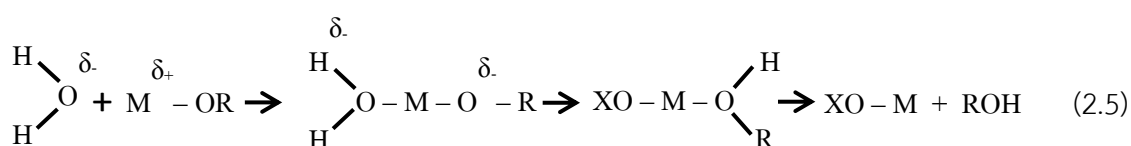
1. การเตรียมโซล-เจล (sol-gel) ของไทเทเนียม
2. การเคลือบฟิล์มบางด้วยเครื่อง spin coating
3. การเผาไล่สารอินทรีย์ภายในฟิล์ม

2.3.1 ทฤษฎีการเตรียมโซล-เจล (Basic principles of sol-gel chemistry) [7]

การเตรียม sol-gel โดยทั่วไปแล้วจะมีปฏิกิริยาเคมีที่เกี่ยวข้อง คือ ไฮโดรไลซิส (hydrolysis) และการควบแน่น (condensation) ดังปฏิกิริยาในสมการที่ 2.2 และ 2.3 โดย R คือ หมู่ alkyl group (Me, Et, Pr...) และ X คือ hydrogen (hydrolysis) หรือ metal atom (condensation) หรือเป็นได้ทั้ง organic, และ inorganic ligands



เมื่อทำการรวมสมการที่ 2.2 และ 2.3 จะได้เป็นปฏิกิริยารวมของการเกิด sol-gel ดังในสมการที่ 2.4 สำหรับกรณีการเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน (complexation) สามารถอธิบายได้จากกลไก associative SN_2 mechanism ดังสมการที่ 2.5 โดยความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา (chemical reactivity) ของ metal alkoxides ในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและการควบแน่นจะขึ้นอยู่กับค่า electronegativity (EN) และความสามารถในการเพิ่มเลขโคออดิเนชัน (coordination number) ของอะตอมโลหะ ดังตัวอย่างในตารางที่ 2.1

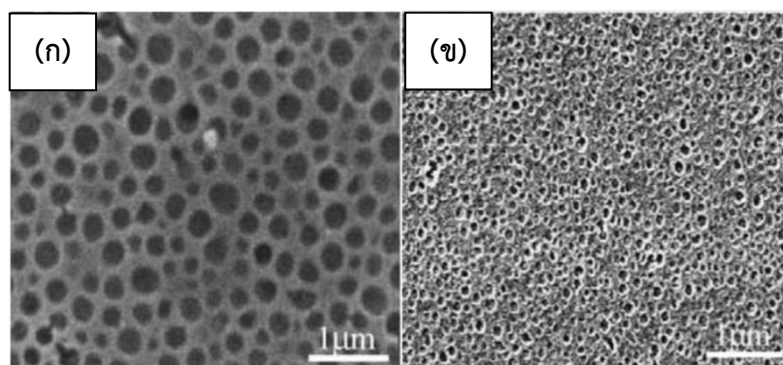


ตารางที่ 2.1 อัตราการเกิดไฮโดรไลซิสของ metal alkoxides ที่เป็นฟังก์ชันของค่า EN และค่า N ของอะตอมโลหะ

Alkoxide	Electronegativity	Coordination number	Hydrolysis rate
Si(OPri) ₄	1.74	4	Slow
Ti(OPri) ₄	1.32	6	Fast
Sn(OPri) ₄	1.89	6	Fast
VO(OEt) ₃	1.56	6	Fast

เนื่องจาก titanium alkoxides มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและการควบแน่นสูง จึงมักเกิดการตกตะกอน (precipitation) ทันทีเมื่อมีการผสมน้ำหรือสัมผัสความชื้น แต่สามารถป้องกันได้โดยการปรับเปลี่ยนโครงสร้างโมเลกุลของ titanium alkoxides เพื่อลดความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเคมี โดยการเติมตัวช่วยเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (complexing agent) เช่น carboxylic acids, β -diketones, acetic acids และ acetylacetonate (AcAc) เป็นต้น ซึ่งโมเลกุลเหล่านี้จะทำปฏิกิริยากับอะตอมไทเทเนียมทำให้โครงสร้างโมเลกุล Ti alkoxides มีความว่องไวของหมู่ฟังก์ชันลดลงหรือมีความความเกะกะ (steric hinder) ในโครงสร้างเพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้สามารถขัดขวางหรือหน่วงการเกิดปฏิกิริยาได้

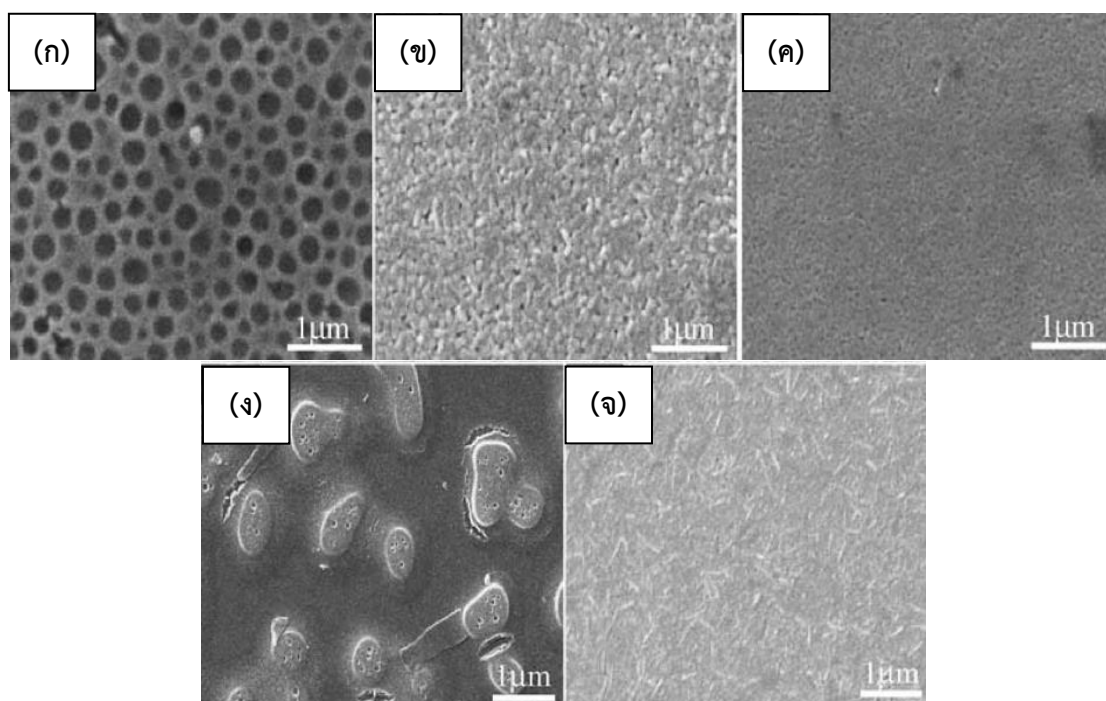
สัณฐานวิทยา (morphology) ของฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีรูพรุน (TiO₂ porous thin film) แปรผันตามปัจจัยต่างๆ เช่น ชนิดของตัวทำละลาย (solvent) ตัวช่วยเกิดสารประกอบเชิงซ้อนและสารช่วยกำเนิดรูพรุน เป็นต้น โดยงานวิจัยของ Bu และคณะ[8] รายงานว่าการใช้ n-butanol เป็นตัวทำละลายแทน ethanol จะทำให้การกระจายตัวของรูพรุนเป็นระเบียบมากกว่า (well-ordered pore structure) และช่วงของขนาดรูพรุนลดลงจาก 200-500 nm เป็น 50-200 nm ดังแสดงในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 สัณฐานวิทยาของฟิล์ม TiO₂ ที่ใช้ตัวทำละลายเป็น (ก) Ethanol และ (ข) n-BuOH

งานวิจัยของ Bu และคณะ[9] ได้ศึกษาถึงผลของตัวช่วยเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่ใช้ในเตรียมฟิล์มบางของ TiO₂ ในระบบของ Ti(OBu)₄ และ PEG ต่อความเสถียรของสารละลายและ

ลักษณะของสัณฐานวิทยาของฟิล์ม โดยการเลือกใช้ ethanolamine (EA), diethanolamine (DEA), triethanolamine (TEA), acetylacetonate (AcAc), glacial acetic acid (HAC), และ citrate acid (H_3L) เป็นตัวช่วยเกิดสารประกอบเชิงซ้อน พบว่า ความสามารถในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ EA ไม่เพียงพอที่จะขัดขวางการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและการควบแน่นได้ ส่งผลให้เกิดการตกตะกอน TiO_2 ในสารละลาย โดยลำดับความสามารถในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนไทเทเนียม คือ $H_3L > AcAc > TEA > DEA > HAC > EA$ และพบว่า การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่มีความเสถียรมากเกินไปจะขัดขวางการแพร่และการจัดเรียงตัว (self-assemble) ของ PEG ซึ่งส่งผลต่อโครงสร้างของฟิล์มดังแสดงในรูปที่ 2.4

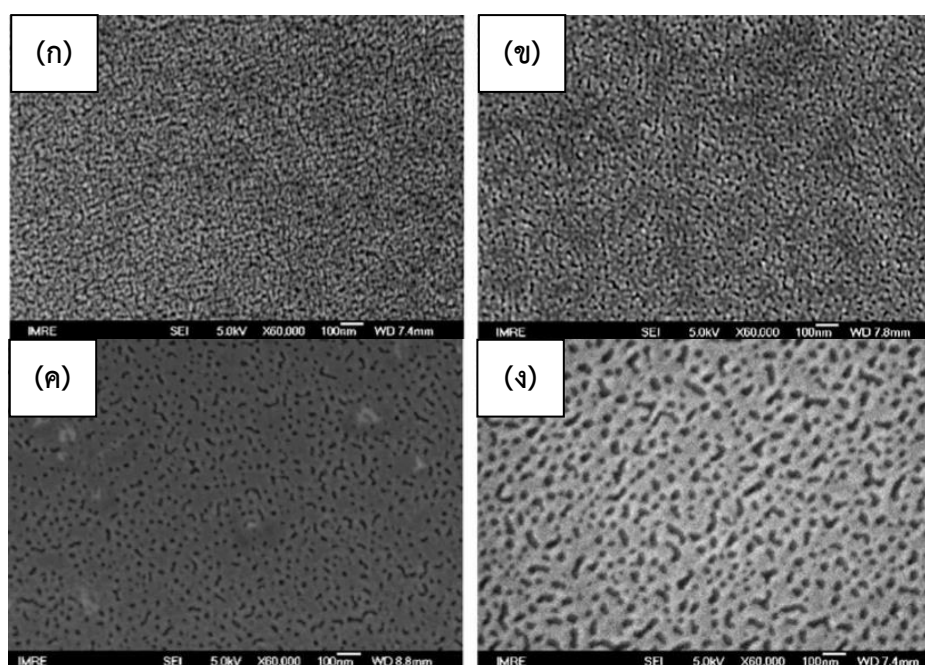


รูปที่ 2.4 สัณฐานวิทยาของฟิล์ม TiO_2 ที่เติม PEG(1000) และใช้ complexing agents เป็น (ก) DEA, (ข) TEA, (ค) AcAc, (ง) HAC และ (จ) H_3L

งานวิจัยของ Arconada และคณะ[10] ได้ศึกษาถึงผลของชนิดและปริมาณสารช่วยกำเนิดรูพรุนต่อสัณฐานวิทยาของฟิล์ม TiO_2 โดยเลือกใช้ Pluronic F127 (F127), cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB), sodium dodecyl sulfate (SDS), PEG(682) และ PEG(1122) เป็นสารช่วยกำเนิดรูพรุนในระบบของ $Ti(OBu)_4$ และ AcAc พบว่าการใช้ CTAB จะทำให้สารละลายไม่เสถียร และเกิดการตกตะกอนของ TiO_2 สำหรับ F127 และ SDS สามารถเติมได้ไม่เกิน 0.001 และ 0.07 โดยโมลตามลำดับ แต่ PEG(682) และ PEG(1122) จะยังคงความเสถียรของสารละลาย

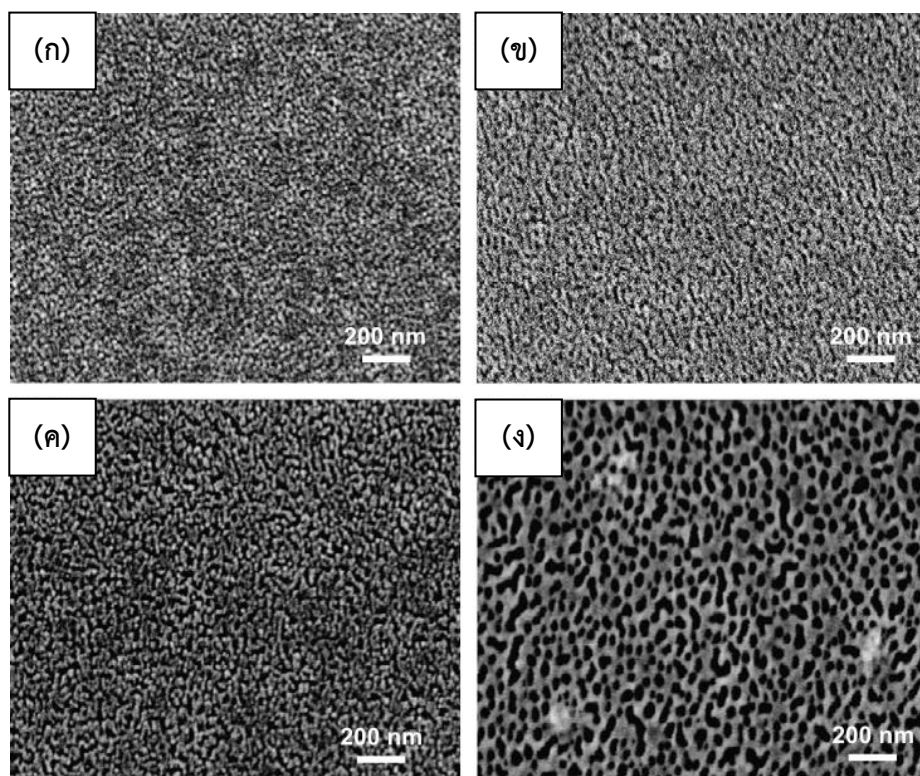
และทำให้ค่าดัชนีหักเหของฟิล์มลดลง ทำให้สามารถใช้ PEG ในการควบคุมสมบัติทางแสงของฟิล์มได้ โดยยังพบว่า PEG สามารถยับยั้งการแปลงเฟสของ anatase เป็น rutile ได้[11]

งานวิจัยของ Guo และคณะ[12] ได้ทำการศึกษาถึงผลของมวลโมเลกุลของ PEG ในระบบของ $Ti(OBu)_4$ พบว่า ฟิล์มจะมีความหนาแน่นลดลงและมีขนาดรูพรุนใหญ่ขึ้นเมื่อมวลโมเลกุลเฉลี่ยมีค่าเพิ่มขึ้นดังแสดงในรูปที่ 2.5 โดยค่า specific surface area ของชิ้นงานที่เตรียมจาก PEG(600) มีค่าเท่ากับ $14.41 \text{ m}^2/\text{g}$ และ P(6000) เป็น $19.24 \text{ m}^2/\text{g}$ สอดคล้องกับงานวิจัยของ Bu และคณะ[9] ที่รายงานว่าไม่พบรูพรุนในฟิล์มที่ใช้ PEG(800) แต่พบในฟิล์มที่ใช้ PEG น้ำหนักโมเลกุลตั้งแต่ 1000 ขึ้นไป โดยการใช้ PEG(2000) จะทำให้ขนาดรูพรุนใหญ่กว่าแต่จะมีจำนวนน้อยกว่าการใช้ PEG(1000)



รูปที่ 2.5 สัณฐานวิทยาของฟิล์ม TiO_2 ที่ใช้น้ำหนักโมเลกุล PEG ต่างๆ (ก) ถึง (ง) คือ 600, 1000, 2000 และ 6000 ตามลำดับ

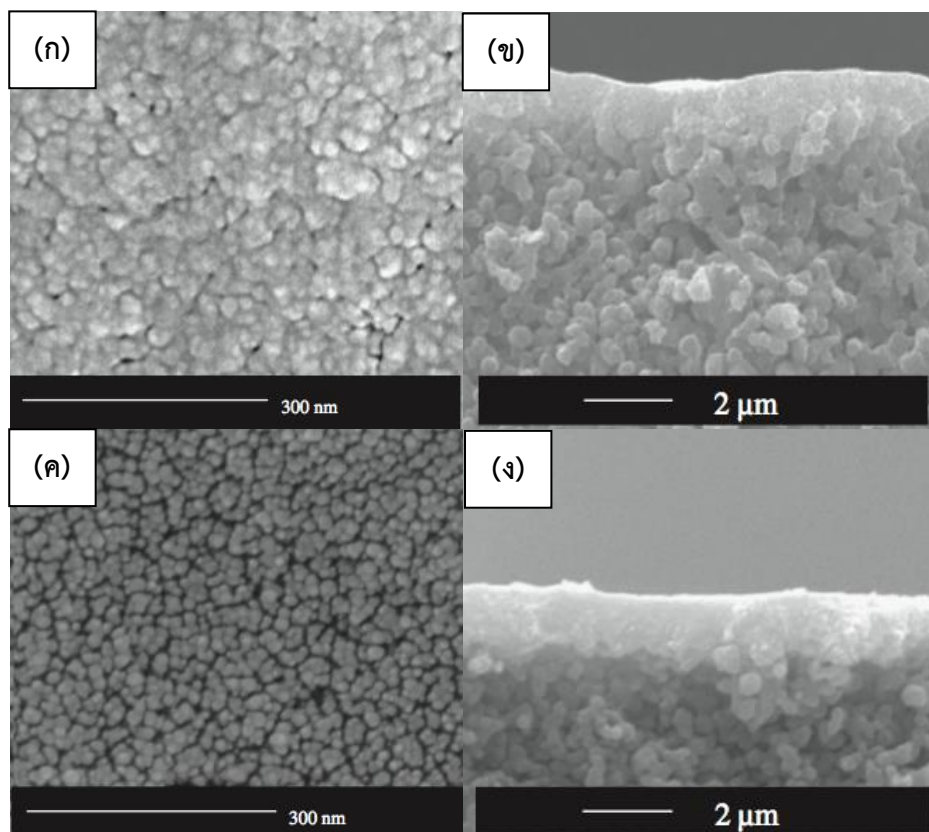
ผลของปริมาณของ PEG ต่อสัณฐานวิทยาและขนาดของรูพรุน ถูกรายงานโดยงานวิจัยของ Arconada และคณะ[13] ที่เตรียมฟิล์ม TiO_2 ในระบบของ $Ti(OBu)_4$ และ AcAc โดยใช้ PEG(400) เป็น 1, 3, 5 และ 10 โมลเปอร์เซ็นต์ของ $Ti(OBu)_4$ และเผาที่ 500°C , 1hr พบว่า การเติม PEG ที่ 3% จะทำให้สัณฐานวิทยาของฟิล์มมีความสม่ำเสมอและไม่เกิดรอยแตกภายในชิ้นงาน และจากงานวิจัยของ Guo และคณะ[14] พบว่า การเติม PEG(1000) ทำให้ขนาดรูพรุนจะเพิ่มขึ้นและอาจทำให้เกิดการเชื่อมต่อกันของรูพรุน ซึ่งอาจทำให้สมบัติทางแสงของฟิล์มเปลี่ยนไป เนื่องจากรูพรุนขนาดใหญ่จะทำให้เกิดการกระเจิงของแสง ส่งผลให้การส่องผ่านของแสง (transmittance) ลดลง[3] รูปที่ 2.6 แสดงลักษณะโครงสร้างจุลของฟิล์มเนื่องจากปริมาณของ PEG(1000) ที่แตกต่างกัน



รูปที่ 2.6 สัณฐานวิทยาของฟิล์ม TiO_2 ที่อัตราส่วนโดยโมลของ $\text{PEG}(1000)/\text{Ti}(\text{OBu})_4$ ต่างๆ (ก) ถึง (ง) มีค่าเท่ากับ 1, 3, 5 และ 7% ตามลำดับ

2.3.2 การเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีการเคลือบปั่นเหวี่ยง (spin coating)

การเตรียมฟิล์มบางจากโซลที่ได้จากการทำ sol-gel สามารถทำได้หลายวิธี โดยหนึ่งในเทคนิคที่ได้รับความนิยม คือ spin coating เนื่องจากเป็นวิธีที่ไม่ซับซ้อน ใช้เวลาสั้น และได้ฟิล์มที่มีผิวเรียบ ซึ่งสามารถทำได้โดยการหยดสารละลายลงบนแผ่นรองรับ (substrates) และทำการหมุนแผ่นรองรับให้โซลกระจายตัว (spreading) ครอบคลุมพื้นผิวทั้งหมด โดยความหนาของฟิล์มที่ได้จะลดลง เมื่อความเร็วในการหมุน (rpm) และระยะเวลาในการหมุนมีค่าเพิ่มมากขึ้น และจากงานวิจัยของ Wang และคณะ[15] ที่ศึกษาการเตรียมฟิล์มบางของ TiO_2 ด้วยวิธี dip coating และ spin coating พบว่า การเตรียมฟิล์มด้วยวิธี spin coating จะได้ฟิล์มที่ผิวเรียบสม่ำเสมอ เกรนขนาดเล็ก และมีความสม่ำเสมอ (uniform) กว่าวิธี dip coating ดังแสดงในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 สัณฐานวิทยาและภาพตัดขวางของฟิล์ม TiO_2 ที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธีต่างๆ (ก), (ข) dip-coating และ (ค), (ง) spin coating

2.3.3 การเผาไล่สารอินทรีย์ (Calcination)

จากในขั้นตอนการเตรียมสารละลายได้มีการใช้สารอินทรีย์และ PEG ทำให้การเผาไล่สารอินทรีย์จึงเป็นขั้นตอนที่ไม่สามารถหลีกเลี่ยงได้ เพื่อไม่ให้มีสิ่งเจือปน (impurities) ตกค้างและทำให้เกิดรูพรุนภายในฟิล์ม จากงานวิจัยของ Arconado และคณะ[13] ที่ทำการศึกษาผลของอุณหภูมิการเผาไล่สารอินทรีย์ต่อลักษณะของฟิล์ม TiO_2 พบว่า ความหนาของฟิล์มจะลดลงเมื่ออุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเผาเพิ่มมากขึ้น โดยการเผาที่ 450°C , 3 hr สามารถกำจัดสารอินทรีย์ได้หมดและได้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area; S_s) มากที่สุด ($\sim 43 \text{ m}^2/\text{g}$) แต่จะมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นและการเผาที่ 500°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมงจะทำให้ฟิล์มมีความหนาแน่นใกล้เคียงกับฟิล์มที่มีความหนาแน่นสูง (dense TiO_2 film) เนื่องจากเกิดการเชื่อมต่อกันของรูพรุน สอดคล้องกับงานวิจัยของ Li และคณะ[16] ที่เปรียบเทียบการเผาที่ 300 และ 500°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงพบว่า การที่ 300°C จะทำให้รูพรุนขนาดเล็กและมีปริมาณมากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับที่ 500°C

ความสัมพันธ์ของอัตราการเพิ่มอุณหภูมิและการสลายตัวของพอลิเมอร์ถูกศึกษาโดย Blaine และ Kissinger[17] ซึ่งพบว่า อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ (β , $^\circ\text{C min}^{-1}$) ที่สูงจะทำให้วัสดุที่ทดสอบมี

ความเสถียรทางความร้อนมากขึ้นและมีอุณหภูมิการสลายตัว (T_d) สูงขึ้น ดังแสดงในสมการที่ 2.6 (ภายใต้สมมุติฐานว่ากลไกการสลายตัวคงที่ตลอดการทดลอง) โดย E_d , R , A คือ พลังงานที่ใช้การสลายตัว (thermal decomposing activation, kJ mol^{-1}), ค่าคงที่ของแก๊ส (gas constant) และค่าคงที่ (pre-exponential factor) ตามลำดับ สอดคล้องกับงานวิจัยของ Cho และคณะ[18] ที่ศึกษาผลของอัตราการเพิ่มอุณหภูมิต่อการสลายตัวของพอลิเอทิลีน (polyethylenes) พบว่า เมื่ออัตราการเพิ่มอุณหภูมิมียุทธศาสตร์ที่สูงขึ้น จะทำให้อุณหภูมิที่เกิดการสลายตัวสูงขึ้นแต่ใช้เวลาในการสลายตัวหมดน้อยลง

$$-\ln\left(\frac{??}{T_d}\right) = \frac{E_d}{RT_d} - \ln\left(\frac{AR}{E_d}\right) \quad (2.6)$$

2.4 แนวทางการดำเนินงานวิจัย

การลดการสะท้อนแสงบริเวณผิวของซิลิกอนเวเฟอร์สามารถทำได้โดยการเคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบลดการสะท้อนประเภทไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยสมบัติทางแสงของชั้นเคลือบจะขึ้นอยู่กับปัจจัยต่างๆ แต่มีหนึ่งปัจจัยที่สำคัญ คือ ขนาดและความเป็นรูพรุนภายในฟิล์ม TiO_2 จึงเกิดแนวคิดที่จะศึกษาถึงผลของอัตราการเพิ่มอุณหภูมิในการเผาไล่สารอินทรีย์และน้ำหนักโมเลกุลของ PEG ซึ่งเป็นสารช่วยกำเนิดรูพรุนและต่อสมบัติทางแสงของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ เพื่อหาสภาวะที่ดีที่สุดในการเตรียมฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีรูพรุนด้วยวิธีเคลือบปั่นเหวี่ยงสำหรับการเคลือบผิวซิลิกอนเวเฟอร์

บทที่ 3

ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

ในการทำงานวิจัยจำเป็นที่จะต้องใช้สารเคมีและอุปกรณ์ต่างๆ เป็นจำนวนมาก ซึ่งคุณสมบัติและลักษณะเฉพาะของสารเคมีจึงมีความสำคัญ ซึ่งอาจส่งผลต่อผลการทดลอง จึงได้แสดงรายละเอียดของสารเคมีที่ใช้ไว้ในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.3 รายละเอียดสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

สูตรโมเลกุล	มวลโมเลกุล (g/mol)	ความบริสุทธิ์ (%)
$Ti(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$	340.32	97
$CH_3COCH_2COCH_3$	100.12	99
$(CH_3)_2CHOH$	60.10	99.5
$H(OCH_2CH_2)_nOH$	1000-6000	99.5
Silicon wafer (100)	-	

3.2 วิธีการทดลอง

3.2.1 การทำความสะอาดผิวของซิลิกอนเวเฟอร์

การทำความสะอาดพื้นผิวของซิลิกอนเวเฟอร์สามารถทำได้ด้วยเครื่องอัลตราโซนิค โดยแช่ชิ้นงานในอะซิโตน (acetone) และน้ำปราศจากไอออนเป็นเวลา 10 และ 15 นาที ตามลำดับ จากนั้นล้างด้วย Ethanol อีก 5 ครั้ง จึงเป่าด้วยลมเย็น โดยต้องสวมถุงมือยางและใช้อุปกรณ์ในการจับตัวอย่างทุกครั้งเพื่อหลีกเลี่ยงการปนเปื้อนจากฝุ่นละอองและคราบไขมัน

3.2.2 การเตรียมฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์

การเตรียมชั้นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถเตรียมได้ด้วยวิธีการโซล-เจลร่วมกับการเคลือบปั่นเหวี่ยง โดยขั้นตอนการเตรียมโซลเพื่อนำไปเคลือบผิวซิลิกอนเวเฟอร์ สำหรับตัวอย่างสูตรที่ไม่มีการเติม PEG (noPEG) สามารถทำได้โดยการผสม $Ti(OBu)_4$, AcAc และ n-PrOH จำนวน 1, 1.4 และ 15 มิลลิลิตรตามลำดับ สำหรับตัวอย่างสูตรที่มีการเติม PEG น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเท่ากับ 6,000 และ 35,000 (6kPEG และ 35kPEG) สามารถทำได้โดยการผสมสารละลายของไทเทเนียมและสารละลายของ PEG เข้าด้วยกัน โดยสารละลายของไทเทเนียมสามารถเตรียมได้โดยการผสม $Ti(OBu)_4$, AcAc และ n-PrOH เข้าด้วยกันเป็นจำนวน 1, 1.4 และ 10 มิลลิลิตรตามลำดับ จากนั้นเตรียมสารละลายของ PEG โดยนำ PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเท่ากับ 6,000 และ 35,000 ปริมาณ

0.03 กรัม มาละลายใน n-PrOH ปริมาตร 5 มิลลิลิตร กวนจนเป็นสารละลายเนื้อเดียว แล้วจึงผสมสารละลายทั้งสองเข้าด้วยกันและกวนด้วย magnetic bar เป็นเวลา 30 นาทีเพื่อให้เกิดเป็นโซลสำหรับตัวอย่าง 6kPEG และ 35kPEG

การเคลือบฟิล์ม TiO_2 ลงบนซิลิกอนเวเฟอร์สามารถทำได้โดยการนำโซลของตัวอย่างสูตรต่างๆ มาหยดโซลลงบนผิวของซิลิกอนเวเฟอร์ที่ติดตั้งบนเครื่อง spin coating กำหนดอัตราการหมุนเป็น 2000 rpm และระยะเวลา 30 วินาที จากนั้นนำตัวอย่างที่ได้ไปอบ 120°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วจึงนำไปทำการเผาที่ 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1, 3, 5, 10 และ $20^\circ\text{C}/\text{min}$ และให้เย็นตัวภายในเตา จึงนำชิ้นงานที่ได้ไปทำการพิสูจน์เอกลักษณ์และสมบัติทางแสงต่อไป

3.3 การพิสูจน์เอกลักษณ์และสมบัติทางแสงของฟิล์มบาง

3.3.1 การศึกษาพฤติกรรมของการสลายตัวของสารอินทรีย์

พฤติกรรมของการสลายตัวของสารอินทรีย์สามารถศึกษาได้จากเทคนิค TGA ร่วมกับ DSC (เครื่องรุ่น NETZSCH STA449F3) เพื่อประเมินลักษณะการสลายตัวของสารอินทรีย์และการเปลี่ยนแปลงของพลังงานในระหว่างขั้นตอนการเผาไหม้สารอินทรีย์ โดยทำการตรวจสอบสารอินทรีย์ที่อาจตกค้างเนื่องจากการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR, รุ่น BRUKER Optics Vertex 70)

3.3.2 การศึกษาองค์ประกอบและเฟสภายในฟิล์ม

การเปลี่ยนแปลงเฟสภายในชิ้นงานเนื่องจากอัตราการเพิ่มอุณหภูมิสามารถศึกษาได้ด้วยเครื่อง X-ray diffractometer (XRD, รุ่น D/max-2200/PC) โดยกำหนดมุมที่ทำการทดสอบอยู่ในช่วง 10-50 องศา โดยใช้ $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์ และทำการคำนวณหาขนาดผลึกเฉลี่ย (average crystallite size) ด้วยสมการ Scherrer's equation

3.3.3 การศึกษาสัณฐานวิทยา

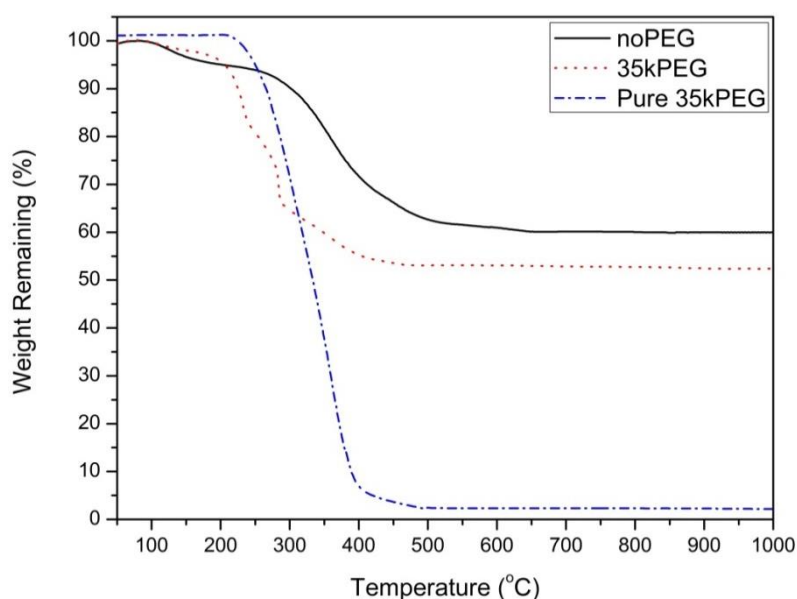
การศึกษาสัณฐานวิทยาของฟิล์มสามารถทำได้ด้วยเครื่อง Field-Emission Scanning Election Microscope (FESEM, รุ่น JSM-7001F) สำหรับการหาขนาดเกรนและขนาดรูพรุนสามารถคำนวณได้ด้วยวิธี Characteristic length method โดยทำการพิมพ์ภาพ FESEM ของตัวอย่างที่ต้องการคำนวณ จากนั้นหาระยะที่ยาวที่สุดของแต่ละเกรนหรือรูพรุน กำหนดตัวจำนวนข้อมูล (counts) ของเกรนและรูพรุนไม่ต่ำกว่า 300 ข้อมูลในแต่ละตัวอย่าง สำหรับความเป็นรูพรุนของตัวอย่างสามารถพิจารณาสัดส่วนพื้นที่รูพรุนที่วิเคราะห์ได้จากโปรแกรม Image J software

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

4.1 การวิเคราะห์ไทเทเนียมโซลที่เตรียมด้วยวิธีโซล-เจล

การเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีรูพรุนบนพื้นผิวของซิลิกอนเวเฟอร์สามารถเตรียมได้ด้วยวิธีการโซล-เจล (sol-gel) ร่วมกับการเคลือบปั่นเหวี่ยง โดยใช้พอลิเอธิลีนไกลคอล (PEG) เป็นสารช่วยกำเนิดรูพรุนซึ่งเมื่อเกิดการสลายตัวแล้วสามารถเหนียวนำไปเกิดรูพรุนภายในชั้นฟิล์มได้ พฤติกรรมการสลายตัวของโมเลกุล PEG ในระหว่างขั้นตอนการเผาไล่สารอินทรีย์จึงเป็นปัจจัยที่สำคัญต่อการเกิดขึ้นของรูพรุน การศึกษาถึงพฤติกรรมการสลายตัวของ PEG จึงเป็นสิ่งที่ไม่สามารถหลีกเลี่ยงได้ ซึ่งสามารถทำได้โดยการนำไทเทเนียมโซล (Ti sol) มาอบที่ 120°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และทำการทดสอบด้วยเทคนิค TGA, FTIR และ DSC

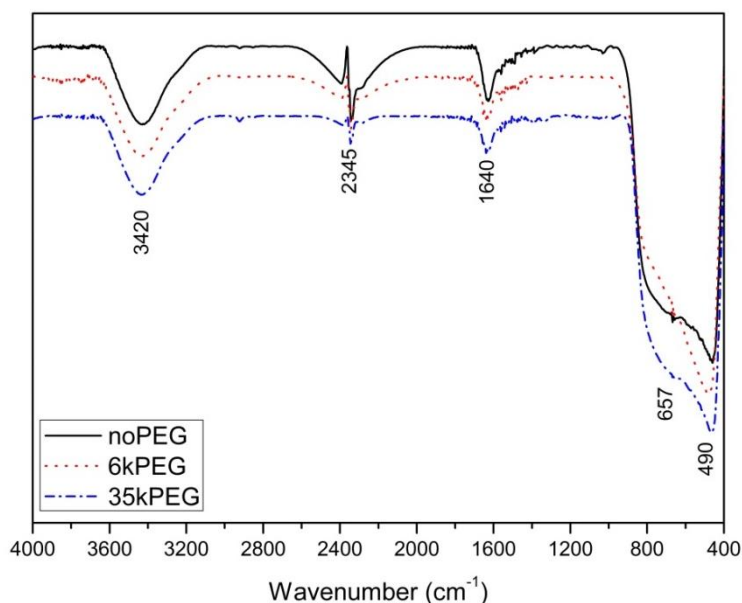


รูปที่ 4.1 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและน้ำหนักของตัวอย่างทดสอบ

อุณหภูมิที่ทำให้สารอินทรีย์เกิดการสลายตัวได้อย่างสมบูรณ์สามารถศึกษาได้ด้วยเทคนิค TGA ดังถูกแสดงในรูปที่ 4.1 ซึ่งแสดงผลการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักเนื่องจากอุณหภูมิของตัวอย่าง noPEG, 35kPEG และ PEG บริสุทธิ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเป็น 35,000 กรัม/โมล (Pure 35kPEG, M.W. = 35,000 g/mol) ในช่วงอุณหภูมิ 50-1000°C กำหนดอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 20°C/min ภายใต้สภาวะออกซิเจน พบว่าตัวอย่าง noPEG มีการลดลงของน้ำหนักสองช่วง โดยช่วงแรกพบการลดลงของน้ำหนักเล็กน้อยที่ 90-150°C ซึ่งคาดว่าเกิดจากการสลายตัวของความชื้นภายในตัวอย่าง

(dehydration) สอดคล้องกับงานวิจัยของ Yu และคณะ[19] ที่รายงานการสลายตัวของความชื้นในช่วง 25-200°C สำหรับการลดลงของน้ำหนักในช่วง 300-440°C คาดว่าเกิดจากการสลายตัวของสารอินทรีย์ (การเผาไหม้, combustion) ที่ใช้ในการทดลอง เช่น Isopropylalcohol, Acetylacetone และสารประกอบเชิงซ้อนของไทเทเนียม (Ti complex molecule) สอดคล้องกับงานวิจัยของ Kuznetsova และคณะที่รายงานว่าสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างไทเทเนียมและ Acetylacetonate เกิดการสลายตัวที่ 350°C[20] แต่สำหรับตัวอย่าง 35kPEG พบว่าสามารถแบ่งการลดลงของน้ำหนักได้เป็นสามช่วง ในช่วงแรกพบการลดลงของน้ำหนักเล็กน้อยที่ 95-150°C เนื่องจากการสลายตัวของความชื้นภายในตัวอย่าง[19] สำหรับการลดลงของน้ำหนักอย่างมากในช่วงที่สองที่อุณหภูมิประมาณ 215-280°C (96.5% เป็น 53.5%) คาดว่าเกิดจากการสลายตัวของโมเลกุล PEG เนื่องจากมีอุณหภูมิการสลายตัวอยู่ในช่วงเดียวกันกับตัวอย่าง Pure 35kPEG [รูปที่ 4.1] สำหรับการลดลงของน้ำหนักในช่วงสุดท้ายที่ 285-410°C คาดว่าเกิดจากการสลายตัวของสารประกอบเชิงซ้อนของไทเทเนียม[20] โดยไม่พบการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักอย่างมีนัยสำคัญตั้งแต่อุณหภูมิ 450°C ขึ้นไปในทั้งสองตัวอย่าง (noPEG และ 35kPEG) ซึ่งคาดว่าเกิดจากการที่สารอินทรีย์ทั้งหมดเกิดการสลายตัวอย่างสมบูรณ์แล้ว สำหรับการที่ตัวอย่าง 35kPEG มีการลดลงของน้ำหนักมากกว่า noPEG เนื่องจากมีปริมาณ (wt%) ของสารอินทรีย์ตั้งต้นมากกว่า

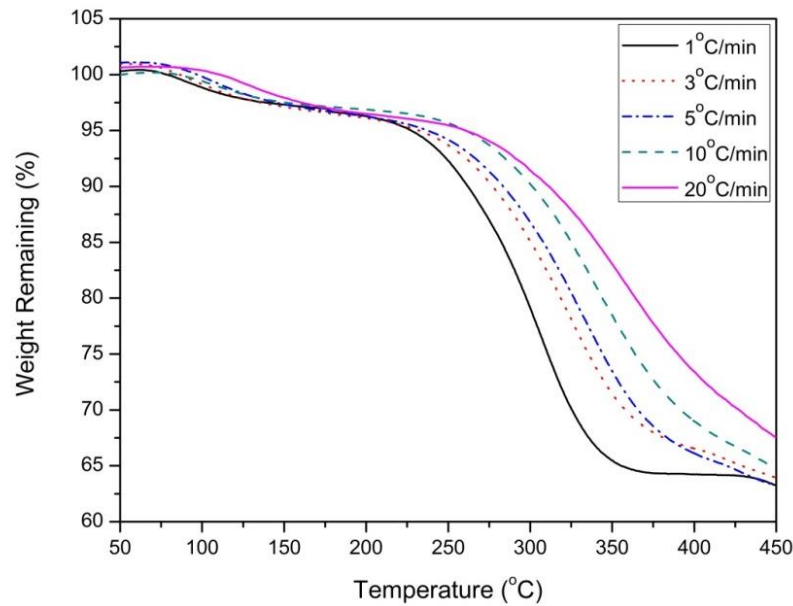
เพื่อยืนยันผลการสลายตัวของ PEG และสารอินทรีย์ที่ใช้ในการทดลอง การทดสอบด้วยเทคนิค FTIR จึงได้ถูกนำมาใช้ โดย FTIR spectra ของตัวอย่างที่เผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 20°C/min ถูกแสดงในรูปที่ 4.2 พบว่า FTIR spectra ของตัวอย่างทั้งหมดมีลักษณะใกล้เคียงกัน โดยพบพีก (absorption band) ที่ตำแหน่ง 490, 657 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึง Ti-O stretching และ Ti-O-Ti stretching ตามลำดับ[21] ทำให้สามารถยืนยันได้ว่าการเกิด TiO_2 ในตัวอย่างทดสอบ สำหรับพีกที่ตำแหน่ง 1640, 3420 cm^{-1} แสดงถึง OH-stretching และ OH-bending ตามลำดับ ซึ่งคาดว่าเกิดจากโมเลกุลน้ำ (ความชื้น) ที่ผิวของตัวอย่าง พีกที่ตำแหน่ง 2345 cm^{-1} แสดงถึง O-C-O ซึ่งคาดว่าเกิดจากการเจือปนของ CO_2 ในอากาศ[22] จึงสามารถสรุปได้ว่าการเผาไล่สารอินทรีย์ที่ 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง สามารถทำให้เกิดการสลายตัวของสารอินทรีย์ได้อย่างสมบูรณ์



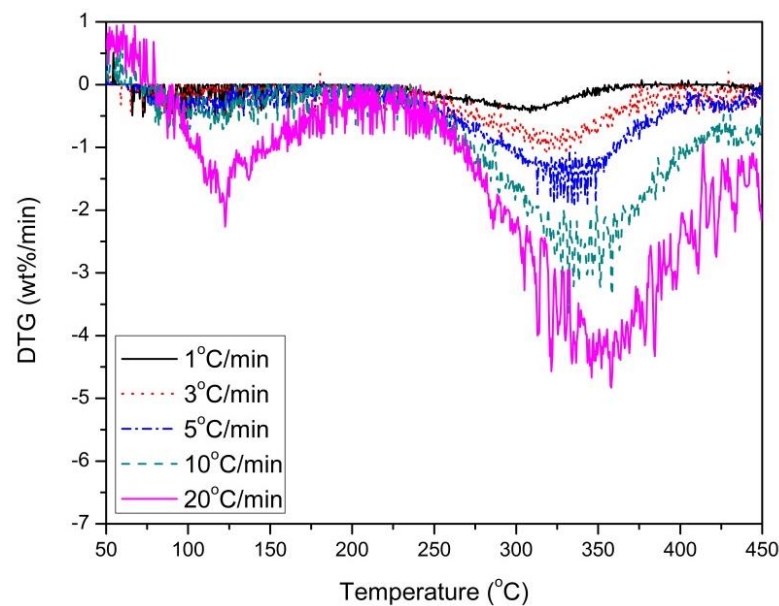
รูปที่ 4.2 FTIR spectra ของตัวอย่างทดสอบที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 20°C/min

4.2 ผลของอัตราการเพิ่มอุณหภูมิต่อพฤติกรรมการสลายตัวของ PEG และสารอินทรีย์อื่น

พฤติกรรมการสลายตัวของ PEG และการเปลี่ยนแปลงของพลังงานระหว่างกระบวนการเผาไล่สารอินทรีย์เป็นปัจจัยที่ส่งผลต่อสัณฐานวิทยาของชั้นฟิล์ม TiO₂ การศึกษาถึงพฤติกรรมการสลายตัวของสารอินทรีย์เนื่องจากอัตราการเพิ่มอุณหภูมิจึงไม่สามารถหลีกเลี่ยงได้ โดยสามารถพิจารณาได้จากผลการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (TGA) และอัตราการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนัก (DTG) ของตัวอย่างที่ถูกเผาด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิต่างๆ ผล TGA และ DTG ของตัวอย่าง noPEG ที่ถูกเผาด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิต่างๆถูกแสดงในรูปที่ 4.3 และ 4.4 ตามลำดับ พบว่าสามารถแบ่งการลดลงของน้ำหนักได้เป็นสองช่วง คือ ที่อุณหภูมิประมาณ 70-160°C และ 235-440°C ซึ่งคาดว่าเกิดจากการสลายตัวของความชื้นภายในชิ้นงานและสารประกอบเชิงซ้อนของไทเทเนียมตามลำดับ [19, 20] โดยพบว่าอุณหภูมิที่น้ำหนักของตัวอย่างลดลง 10, 25wt% (D₁₀, D₂₅) และอัตราการลดลงของน้ำหนักเนื่องจากการสลายตัวของสารอินทรีย์มีค่ามากขึ้นเมื่ออัตราการเพิ่มอุณหภูมิมียุคสูงขึ้น ซึ่งคาดว่าเกิดจากการที่อุณหภูมิภายในตัวอย่างทดสอบปรับตัวไม่ทันกับอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ สอดคล้องกับงานวิจัยของ Cho และคณะที่รายงานว่าอุณหภูมิและอัตราการสลายตัวของพอลิเอธิลีน (polyethylene) จะมีค่ามากขึ้นเมื่ออัตราการเพิ่มอุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น[18]



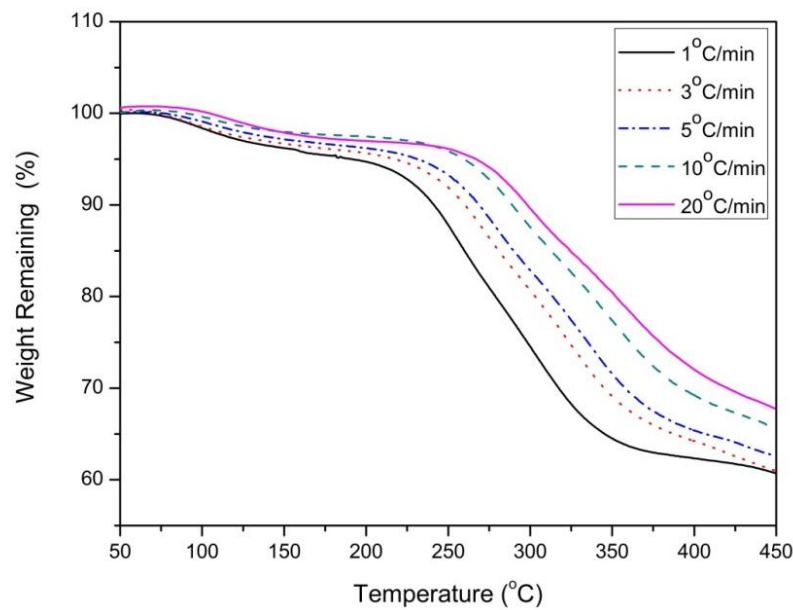
รูปที่ 4.3 การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักเนื่องจากอุณหภูมิของตัวอย่าง noPEG ที่ถูกเผาด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิต่างๆ



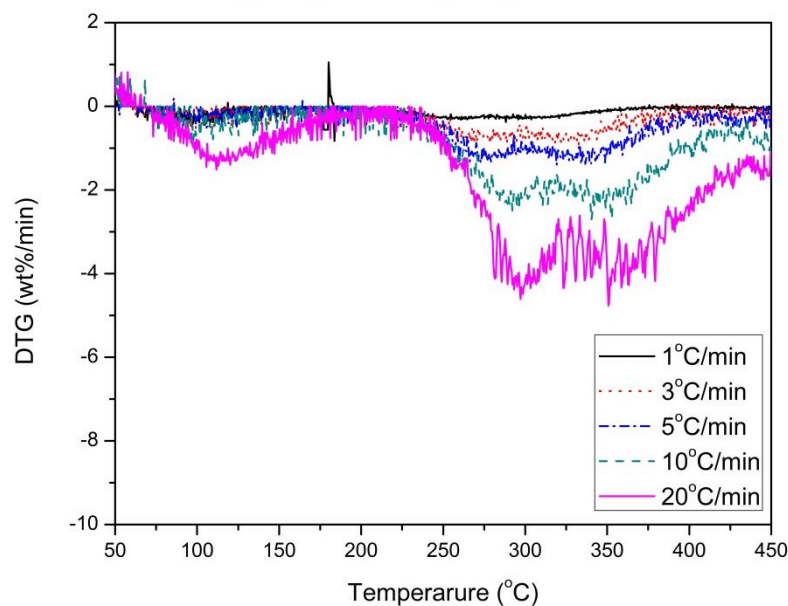
รูปที่ 4.4 อัตราการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักเนื่องจากอุณหภูมิของตัวอย่าง noPEG ที่ถูกเผาด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิต่างๆ

การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักและอัตราการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักของตัวอย่าง 6kPEG ถูกแสดงในรูปที่ 4.5 และ 4.6 ตามลำดับ โดยสามารถแบ่งการลดลงของน้ำหนักได้เป็น 3 ช่วง คือ ช่วงแรกที่อุณหภูมิเท่ากับ 70-150°C เนื่องจากการสลายตัวของความชื้น สำหรับลดลงของน้ำหนักในช่วงที่สองที่อุณหภูมิประมาณ 230-335°C คาดว่าเกิดจากการสลายตัวของ PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเป็น 6,000 g/mol เนื่องจากไม่พบการลดลงของน้ำหนักในช่วงดังกล่าวในตัวอย่าง noPEG

และสอดคล้องกับงานวิจัยของ Guo และคณะ[12] ที่รายงานว่า PEG (M.W. = 6,000 g/mol) มีการสลายตัวในช่วง 268-351°C เมื่ออัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 10°C/min สำหรับการลดลงของน้ำหนักในช่วงสุดท้ายที่อุณหภูมิประมาณ 335-445°C คาดว่าเกิดจากการสลายตัวของสารประกอบเชิงซ้อนของไทเทเนียม โดยอัตราการสลายตัวของสารอินทรีย์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราการเพิ่มอุณหภูมิมิค่าเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกันกับตัวอย่าง noPEG



รูปที่ 4.5 การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักเนื่องจากอุณหภูมิของตัวอย่าง 6kPEG ที่ถูกเผาด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิต่างๆ



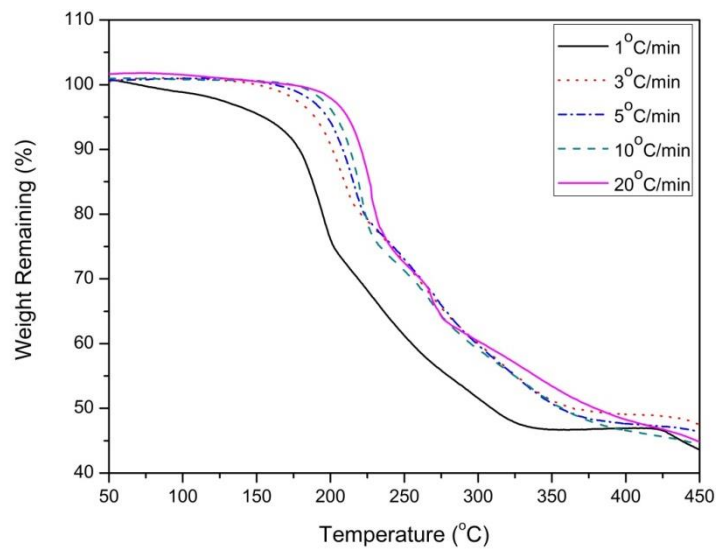
รูปที่ 4.6 อัตราการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักเนื่องจากอุณหภูมิของตัวอย่าง 6kPEG ที่ถูกเผาด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิต่างๆ

การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักและอัตราการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักของตัวอย่าง 35kPEG ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิต่างๆถูกแสดงในรูปที่ 4.7 และ 4.8 ตามลำดับ พบว่าตัวอย่างมีการลดลงของน้ำหนักแตกต่างกันกับตัวอย่าง 6kPEG โดยมีการลดลงของน้ำหนัก 4 ช่วง คือ ในช่วงแรกพบการลดลงของน้ำหนักเล็กน้อยที่ 50-210°C เนื่องจากการสลายตัวของความชื้นภายในตัวอย่างทดสอบ สำหรับการลดลงของน้ำหนักอย่างรวดเร็วในช่วงที่สองที่อุณหภูมิประมาณ 172-245°C คาดว่าเกิดจากการสลายตัวของสายโซ่มอนอเมอร์ (monomer) ของ PEG อีสารที่ไม่สามารถรวมตัวเป็นโมเลกุลได้ สำหรับการลดลงของน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิ 215-285°C คาดว่าเกิดจากการสลายตัวของโมเลกุล PEG เช่นเดียวกับในตัวอย่าง 6kPEG สอดคล้องกับงานวิจัยของ Piolichowski และคณะ[23] ที่รายงานว่า PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุลตั้งแต่ 6,000 g/mol ขึ้นไปสามารถรวมตัวเกิดเป็นโมเลกุลกึ่งผลึก (semi-crystalline) ได้ แต่สำหรับสาเหตุที่คาดว่ามีการเผาไหม้มอนอเมอร์ของ PEG ในตัวอย่าง 35kPEG นั้นคาดว่าเกิดจากการที่มอนอเมอร์ของ 35kPEG มีความสามารถในการแพร่เร็วกว่า 6kPEG ทำให้มีมอนอเมอร์บางส่วน of 35kPEG ไม่สามารถรวมตัวเกิดเป็นโมเลกุลได้ สำหรับการลดลงของน้ำหนักในช่วงสุดท้ายที่อุณหภูมิประมาณ 325-400°C เกิดจากการสลายตัวของสารประกอบเชิงซ้อนของไทเทเนียมและอัตราการสลายตัวของสารอินทรีย์ในตัวอย่าง 35kPEG จะมีค่าสูงขึ้นเมื่ออัตราการเพิ่มอุณหภูมิมียิ่งมากขึ้น เช่นเดียวกับกับในตัวอย่าง noPEG, 6kPEG

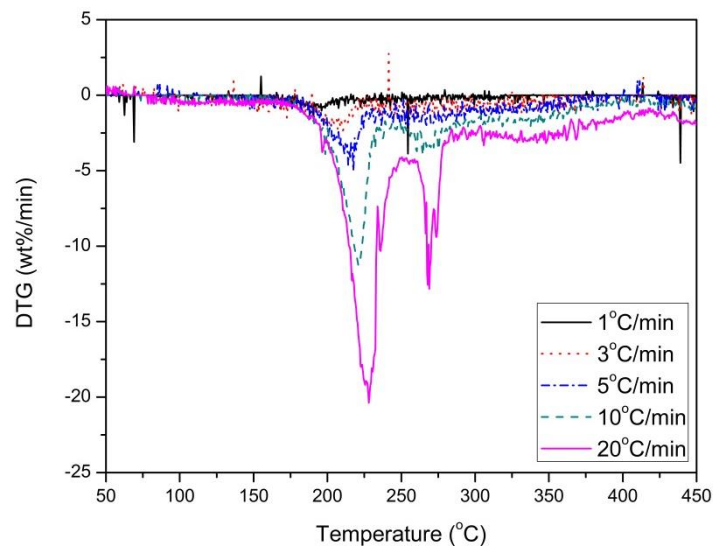
สำหรับอุณหภูมิที่น้ำหนักของตัวอย่างลดลง 10 และ 25wt% (D_{10} , D_{25}) ของตัวอย่าง noPEG, 6kPEG และ 35kPEG ที่ถูกเผาด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิต่างๆ ถูกแสดงในตารางที่ 4.1 พบว่า D_{10} และ D_{25} ของตัวอย่างทั้งหมดมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราการเพิ่มอุณหภูมิมียิ่งสูงขึ้น โดยค่า D_{10} และ D_{25} ของตัวอย่าง 35kPEG < 6kPEG < noPEG ในทุกอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ จึงคาดว่า PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงมีแนวโน้มที่จะเกิดสลายตัวก่อนสารประกอบเชิงซ้อนของไทเทเนียม

ตารางที่ 4.1 อุณหภูมิที่น้ำหนักของตัวอย่างลดลง 10 wt% (D_{10}) ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิต่างๆ

ตัวอย่าง	อุณหภูมิที่น้ำหนักของตัวอย่างลดลง 10 wt% (D_{10}) (°C)				
	1°C/min	3°C/min	5°C/min	10°C/min	20°C/min
noPEG	260	278	284	300	311
6kPEG	240	260	268	289	298
35kPEG	180	200	209	213	220
ตัวอย่าง	อุณหภูมิที่น้ำหนักของตัวอย่างลดลง 25 wt% (D_{25}) (°C)				
	1°C/min	3°C/min	5°C/min	10°C/min	20°C/min
noPEG	310	335	345	364	390
6kPEG	297	324	336	361	379
35kPEG	201	241	242	232	240



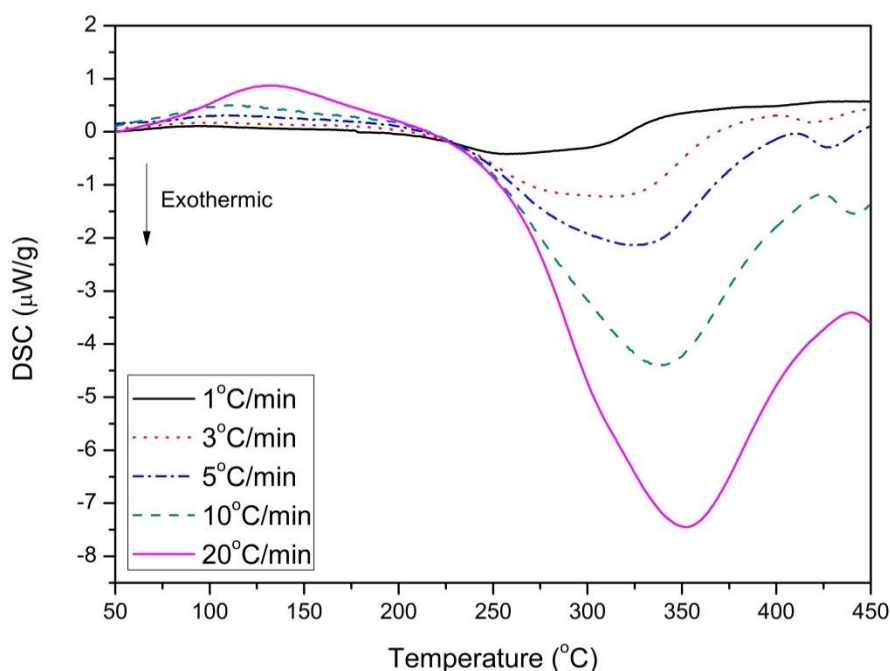
รูปที่ 4.7 การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักเนื่องจากอุณหภูมิของตัวอย่าง 35kPEG ที่ถูกเผาด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิต่างๆ



รูปที่ 4.8 อัตราการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักเนื่องจากอุณหภูมิของตัวอย่าง 35kPEG ที่ถูกเผาด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิต่างๆ

การเปลี่ยนแปลงของพลังงานระหว่างกระบวนการเผาได้สารอินทรีย์เป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่ส่งผลต่อสัณฐานวิทยาของชั้นฟิล์ม TiO_2 การตรวจสอบด้วยเทคนิค DSC จึงถูกนำมาใช้เพื่อศึกษาถึงการเปลี่ยนแปลงของพลังงาน โดยผล DSC ของตัวอย่าง noPEG ที่ถูกเผา 450 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1, 3, 5, 10 และ 20 °C/min ถูกแสดงในรูปที่ 4.9 พบว่าที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1 °C/min มีการเปลี่ยนแปลงของพลังงานเกิดขึ้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้น เนื่องจากอัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่ต่ำทำให้อัตราการสลายตัวของความชื้นและสารอินทรีย์ต่างๆ มีค่าเพียงเล็กน้อย (รูปที่ 4.4) เป็นสาเหตุให้การเปลี่ยนแปลงของพลังงานเกิดเพียงเล็กน้อยด้วยเช่นกัน แต่เมื่อ

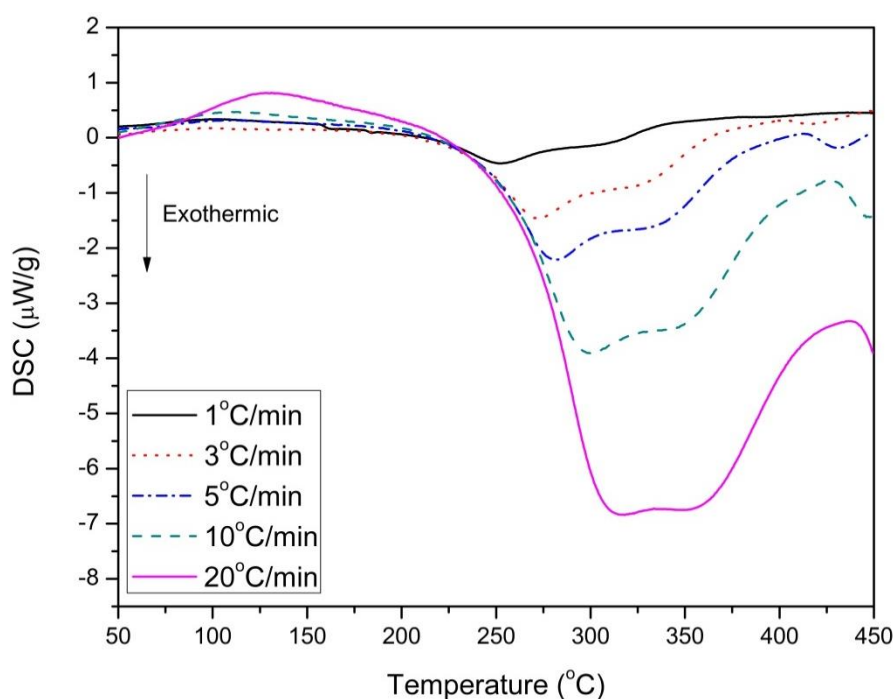
อัตราการเพิ่มอุณหภูมิมีค่าเพิ่มมากขึ้น ตรวจสอบพบการดูดพลังงานเล็กน้อยในช่วง 70-200°C เนื่องจากการสลายตัวของความชื้นและน้ำภายในโครงสร้างโมเลกุล[19]และการคายพลังงานในช่วง 235-440°C จากการเผาไหม้ของสารประกอบเชิงซ้อนของไทเทเนียมและสารอินทรีย์ที่ใช้ในการทดลอง เช่น Isopropylalcohol, Acetylacetone โดยอุณหภูมิสูงสุดและค่าพลังงานที่คายออกมามีค่ามากขึ้นเมื่ออัตราการเพิ่มอุณหภูมิมียิ่งสูงขึ้น ซึ่งคาดว่าเกิดจากการที่อุณหภูมิภายในชิ้นงานปรับตัวไม่ทันกับอัตราการเพิ่มอุณหภูมิและอัตราการสลายตัวของสารอินทรีย์ที่สูงทำให้การมีคายพลังงานออกมาเป็นจำนวนมากอย่างฉับพลัน สอดคล้องกับงานวิจัยของ Cho และคณะ[18] ที่ทดลองเผาโมเลกุลพอลิเอธิลีน (polyethylene) พบว่าการคายพลังงานและอุณหภูมิที่เกิดการคายพลังงานสูงจะมีค่ามากขึ้นเมื่ออัตราการเพิ่มอุณหภูมิมียิ่งสูงขึ้น สำหรับการคายพลังงานในช่วงสุดท้ายที่อุณหภูมิตั้งแต่ 410°C ขึ้นไปนั้น คาดว่าเกิดจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างอสัณฐาน (amorphous) ของไทเทเนียมเป็นเฟสอนาเทส (anatase) เนื่องจากไม่พบการลดลงของน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิดังกล่าว (รูปที่ 4.3) และสอดคล้องกับงานวิจัยของ Segota และคณะ[11] ที่รายงานว่าโครงสร้างอสัณฐานของไทเทเนียมจะเปลี่ยนเฟส (transformation) เป็น anatase ในช่วงอุณหภูมิ 400-550°C



รูปที่ 4.9 ผล DSC ของชิ้นงาน noPEG ที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1, 3, 5, 10 และ 20°C/min

การเปลี่ยนแปลงของพลังงานในตัวอย่าง 6kPEG ที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1, 3, 5, 10 และ 20°C/min ถูกแสดงในรูปที่ 4.10 พบการเปลี่ยนแปลง

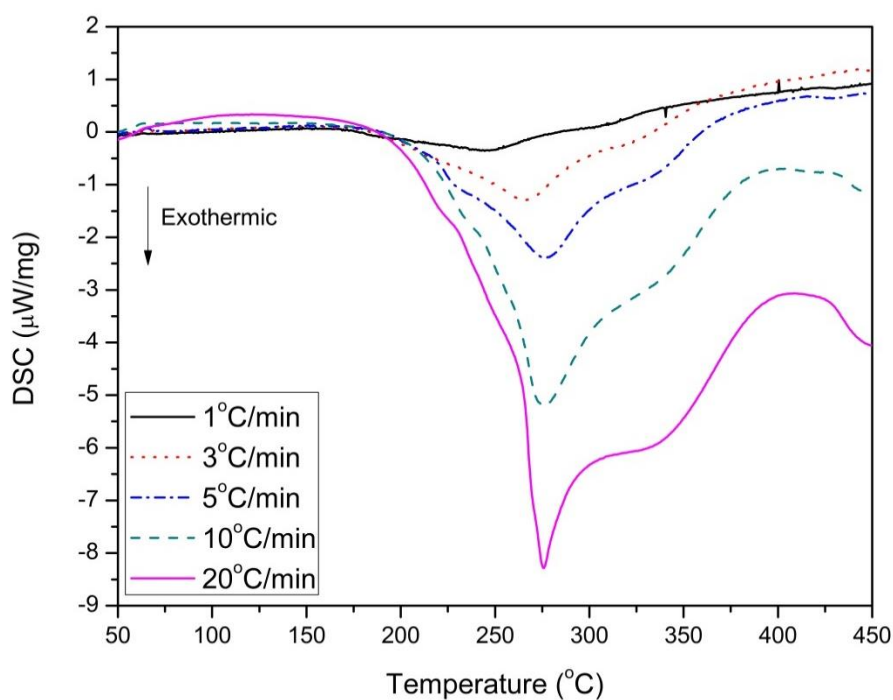
ของพลังงานเล็กน้อยในตัวอย่างที่ถูกเผาด้วยอัตรา $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ เนื่องจากอัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่ต่ำทำให้การสลายตัวของความชื้นและสารอินทรีย์รวมถึงโมเลกุล PEG เกิดขึ้นอย่างช้าๆ ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของพลังงานเพียงเล็กน้อย แต่การเปลี่ยนแปลงของพลังงานจะมีค่ามากขึ้นเมื่ออัตราการเพิ่มอุณหภูมิมียุคสูงขึ้น โดยพบการดูดกลืนพลังงานเล็กน้อยในช่วง $75\text{-}200^{\circ}\text{C}$ เนื่องจากการสลายตัวของความชื้นภายในตัวอย่างและพบการคายพลังงานในช่วง $235\text{-}415^{\circ}\text{C}$ ซึ่งมีลักษณะการคายพลังงานเป็นพีคสองพีคซ้อนทับกัน (overlap) โดยคาดว่าพีคการคายพลังงานแรกเป็นผลมาจากการเผาไหม้ของโมเลกุล PEG ที่ใช้เป็นสารช่วยกำเนิดรูพรุน เนื่องจากไม่พบพีคที่ตำแหน่งเดียวกันนี้ในตัวอย่าง noPEG และพีคที่สองเป็นผลจากการเผาไหม้สารประกอบเชิงซ้อนของไทเทเนียมและสารอินทรีย์ที่ใช้ในงานวิจัย สำหรับการคายพลังงานในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 410°C ขึ้นไปนั้นคาดว่าเกิดจากการเปลี่ยนเฟสของ TiO_2 จาก amorphous เป็น anatase เช่นเดียวกับตัวอย่าง noPEG



รูปที่ 4.10 ผล DSC ของชิ้นงาน 6kPEG ที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1, 3, 5, 10 และ $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$

ผล DSC ของตัวอย่าง 35kPEG ในช่วงการเพิ่มอุณหภูมิถึง 450°C ที่กำหนดอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1, 3, 5, 10 และ $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ถูกแสดงในรูปที่ 4.11 ตรวจสอบพบการเปลี่ยนแปลงของพลังงานเล็กน้อยที่ $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ เช่นเดียวกับชิ้นงาน noPEG และ 6kPEG แต่มีการเปลี่ยนแปลงของพลังงานมากขึ้นเมื่ออัตราการเพิ่มอุณหภูมิมียุคเพิ่มสูงขึ้น และพบว่าลักษณะการคายพลังงานจะมีลักษณะคล้ายพีคสองพีคซ้อนทับกัน โดยเริ่มมีการคายพลังงานในช่วงอุณหภูมิ $172\text{-}245^{\circ}\text{C}$ ซึ่ง

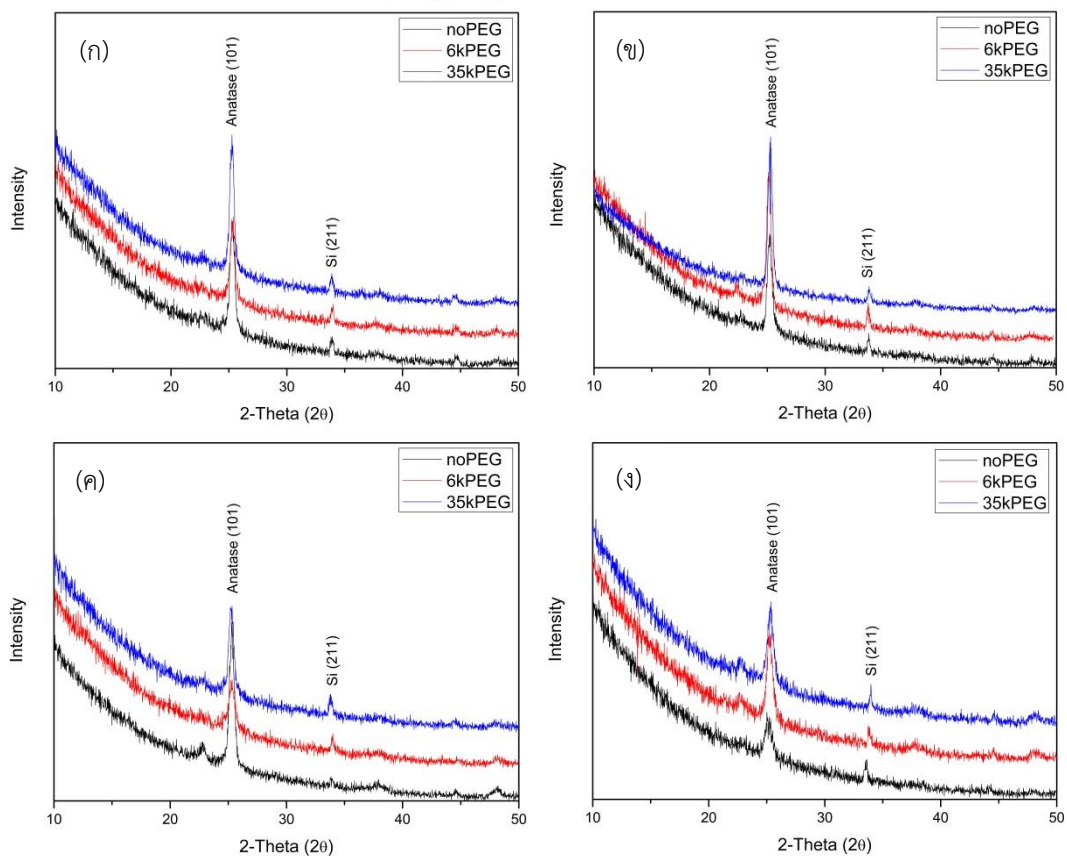
สอดคล้องกับช่วงที่คาดว่าจะมีการสลายตัวของสายโซ่มอนอเมอร์ของ PEG และเกิดการคายพลังงานออกมาเป็นจำนวนมากในช่วง 215-285°C เนื่องจากการเผาไหม้ (combustion) ของโมเลกุล PEG ซึ่งมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างมากเมื่ออัตราการเพิ่มอุณหภูมิมีค่ามากขึ้น โดยเพิ่มขึ้นจาก 0.354 เป็น 8.281 $\mu\text{W/g}$ เมื่ออัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1 และ 20°C/min ตามลำดับ แต่หากพิจารณาผล DTG ของตัวอย่าง 35kPEG (รูปที่ 4.8) ซึ่งพบว่าอัตราการสลายตัวของมอนอเมอร์มีค่ามากกว่าการสลายตัวของโมเลกุล PEG เป็นอย่างมาก แต่กลับมีการคายพลังงานเนื่องจากการเผาไหม้น้อยกว่าจึงคาดว่า การเผาไหม้ของโมเลกุล PEG ทำให้เกิดการคายพลังงานมากกว่า สำหรับพีคการคายพลังงานที่ประมาณ 310-340°C เป็นผลจากการเผาไหม้ของสารประกอบเชิงซ้อนของไทเทเนียมและสารอินทรีย์อื่นๆที่ใช้ในการทดลอง สำหรับสาเหตุที่ตำแหน่งการคายพลังงานสูงสุดของพีคที่สองอยู่ในช่วงประมาณ 310-340°C ซึ่งมีค่าน้อยกว่าในตัวอย่าง noPEG เนื่องจากการเผาไหม้ของ PEG ส่งผลให้เกิดความร้อนสะสมในตัวอย่งทดสอบทำให้อุณหภูมิที่ตัวอย่างสูงกว่าค่าที่กำหนด (overheating) เป็นสาเหตุให้อุณหภูมิที่เกิดการสลายตัวของสารประกอบเชิงซ้อนของไทเทเนียมและสารอินทรีย์ต่างมีค่าน้อยกว่าค่าที่วัดได้ในตัวอย่าง noPEG สำหรับการคายพลังงานในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ประมาณ 410°C เป็นต้นไป เกิดจากการเปลี่ยนโครงสร้างอสัณฐาน (amorphous) ของไทเทเนียมเป็นอนาเทส (anatase) เช่นเดียวกันกับที่เกิดขึ้นในตัวอย่ง noPEG และ 6kPEG



รูปที่ 4.11 ผล DSC ของตัวอย่าง 35kPEG ที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1, 3, 5, 10 และ 20°C/min

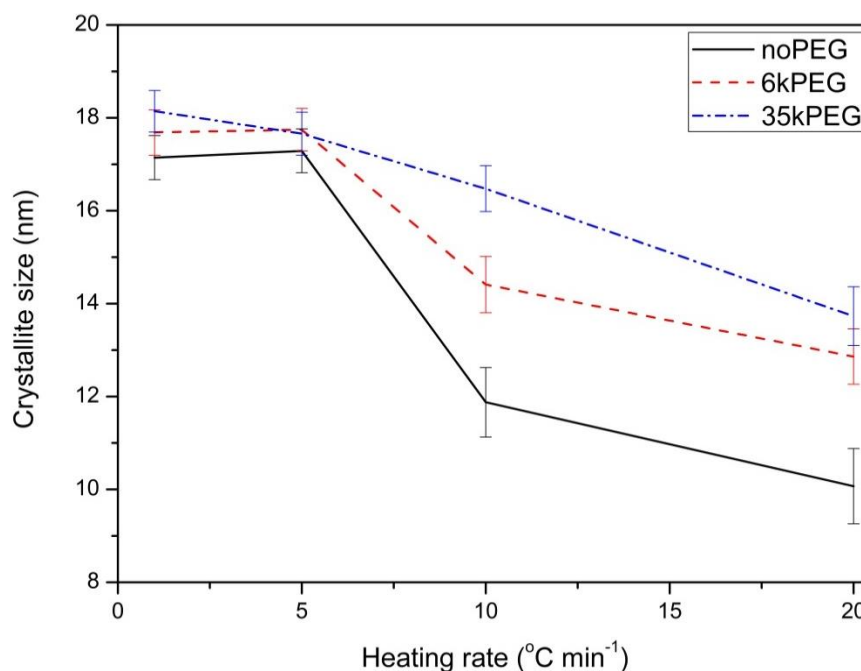
4.3 ผลของอัตราการเพิ่มอุณหภูมิต่อการวิวัฒนาการของเฟส TiO₂

ชนิดของเฟส TiO₂ เป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่ส่งผลต่อสมบัติเชิงแสงของชั้นฟิล์ม TiO₂ และจากการศึกษาวิจัยต่างๆพบว่าเฟส TiO₂ ชนิดอนาเทส (anatase) มีความสามารถในการลดการสะท้อนได้ดีกว่าชนิดรูไทต์ (rutile) ทำให้การศึกษาถึงวิวัฒนาการของเฟสเนื่องจากอัตราการเพิ่มอุณหภูมิจึงเป็นสิ่งที่ไม่สามารถหลีกเลี่ยงได้ ซึ่งสามารถวิเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค XRD โดย XRD patterns ของตัวอย่างที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1, 5, 10 และ 20°C/min ถูกแสดงในรูปที่ 4.12 ตรวจพบเพียงพีคของเฟสอนาเทส (JCPDS 78-2486) เท่านั้นในทุกอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ (ภายใต้ขีดจำกัดของเครื่อง XRD) สอดคล้องกับผล FTIR, DSC และสมมุติฐานที่ว่าโครงสร้างอสัณฐาน (amorphous) ของไทเทเนียมไดออกไซด์จะเปลี่ยนเป็นเฟสอนาเทสที่อุณหภูมิตั้งแต่ 410°C ขึ้นไป



รูปที่ 4.12 XRD patterns ของตัวอย่างที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น (ก) – (ง) คือ 1, 3, 5, 10 และ 20°C/min ตามลำดับ

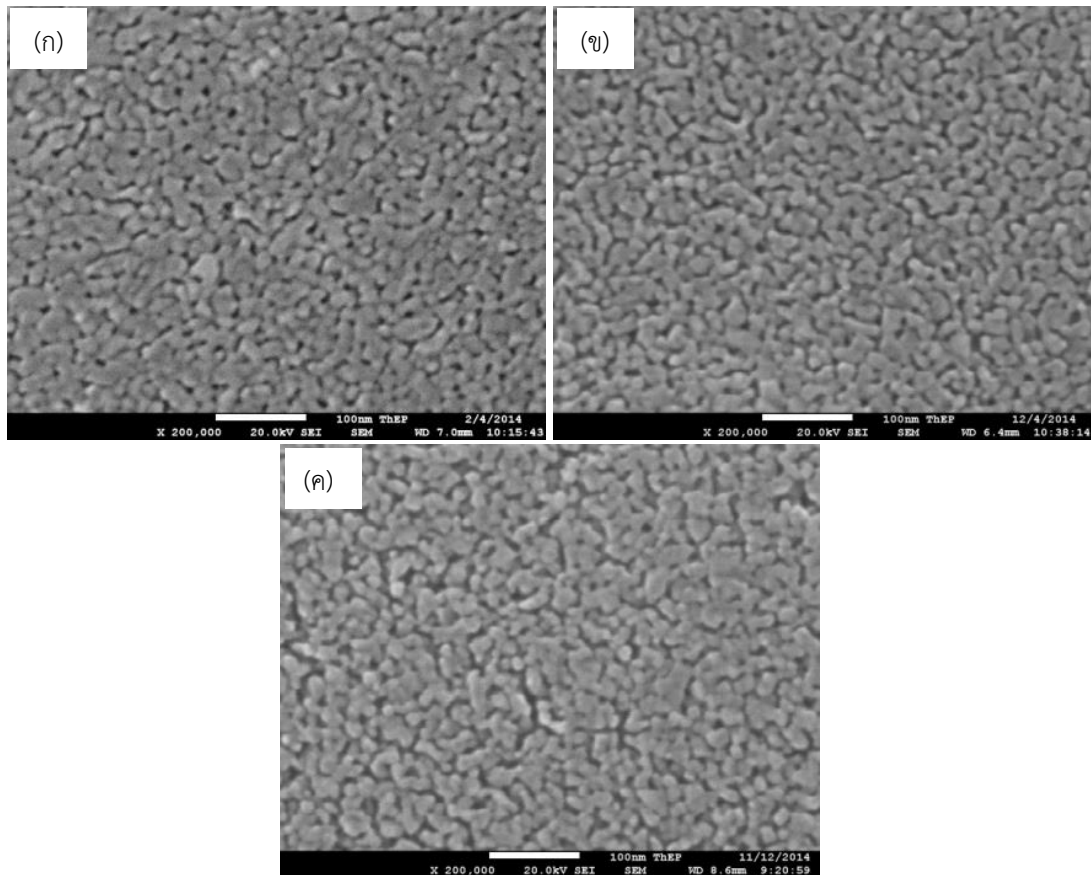
การหาขนาดผลึกเฉลี่ย (average crystallite size) ของ TiO_2 สามารถคำนวณได้จากสมการ Scherrer's equation โดยขนาดผลึกเฉลี่ยของตัวอย่างที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1, 5, 10 และ $20^\circ\text{C}/\text{min}$ ถูกแสดงในรูปที่ 4.13 พบว่าสามารถแบ่งการเปลี่ยนแปลงของขนาดผลึกเฉลี่ยได้เป็น 2 ช่วง คือ ในช่วงแรก (อัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1, $5^\circ\text{C}/\text{min}$) ขนาดผลึกเฉลี่ยของตัวอย่างทั้งหมดมีค่าใกล้เคียงกันและไม่ขึ้นอยู่กับการเติม PEG โดยมีขนาดอยู่ในช่วงประมาณ 17-18 nm แต่เมื่ออัตราการเพิ่มอุณหภูมิมิเป็น 10 และ $20^\circ\text{C}/\text{min}$ ขึ้นไป (ช่วงที่สอง) ขนาดผลึกเฉลี่ยของตัวอย่างทั้งหมดมีแนวโน้มลดลง โดยจะลดลงอย่างมากในตัวอย่าง noPEG แต่ตัวอย่างที่มีการเติม PEG มีการลดลงของขนาดผลึกน้อยกว่าและตัวอย่างที่มีการใช้ PEG น้ำหนักโมเลกุลมากกว่า (35kPEG) ยังคงมีขนาดผลึกใหญ่กว่าด้วย และจากผล DSC ที่พบการคายพลังงานเนื่องจากการเผาไหม้ของ PEG และสารอินทรีย์จะมีค่ามากขึ้นเมื่ออัตราการเพิ่มอุณหภูมิมิเป็น 10 และ $20^\circ\text{C}/\text{min}$ มีค่ามากเพียงพอที่จะส่งเสริมให้เกิดการโตของผลึกได้ เป็นสาเหตุให้ขนาดผลึกเฉลี่ยของตัวอย่าง 6kPEG และ 35kPEG มีการลดลงน้อยกว่า noPEG เมื่ออัตราการเพิ่มอุณหภูมิมิเป็นสูงขึ้น



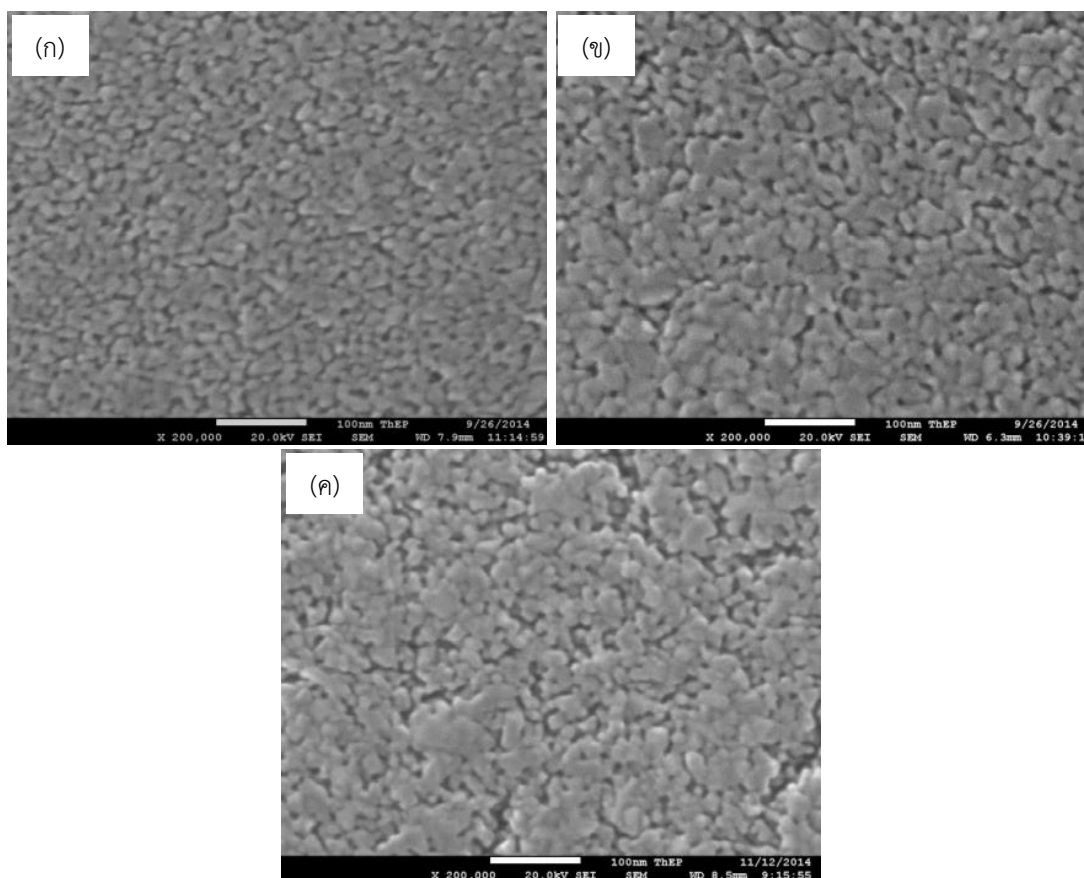
รูปที่ 4.13 ขนาดผลึกเฉลี่ยของตัวอย่างทดสอบที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1, 5, 10 และ $20^\circ\text{C}/\text{min}$

4.4 สัณฐานวิทยา (morphology) ของชั้นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์

สัณฐานวิทยาของฟิล์มบาง TiO_2 เป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่ส่งผลต่อสมบัติเชิงแสงของชั้นฟิล์ม โดยจากการศึกษาวิจัยต่างๆ ทำให้ทราบว่าชั้นฟิล์ม TiO_2 ที่มีความเป็นรูพรุน (porosity) และมีขนาดรูพรุนอยู่ช่วง 2-50 nm สามารถลดการสะท้อนแสงที่ผิวของซิลิกอนเวออร์เฟอร์ได้ดีกว่าชั้นฟิล์มที่มีความหนาแน่นสูง [4, 24, 25] และจากข้อมูล XRD ขั้นต้นที่ตรวจสอบพบความแตกต่างของขนาดผลึกเฉลี่ยระหว่างตัวอย่างที่มี/ไม่มีการเติม PEG ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ทางคณะผู้วิจัยจึงเลือกที่จะศึกษาถึงผลของอัตราการเพิ่มอุณหภูมิต่อสัณฐานวิทยาของตัวอย่างที่ถูกเผาที่ 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยทำการเปรียบเทียบสัณฐานวิทยาของตัวอย่างที่ถูกเผาด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1 และ $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ภาพ FESEM images ของตัวอย่าง noPEG, 6kPEG และ 35kPEG ที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ถูกแสดงในรูปที่ 4.14 พบว่าสัณฐานวิทยาของตัวอย่างทั้งหมดมีลักษณะใกล้เคียงกัน เนื่องจากอัตราการสลายตัวของ PEG ที่ต่ำร่วมกับการที่ตัวอย่างได้รับเวลาและพลังงานความร้อนจากเตาเผาเพียงพอต่อการโตของเกรน (coarsening) แต่เมื่ออัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น $10^\circ\text{C}/\text{min}$ พบว่าสัณฐานวิทยาของตัวอย่าง noPEG มีลักษณะใกล้เคียงกับตัวอย่างที่ถูกเผาด้วยอัตรา $1^\circ\text{C}/\text{min}$ แต่ตรวจสอบพบการรวมกลุ่มกันของเกรน (grain coalescence) ในบางบริเวณของตัวอย่าง 6kPEG และ 35kPEG โดยพบอย่างมากในตัวอย่าง 35kPEG ดังแสดงในรูปที่ 4.15 และจากผล DSC ขั้นต้นที่รายงานถึงการคายพลังงานจำนวนมากเมื่ออัตราการเพิ่มอุณหภูมิมียุทธศาสตร์ตั้งแต่ $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ขึ้นไป จึงคาดว่าพลังงานที่เกิดจากการเผาไหม้ของ PEG ส่งผลให้เกิดการรวมกันของเกรนในบริเวณ สอดคล้องกับผล XRD ที่พบว่าขนาดผลึกเฉลี่ยของตัวอย่างที่เติม PEG มีค่ามากกว่าตัวอย่างที่ไม่เติม PEG เมื่ออัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 10 และ $20^\circ\text{C}/\text{min}$

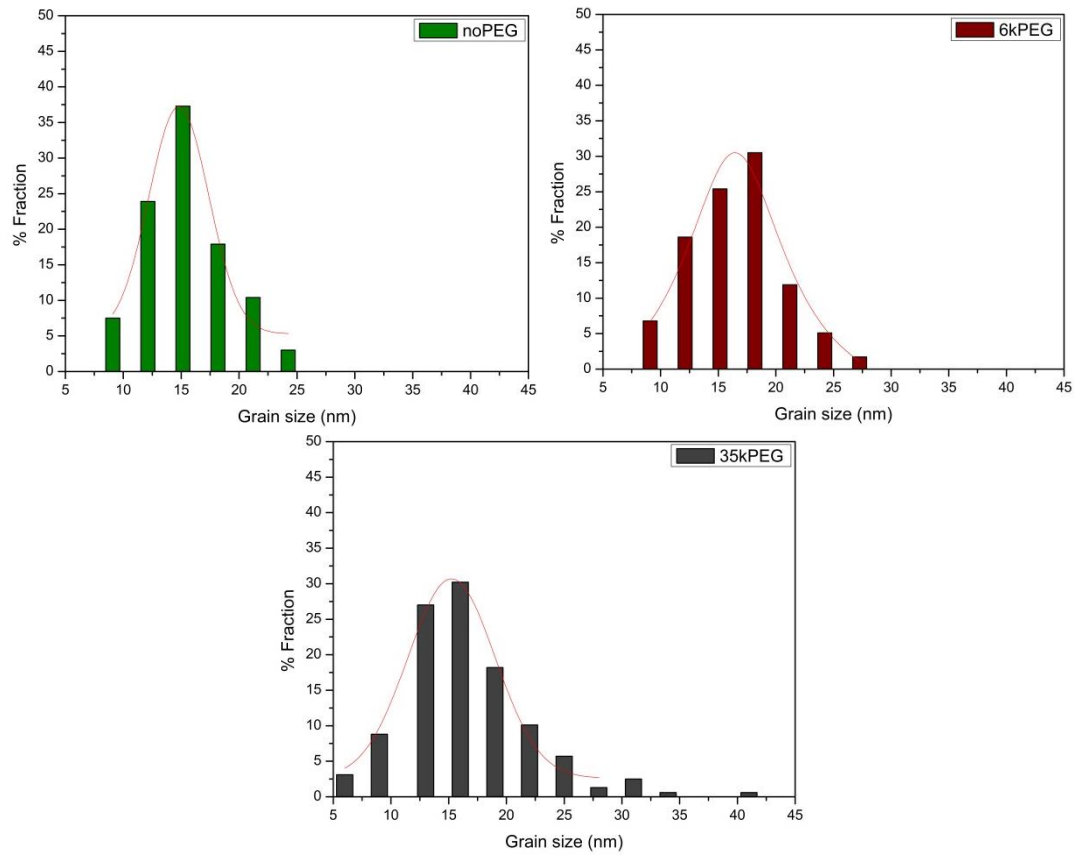


รูปที่ 4.14 ภาพ FESEM ของตัวอย่างที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1°C/min โดย (ก) noPEG, (ข) 6kPEG และ (ค) 35kPEG

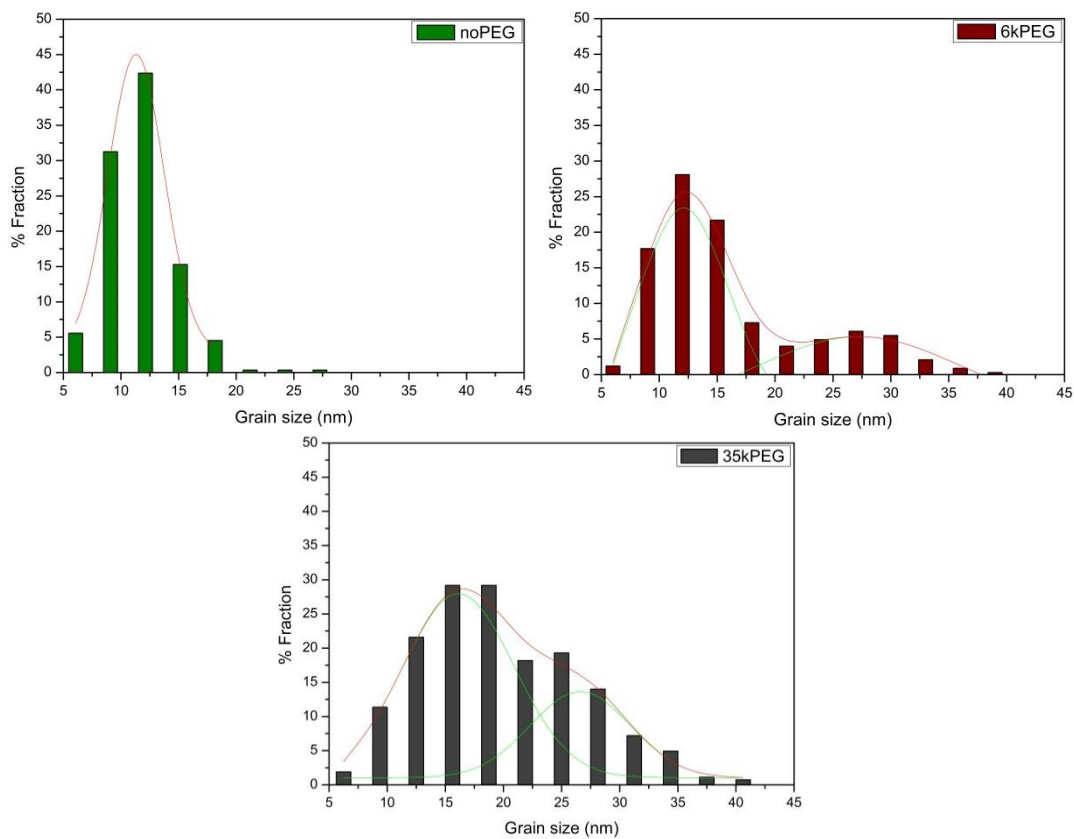


รูปที่ 4.15 ภาพ FESEM ของตัวอย่างที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 10°C/min โดย (ก) noPEG, (ข) 6kPEG และ (ค) 35kPEG

กราฟแสดงการกระจายตัวของขนาดเกรนของตัวอย่าง noPEG, 6kPEG และ 35kPEG ที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตรา 1, 10°C/min ถูกแสดงในรูปที่ 4.16 และ 4.17 ตามลำดับพบว่าที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1°C/min ตัวอย่างทั้งหมดมีลักษณะการกระจายตัวของขนาดเกรนแบบฐานนิยมเดี่ยว (unimodal) โดยมีค่าเฉลี่ยของขนาดเกรนอยู่ในช่วง 15-17 nm แต่เมื่ออัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 10°C/min พบความแตกต่างของตัวอย่างที่มี/ไม่มีการเติม PEG คือ การกระจายตัวของขนาดเกรนในตัวอย่าง noPEG ยังคงมีลักษณะเป็น unimodal เช่นเดียวกับที่ 1°C/min แต่ระบบที่มีการเติม PEG (ตัวอย่าง 6kPEG และ 35kPEG) มีลักษณะการกระจายตัวของขนาดเกรนเปลี่ยนเป็นแบบทวิฐานนิยม (bimodal) สอดคล้องกับผล DSC, XRD, FESEM และสมมุติฐานที่ว่าพลังงานความร้อนที่เกิดขึ้นจากการเผาไหม้ของ PEG ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 10 และ 20°C/min ทำให้เกิดการรวมกลุ่มกันของเกรน (grain coalescence) ซึ่งเป็นสาเหตุให้ตัวอย่างที่เติม PEG มีลักษณะการกระจายตัวเป็น bimodal เนื่องจากมีกลุ่มตัวอย่างที่ได้รับและไม่ได้รับพลังงานจากการเผาไหม้ของโมเลกุล PEG โดยฐานนิยมแรกและฐานนิยมที่สองแสดงถึงเกรนทั่วไปที่ไม่ได้และได้รับผลจากการเผาไหม้ของ PEG ตามลำดับ



รูปที่ 4.16 การกระจายตัวของขนาดเกรนของตัวอย่างที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1°C/min



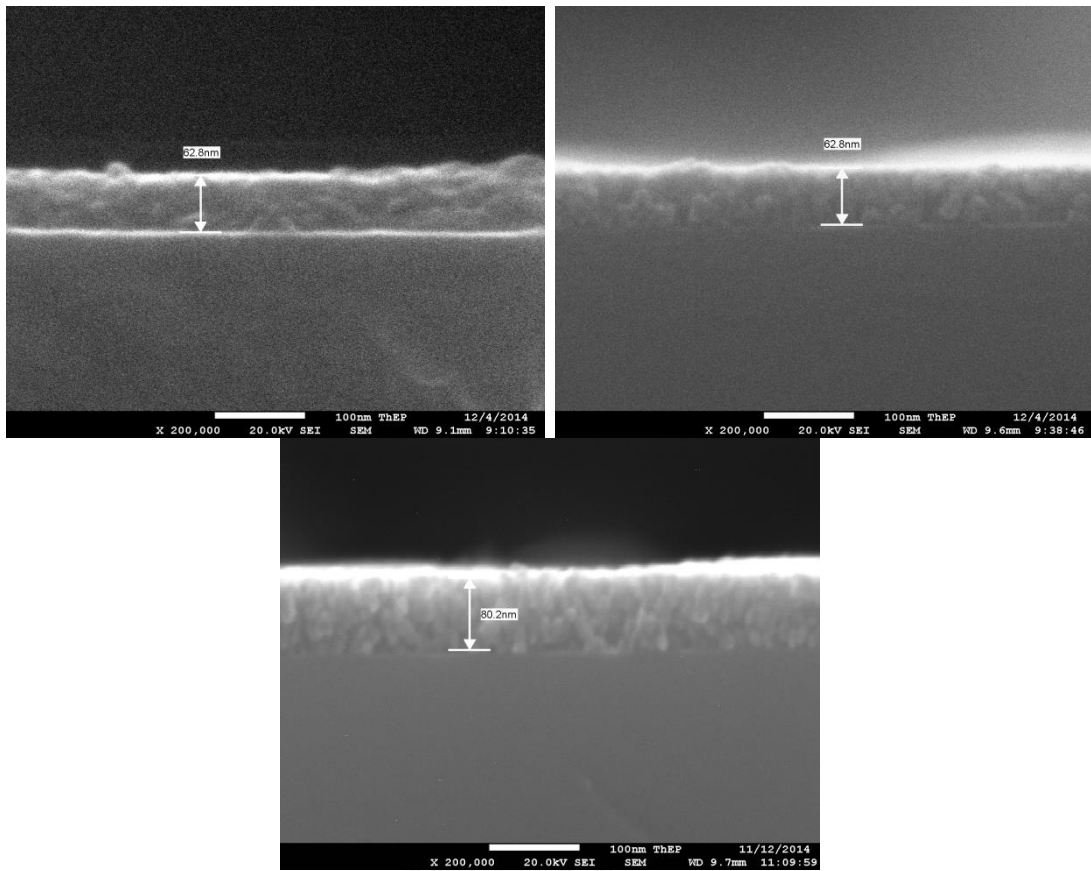
รูปที่ 4.17 การกระจายตัวของขนาดเกรนของตัวอย่างที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 10°C/min

การเปลี่ยนแปลงของขนาดรูพรุนเนื่องจากอัตราการเพิ่มอุณหภูมิสามารถศึกษาได้ด้วยเทคนิค FESEM โดยทำการวัดขนาดรูพรุนด้วยวิธี characteristic length method ซึ่งพบว่าขนาดรูพรุนเฉลี่ยของตัวอย่าง noPEG, 6kPEG และ 35kPEG ที่ถูกเผาที่ 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1°C/min มีค่าเท่ากับ 9.2, 9.4 และ 9.2 nm ตามลำดับ แต่เมื่ออัตราการเพิ่มอุณหภูมิเพิ่มเป็น 10°C/min พบว่าขนาดรูพรุนเฉลี่ยของตัวอย่างทั้งหมดมีค่าลดลง โดย noPEG, 6kPEG และ 35kPEG มีขนาดรูพรุนเฉลี่ยเป็น 7.3, 9.0 และ 8.1 nm ตามลำดับ เนื่องจากอัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่มากขึ้นทำให้ตัวอย่างมีระยะเวลาในการเกิด coarsening น้อยลง ซึ่งกลไกดังกล่าวเป็นกลไกที่มีการโตของรูพรุนร่วมด้วย[26, 27] ทำให้ขนาดของรูพรุนจึงมีค่าน้อยลงเมื่ออัตราการเพิ่มอุณหภูมิมียิ่งมากขึ้น

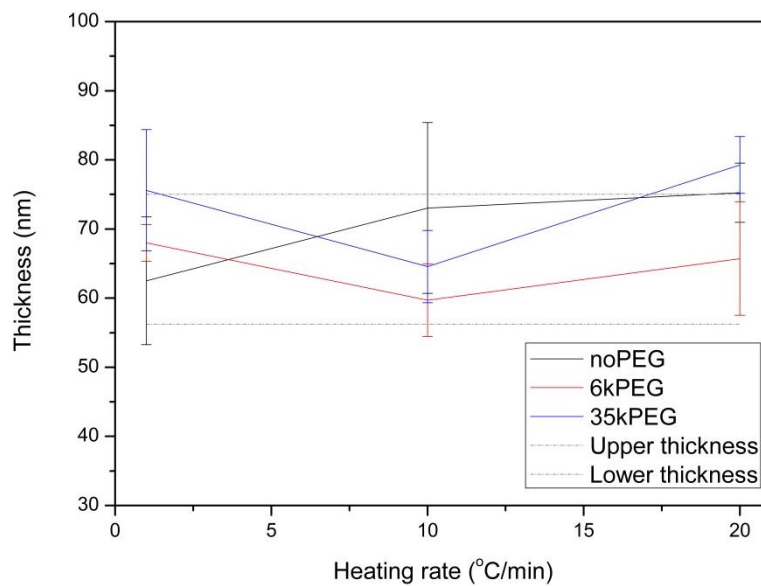
ความเป็นรูพรุน (porosity) ของตัวอย่างสามารถศึกษาได้จากการถ่ายภาพ FESEM ร่วมกับการวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม Image J software โดยความเป็นรูพรุนของตัวอย่างสามารถแสดงได้ด้วยค่าสัดส่วนพื้นที่รูพรุนจากโปรแกรม พบว่าตัวอย่าง noPEG, 6kPEG และ 35kPEG ที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1°C/min มีสัดส่วนพื้นที่รูพรุนเป็น 6.8, 7.6 และ

8.5 ตามลำดับ โดยตัวอย่างที่เติม PEG มีแนวโน้มความเป็นรูพรุนมากกว่าตัวอย่างที่ไม่มีการเติม PEG เล็กน้อยและ PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุลมากกว่าทำให้มีตัวอย่างที่มีความเป็นรูพรุนมากกว่าด้วย แต่เมื่ออัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ไม่พบการเปลี่ยนแปลงของความเป็นรูพรุนของตัวอย่าง noPEG อย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจากตัวอย่าง noPEG มีการโตแบบ grain coarsening เท่านั้น ซึ่งเป็นกระบวนการที่ไม่ส่งผลต่อปริมาตร[26] โดยความเป็นรูพรุนของตัวอย่าง noPEG เท่ากับ 6.7% แต่ความเป็นรูพรุนของตัวอย่าง 6kPEG และ 35kPEG ที่ถูกเผาด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ มีค่าลดลง โดยมีค่าเท่ากับ 6 และ 6.6% ตามลำดับ ซึ่งคาดว่าเกิดจากการเผาไหม้ PEG อย่างรวดเร็วทำให้เกิดการคายพลังงานออกมาเป็นจำนวนมาก ส่งผลให้เกิดการรวมกลุ่มกันของเกรน (grain coalescence) ในบางบริเวณ ซึ่งทำให้เกิดการกำจัดรูพรุนบางส่วนออกไป เป็นสาเหตุให้ความเป็นรูพรุนของตัวอย่าง 6kPEG และ 35kPEG มีค่าลดลง

การเปลี่ยนแปลงความหนาของชั้นฟิล์ม TiO_2 เนื่องจากอัตราการเพิ่มอุณหภูมิถูกศึกษาจากเทคนิค FESEM โดยการถ่ายภาพตัดขวาง (cross-session) ของตัวอย่างดังแสดงในรูปที่ 4.18 และความหนาเฉลี่ยของชั้นฟิล์มที่เผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิต่างๆถูกแสดงในรูปที่ 4.19 พบว่าความหนาชั้นฟิล์มของตัวอย่างทั้งหมดมีค่าอยู่ในช่วงที่เหมาะสม (58-75 nm) ที่ทำให้เกิดการสะท้อนแสงต่ำที่สุดในช่วงความยาวคลื่น 500-600 nm[4] ซึ่งเป็นช่วงความยาวคลื่นที่มีความเข้มของแสงสูงสุดในช่วงแสงขาว โดยความหนาของชั้นฟิล์มไม่เปลี่ยนแปลงตามอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ สอดคล้องกับการศึกษาของ Aegerter และคณะ[7] ที่รายงานว่าความหนาของชั้นฟิล์มที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบปั่นเหวี่ยงขึ้นอยู่กับอัตราการหมุนและระยะเวลาที่ใช้



รูปที่ 4.18 ภาพตัดขวางของตัวอย่างที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1°C/min โดย (ก) noPEG, (ข) 6kPEG และ (ค) 35kPEG

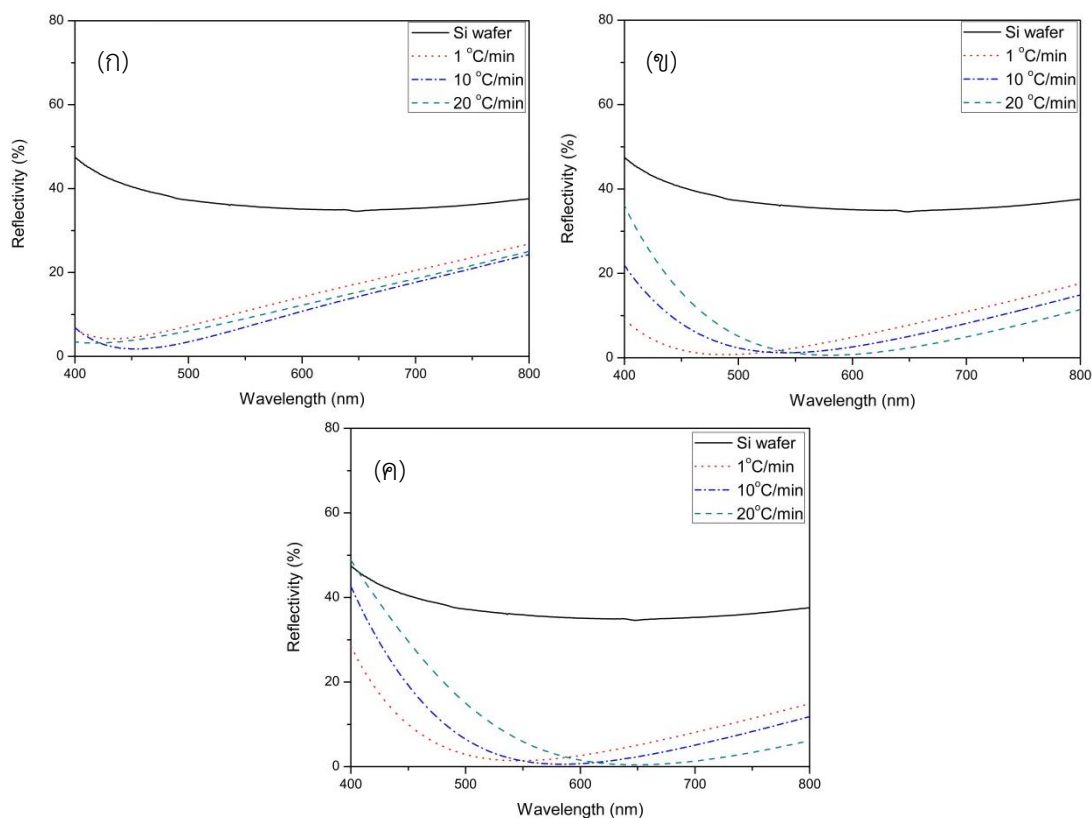


รูปที่ 4.19 ความหนาเฉลี่ยของชั้นฟิล์ม TiO_2 ที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1, 10 และ 20°C/min

4.5 สมบัติเชิงทางของชั้นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์

การศึกษาสมบัติทางแสงของชั้นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบบนผิวของซิลิกอนเวเฟอร์สามารถทำได้ด้วยเทคนิค UV-visible light โดยใช้โหมดการตรวจสอบแบบการสะท้อน (reflection) สำหรับผลการสะท้อนแสงของตัวอย่าง noPEG, 6kPEG และ 35kPEG ที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1, 10 และ 20°C/min ถูกแสดงในรูปที่ 4.20 พบว่าความสามารถในการสะท้อนแสง (Reflectivity, %) ของตัวอย่าง noPEG ไม่ขึ้นอยู่กับอัตราการเพิ่มอุณหภูมิและมีช่วงที่ค่าการสะท้อนแสงต่ำสุดที่ความยาวคลื่นแสง 400-500 nm เนื่องจากสัณฐานวิทยาของตัวอย่าง noPEG ไม่เปลี่ยนแปลงตามอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ โดยพบว่าขนาดเกรน ขนาดรูพรุน ความเป็นรูพรุนและความหนาของชั้นฟิล์มมีค่าใกล้เคียงกันในทุกอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ ส่งผลให้ความสามารถในการสะท้อนแสงของตัวอย่าง noPEG ไม่เปลี่ยนแปลงตามอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ แต่สำหรับตัวอย่างที่มีการเติม PEG (6kPEG และ 35kPEG) พบว่าความสามารถในการสะท้อนแสง (ในช่วงความยาวคลื่น 600-800 nm) ของตัวอย่างมีแนวโน้มลดลงเมื่ออัตราการเพิ่มอุณหภูมิมียิ่งมากขึ้น เนื่องจากการเผาไหม้ของ PEG ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 10 และ 20°C/min ส่งผลให้เกิดการรวมกลุ่มกันของเกรนเกิดเป็นเกรนขนาดใหญ่ ทำให้มีปริมาณของขอบเกรน (grain boundary) ลดลง ส่งผลให้การกระเจิง (scattering) ของแสงเนื่องจากขอบเกรนลดลง ทำให้ความสามารถในการสะท้อนแสงของตัวอย่างที่มีการเติม PEG มีค่าลดลงเมื่ออัตราการเพิ่มอุณหภูมิมียิ่งมากขึ้น โดยพบว่าชั้นเคลือบลดการสะท้อนแสงของตัวอย่างทั้งหมดสามารถลดการสะท้อนแสงที่ผิวของซิลิกอนเวเฟอร์ลงได้จากประมาณ 38% เหลือเพียงไม่เกิน 10% ที่ความยาวคลื่นแสง 550 nm

สำหรับอัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการเตรียมชั้นฟิล์ม TiO₂ เพื่อลดการสะท้อนแสงที่ผิวของซิลิกอนเวเฟอร์ คือ ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 10°C/min เนื่องจากทำให้ความสามารถในการสะท้อนแสงในช่วงความยาวคลื่น 500-600 nm มีค่าต่ำที่สุด ซึ่งเป็นช่วงที่มีความเข้มแสงสูงสุดในแสงขาวและใช้ระยะเวลาในขั้นตอนการเผาไล่สารอินทรีย์น้อย โดยตารางสรุปค่าความสามารถในการสะท้อนแสงและข้อมูลต่างๆ ถูกแสดงในตารางที่ 4.2 เมื่อเปรียบเทียบค่าความสามารถในการสะท้อนของตัวอย่างกับงานวิจัยอื่นๆ พบว่า การเตรียมชั้นเคลือบลดการสะท้อนแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีโซล-เจลร่วมกับการเคลือบปั่นเหวี่ยงโดยใช้ PEG เป็นสารช่วยกำเนิดรูพรุนนั้น ทำให้ความสามารถในการสะท้อนแสงของชั้นเคลือบต่ำกว่าวิธีการ PVD ซึ่งเป็นวิธีที่ทำให้ฟิล์มมีความหนาแน่นสูง และยังมีค่าความสามารถในการสะท้อนแสงต่ำกว่าวิธีการโซล-เจลแบบปกติที่ไม่มีการเติมสารช่วยกำเนิดรูพรุน โดยข้อมูลถูกแสดงในตารางที่ 4.2



รูปที่ 4.20 UV-Visible light profile ของตัวอย่างที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ เป็น 1, 10 และ 20°C/min โดย (ก) noPEG (ข) 6kPEG และ (ค) 35kPEG

ตารางที่ 4.2 ความสามารถในการสะท้อนแสงของตัวอย่าง noPEG, 6kPEG และ 35kPEG ที่ถูกเผาที่ 450°C เป็น เวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 10°C/min และข้อมูลของงานวิจัยอื่นที่นำมาเปรียบเทียบ

ตัวอย่าง	Reflectivity ที่ 550 nm (%)	ความหนาชั้นฟิล์ม (nm)	วิธีการเตรียม	สารช่วยกำเนิดรูพรุน
Si wafer	38	-	-	-
noPEG	6.9	56.3	Sol-gel	-
6kPEG	1.6	67.5		PEG (6,000)
35kPEG	1.3	72.5		PEG (35,000)
A.Kingetch[28]	6	190	PVD	-
R.B. Pettit[29]	8	47.8	Sol-gel	-

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

การเตรียมชั้นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อลดการสะท้อนแสงที่ผิวของซิลิกอนเวเฟอร์ สามารถทำได้ด้วยวิธีโซล-เจลร่วมกับการเคลือบปั่นเหวี่ยง โดยใช้พอลิเอธิลีนไกลคอลเป็นสารช่วยกำเนิดรูพรุน พบว่าการเผาไล่สารอินทรีย์ที่ 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง สามารถทำให้เกิดการสลายตัวของสารอินทรีย์ได้อย่างสมบูรณ์โดยไม่ขึ้นอยู่กับอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ และตรวจสอบพบเพียงเฟสอานาเทสเท่านั้นในทุกตัวอย่างทดสอบ

การศึกษาพฤติกรรมการสลายตัวของสารอินทรีย์ด้วยเทคนิคต่างๆ พบว่า สามารถแบ่งการลดลงของน้ำหนักของตัวอย่างที่ไม่เติม PEG ได้เป็นสองช่วง คือ ช่วงแรกที่อุณหภูมิ $90-150^{\circ}\text{C}$ เนื่องจากการสลายตัวของความชื้นที่ผิวของตัวอย่างทดสอบและช่วงที่สองที่ $300-440^{\circ}\text{C}$ จากการสลายตัวของสารประกอบเชิงซ้อนของไทเทเนียมและสารอินทรีย์ที่ใช้ในการทดลอง แต่ตัวอย่างที่เติม PEG จะมีการลดลงของน้ำหนักที่ซับซ้อนกว่า คือ มีช่วงการลดลงของน้ำหนักเนื่องจากการเผาไหม้ของ PEG เพิ่มขึ้น โดยมีการลดลงของน้ำหนักอยู่ในช่วงอุณหภูมิประมาณ $268-351^{\circ}\text{C}$ และ $172-285^{\circ}\text{C}$ สำหรับตัวอย่าง 6kPEG และ 35kPEG ตามลำดับ และพบว่าอัตราการคายพลังงานเนื่องจากการเผาไหม้สารอินทรีย์จะมีค่ามากขึ้นเมื่ออัตราการเพิ่มอุณหภูมิมียิ่งเพิ่มมากขึ้น โดยการคายพลังงานเนื่องจากการเผาไหม้ของ PEG มีค่ามากกว่าการเผาไหม้ของสารประกอบเชิงซ้อนของไทเทเนียมและการเผาไหม้ PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุลมากกว่าจะเกิดการคายพลังงานออกมามากกว่าด้วยเช่นกัน

วิวัฒนาการของเฟสสามารถศึกษาได้ด้วยเทคนิค XRD โดยตรวจสอบพบเพียงเฟสอานาเทสในทุกตัวอย่างที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยขนาดผลึกเฉลี่ยของตัวอย่างทั้งหมดมีแนวโน้มลดลงเมื่ออัตราการเพิ่มอุณหภูมิมียิ่งเพิ่มมากขึ้น ซึ่งมีการลดลงอย่างมากในตัวอย่างที่ไม่เติม PEG (noPEG) แต่ในตัวอย่างที่มีการเติม PEG จะมีการลดลงของขนาดผลึกน้อยกว่า เนื่องจากการเผาไหม้ของ PEG ทำให้เกิดการรวมกลุ่มกันของเกรน (grain coalescence) และ PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุลมากสามารถทำให้เกิด grain coalescence ได้มากขึ้นด้วย ส่งผลให้ค่าเฉลี่ยของตัวอย่างที่มีการเติม PEG มีการลดลงน้อยกว่า

การศึกษาสัณฐานวิทยาของตัวอย่างที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1 และ $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ พบว่า การกระจายตัวของขนาดเกรนของตัวอย่างทั้งหมดที่ถูกเผาด้วยอัตรา $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ มีลักษณะใกล้เคียงกัน โดยมีลักษณะการกระจายตัวแบบฐานนิยมเดี่ยว แต่เมื่ออัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ พบว่าการกระจายตัวของขนาดเกรนของตัวอย่างที่เติม PEG มี

ลักษณะเปลี่ยนเป็นแบบทวิฐานนิยมเนื่องจากมีกลุ่มตัวอย่าง 2 กลุ่ม คือ กลุ่มที่ได้และไม่ได้รับผลของการเผาไหม้ PEG แต่ไม่พบการเปลี่ยนแปลงของตัวอย่างที่ไม่มีการเติม PEG

ขนาดรูพรุนเฉลี่ยของตัวอย่างที่เติมและไม่เติม PEG ที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง มีแนวโน้มลดลงเมื่ออัตราการเพิ่มอุณหภูมิมีค่าเพิ่มมากขึ้นเนื่องจากรูพรุนมีระยะเวลาในการโตน้อยลง โดยขนาดรูพรุนเฉลี่ยของตัวอย่างที่ไม่เติม PEG ที่เผาด้วยอัตรา 1, 10°C/min มีค่าเท่ากับ 9.2 และ 7.3 nm ตามลำดับ สำหรับขนาดรูพรุนของตัวอย่าง 6kPEG ที่ถูกเผาด้วยอัตรา 1, 10°C/min มีค่าเท่ากับ 9.4 และ 9.0 nm ตามลำดับ และขนาดรูพรุนของตัวอย่าง 35kPEG ที่ถูกเผาด้วยอัตรา 1, 10°C/min มีค่าเท่ากับ 9.2 และ 8.1 nm ตามลำดับ

ความเป็นรูพรุนของตัวอย่างสามารถพิจารณาได้ด้วยสัดส่วนพื้นที่ของรูพรุน พบว่า ตัวอย่างที่เติม PEG จะมีความเป็นรูพรุนมากกว่าตัวอย่างที่ไม่เติม PEG เมื่อเผาตัวอย่างที่ 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตรา 1°C/min และความเป็นรูพรุนจะมีค่ามากขึ้นเล็กน้อยเมื่อใช้ PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุลมากขึ้น แต่เมื่ออัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 10°C/min พบว่าความเป็นรูพรุนของตัวอย่างที่เติม PEG จะมีค่าลดลงเนื่องจากการเกิด grain coalescence ทำให้เกิดการกำจัดรูพรุนออกไปบางส่วน แต่ไม่พบการเปลี่ยนแปลงของความเป็นรูพรุนอย่างมีนัยสำคัญเนื่องจากอัตราการเพิ่มอุณหภูมิในตัวอย่าง noPEG

ความหนาของชั้นฟิล์ม TiO₂ ที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิต่างๆ มีค่าอยู่ในช่วงประมาณ 58-75 nm ซึ่งเป็นช่วงความหนาที่ทำให้เกิดการสะท้อนแสงที่มีความยาวคลื่น 500-600 nm ต่ำที่สุด โดยความหนาของชั้นฟิล์มไม่ขึ้นกับอัตราการเพิ่มอุณหภูมิและการเติม PEG

การศึกษาสมบัติทางแสงของชั้นฟิล์ม TiO₂ ที่เคลือบบนผิวซิลิกอนเวเฟอร์ พบว่าความสามารถในการสะท้อนแสงของตัวอย่าง noPEG ไม่ขึ้นอยู่กับอัตราการเพิ่มอุณหภูมิและมีช่วงที่มีการสะท้อนแสงต่ำสุดที่ความยาวคลื่นแสง 400-500 nm สำหรับความสามารถในการสะท้อนแสงของตัวอย่างที่เติม PEG (ในช่วงความยาวคลื่นแสง 600-800 nm) มีแนวโน้มลดลงเล็กน้อยเมื่ออัตราการเพิ่มอุณหภูมิมีค่าเพิ่มมากขึ้น โดยความยาวคลื่นแสงที่เกิดการสะท้อนแสงต่ำที่สุดมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราการเพิ่มอุณหภูมิมีค่ามากขึ้น โดยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุด คือ 10°C/min เนื่องจากทำให้เกิดการสะท้อนแสงต่ำที่สุดในช่วงความยาวคลื่นแสง 500-600 nm ซึ่งเป็นช่วงที่มีความเข้มแสงสูงสุดในแสงขาวและใช้ระยะเวลาในขั้นตอนการเผาได้สารอินทรีย์น้อย

รายการอ้างอิง

1. R. Prado, et al., *Development of multifunctional sol-gel coatings : Anti-reflection coatings with enhanced self-cleaning capacity*. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2010. **94**: p. 1081-1088.
2. Chen, D., *Anti-reflection (AR) coating made by sol-gel processes : A review*. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2001. **68**: p. 313-336.
3. M. Vishwas, et al., *Influence of surfactant and annealing temperature on optical properties of sol-gel derived nano-crystalline TiO₂ thin films*. Spectrochimica Acta Part A, 2010. **75**: p. 1073-1077.
4. Neha Batra, P.K., S.K. Srivastava, Vandana, Ravi Kumar, Ritu Srivastava, M. Deepa, B.R. Awasthy, P.K. Singh, *Controlled synthesis and characteristics of antireflection coating of TiO₂ produced from a organometallic colloid*. Materials Chemistry and Physics, 2011. **130**: p. 1061-1065.
5. L. Miao, et al., *Preparation and characterization of polycrystalline anatase and rutile TiO₂ thin films by rf magnetron sputtering*. Applied Surface Science, 2003. **212**: p. 255-263.
6. B.E. Yoldas and D.P. Partlow, *Formation of broad band antireflective coatings on fused silica for high power laser applications*. Thin Solid Films, 1985. **129**: p. 1-14.
7. Michel A. Aegerter, M.M., *Sol-gel technologies for glass producers and users*. 2004: 2004.
8. S.J. Bu, et al., *Synthesis of TiO₂ porous thin films by polyethylene glycol templating and chemistry of the process*. Journal of the European Ceramics Society, 2005. **25**: p. 673-679.
9. S. Bu, et al., *Fabrication of TiO₂ porous thin film using peg templates and chemistry of process*. Materials Chemistry and Physics, 2004. **88**: p. 273-279.
10. Noemi Arconada, Y.C., Alicia Duran, *Photocatalytic properties in aqueous solution of porous TiO₂-anatase films prepared by sol-gel process*. Applied Catalysis A, 2010. **385**: p. 101-107.

11. Suzana Segota, L.C., Davor Ljubas, Vesna Svetlicic, Ivon fiamengo Houra and Nenad Tomasic, *Synthesis, Characterization and photocatalytic properties of sol-gel TiO₂ films*. Ceramics International, 2011. **37**: p. 1153-1160.
12. Bing Guo, Z.L., Liang Hong and Huixin Jiang, *Sol gel derived photocatalytic porous TiO₂ thin films*. Surface & Coatings Technology 2005. **198**.
13. N. Arconada, et al., *Synthesis and photocatalytic of dense and porous TiO₂-anatase thin films prepared by sol-gel*. Applied Catalysis B, 2009. **86**: p. 1-7.
14. Bing Guo, Z.L., Liang Hong, Huixin Jiang, Jim Wang Lee, *Photocatalytic effect of the sol-gel derived nanoporous TiO₂ transparent thin film*. Thin Solid Films, 2005. **479**: p. 310-315.
15. Xiaodong Wang, F.S., Xiaoxia Gao, Caimei Fan, Wei Huang, Xianshe Feng, *A sol-gel dip/spin coating method to prepare titanium oxide films*. Thin Solid Films, 2013. **xx**: p. xxx-xxx.
16. Guohua Li, J.Z., Wei Tian, Chunan Ma, *Preparation and optical property of anatase hollow microsphere with mesoporosity*. Materials Research Bulletin, 2009. **44**: p. 271-275.
17. Roger L. Blaine, H.E.K., *Homer Kissinger and Kissinger equation*. Thermochemica Acta, 2012. **540**: p. 1-6.
18. Young-Shin Cho, M.-J.S., Sang-Wook Kim, *Thermal degradation kinetics of PE by Kissinger equation*. Materials Chemistry and Physics, 1998. **52**: p. 94-97.
19. Jiaguo Yu, X.Z.a.Q.Z., *Effect of surface structure on photocatalytic activity of TiO₂ thin films prepared by sol-gel method*. Thin Solid Films, 2000. **379**: p. 7-14.
20. I.N. Kuznetsova, V. Blaskov, and L. Znaidi, *Study on the influence of heat treatment on the crystallographic phases of nanostructured TiO₂ films*. Materials Science and Engineering B, 2007. **137**: p. 31-39.
21. Amita Verma, S.B.S., A.K. Bakhshi and S.A. Agnihotry, *Effect of stabilizer on structural, optical and electrochemical properties of sol-gel derived spin coated TiO₂ films*. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2005. **88**: p. 47-64.
22. A.R. Bahramian and M.S. Ghamsari, *High transparent sol-gel derived nanostructured TiO₂ thin film*. Materials Letters, 2008. **62**: p. 361-364.

23. K. Piolochowski and K. Flojtuch, *Differential scanning calorimetry studies on poly(ethylene glycol) with different molecular weights for thermal energy storage materials*. Polymers for Advanced Technologies, 2002. **13**: p. 690-696.
24. Shoajing Bu, Z.J., Xiaoxin Liu, Lirong Yang and Zhijie Cheng, *Fabrication of TiO₂ porous thin film using peg templates and chemistry of process*. Materials Chemistry and Physics, 2004. **88**: p. 273-279.
25. Raquel Prado, G.B., Arrate Marcaide, Jose Goikoetxea and Ana Aranzabe, *Development of multifunctional sol-gel coatings : Anti-reflection coatings with enhanced self-cleaning capacity*. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2010. **94**: p. 1081-1088.
26. German, R., *Sintering: From Empirical Observations to Scientific Principles*. 2014: Elsevier Inc.
27. F. Wakai, et al., *Coarsening and grain growth in sintering of two particles of different sizes*. Acta Materialia, 2005. **53**: p. 1361-1371.
28. Archaapinun, K., *Effect of etching parameters and structure on optical property of titanium dioxide thin film.*, in *Metallurgical and Materials Engineering*. 2013, Chulalongkorn Bangkok. p. 29-46.
29. R.B. Pettit and C.J. Brinker, *Use of sol-gel thin films films in solar energy applications*. Solar energy materials, 1986. **14**: p. 269-287.

ภาคผนวก

ตารางที่ ก-1 ข้อมูลอ้างอิง JCPDS 78-2486 สำหรับเฟสอนาเทส TiO₂

78-2486		Wavelength= 1.54056			C
TiO ₂	2 θ	Int	h	k	l
Titanium Oxide	25.306	999*	1	0	1
	36.950	59	1	0	3
	37.791	185	0	0	4
Anatase - synthetic	38.569	70	1	1	2
Rad.: CuK α λ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated	48.042	243	2	0	0
	51.964	1	2	0	2
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/cor.: 4.96	53.884	149	1	0	5
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+, (1997)	55.067	152	2	1	1
Ref: Howard, C.J., Sabine, T.M., Dickson, F., Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science, 47, 462 (1991)	62.112	26	2	1	3
	62.688	110	2	0	4
Sys.: Tetragonal S.G.: I4 ₁ /amd (141)	68.754	46	1	1	6
a: 3.7845 b: c: 9.5143 A: C: 2.5140	70.295	52	2	2	0
α : β : γ : Z: 4 mp:	74.050	4	1	0	7
Ref: Ibid.	75.048	77	2	1	5
	76.042	20	3	0	1
	78.659	1	2	0	6
	80.734	3	0	0	8
	82.164	5	3	0	3
Dx: 3.895 Dm: ICSD #: 063711	82.679	38	2	2	4
	83.164	16	3	1	2

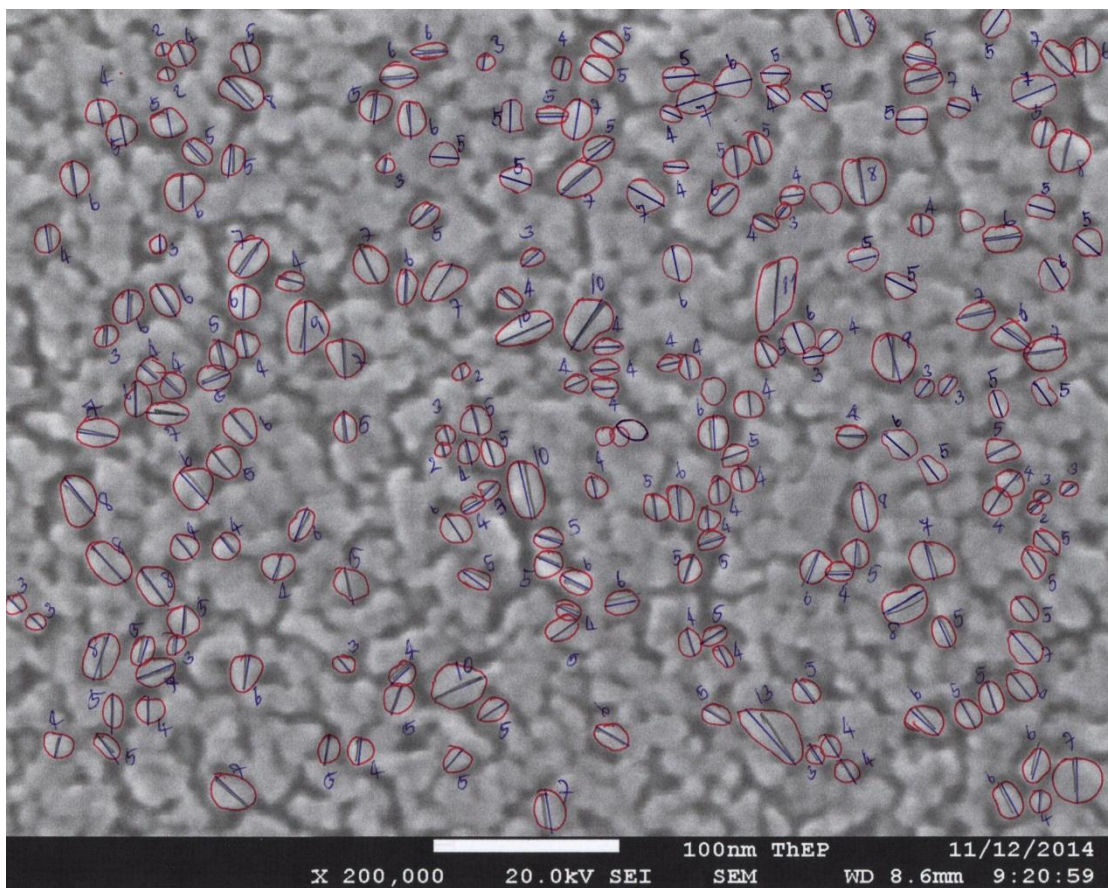
Peak height intensity. R-factor: 0.031. PSC: t112. Mwt: 79.90. Volume[CD]: 136.27.

ICDD 1998 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.00



การคำนวณหาขนาดเกรนและการกระจายตัวของขนาดเกรน

การคำนวณหาขนาดเกรนของตัวอย่างทดสอบสามารถทำได้ด้วยการถ่ายภาพ FESEM จากนั้นพิมพ์ภาพตัวอย่างทดสอบออกมาเพื่อวัดขนาดรูพรุนแบบ Characteristic length โดยภาพตัวอย่างแสดงการวัดขนาดเกรนถูกแสดงในภาพที่ โดยข้อมูลของตัวอย่าง noPEG, 6kPEG และ 35kPEG ที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1°C/min ถูกแสดงในตารางที่ ก-2, ก-3 และ ก-4 ตามลำดับ สำหรับข้อมูลของตัวอย่าง noPEG, 6kPEG และ 35kPEG ที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 10°C/min ถูกแสดงในตารางที่ ก-5, ก-6 และ ก-7 ตามลำดับ



รูปที่ ก-1 ภาพตัวอย่างแสดงการคำนวณหาขนาดเกรนด้วยวิธี Characteristic length ของตัวอย่าง 35kPEG ที่ถูกเผาที่ 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 10°C/min

ตารางที่ ก-2 ข้อมูลขนาดเกรนของตัวอย่าง noPEG ที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ เป็น 1°C/min

ขนาดเกรน (nm)	จำนวน	สัดส่วน (%)
9.0	15	7.5
12.1	48	23.9
15.1	75	39.3
18.1	36	17.9
21.2	21	10.4
24.2	6	3.0
ขนาดเกรนเฉลี่ย = 14.8 nm		ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (S.D.) = 2.5

ตารางที่ ก-3 ข้อมูลขนาดเกรนของตัวอย่าง 6kPEG ที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ เป็น 1°C/min

ขนาดเกรน (nm)	จำนวน	สัดส่วน (%)
9.0	12	6.8
12.1	33	18.6
15.1	45	25.4
18.1	54	30.5
21.2	21	11.9
24.2	9	5.1
27.2	3	1.7
ขนาดเกรนเฉลี่ย = 16.4 nm		ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (S.D.) = 3.8

ตารางที่ ก-4 ข้อมูลขนาดเกรนของตัวอย่าง 35kPEG ที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1°C/min

ขนาดเกรน (nm)	จำนวน	สัดส่วน (%)
6.3	5	2.9
9.4	14	8.0
12.5	43	24.6
15.6	48	27.4
18.8	29	16.6
21.9	16	9.1
25.0	9	5.1
28.1	2	1.1
31.3	4	2.3
34.4	1	0.6
40.6	1	0.6
ขนาดเกรนเฉลี่ย = 15.2 nm		ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (S.D.) = 3.9

ตารางที่ ก-5 ข้อมูลขนาดเกรนของตัวอย่าง noPEG ที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 10°C/min

ขนาดเกรน (nm)	จำนวน	สัดส่วน (%)
6.0	16	5.6
9.0	90	31.3
12.1	122	42.4
15.1	44	15.3
18.1	13	4.5
21.2	1	0.3
24.2	1	0.3
26.2	1	0.3
ขนาดเกรนเฉลี่ย = 11.3 nm		ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (S.D.) = 2.4

ตารางที่ ก-6 ข้อมูลขนาดเกรนของตัวอย่าง 6kPEG ที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ เป็น 10°C/min

ขนาดเกรน (nm)	จำนวน	สัดส่วน (%)
6.0	4	1.2
9.0	58	17.7
12.1	92	28.1
15.1	71	21.7
18.2	24	7.3
21.2	13	4.0
24.2	16	4.9
27.3	20	6.1
30.3	18	5.5
33.3	7	2.1
36.4	3	0.9
39.3	1	0.3
ขนาดเกรนเฉลี่ย = 12.5 nm (ฐานนิยมแรก)		ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (S.D.) = 4.8
ขนาดเกรนเฉลี่ย = 26.4 nm (ฐานนิยมที่สอง)		ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (S.D.) = 5.8

ตารางที่ ก-7 ข้อมูลขนาดเกรนของตัวอย่าง 35kPEG ที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 10°C/min

ขนาดเกรน (nm)	จำนวน	สัดส่วน (%)
6.0	4	1.2
9.0	58	17.7
12.1	92	28.1
15.1	71	21.7
18.2	24	7.3
21.2	13	4.0
24.2	16	4.9
27.3	20	6.1
30.3	18	5.5
33.3	7	2.1
36.4	3	0.9
39.3	1	0.3
ขนาดเกรนเฉลี่ย = 16.2 nm (ฐานนิยมแรก)		ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (S.D.) = 5.6
ขนาดเกรนเฉลี่ย = 26.6 nm (ฐานนิยมที่สอง)		ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (S.D.) = 5.7

การคำนวณหาขนาดและสัดส่วนพื้นที่รูพรุนของตัวอย่าง

การคำนวณหาขนาดรูพรุนที่ผิวของตัวอย่างทดสอบสามารถทำได้ด้วยการถ่ายภาพ FESEM จากนั้นพิมพ์ภาพตัวอย่างทดสอบออกมาเพื่อวัดขนาดรูพรุนแบบ Characteristic length โดยข้อมูลของตัวอย่างทดสอบ noPEG, 6kPEG และ 35kPEG ที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1°C/min ถูกแสดงในตารางที่ ก-8, ก-9 และ ก-10 ตามลำดับ สำหรับข้อมูลขนาดรูพรุนของตัวอย่างทดสอบ noPEG, 6kPEG และ 35kPEG ที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 10°C/min ถูกแสดงในตารางที่ ก-11, ก-12 และ ก-13 ตามลำดับ

ตารางที่ ก-8 ข้อมูลขนาดรูพรุนของตัวอย่าง noPEG ที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1°C/min

ขนาดรูพรุน (nm)	จำนวน	สัดส่วน (%)
4.7	21	5.7
7.1	100	27.2
9.5	101	27.4
11.9	80	21.7
14.2	30	8.2
16.6	22	6.0
19.0	10	2.7
21.4	3	0.8
23.8	1	0.3
ขนาดรูพรุนเฉลี่ย = 9.2 nm		ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (S.D.) = 2.8

ตารางที่ ก-9 ข้อมูลขนาดรูพรุนของตัวอย่าง 6kPEG ที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1°C/min

ขนาดรูพรุน (nm)	จำนวน	สัดส่วน (%)
4.7	30	7.2
7.1	90	21.5
9.5	123	29.4
11.9	90	21.5
14.2	47	11.2
16.6	29	6.9
19.0	6	1.4
21.4	3	1.0
ขนาดรูพรุนเฉลี่ย = 9.4 nm		ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (S.D.) = 1.2

ตารางที่ ก-10 ข้อมูลขนาดรูพรุนของตัวอย่าง 35kPEG ที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1°C/min

ขนาดรูพรุน (nm)	จำนวน	สัดส่วน (%)
4.7	35	12.8
7.1	90	33.3
9.5	77	28.3
11.9	57	21.1
14.2	9	3.3
16.6	3	1.1
ขนาดรูพรุนเฉลี่ย = 9.2 nm		ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (S.D.) = 2.8

ตารางที่ ก-11 ข้อมูลขนาดรูพรุนของตัวอย่าง noPEG ที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 10°C/min

ขนาดรูพรุน (nm)	จำนวน	สัดส่วน (%)
2.3	4	1.0
4.7	92	22.3
7.1	143	34.7
9.5	89	21.6
11.9	59	14.3
14.2	16	3.9
16.6	8	1.9
19.0	1	0.2
23.8	1	0.3
ขนาดรูพรุนเฉลี่ย = 7.3 nm		ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (S.D.) = 2.6

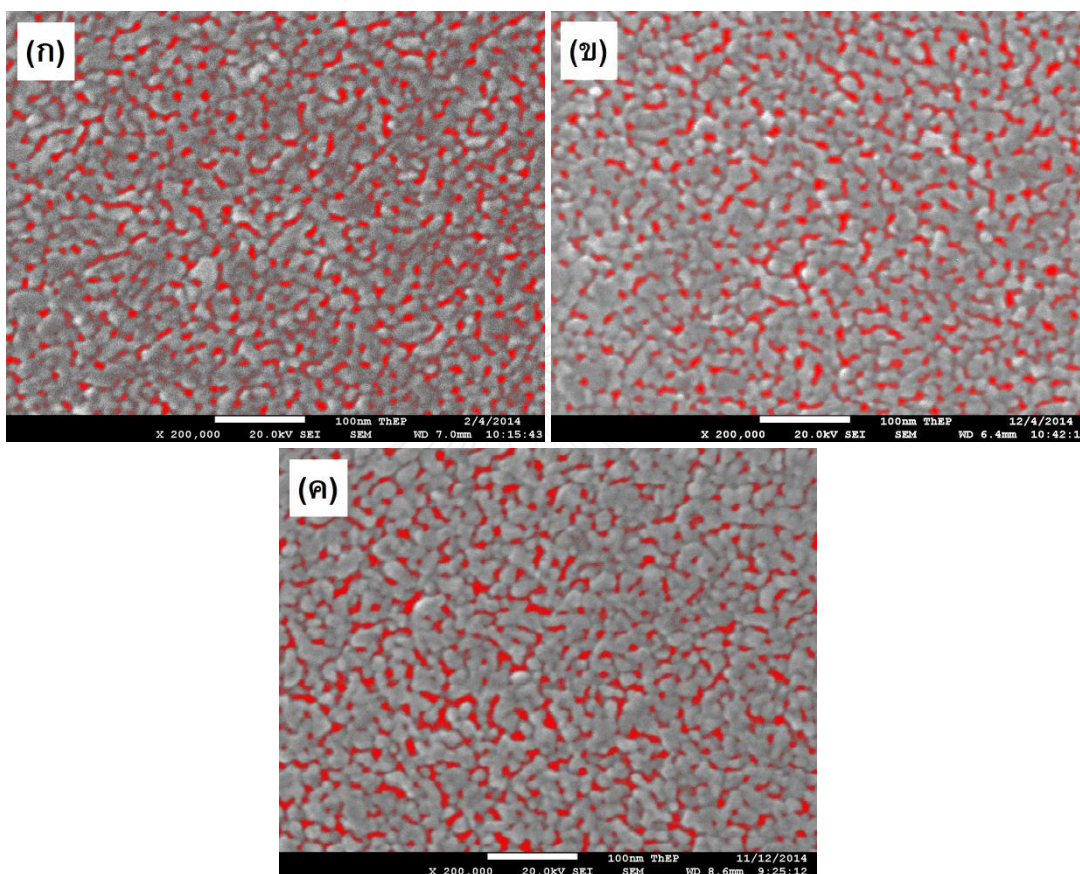
ตารางที่ ก-12 ข้อมูลขนาดรูพรุนของตัวอย่าง 6kPEG ที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 10°C/min

ขนาดรูพรุน (nm)	จำนวน	สัดส่วน (%)
4.7	40	14.1
7.1	70	24.7
9.5	73	25.8
11.9	69	24.4
14.2	23	8.1
16.6	6	2.1
19.0	2	0.7
ขนาดรูพรุนเฉลี่ย = 9.0 nm		ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (S.D.) = 3.5

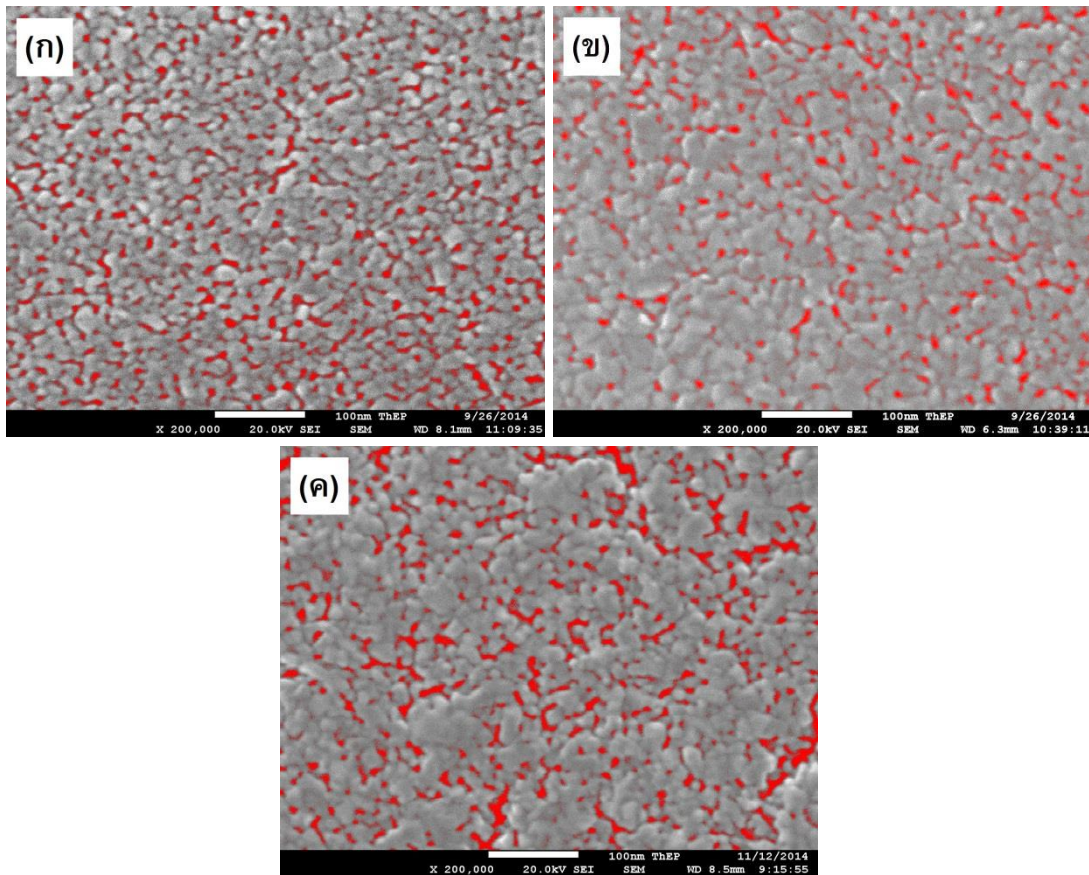
ตารางที่ ก-13 ข้อมูลขนาดรูพรุนของตัวอย่าง 35kPEG ที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 10°C/min

ขนาดรูพรุน (nm)	จำนวน	สัดส่วน (%)
4.7	38	16.0
7.1	70	29.4
9.5	68	28.6
11.9	37	15.5
14.2	15	6.3
16.6	8	3.4
19.0	2	0.8
ขนาดรูพรุนเฉลี่ย = 8.1 nm		ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (S.D.) = 2.9

ความเป็นรูพรุน (porosity) ของตัวอย่างสามารถพิจารณาได้จากสัดส่วนพื้นที่รูพรุนภายในตัวอย่างที่คำนวณได้จากโปรแกรม Image J software โดยบริเวณรูพรุนที่ถูกนำมาคำนวณถูกแสดงด้วยพื้นที่สีแดง ภาพแสดงการคำนวณรูพรุนของตัวอย่างที่ถูกเผาที่ 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1 และ 10°C/min ถูกแสดงในรูปแบบที่ ก-1 และ ก-2 ตามลำดับ



รูปที่ ก-2 ภาพ FESEM แสดงบริเวณที่ถูกนำมาคำนวณหาสัดส่วนพื้นที่รูพรุนภายในของตัวอย่างที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1°C/min โดย (ก) noPEG (ข) 6kPEG และ (ค) 35kPEG



รูปที่ ก-3 ภาพ FESEM แสดงบริเวณที่ถูกนำมาคำนวณหาสัดส่วนพื้นที่รูพรุนภายในของตัวอย่างที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 10°C/min โดย (ก) noPEG (ข) 6kPEG และ (ค) 35kPEG

สำหรับการคำนวณความหนาของชั้นเคลือบ TiO_2 สามารถทำได้โดยการถ่ายภาพตัดขวางของตัวอย่าง จากนั้นพิมพ์ภาพตัวอย่างเพื่อทำการคำนวณความหนา โดยข้อมูลความหนาของตัวอย่าง noPEG, 6kPEG และ 35kPEG ที่ถูกเผาที่ 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1°C/min ถูกแสดงในตารางที่ ก-14, ก-15 และ ก-16 ตามลำดับ

ตารางที่ ก-14 ข้อมูลความหนาของชั้นเคลือบ noPEG ที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1°C/min

ความหนาชั้นฟิล์ม (nm)	จำนวน	สัดส่วน (%)
40	1	1.5
50	7	10.6
55	12	18.2
60	19	28.8
65	13	19.7
70	5	7.6
75	5	7.6
80	2	3.0
85	1	1.5
90	1	1.5
ความหนาเฉลี่ย = 60.0 nm		ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (S.D.) = 6.0

ตารางที่ ก-15 ข้อมูลความหนาของชั้นเคลือบ 6kPEG ที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1°C/min

ความหนาชั้นฟิล์ม (nm)	จำนวน	สัดส่วน (%)
59.4	2	4.1
62.5	5	10.2
65.6	17	34.7
68.8	15	30.6
71.9	6	12.2
75.0	1	2.0
78.1	1	2.0
84.4	2	4.1
ความหนาเฉลี่ย = 67.0 nm		ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (S.D.) = 2.7

ตารางที่ ก-16 ข้อมูลความหนาของชั้นเคลือบ 35kPEG ที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1°C/min

ความหนาชั้นฟิล์ม (nm)	จำนวน	สัดส่วน (%)
59.4	2	4.3
62.5	8	17.0
65.6	2	4.3
68.8	2	4.3
71.9	7	14.9
75.0	3	6.4
78.1	4	8.5
81.3	8	17.0
84.4	7	14.9
87.5	4	8.5
ความหนาเฉลี่ย = 75.6 nm		ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (S.D.) = 4.3

สำหรับข้อมูลความหนาของชั้นเคลือบของตัวอย่าง noPEG, 6kPEG และ 35kPEG ที่ถูกเผาที่ 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 10°C/min ถูกแสดงในตารางที่ ก-17, ก-18 และ ก-19 ตามลำดับ

ตารางที่ ก-17 ข้อมูลความหนาของชั้นเคลือบ noPEG ที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 10°C/min

ความหนาชั้นฟิล์ม (nm)	จำนวน	สัดส่วน (%)
68.8	1	3.7
71.9	8	29.6
75.0	7	25.9
93.7	7	25.9
96.8	1	14.8
ความหนาเฉลี่ย = 67.0 nm		ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (S.D.) = 4.3

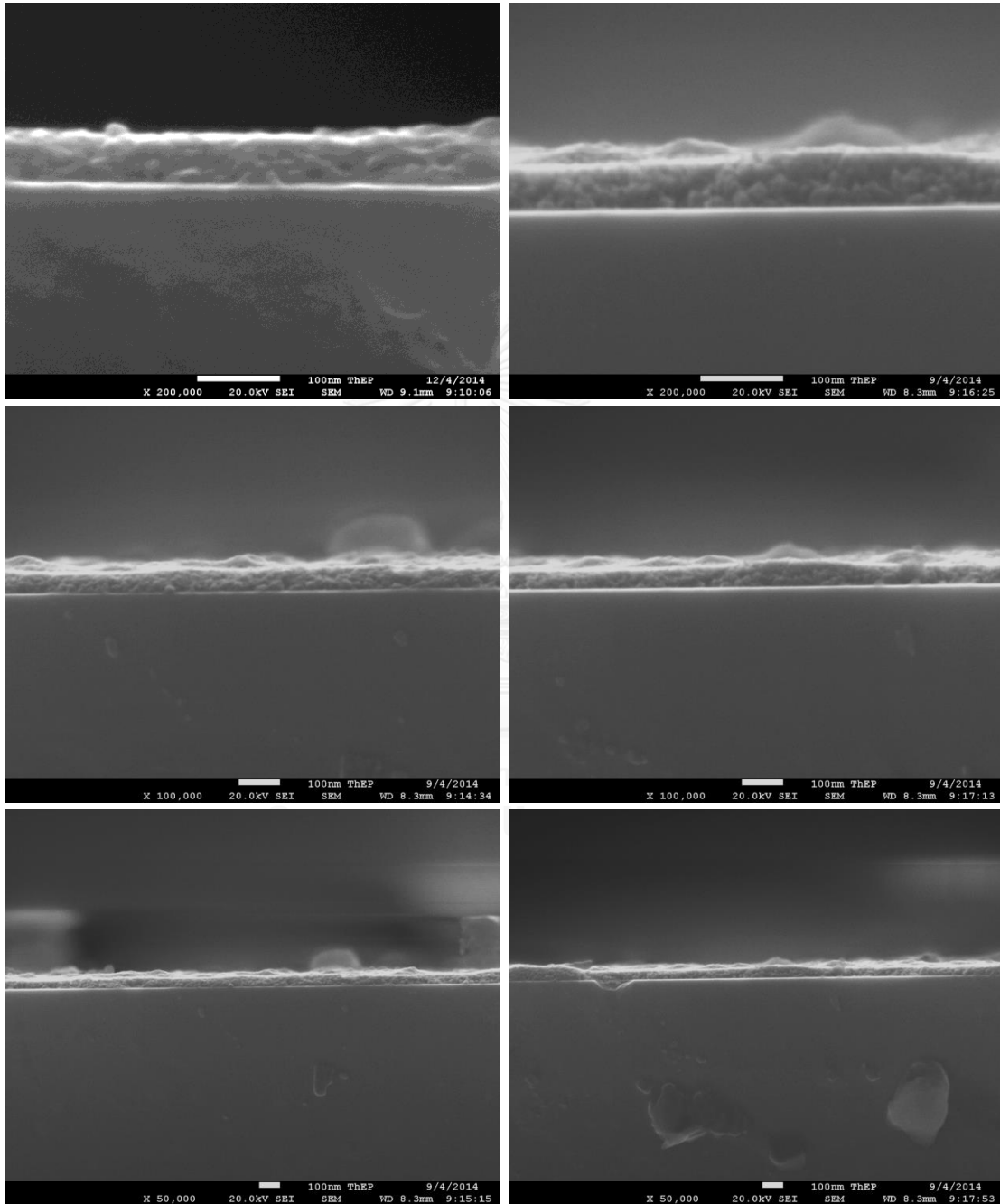
ตารางที่ ก-18 ข้อมูลความหนาของชั้นเคลือบ 6kPEG ที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 10°C/min

ความหนาชั้นฟิล์ม (nm)	จำนวน	สัดส่วน (%)
50.0	3	6.4
53.1	8	17.0
56.3	3	6.4
59.4	15	31.9
62.5	7	14.9
65.6	7	14.9
68.8	4	8.5
ความหนาเฉลี่ย = 59.7 nm		ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (S.D.) = 5.2

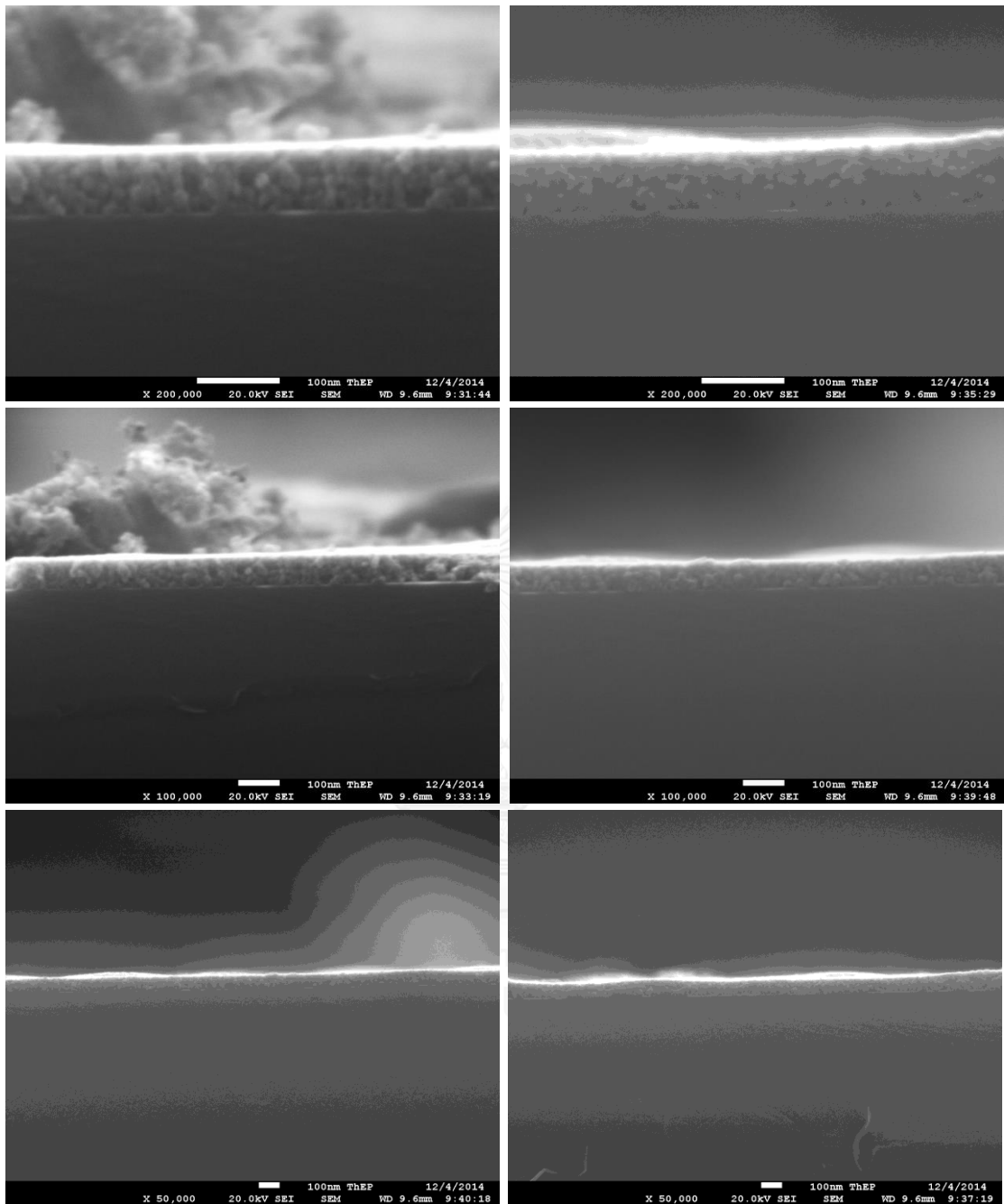
ตารางที่ ก-19 ข้อมูลความหนาของชั้นเคลือบ 35kPEG ที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 10°C/min

ความหนาชั้นฟิล์ม (nm)	จำนวน	สัดส่วน (%)
61.3	8	22.9
64.5	13	37.1
67.7	8	22.9
71.0	1	2.9
74.2	1	2.9
77.4	3	8.6
83.9	1	2.9
ความหนาเฉลี่ย = 59.7 nm		ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (S.D.) = 5.2

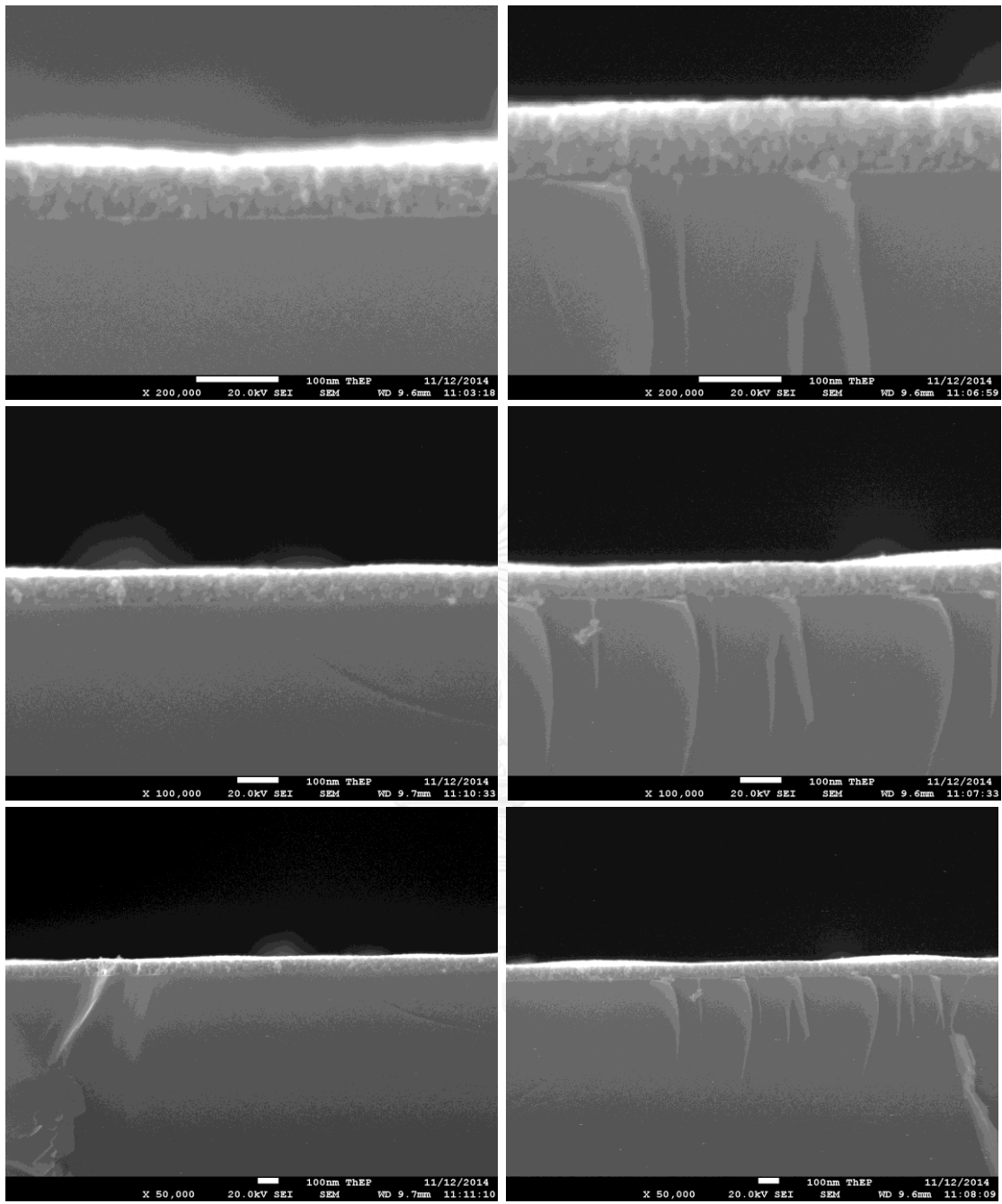
ภาพตัดขวางที่ถูกนำมาคำนวณหาความหนาของตัวอย่าง noPEG, 6kPEG และ 35kPEG ที่ถูกเผาที่ 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1°C/min ถูกแสดงในรูปแบบที่ ก-3, ก-4 และ ก-5 ตามลำดับ



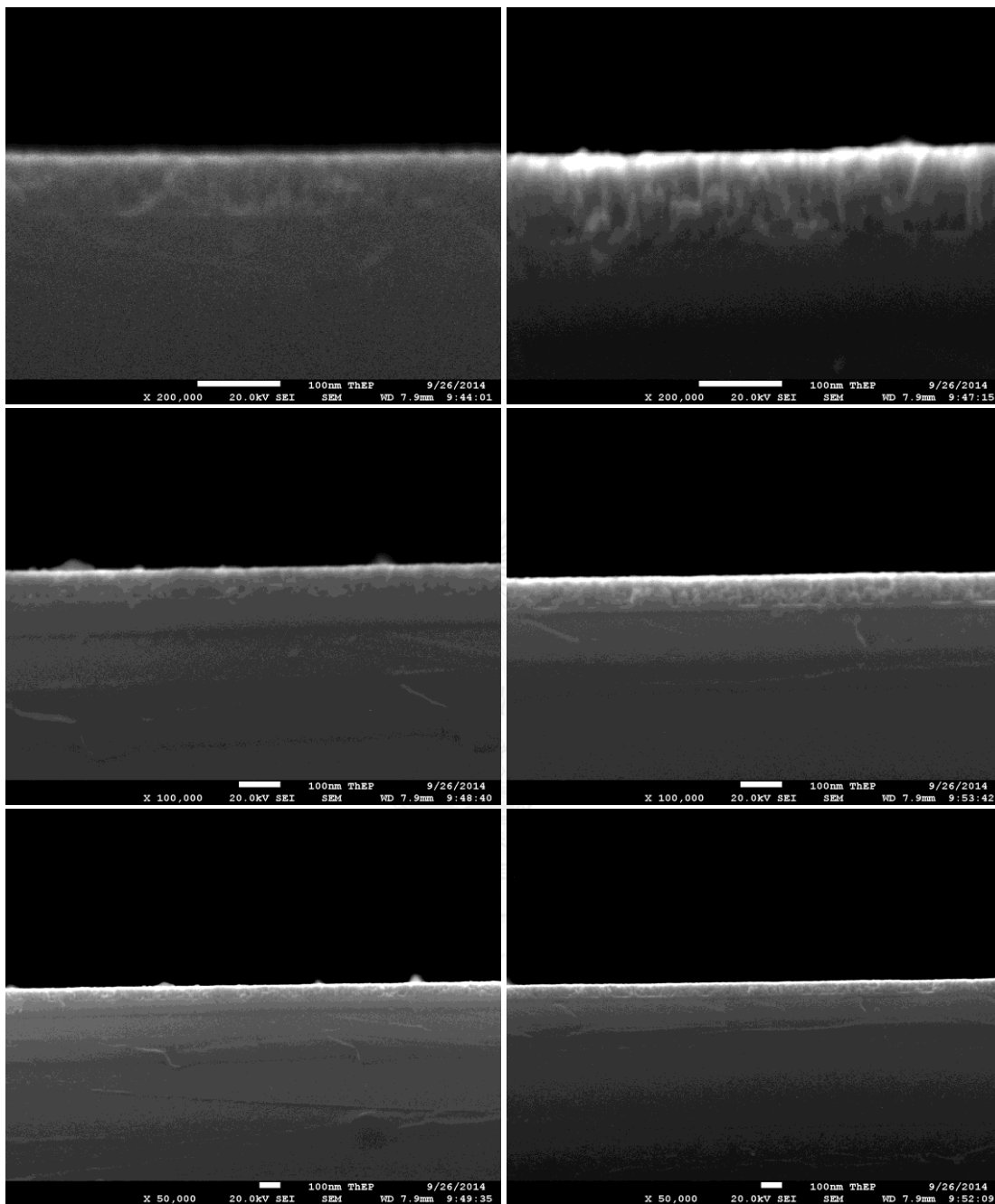
รูปที่ ก-4 ภาพ FESEM ของตัวอย่าง noPEG ที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1°C/min



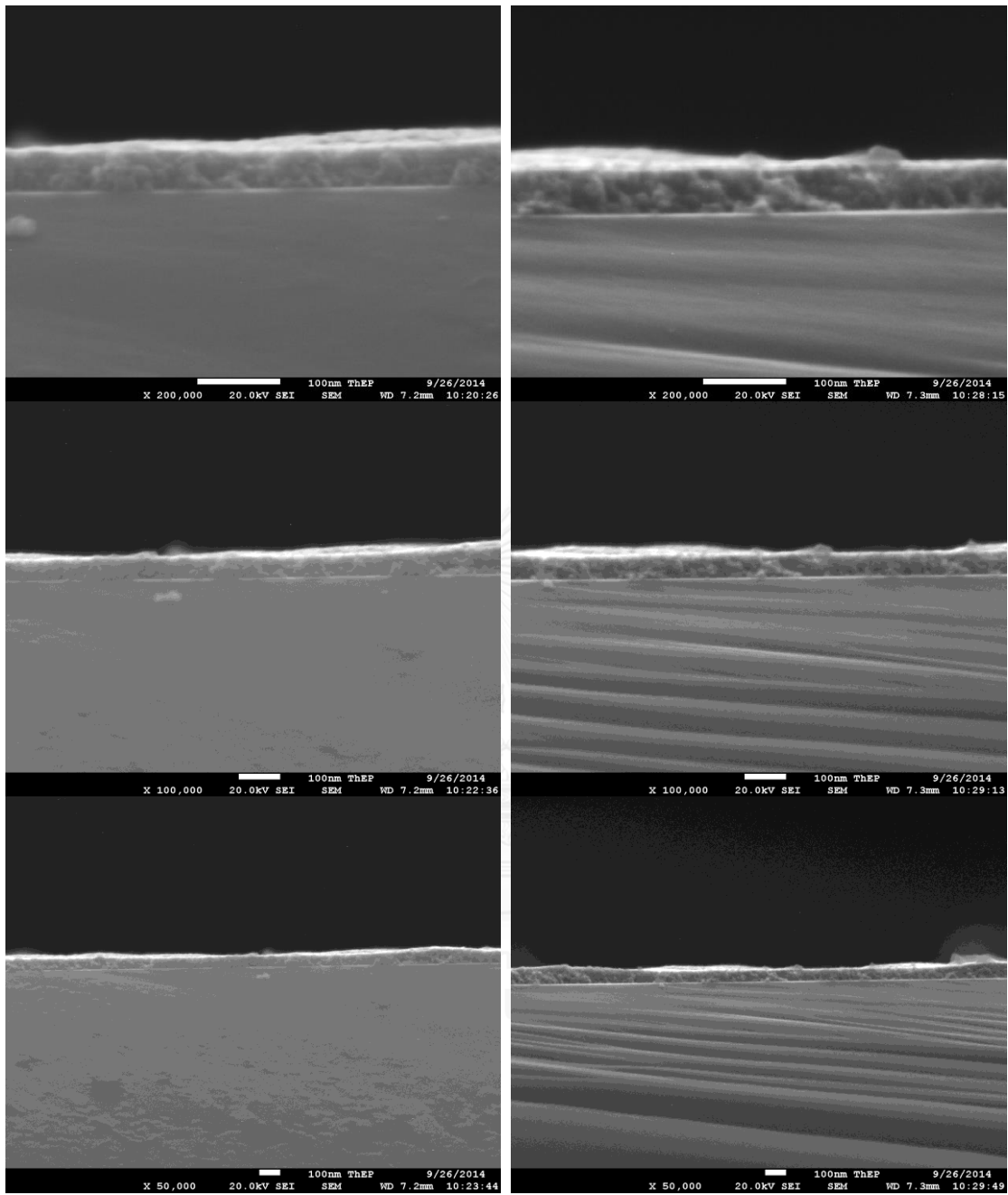
รูปที่ ก-5 ภาพ FESEM ของตัวอย่าง 6kPEG ที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1°C/min



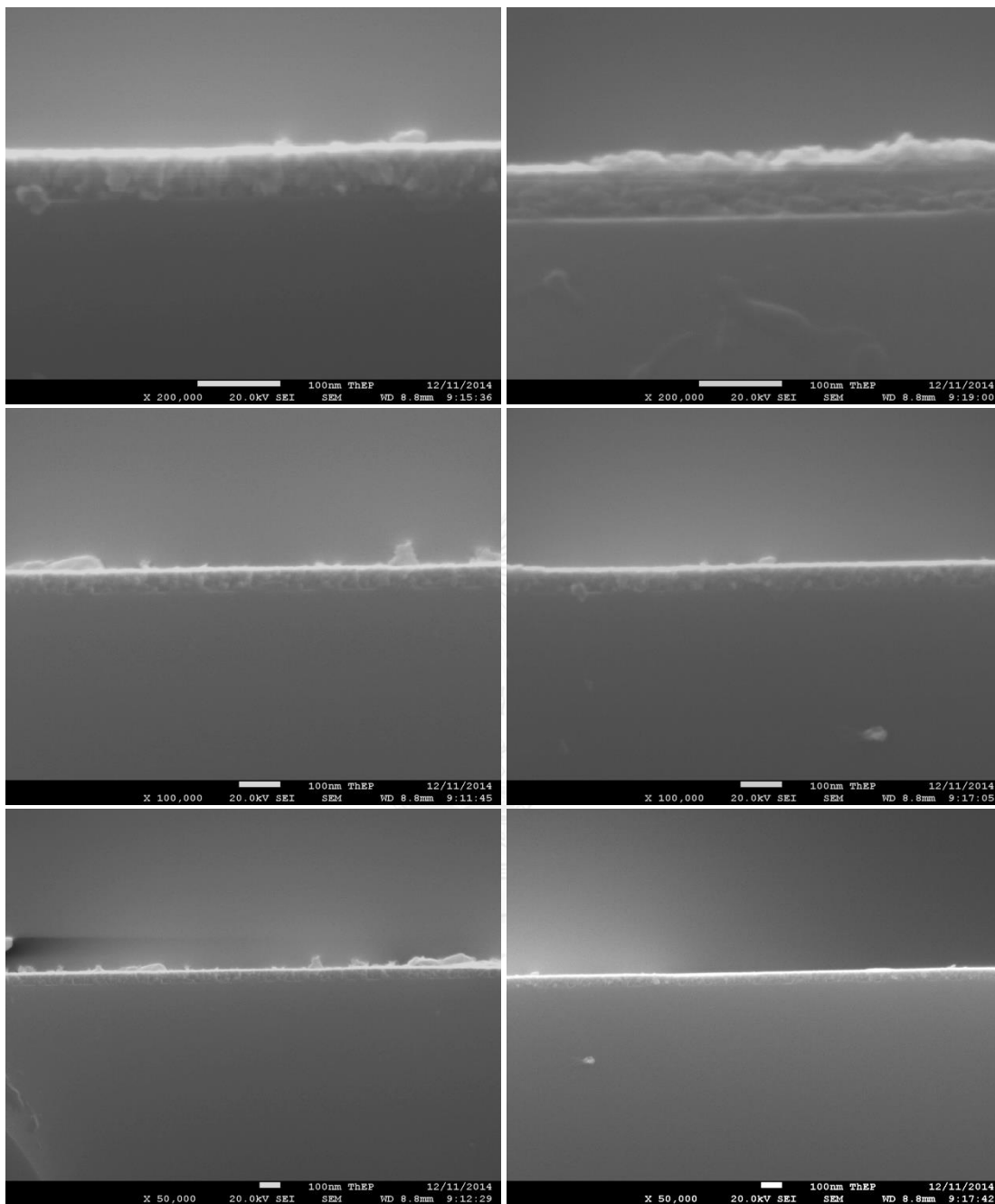
รูปที่ ก-6 ภาพ FESEM ของตัวอย่าง 35kPEG ที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1°C/min



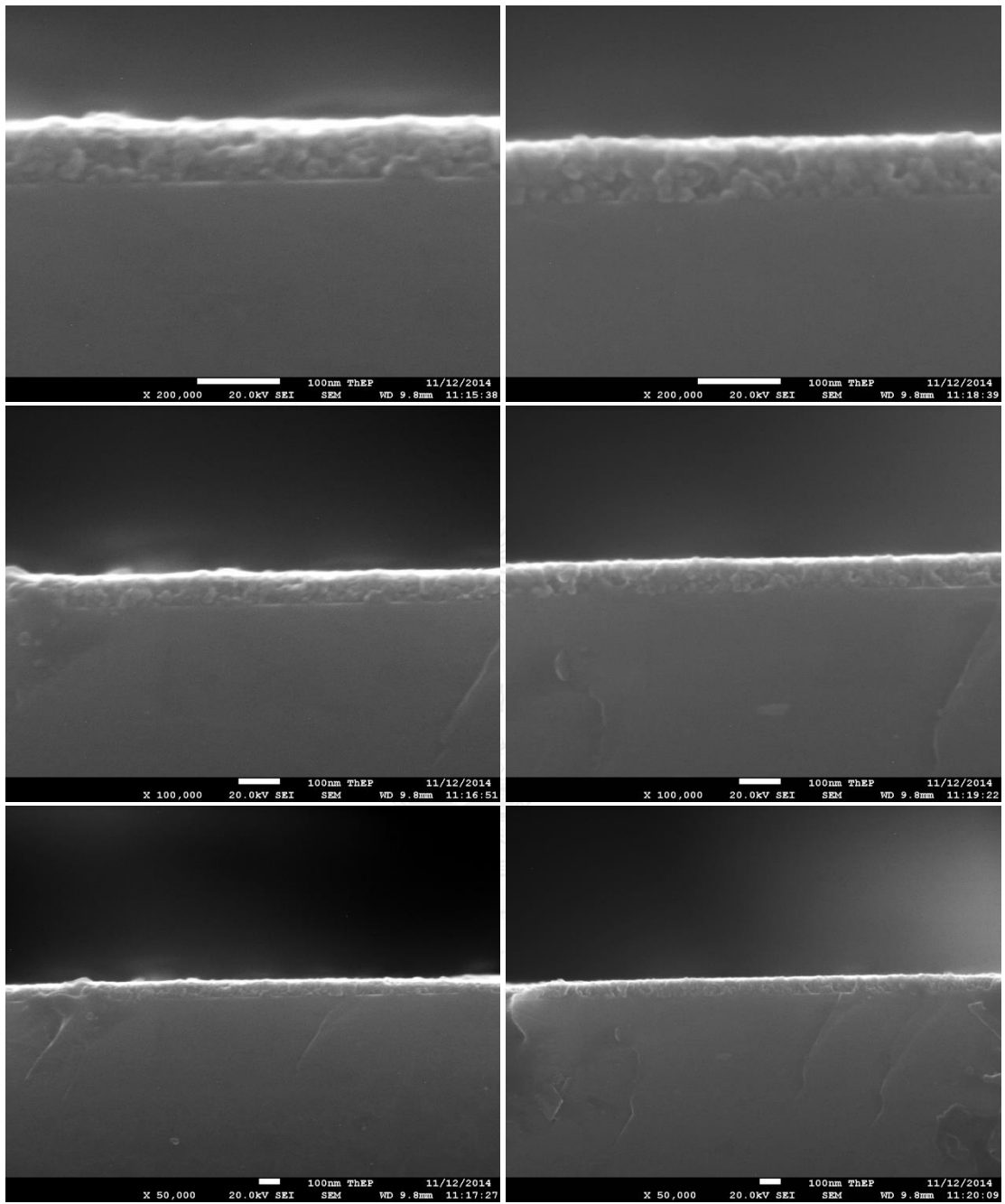
รูปที่ ก-7 ภาพ FESEM ของตัวอย่าง noPEG ที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 10°C/min



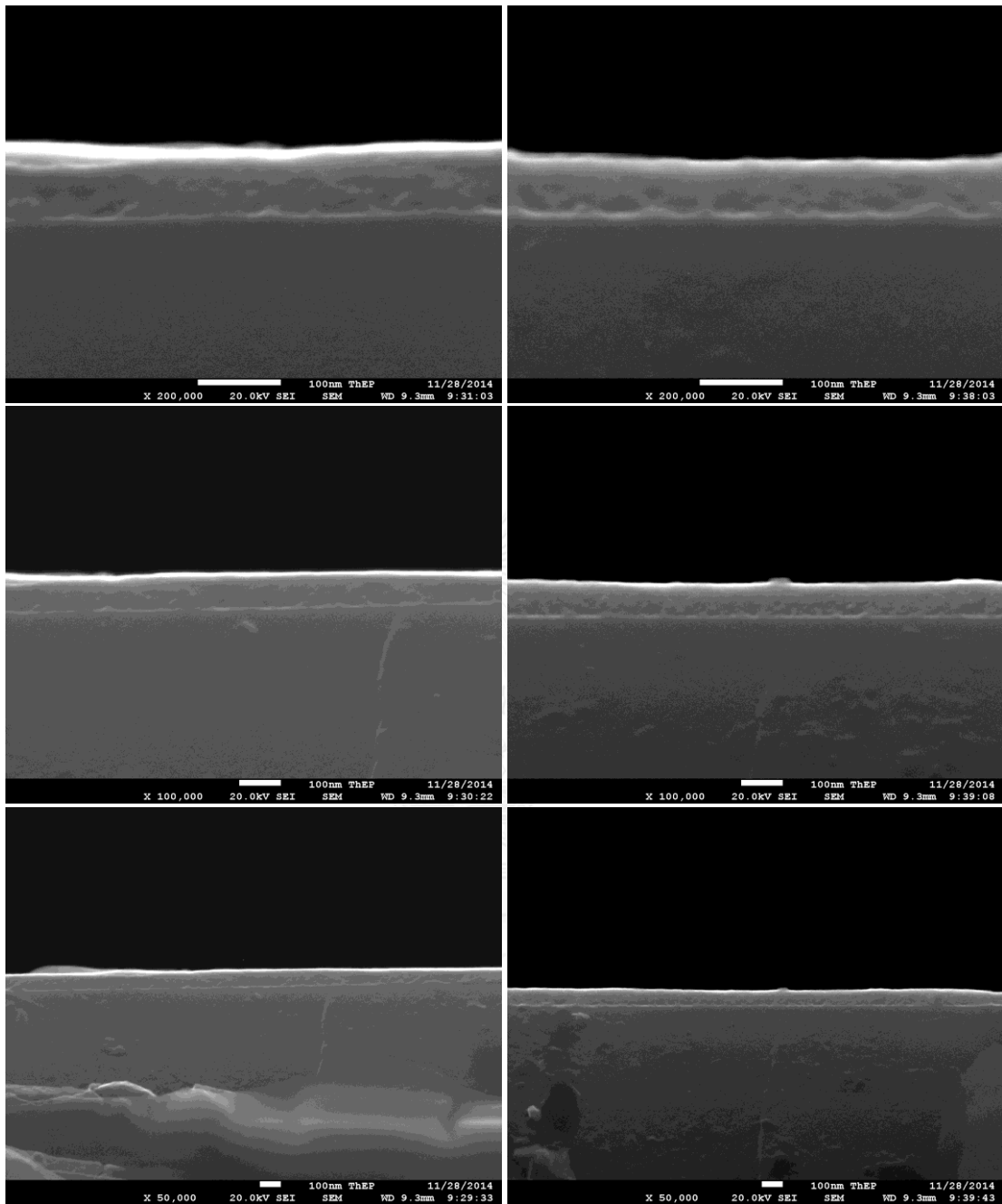
รูปที่ ก-8 ภาพ FESEM ของตัวอย่าง 6kPEG ที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 10°C/min



รูปที่ ก-9 ภาพ FESEM ของตัวอย่าง 35kPEG ที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 10°C/min



รูปที่ ก-10 ภาพ FESEM ของตัวอย่าง noPEG ที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 20°C/min



รูปที่ ก-11 ภาพ FESEM ของตัวอย่าง 6kPEG ที่ถูกเผา 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 20°C/min

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายกำพล สีสากุณี เกิดเมื่อวันที่ 22 มิถุนายน 2533 ที่จังหวัดชลบุรี เป็นบุตรคนเดียวของนายถาวร สีสากุณีและนางประไพ สีสั่ง ได้รับศึกษาปริญญาตรีจากภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร และได้เข้ารับการเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิตที่ภาควิชาวิศวกรรมโลหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยเมื่อปี 2557

