

การเตรียมและสมบัติทางแสงของวัสดุเชิงประกอบไทเทเนียมไดออกไซด์และ
พอลิเมอร์นำไฟฟ้าเอ็มอีเอช-พีพีวี



นายอำพล อรอินทร์

ศูนย์วิทยพัทยากร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

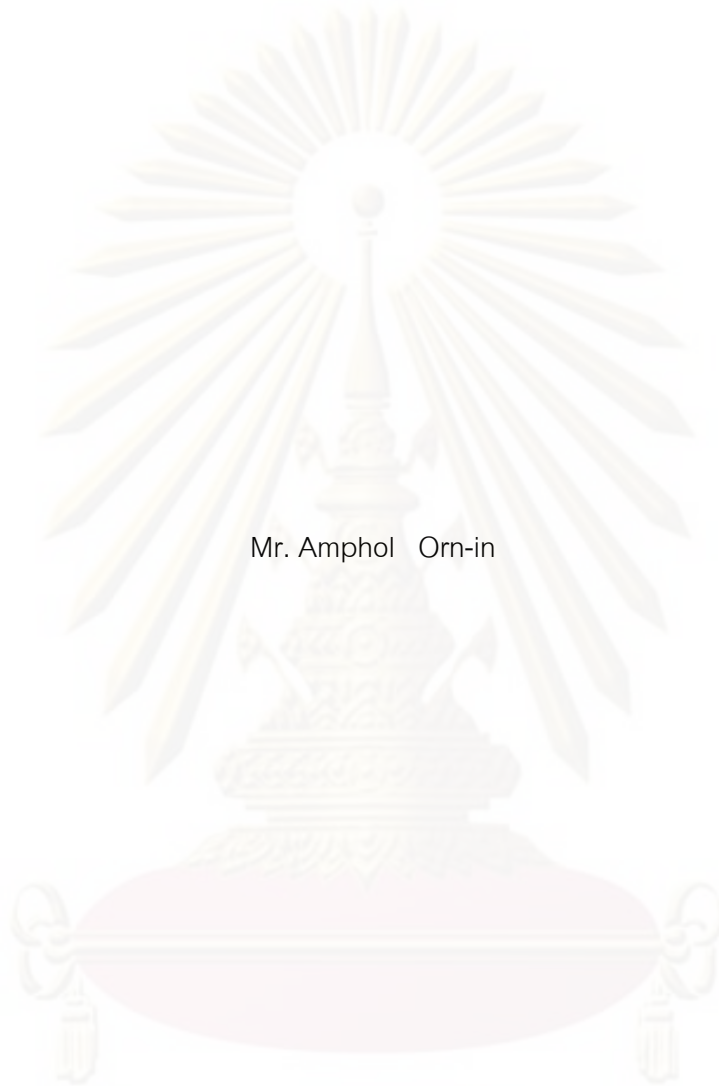
สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2552

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PREPARATION AND OPTICAL PROPERTIES OF TITANIUM DIOXIDE AND MEH-PPV CONDUCTING
POLYMER COMPOSITES



Mr. Amphol Orn-in

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Ceramic Technology

Department of Materials Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2009

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การเตรียมและสมบัติทางแสงของวัสดุเชิงประกอบไทเทเนียม
ไดออกไซด์และพอลิเมอร์นำไฟฟ้าเอ็มอีเอช-พีพีวี

โดย

นายอำพล อรอินทร์

สาขาวิชา

เทคโนโลยีเซรามิก

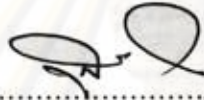
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. นิคานาด ไตรผล

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

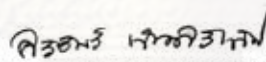
ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. รักษาติ ไตรผล

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาโทบัณฑิต

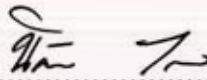


..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร. สุพจน์ หารหนองบัว)

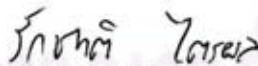
คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์



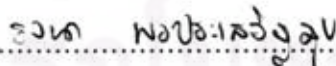
..... ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ศิริพันธุ์ เจียมศิริเลิศ)



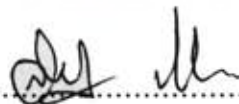
..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. นิคานาด ไตรผล)



..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. รักษาติ ไตรผล)



..... กรรมการ
(อาจารย์ ดร. รจนา พรประเสริฐสุข)



..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(อาจารย์ ดร. สิริพัฒน์ ประโทนเทพ)

อำพล อรอินทร์ : การเตรียมและสมบัติทางแสงของวัสดุเชิงประกอบไทเทเนียมไดออกไซด์และพอลิเมอร์นำไฟฟ้าเอ็มอีเอช-พีพีวี. (PREPARATION AND OPICAL PROPERTIES OF TITANIUM DIOXIDE AND MEH-PPV CONDUCTING POLYMER COMPOSITES)
 อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : ผศ.ดร. นิศานาด ไตรผล, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม : ผศ.ดร. รัชชาติ ไตรผล, 129 หน้า

งานวิจัยนี้เสนอวิธีการขึ้นรูปฟิล์มบางลูกผสมระหว่างอนุภาคใน TiO_2 และพอลิเมอร์นำไฟฟ้า poly[2-methoxy, 5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV) เพื่อประยุกต์ใช้งานด้านโฟโตโวลตาอิก โดยตัวทำละลายที่ใช้ในการเตรียมสารละลาย MEH-PPV และสารแขวนลอย TiO_2 ได้แก่ คลอโรเบนซีน โทลูอีน และเตตระไฮโดรฟูแรน การเลือกใช้ตัวทำละลายที่ต่างกันนั้น ส่งผลต่อรูปร่างและการจัดเรียงตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ โดยพบว่า ฟิล์มบางจากตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรนเกิดการจัดเรียงตัวของสายโซ่พอลิเมอร์แบบ aggregation มากที่สุด และมีสัณฐานวิทยาแตกต่างจากฟิล์มบางจากตัวทำละลายคลอโรเบนซีนและโทลูอีน นอกจากนี้ อัตราการระเหยของตัวทำละลายและอัตราเร็วในการ spin cast ขึ้นของ TiO_2 ที่ 250 และ 450 รอบต่อนาที ยังส่งผลต่อขนาดของกลุ่มอนุภาค ความหนาแน่น และการกระจายอนุภาคบนขั้วสเตรตซิลิกอนเวเฟอร์ เมื่อทำการเตรียมฟิล์มบางลูกผสมโดย spin cast สารละลาย MEH-PPV ลงบนชั้น TiO_2 พบว่า ชนิดของตัวทำละลายและลักษณะของชั้น TiO_2 ส่งผลให้เกิดความแตกต่างทางสัณฐานวิทยา สมบัติทางแสง และลักษณะเฉพาะทางไฟฟ้าของฟิล์มบางลูกผสม โดยในฟิล์มบางลูกผสมที่เตรียมจากตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรน พบการแตกของฟิล์มและการเพิ่มของการจัดเรียงตัวแบบ aggregation ในขณะที่ฟิล์มบางลูกผสมจากตัวทำละลายคลอโรเบนซีนและโทลูอีนเกิดกลุ่มพอลิเมอร์บนเนื้อฟิล์ม นอกจากนี้ยังพบว่า ชั้น TiO_2 ที่มีความหนาแน่นของอนุภาคมากหรือขนาดของกลุ่มอนุภาคเล็กจะส่งผลให้เกิดการลดลงของสเปกตรากายแสง ซึ่งแสดงถึงการเกิดการรวมตัวของประจุพาหะที่น้อยลง และเมื่อทำการเปรียบเทียบกับฟิล์มบาง MEH-PPV พบว่า ฟิล์มบางลูกผสมให้ค่า photo current ที่สูงกว่าภายใต้การฉายแสง ซึ่งแสดงถึงศักยภาพในการนำไปประยุกต์ใช้งานด้านโฟโตโวลตาอิก

ภาควิชา: วัสดุศาสตร์.....ลายมือชื่อนิสิตอำพล อรอินทร์.....
 สาขาวิชา: เทคโนโลยีเซรามิก.....ลายมือชื่ออ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....
 ปีการศึกษา: 2552.....ลายมือชื่ออ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม.....

5072575823 : MAJOR CERAMIC TECHNOLOGY

KEYWORD : TiO₂, MEH-PPV , HYBRID THIN FILMS, PHOTOVOLTAIC

AMPHOL ORN-IN : PREPARATION AND OPTICAL PROPERTIES OF TITANIUM DIOXIDE AND MEH-PPV CONDUCTING POLYMER COMPOSITES .THESIS ADVISOR: ASST.

PROF. NISANART TRAIIPHOL, Ph.D, THESIS COADVISOR: ASST. PROF. RAKCHART TRAIIPHOL, Ph.D., 129 pp.

This research presented a fabrication process of hybrid thin films of TiO₂ nanoparticles and poly[2-methoxy, 5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV) conducting polymer for photovoltaic application. The solvents used for preparation of MEH-PPV and TiO₂ solutions included chlorobenzene (CHB), toluene (TOL) and tetrahydrofuran (THF). The solvent selection influenced polymer chain conformations and interchain interactions, resulting in the most aggregation in the THF-cast film as well as a difference in morphology compared to CHB-cast and TOL-cast films. Moreover, the evaporation rate of the solvents in conjunction with spin-casting rates of 250 and 450 rpm affected agglomerate size, concentration and dispersion of TiO₂ nanoparticles on Si-wafer substrate. Once the hybrid thin films were fabricated by spin-casting the MEH-PPV solutions onto the TiO₂ layer, the solvents and characteristics of the TiO₂ layer caused the variations in morphology, optical property and I-V characteristic of the hybrid films. Cracks and an increase in aggregation were found in the THF-cast hybrid film while polymer clusters occurred in CHB-cast and TOL-cast hybrid films. The higher concentration or smaller agglomerate size of TiO₂ nanoparticles led to the decreasing of photoluminescence spectra, which corresponded to less charge recombination. When compared to the MEH-PPV thin films, the hybrid films generated higher photo current under illumination, which showed a potential for photovoltaic applications.



Department: Materials ScienceStudent's Signature:.....
Field of Study: Ceramic Technology..... Advisor's Signature:.....
Academic year: 2009..... Co-advisor's Signature:.....

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สามารถสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีเนื่องจากได้รับความอนุเคราะห์ช่วยเหลือทั้งในด้านวิชาการและการดำเนินการวิจัย จากบุคคลและหน่วยงานต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

ผศ. ดร. นิสานาถ ไตรผล อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก (ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย) และ ผศ. ดร. รักชาติ ไตรผล (ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร) อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ที่ให้ความช่วยเหลือ คำชี้แนะ แนวทางในการแก้ไขปัญหา ให้ความรู้ และแนวคิดที่ดีต่อการทำงานวิจัยและการดำเนินชีวิต ตลอดจนมอบโอกาสและประสบการณ์ที่ดีในการทำงานวิจัยนี้แก่ข้าพเจ้า

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์และคณาจารย์สาขาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่สั่งสอนวิชาและให้คำปรึกษาปัญหาต่าง ๆ

ผศ.ดร. เต็มศักดิ์ ศรีศรีรินทร์ และศุภณัฐนาโนเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยมหิดล ที่ให้ความอนุเคราะห์สารเคมีและเครื่องมือในการทำวิจัย และ พี่ๆ ในห้องแลปที่ให้คำแนะนำและเทคนิคในการใช้เครื่องมือ

ดร. สิริพัฒน์ ประโทนเทพ (วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง) ที่ให้ความอนุเคราะห์เครื่องมือ ตลอดจนความรู้ ความช่วยเหลือและให้คำปรึกษาปัญหาต่าง ๆ ในการทำวิจัย

หน่วยปฏิบัติการวิจัยเซรามิกขั้นสูง ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้การสนับสนุนทางด้านบุคลากร สถานที่ เครื่องมือและค่าใช้จ่าย ระหว่างทำวิจัย ศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูง ที่ให้ทุนสนับสนุนด้านการศึกษา การทำงานวิจัยและการนำเสนอผลงาน

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้การสนับสนุนด้านเครื่องมือในการทำวิจัย

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เพื่อน ๆ พี่ๆ และน้อง ๆ สาขาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ทุก ๆ ท่าน ที่ให้ความช่วยเหลือ ให้กำลังใจและคำปรึกษาตลอดระยะเวลาในการศึกษามาด้วยดีโดยตลอด

สุดท้ายขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และสมาชิกในครอบครัวอรอินทร์ทุกท่าน ที่คอยดูแล อบรมสั่งสอน เป็นกำลังใจและให้การสนับสนุนในทุก ๆ ด้าน ทำให้การศึกษาสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี ตลอดจนญาติๆ ทุกท่านที่คอยดูแลครอบครัวแทนข้าพเจ้าในระหว่างทำงานวิจัยนี้

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฎ
สารบัญภาพ.....	ฐ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 อุปกรณ์โฟโตโวลตาอิก (Photovoltaic).....	4
2.1.1 หลักการทำงานของอุปกรณ์โฟโตโวลตาอิก.....	5
2.2 พอลิเมอร์นำไฟฟ้าเอ็มอีเอช - พีพีวี (MEH-PPV).....	10
2.2.1 Intramolecular effect.....	12
2.2.2 Intermolecular effect	13
2.3 ไทเทเนียมไดออกไซด์.....	14
2.4 ตัวทำละลาย (Solvents).....	17
2.2.1 ตัวทำละลายซีต้า (zeta solvents).....	18
2.2.2 ตัวทำละลายที่ดี (good solvents).....	18
2.2.3 ตัวทำละลายที่ไม่ดี (poor solvents).....	18
2.5 สมบัติการละลายของพอลิเมอร์ (solubility property).....	20
2.6 การกระจายตัวของอนุภาคเซรามิกในสารแขวนลอย.....	22
2.7 สารช่วยกระจายตัว (dispersant).....	23

2.8 หลักการและเทคนิคในการวิเคราะห์.....	26
2.8.1 อัตรารังสีและวิธีเบสเปกโตรสโคปี (UV-VIS Absorbance Spectroscopy).....	26
2.8.2 ฟลูออเรสเซนซ์ สเปกโตรสโคปี (Florescence Spectroscopy).....	29
2.8.3 Laser Light Scattering.....	31
2.8.4 กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (Atomic Force Microscope, AFM).....	35
2.9 ผลงานวิจัยอื่นๆที่เกี่ยวข้อง.....	37
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	53
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย.....	53
3.1.1 พอลิเมอร์นำไฟฟ้า.....	53
3.1.2 ไทเทเนียมไดออกไซด์.....	53
3.1.3 ตัวทำละลาย.....	53
3.1.4 สารช่วยกระจายตัว.....	53
3.2 การเตรียมและศึกษาสมบัติของสารละลาย MEH-PPV.....	54
3.2.1 กระบวนการเตรียมสารละลาย MEH-PPV.....	54
3.2.2 การศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของสารละลาย.....	54
3.3 การเตรียมและศึกษาสมบัติของฟิล์มบาง MEH-PPV.....	55
3.3.1 กระบวนการเตรียมฟิล์มบาง MEH-PPV.....	55
3.3.2 สมบัติทางกายภาพของฟิล์มบาง.....	56
3.3.3 สมบัติทางแสงของฟิล์มบาง.....	57
3.3.4 สมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง.....	57
3.4 การศึกษาผลของสารช่วยกระจายตัวต่อสมบัติของสารแขวนลอย TiO ₂	59
3.5 การเตรียมและศึกษาสมบัติของสารแขวนลอย TiO ₂ ระดับนาโนสำหรับ ขึ้นรูปเป็นฟิล์มบาง.....	59
3.6 การขึ้นรูปและศึกษาสมบัติของฟิล์มบางลูกผสมระหว่าง TiO ₂ และพอลิเมอร์นำไฟฟ้า MEH-PPV.....	60
3.7 แผนผังงานวิจัย.....	62

บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปราย.....	63
4.1 ผลของชนิดตัวทำละลายต่อสมบัติทางแสงของสารละลาย MEH-PPV ความเข้มข้น 0.001 และ 0.01 mg/mL	63
4.2 ผลของตัวทำละลายต่อสัณฐานวิทยาของฟิล์มบาง MEH-PPV ที่ขึ้นรูปด้วยวิธี drop casting และ spin casting.....	64
4.2.1 ฟิล์มบางจากวิธี drop casting.....	64
4.2.2 ฟิล์มบางจากวิธี spin casting	70
4.3 ผลของวิธีการขึ้นรูปฟิล์มและกระบวนการอบฟิล์มต่อสมบัติทางแสง ของฟิล์มบาง MEH-PPV.....	73
4.4 ผลของกระบวนการอบฟิล์มต่อสัณฐานวิทยาของฟิล์มบาง MEH-PPV.....	77
4.5 การเตรียมและวิเคราะห์สมบัติของสารแขวนลอยอนุภาค TiO ₂ ระดับนาโนในตัวทำละลายต่างๆ โดยใช้สารช่วยกระจายตัว oleic acid และ stearic acid.....	82
4.5.1 ขนาดและการกระจายตัวของอนุภาค.....	82
4.5.2 สมบัติการส่องผ่านรังสียูวีของสารแขวนลอย TiO ₂ ใน ตัวทำละลายชนิดต่างๆ.....	83
4.6 สมบัติของสารแขวนลอยอนุภาค TiO ₂ ระดับนาโนสำหรับการเตรียม ฟิล์มบางลูกผสม.....	86
4.6.1 ขนาดและการกระจายขนาดอนุภาคก่อนการกรอง.....	87
4.6.2 สมบัติการส่องผ่านรังสียูวีของสารแขวนลอย TiO ₂ ที่ผ่านการกรอง.....	87
4.7 ผลของความเร็วยอบในการ spin casting ต่อสัณฐานวิทยาของ ฟิล์มบาง TiO ₂	88
4.8 สมบัติของฟิล์มบางลูกผสม.....	92
4.8.1 สัณฐานวิทยาของฟิล์มบางลูกผสม.....	93
4.8.2 สมบัติการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางลูกผสม.....	95
4.9 สมบัติการคายแสงของฟิล์มบาง MEH-PPV และฟิล์มบางลูกผสม TiO ₂ /MEH-PPV	103

4.10 สมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง MEH-PPV และฟิล์มบางลูกผสม TiO ₂ /MEH-PPV ภายใต้การฉายแสง	108
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ.....	110
5.1 สรุปและอภิปรายผลการวิจัย.....	110
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	112
รายการอ้างอิง.....	113
ภาคผนวก.....	120
ภาคผนวก ก.....	121
ภาคผนวก ข.....	123
ภาคผนวก ค.....	124
ภาคผนวก ง.....	125
ภาคผนวก จ.....	126
ภาคผนวก ฉ.....	127
ภาคผนวก ช.....	127
ภาคผนวก ซ.....	128
ภาคผนวก ฌ.....	128
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	129

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 ลักษณะของไทเทเนียมไดออกไซด์.....	16
ตารางที่ 3.1 ส่วนผสมในการเตรียมสารแขวนลอย.....	59
ตารางที่ 4.1 ข้อมูลโดยทั่วไปของฟิล์มที่ขึ้นรูปด้วยวิธี drop casting จากสารละลาย MEH-PPV ความเข้มข้น 0.01 mg/mL ในตัวทำละลายต่างชนิด.....	67
ตารางที่ 4.2 ข้อมูลโดยทั่วไปของฟิล์มที่ขึ้นรูปด้วยวิธี drop casting จากสารละลาย MEH-PPV ความเข้มข้น 0.5 mg/mL ในตัวทำละลายต่างชนิด.....	69
ตารางที่ 4.3 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและจุดเดือดของตัวทำละลาย.....	60
ตารางที่ 4.4 ข้อมูลโดยทั่วไปของฟิล์มที่ขึ้นรูปด้วยวิธี spin casting จากสารละลาย MEH-PPV ความเข้มข้น 5 mg/mL ในตัวทำละลายต่างชนิด.....	72
ตารางที่ 4.5 ข้อมูลโดยทั่วไปของฟิล์มที่ขึ้นรูปด้วยวิธี spin casting จากสารละลาย MEH-PPV ความเข้มข้น 5 mg/mL ในตัวทำละลายคลอโรเบนซีน ก่อนและหลังอบที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง.....	81
ตารางที่ 4.6 ข้อมูลโดยทั่วไปของฟิล์มที่ขึ้นรูปด้วยวิธี spin casting จากสารละลาย MEH-PPV ความเข้มข้น 5 mg/mL ในตัวทำละลายโทลูอีน ก่อนและหลังอบที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง.....	81
ตารางที่ 4.7 ข้อมูลโดยทั่วไปของฟิล์มที่ขึ้นรูปด้วยวิธี spin casting จากสารละลาย MEH-PPV ความเข้มข้น 5 mg/mL ในตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรน ก่อนและหลังอบที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง.....	82
ตารางที่ 4.8 ข้อมูลโดยทั่วไปของชั้น TiO ₂ ที่เตรียมจากสารแขวนลอยหลังการกรอง ด้วยวิธี spin casting ที่ความเร็วรอบ 250 รอบต่อนาที.....	92
ตารางที่ 4.9 ข้อมูลโดยทั่วไปของชั้น TiO ₂ ที่เตรียมจากสารแขวนลอยหลังการกรอง ด้วยวิธี spin casting ที่ความเร็วรอบ 450 รอบต่อนาที.....	92
ตารางที่ 4.10 ข้อมูลโดยทั่วไปของฟิล์มบางลูกผสม TiO ₂ /MEH-PPV (250:1,000) แบบชั้นต่อชั้น ด้วยวิธี spin casting ก่อนและหลังทำการอบที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง.....	98

ตารางที่ 4.11 ข้อมูลโดยทั่วไปของฟิล์มบางลูกผสม $\text{TiO}_2/\text{MEH-PPV}$ (450:1,000) แบบชั้นต่อชั้น ด้วยวิธี spin casting ก่อนและหลังทำการอบที่อุณหภูมิ $100\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง.....98

ตารางที่ 4.12 ความชันจากกราฟของฟิล์มบาง MEH-PPV และฟิล์มบางลูกผสม $\text{TiO}_2/\text{MEH-PPV}$ ที่เตรียมจากตัวทำละลายต่างชนิด เมื่อใช้พลังงานในการกระตุ้นที่ความยาวคลื่นเป็น 425 นาโนเมตร.....107

ตารางที่ 4.13 ความชันจากกราฟของฟิล์มบาง MEH-PPV และฟิล์มบางลูกผสม $\text{TiO}_2/\text{MEH-PPV}$ ที่เตรียมจากตัวทำละลายต่างชนิด เมื่อใช้พลังงานในการกระตุ้นที่ความยาวคลื่นเป็น 475 นาโนเมตร.....107



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญภาพ

	หน้า
รูปที่ 2.1 ส่วนประกอบของอุปกรณ์โฟโตโวลตาอิก.....	4
รูปที่ 2.2 หลักการทำงานของ LED และอุปกรณ์โฟโตโวลตาอิก.....	6
รูปที่ 2.3 ระดับพลังงานของอุปกรณ์โฟโตโวลตาอิกเมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสง.....	6
รูปที่ 2.4 ภาพของอุปกรณ์โฟโตโวลตาอิกที่ผลิตจากวัสดุต่างชนิด.....	7
รูปที่ 2.5 ระดับพลังงานของการทำเฮเทอโรจังก์ชัน.....	8
รูปที่ 2.6 ภาพจำลองของวิธีการเตรียมโฟโตโวลตาอิกแบบชั้นต่อชั้น.....	8
รูปที่ 2.7 ภาพจำลองของวิธีการเตรียมโฟโตโวลตาอิกแบบ Dispersed.....	9
รูปที่ 2.8 ภาพจำลองของวิธีการเตรียมโฟโตโวลตาอิกแบบ molecular heterojunction.....	10
รูปที่ 2.9 ภาพจำลองของวิธีการเตรียมโฟโตโวลตาอิกแบบ nanostructive composite heterojunction.....	10
รูปที่ 2.10 โครงสร้างของคอนจูเกตพอลิเมอร์ MEH-PPV.....	11
รูปที่ 2.11 การเกิดคอนจูเกชันของ π อิเล็กตรอนในสายโซ่พอลิเมอร์.....	12
รูปที่ 2.12 ลักษณะรูปร่างและการจัดเรียงตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ในสารละลาย.....	14
รูปที่ 2.13 ลักษณะโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์.....	15
รูปที่ 2.14 กระบวนการที่เกิดขึ้นเมื่อสารกึ่งตัวนำไททาเนียมชนิดเอ็นถูกกระตุ้นด้วยแสง..	16
รูปที่ 2.15 ระดับพลังงาน HOMO-LUMO ของพอลิเมอร์ MEH-PPV และไทเทเนียมไดออกไซด์.....	17
รูปที่ 2.16 ลักษณะรูปร่างของ bulk polymer และสายโซ่พอลิเมอร์ในสารละลาย.....	19
รูปที่ 2.17 ลักษณะรูปร่างของสายโซ่พอลิเมอร์ MEH-PPV ในสารละลาย.....	20
รูปที่ 2.18 ความสัมพันธ์ระหว่าง total interaction potential (V_T), attraction (V_A) และ repulsion (V_R) ของอนุภาคในน้ำ.....	23
รูปที่ 2.19 การ stabilization ของอนุภาคเซรามิก.....	25
รูปที่ 2.20 แบบจำลองการฉายแสงผ่านตัวอย่าง.....	28
รูปที่ 2.21 การจัดเรียงระดับพลังงานที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนระดับพลังงาน และผลการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในสารอินทรีย์.....	28
รูปที่ 2.22 แบบจำลองการฉายแสงผ่านตัวอย่างของ เครื่องฟลูออเรสเซนซ์ สเปกโตรสโคปี.....	29

รูปที่ 2.23	แผนผัง Perrin-Jablonski แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานเมื่อสารเกิดการดูดและคายแสง.....	30
รูปที่ 2.24	แบบการวิเคราะห์ห้ด้วยเทคนิค Laser Light Scattering.....	34
รูปที่ 2.25	รูปแบบกระเจิงของแสง.....	34
รูปที่ 2.26	แบบจำลองแสดงการทำงานของกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม.....	35
รูปที่ 2.27	โหมดการทำงานของกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม.....	35
รูปที่ 2.28	รูปแบบ spacial fluorescence intensity ของสายโซ่พอลิเมอร์เดี่ยว CN-PPV ที่เตรียมจากตัวทำละลายต่างชนิด.....	38
รูปที่ 2.29	แบบจำลองการจัดเรียงตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ในตัวทำละลายที่ไม่ดี.....	39
รูปที่ 2.30	แบบจำลองการจัดเรียงตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ในตัวทำละลายที่ดี.....	39
รูปที่ 2.31	สเปกตรากการดูดกลืนแสงที่ผ่านการ normalized ของพอลิเมอร์ MEH-PPV ในตัวทำละลายต่างชนิดกัน.....	40
รูปที่ 2.32	สเปกตรากการดูดกลืนแสงของสารละลาย MEH-PPV ในตัวทำละลายผสมระหว่าง methanol และ chloroform โดยสัดส่วนของ methanol และกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า λ_{max} และสัดส่วนของของ alcohol ที่เติมลงในสารละลาย.....	41
รูปที่ 2.33	สเปกตรากการดูดกลืนแสงและสเปกตรากการคายแสง ของสารละลาย MEH-PPV จากตัวทำละลายผสม ความเข้มข้น 0.01 mg/mL	42
รูปที่ 2.34	สเปกตรากการดูดกลืนแสงและสเปกตรากการคายแสง ของสารละลาย MEH-PPV ในตัวทำละลาย ค่าสัดส่วนค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 550/490 และและค่าสัดส่วนค่าการคายแสงที่ความยาวคลื่น 590/558	43
รูปที่ 2.35	สเปกตรากการดูดกลืนแสงและสเปกตรากการคายแสง ของสารละลาย MEH-PPV ในตัวทำละลายผสมระหว่าง toluene 20% v/v และ cyclohexane 80%v/v.....	44
รูปที่ 2.36	สเปกตรากการดูดกลืนแสงของสารละลาย MEH-PPV ในตัวทำละลายผสมระหว่าง toluene 20 % v/v และ cyclohexane 80 % v/v ที่ความเข้มข้น 0.02 mg/mL และค่าสัดส่วนการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 550/490 ณ อุณหภูมิต่างๆ.....	44
รูปที่ 2.37	รูปจาก AFM ขนาด 5x5 ตารางไมครอน ของฟิล์ม MEH-PPV ขึ้นรูปด้วยวิธี spin casting จากสารละลายต่างชนิด.....	46

รูปที่ 2.38 สเปกตรากการคายแสงของฟิล์ม MEH-PPV ซึ่งเตรียมจากสารละลาย
ต่างชนิด ความเข้มข้น 1 % w/v และฟิล์มที่ผ่านการอบเป็นเวลาหลาย
ชั่วโมงที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิแก้ว (T_g).....46

รูปที่ 2.39 I-V behavior ของอุปกรณ์ ITO/MEH-PPV/Ca:Al ซึ่งชั้น
ฟิล์ม MEH-PPV ขึ้นรูปด้วยวิธี spin casting จากสารละลาย
ต่างชนิดความเข้มข้น 1 % w/v47

รูปที่ 2.40 สเปกตรากการคายแสงของฟิล์มบาง PPV และฟิล์มบางลูกผสมระหว่าง
พอลิเมอร์ MEH-PPV และโลหะออกไซด์.....49

รูปที่ 2.41 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแสกับสนามไฟฟ้าของไดโอด
ITO-composite-MgAg.....49

รูปที่ 2.42 สเปกตรากการดูดกลืนแสงและสเปกตรากการคายแสงของฟิล์มบาง TiO_2
MEH-PPV และ MEH-PPV/ TiO_2 50

รูปที่ 2.43 สเปกตรากการดูดกลืนแสงและสเปกตรากการคายแสง ของ
ฟิล์มบางลูกผสม MEH-PPV/ TiO_2 จากตัวทำละลายโทลูอีน
ที่เตรียมด้วยปริมาณของอนุภาค TiO_2 และใช้ลิแกนด์ต่างชนิด.....51

รูปที่ 2.44 การวิเคราะห์ solar decay ของอุปกรณ์
ITO/MEH-PPV/Oxide_{thin films} /Ag โดยใช้โลหะออกไซด์ต่างชนิด.....52

รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการขึ้นรูปและศึกษาสมบัติของสารละลาย MEH-PPV.....55

รูปที่ 3.2 ค่า full width at half maximum (FWHM).....57

รูปที่ 3.3 รายละเอียดของข้อไฟฟ้า.....58

รูปที่ 3.4 ขั้นตอนการขึ้นรูปและศึกษาสมบัติของฟิล์มบาง MEH-PPV.....58

รูปที่ 3.5 ภาพจำลองฟิล์มบางสารเชิงประกอบ TiO_2 /MEH-PPV.....60

รูปที่ 3.6 ขั้นตอนการขึ้นรูปและศึกษาสมบัติของฟิล์มบางลูกผสม
 TiO_2 /MEH-PPV และแนวทางในการศึกษาสมบัติ ของฟิล์มบาง.....61

รูปที่ 3.7 แผนผังงานวิจัย.....62

รูปที่ 4.1 สเปกตรากการดูดกลืนแสงของสารละลาย MEH-PPV
เมื่อใช้ตัวทำละลายและความเข้มข้นต่างกัน.....64

รูปที่ 4.2 ลักษณะพอลิเมอร์ droplets และภาคตัดขวาง แสดงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง
และความสูงของกลุ่มพอลิเมอร์บนชั้นสเตรตที่ drop casting
จากสารละลาย MEH-PPV ความเข้มข้น 0.01 mg/mL.....66

รูปที่ 4.3 ลักษณะพอลิเมอร์ droplets และภาคตัดขวาง แสดงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง และความสูงของกลุ่มพอลิเมอร์บนซับสเตรตที่ drop casting จากสารละลาย MEH-PPV ความเข้มข้น 0.5 mg/mL.....68

รูปที่ 4.4 ลักษณะพอลิเมอร์ droplets และภาคตัดขวาง แสดงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง และความสูงของกลุ่มพอลิเมอร์บนซับสเตรตที่ spin casting จากสารละลาย MEH-PPV ความเข้มข้น 5 mg/mL.....71

รูปที่ 4.5 สเปกตรากการดูดกลืนแสงของฟิล์มบาง MEH-PPV ขึ้นรูปด้วยวิธี drop casting จากสารละลายความเข้มข้น 0.5 mg/mL และวิธี spin casting จากสารละลาย ความเข้มข้น 5 mg/mL เมื่อผ่านการอบ ที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลาต่างๆ.....75

รูปที่ 4.6 สัดส่วนของค่าการดูดกลืนแสงที่ 550/490 ซึ่งแสดงปริมาณการเกิด aggregation ในฟิล์มบาง MEH-PPV เมื่อทำการอบที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลาต่างๆ.....76

รูปที่ 4.7 การเปรียบเทียบปริมาณการเกิด aggregation ในฟิล์มบาง MEH-PPV ที่ขึ้นรูปด้วยวิธี drop casting และ spin casting ก่อนและหลังทำการอบ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง76

รูปที่ 4.8 ลักษณะพื้นผิวและภาคตัดขวาง แสดงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและ ความสูงของกลุ่มพอลิเมอร์บนซับสเตรตที่ spin casting จากสารละลาย คลอโรเบนซีน ความเข้มข้น 5 mg/mL ก่อนและหลังทำการอบ.....78

รูปที่ 4.9 ลักษณะพื้นผิวและภาคตัดขวาง แสดงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและ ความสูงของกลุ่มพอลิเมอร์บนซับสเตรตที่ spin casting จาก สารละลายโทลูอีน ความเข้มข้น 5 mg/mL ก่อนและหลังทำการอบ.....79

รูปที่ 4.10 ลักษณะพื้นผิวและภาคตัดขวาง แสดงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและ ความสูงของกลุ่มพอลิเมอร์บนซับสเตรตที่ spin casting จากสารละลาย เตตระไฮโดรฟูแรน ความเข้มข้น 5 mg/mL ก่อนและหลังทำการอบ.....80

รูปที่ 4.11 ผลของชนิดและสารช่วยกระจายตัวต่อการกระจายตัวของขนาดและ ค่ากลางของอนุภาค TiO₂ ในตัวทำละลายต่างชนิด.....84

รูปที่ 4.12 สเปกตรากการส่องผ่านแสงของอนุภาค TiO₂ ในสารส่วนลอยเมื่อ ทำการเตรียมโดยใช้สารช่วยกระจายตัวและตัวทำละลายต่างชนิด.....85

- รูปที่ 4.13 ค่าการส่องผ่านรังสียูวีของสารส่วนลอย ณ ความยาวคลื่น 320 nm ที่เตรียมโดยใช้ oleic acid และ stearic acid เป็นสารช่วยกระจายตัวในตัวทำละลายต่างชนิด.....86
- รูปที่ 4.14 การกระจายตัวของอนุภาค TiO_2 ในสารแขวนลอยก่อนผ่านการกรองด้วย filter ขนาด 0.45 ไมครอน ในตัวทำละลายต่างชนิด.....87
- รูปที่ 4.15 สเปกตรากการส่องผ่านแสงและค่าการส่องผ่านแสงยูวีของอนุภาค TiO_2 ในสารแขวนลอยที่ผ่านการกรองด้วย filter ขนาด 0.45 ไมครอน ณ ความยาวคลื่น 320 นาโนเมตร.....88
- รูปที่ 4.16 สัณฐานวิทยาของชั้น TiO_2 บน Si wafer ชั้สเตรต และภาคตัดขวาง ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความสูงของอนุภาคที่เตรียมจากสารแขวนลอย หลังการกรอง ด้วยวิธี spin casting ที่ความเร็วรอบ 250 รอบต่อนาที.....90
- รูปที่ 4.17 สัณฐานวิทยาของชั้น TiO_2 บน Si wafer ชั้สเตรต และภาคตัดขวาง ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความสูงของอนุภาคที่เตรียมจากสารแขวนลอย หลังการกรอง ด้วยวิธี spin casting ที่ความเร็วรอบ 450 รอบต่อนาที.....91
- รูปที่ 4.18 สัณฐานวิทยาของพื้นผิวฟิล์มบางลูกผสม $\text{TiO}_2/\text{MEH-PPV}$ (250:1,000) แบบชั้นต่อชั้น ด้วยวิธี spin casting ก่อนและหลังทำการอบที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง.....96
- รูปที่ 4.19 สัณฐานวิทยาของพื้นผิวฟิล์มบางลูกผสม $\text{TiO}_2/\text{MEH-PPV}$ (450:1,000) แบบชั้นต่อชั้น ด้วยวิธี spin casting ก่อนและหลังทำการอบที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง.....97
- รูปที่ 4.20 สเปกตรากการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางลูกผสม $\text{TiO}_2/\text{MEH-PPV}$ แบบชั้นต่อชั้น เมื่อทำการอบฟิล์มที่อุณหภูมิ 100°C ที่เวลาต่างๆ.....99
- รูปที่ 4.21 ปริมาณการเกิด aggregation ที่ช่วงเวลาต่างๆ ในการอบของฟิล์มบาง ลูกผสมที่ขึ้นรูปโดยการเตรียมชั้นของ MEH-PPV บนชั้นของ TiO_2 ด้วยวิธี spin casting โดยใช้ความเร็วรอบในการเตรียมชั้น TiO_2 ต่างกัน.....100
- รูปที่ 4.22 ปริมาณการเกิด aggregation ในฟิล์มบางลูกผสม $\text{TiO}_2/\text{MEH-PPV}$ แบบชั้นต่อชั้น ก่อนและหลังทำการอบเป็นเวลา 24 ชั่วโมง100
- รูปที่ 4.23 สเปกตรากการดูดกลืนแสงของฟิล์มบาง MEH-PPV และฟิล์มบางลูกผสม ($\text{TiO}_2/\text{MEH-PPV}$) ก่อนและหลังทำการอบที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง102

รูปที่ 4.24 ปริมาณการเกิด aggregation ในฟิล์มบาง MEH-PPV และ
ฟิล์มบางลูกผสม TiO₂/ MEH-PPV ที่ใช้ตัวทำละลายต่างกัน
ก่อนและหลังอบ.....103

รูปที่ 4.25 สเปกตรากการคายแสงของฟิล์มบาง MEH-PPV และฟิล์มบางลูกผสม
เมื่อใช้พลังงานในการกระตุ้นที่ความยาวคลื่นเป็น 425 และ 475 นาโนเมตร..105

รูปที่ 4.26 ประสิทธิภาพการคายแสงของฟิล์มบาง MEH-PPV และฟิล์มบางลูกผสม
เมื่อใช้พลังงานในการกระตุ้นที่ความยาวคลื่นเป็น 425 และ 475 นาโนเมตร..106

รูปที่ 4.27 การตอบสนองทางแสงยูวีและแสงวิสิเบิลของฟิล์มบางMEH-PPV
และฟิล์มบางลูกผสมที่เตรียมจากสารละลายด้วยตัวทำละลายต่างชนิดกัน...109



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันนี้ ได้มีสิ่งอำนวยความสะดวกให้มนุษย์เราเกิดขึ้นอย่างมากมาย เช่น คอมพิวเตอร์ โทรศัพท์มือถือ เครื่องเล่นเอ็มพีสาม เป็นต้น ซึ่งสิ่งอำนวยความสะดวกทั้งหลายเหล่านี้จะทำงานได้ก็ต่อเมื่อได้รับพลังงานไฟฟ้า ดังนั้นย่อมจะเห็นว่าพลังงานไฟฟ้านั้นมีความจำเป็นต่อการดำเนินชีวิตของมนุษย์เราเป็นอย่างมาก อย่างไรก็ตามพลังงานไฟฟ้าในปัจจุบันผลิตมาจากถ่านหินซึ่งใช้แล้วหมดไป ซึ่งต่างจากการนำพลังงานที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ เช่น ลม น้ำ หรือแม้กระทั่งพลังงานจากแสงอาทิตย์มาใช้ เนื่องจากพลังงานจากธรรมชาติเหล่านี้มีอยู่อย่างต่อเนื่อง สามารถนำมาใช้ได้เรื่อยๆ และยังเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและมนุษย์เราอีกด้วย ดังนั้นจึงได้มีนักวิทยาศาสตร์หลายท่านได้พยายามคิดหาวิธีที่จะนำพลังงานจากธรรมชาติดังกล่าวมาผลิตเป็นพลังงานไฟฟ้าเพื่ออำนวยความสะดวกต่อมนุษย์ โดยหนึ่งในพลังงานธรรมชาติที่น่าสนใจคือ พลังงานจากแสงอาทิตย์^[1] เพราะเป็นพลังงานที่มีอยู่อย่างไม่จำกัดตราบเท่าที่ยัง คงมีดวงอาทิตย์ส่องแสงอยู่ ซึ่งพลังงานจากแสงอาทิตย์ที่ส่องมายังโลกใน 1 ชั่วโมง มีปริมาณมากกว่าพลังงานที่ใช้บนโลกนาน 1 ปี สำหรับประเทศไทยซึ่งเป็นประเทศที่ตั้งอยู่บริเวณเส้นศูนย์สูตรได้รับพลังงานแสงอาทิตย์เฉลี่ยต่อพื้นที่ประมาณ 18.2 เมกะจูลต่อวัน^[2] (เฉลี่ยตลอดทั้งปี) จึงมีแนวโน้มที่จะใช้ประโยชน์จากพลังงานแสงอาทิตย์ได้อย่างเต็มที่ ซึ่งการเปลี่ยนจากพลังงานแสงอาทิตย์ไปเป็นพลังงานไฟฟ้านั้นจำเป็นต้องอาศัยตัวกลางในการแปลงพลังงาน ซึ่งตัวกลางที่ว่านี้เรียกว่า อุปกรณ์โฟโตโวลตาอิก (photovoltaic)^[1,3,4] ซึ่งเป็นองค์ประกอบสำคัญในเซลล์แสงอาทิตย์

อุปกรณ์โฟโตโวลตาอิกในช่วงแรกที่มีการผลิตขึ้นมานั้นทำมาจากวัสดุอินทรีรี่ซึ่งวัสดุที่เลือกใช้กันอย่างแพร่หลายคือ ซิลิกอน (Si) เนื่องจากมีสมบัติความเป็นสารกึ่งตัวนำที่ดี มีค่าดัชนีหักเหของแสงสูง และค่อนข้างโปร่งใส ส่วนประกอบของอุปกรณ์โฟโตโวลตาอิก^[5] นั้นจะประกอบไปด้วยขั้วไฟฟ้า 2 ขั้วที่มีวัสดุอินทรีรี่หรือซิลิกอนอยู่คั่นกลางระหว่าง ขั้วไฟฟ้าทั้งสองมีหลักการทำงานคล้ายกับหลักการทำงานของ Light Emitting Diodes (LED) แต่จะเป็นไปในทางตรงกันข้าม กล่าวคือการทำงานของ LED นั้นจะให้สนามไฟฟ้าเข้าไป เพื่อเหนี่ยวนำให้เกิดอิเล็กตรอนที่แคโทดและโฮลที่แอโนด เมื่ออิเล็กตรอนและโฮลที่เกิดขึ้นเกิดการรวมตัวกัน (recombine) ทำให้เกิดการคายพลังงานออกมาในรูปของแสง ในทางตรงกันข้ามสำหรับ อุปกรณ์โฟโตโวลตาอิก นั้น วัสดุจะถูกกระตุ้นด้วยแสงทำให้เกิดการแยกกันของประจุลบและบวก (charge separation) เป็น

อิเล็กตรอนและโฮลขึ้นอิเล็กตรอนจะเคลื่อนจาก highest occupied molecular orbital (HOMO) ไป lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) และไปสะสมที่ขั้วไฟฟ้าด้านหนึ่ง ส่วนโฮลจะแยกไปสะสมบนขั้วไฟฟ้าอีกด้านหนึ่งส่งผลให้เกิดความต่างศักย์ระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้งสองขึ้น เมื่อทำการต่อเชื่อมขั้วไฟฟ้าทั้งสองจะเกิดกระแสไฟฟ้าไหลในอุปกรณ์ สำหรับอุปกรณ์โฟโตโวลตาอิกที่ทำจากซิลิกอน โดยพบว่ามีค่าประสิทธิภาพในการแปลงพลังงาน (PCE) สูงถึง 24% แต่ข้อเสียคือราคาของอุปกรณ์ค่อนข้างแพง เนื่องจากกรรมวิธีในการผลิตที่ยู้งยากซับซ้อน และลักษณะการใช้งานที่ค่อนข้างจำกัด ซึ่งนับว่าเป็นปัญหาที่ต้องทำการแก้ไขต่อไป หนึ่งในความพยายามแก้ปัญหาเกี่ยวกับเรื่องนี้คือ การเปลี่ยนชนิดของวัสดุจากวัสดุอนินทรีย์เป็นวัสดุอินทรีย์จำพวกพอลิเมอร์นำไฟฟ้าที่สายโซ่หลักมีโครงสร้างเป็นพันธะคู่สลับพันธะเดี่ยวแบบต่อเนื่อง (conjugated polymer) ซึ่งสามารถนำมาผลิตอุปกรณ์โฟโตโวลตาอิกได้ด้วยกระบวนการผลิตที่ง่ายและต้นทุนต่ำ นอกจากนี้ยังสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้หลากหลายรูปแบบมากขึ้น วัสดุอินทรีย์จำพวกพอลิเมอร์นำไฟฟ้านี้มีความสามารถในการนำไฟฟ้าโดยการเคลื่อนที่ของประจุพาหะ (electron delocalization) และมีค่าสัมประสิทธิ์ในการดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็นสูง ตัวอย่างของพอลิเมอร์นำไฟฟ้าที่มีการศึกษาเพื่อใช้เป็นอุปกรณ์โฟโตโวลตาอิก เช่น Poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene (MDMO-PPV)^[6] Poly[2,3-bis(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene] (BEH-PPV)^[7] poly(3-(3'-thienyloxy)propyltriethylammonium) (P3TOPA)^[8] poly(p-phenylene vinylene) (PPV)^[9] และ Poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylvinylene) (MEH-PPV)^[4,10] แต่จากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่าอุปกรณ์โฟโตโวลตาอิกจากวัสดุอินทรีย์นี้ให้ค่าประสิทธิภาพในการแปลงพลังงานเพียงแค่ 0.1% เท่านั้นซึ่งถือว่าน้อยมากเมื่อเทียบกับอุปกรณ์โฟโตโวลตาอิกที่ทำจากซิลิกอน ทั้งนี้เนื่องจากการแยกของอิเล็กตรอนและโฮลไปสะสมที่ขั้วไฟฟ้าเกิดขึ้นได้ยาก ทำให้ค่ากระแสไฟฟ้าที่ได้มีปริมาณน้อย ซึ่งนับเป็นปัญหาใหญ่ที่ต้องทำการแก้ไข โดยแนวทางในการแก้ปัญหานี้วิธีหนึ่งคือ การทำ เฮเทอโรจังค์ชัน (heterojunction)^[1] เพื่อช่วยในการขนส่งประจุพาหะ ซึ่งสามารถทำได้โดยใช้วัสดุ 2 ชนิดที่มีค่าสัมพรรคภาพอิเล็กตรอน (electron affinities) และ ศักย์การแตกตัวเป็นไอออน (ionization potentials) ต่างกัน อิเล็กตรอนจะไปอยู่ที่วัสดุที่มีค่าสัมพรรคภาพอิเล็กตรอนสูงกว่า ส่วนโฮลจะอยู่ที่วัสดุที่มีค่าศักย์การแตกตัวเป็นไอออนต่ำกว่า ทำให้เกิดการแยกกันของประจุได้มากขึ้น แนวทางนี้นำไปสู่การสร้างอุปกรณ์โฟโตโวลตาอิก โดยใช้วัสดุผสมระหว่างสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ โดยวัสดุอินทรีย์จะทำหน้าที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอน (donor) และวัสดุอนินทรีย์จะทำหน้าที่เป็นตัวรับ (acceptor) สำหรับการเลือกวัสดุอนินทรีย์นั้น วัสดุจะต้องมีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ อาทิเช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ทินออกไซด์ (SnO₂) เป็นต้น และ

ที่สำคัญแถบพลังงาน LUMO ของวัสดุอินทรีย์ จะต้องมีความอยู่ระหว่างแถบพลังงาน LUMO ของวัสดุอินทรีย์ซึ่งทำหน้าที่เป็นผู้ให้ และค่าแถบพลังงาน LUMO ของขั้วไฟฟ้าที่ใช้

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมและสมบัติของฟิล์มบางแบบ bilayer ประกอบด้วยชั้นของพอลิเมอร์นำไฟฟ้า MEH-PPV บนชั้น TiO_2 โดยศึกษาผลของชนิดตัวทำละลาย วิธีเตรียมฟิล์ม และกระบวนการทางความร้อน (thermal annealing) ต่อสมบัติทางกายภาพ ทางแสง และทางไฟฟ้าของวัสดุคอมโพสิตอินทรีย์และอนินทรีย์ที่เตรียมได้ เพื่อนำไปประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์โฟโตโวลตาอิกต่อไป

1.1 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อศึกษาผลของชนิดตัวทำละลายต่อสมบัติทางแสงของสารละลาย MEH-PPV
2. เพื่อศึกษาผลของชนิดตัวทำละลาย วิธีการขึ้นรูป และกระบวนการทางความร้อนต่อสมบัติทางแสง ทางกายภาพ และทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง MEH-PPV และฟิล์มบางวัสดุคอมโพสิต $\text{TiO}_2/\text{MEH-PPV}$

1.2 ขอบเขตของการวิจัย

1. เตรียมและศึกษาสมบัติทางแสงของสารละลาย MEH-PPV ที่เตรียมจากตัวทำละลายต่างชนิด
2. เตรียมฟิล์มบางวัสดุคอมโพสิต $\text{TiO}_2/\text{MEH-PPV}$ โดยปรับเปลี่ยนตัวทำละลาย กระบวนการเตรียมฟิล์มบางและกระบวนการทางความร้อน
3. ศึกษาสมบัติทางกายภาพ การดูดกลืนแสง การเปล่งแสง และลักษณะเฉพาะทางไฟฟ้า (I-V characteristics) ของฟิล์มบาง MEH-PPV และฟิล์มบางวัสดุคอมโพสิต $\text{TiO}_2/\text{MEH-PPV}$ ที่เตรียมได้

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้วัสดุคอมโพสิตไทเทเนียมไดออกไซด์และพอลิเมอร์นำไฟฟ้าเอ็มอีเอช-พีพีวี ที่มีสมบัติทางกายภาพ ทางแสง และทางไฟฟ้าที่เหมาะสมสำหรับการประยุกต์ใช้งานด้านโฟโตโวลตาอิก

บทที่ 2

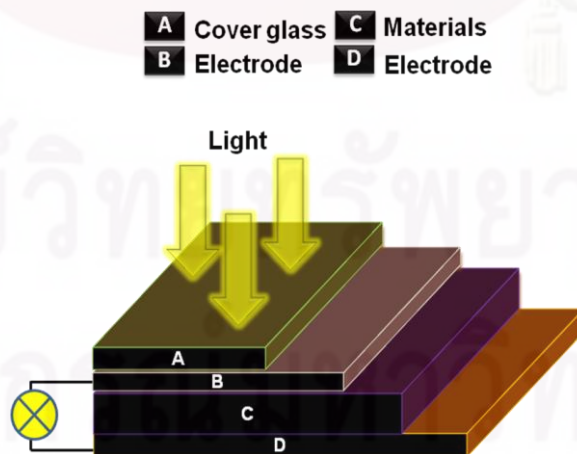
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 อุปกรณ์โฟโตโวลตาอิก (Photovoltaic)

อุปกรณ์โฟโตโวลตาอิก^[1-5] เป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งเป็นองค์ประกอบสำคัญในเซลล์สุริยะ (solar cell) สร้างจากสารกึ่งตัวนำ (semiconductor) ทำหน้าที่ในการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้ากระแสตรง (Direct Current : DC)

อุปกรณ์โฟโตโวลตาอิกประกอบไปด้วยชิ้นส่วนสำคัญ ดังแสดงในรูปที่ 2.1 ดังต่อไปนี้

1. กระจกคลุม (cover slide) ทำหน้าที่ ป้องกันอันตรายแก่ตัวอุปกรณ์
2. ขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว ทำหน้าที่รับอิเล็กตรอนและโฮล ตามลำดับ โดยทั่วไปแล้วขั้วไฟฟ้าที่นิยมเลือกเพื่อใช้ในการรับอิเล็กตรอนคือ อะลูมิเนียม (Al) แคลเซียม (Ca) และ แมกนีเซียม (Mg) ส่วนขั้วไฟฟ้าที่นิยมนำมาใช้ในการรับโฮลคือ อินเดียม ทิน ออกไซด์ (ITO) เนื่องจากตัวมันเองนั้นค่อนข้างที่จะโปร่งใส แสงจึงสามารถส่องผ่านเข้าไปยังบริเวณของวัสดุที่ใช้ทำอุปกรณ์โฟโตโวลตาอิกได้มาก
3. วัสดุที่ใช้ทำอุปกรณ์โฟโตโวลตาอิก ต้องมีสมบัติความสารกึ่งตัวนำที่ดี มีค่าดัชนีหักเหแสงที่สูง และมีค่าสัมประสิทธิ์ในการดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็นสูง ทั้งนี้วัสดุที่ใช้อาจจะเป็นวัสดุประเภทที่เป็นสารอินทรีย์ สารอินทรีย์ หรือแม้กระทั่งสารเชิงประกอบระหว่างสารทั้งสองชนิดหรือชนิดเดียวกันก็ได้ โดยทำหน้าที่เป็นแหล่งกำเนิดประจุพาหะ ทั้งอิเล็กตรอนและโฮล

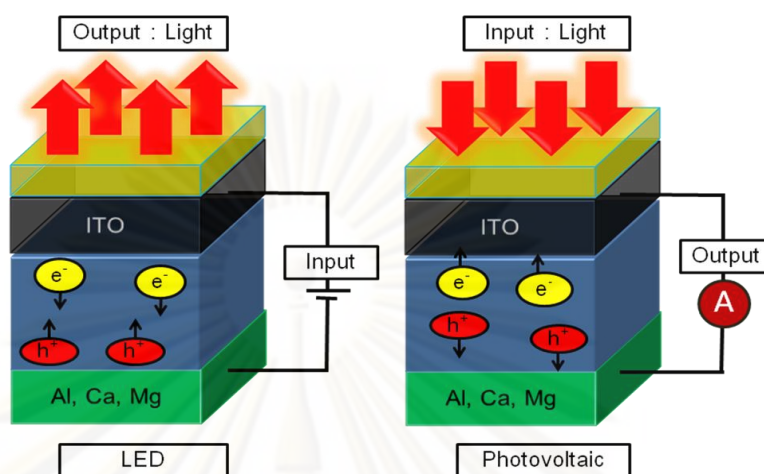


รูปที่ 2.1 ส่วนประกอบของอุปกรณ์โฟโตโวลตาอิก^[1]

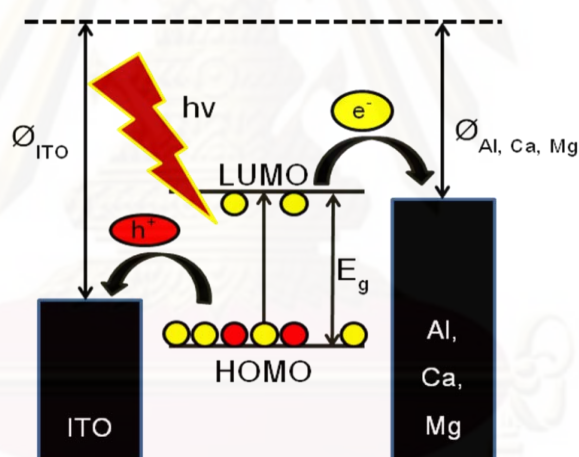
2.1.1 หลักการทำงานของอุปกรณ์โฟโตโวลตาอิก

หลักการทำงานของอุปกรณ์โฟโตโวลตาอิกนั้นคล้ายกับหลักการทำงานของไดโอดเรืองแสง (Light Emitting Diodes, LED) แต่จะเป็นไปในทางตรงกันข้าม กล่าวคือในไดโอดเรืองแสงนั้นจะให้สนามไฟฟ้าเข้าไปเพื่อเหนี่ยวนำให้เกิดอิเล็กตรอนที่แคโทดซึ่งเป็นขั้วไฟฟ้าที่มีค่าฟังก์ชันงาน (workfunction, ϕ) ต่ำและโฮลที่แอโนดซึ่งเป็นขั้วไฟฟ้าอีกอันโดยที่บริเวณนี้จะมีค่าฟังก์ชันงานที่สูง การฟังก์ชันงานมีค่าสูงหรือต่ำนั้นจะมีส่วนช่วยในการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนและโฮลตามลำดับ ณ บางจุดเมื่ออิเล็กตรอนและโฮลเคลื่อนที่มาพบกันจะเกิดการรวมตัวกันของทั้งอิเล็กตรอนและโฮล (recombine) ทำให้เกิดการคายพลังงานออกมาในรูปของแสงนั่นเอง ดังแสดงในรูปที่ 2.2 ในทางตรงกันข้ามสำหรับอุปกรณ์โฟโตโวลตาอิกนั้นวัสดุจะถูกระตุ้นด้วยแสงทำให้เกิดการแยกกันของประจุพาหะเป็นอิเล็กตรอนและโฮลขึ้น จากนั้นอิเล็กตรอนอิสระจะถูกระตุ้นให้กระโดดจากชั้นของแถบพลังงานย่อยๆ ที่อยู่บนสุดของชั้นแถบเวเลนซ์ (valence band) หรือเรียกว่าชั้น highest occupied molecular orbital (HOMO) ไปยังชั้นของแถบพลังงานย่อยๆ ที่อยู่ล่างสุดของชั้นแถบการนำ (conduction band) หรือเรียกว่าชั้น lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) ส่งผลทำให้มีโฮลเกิดขึ้นที่ตำแหน่งของอิเล็กตรอนตัวเดิมที่ถูกกระตุ้นไป จากนั้นอิเล็กตรอนและโฮลที่เกิดขึ้นถูกแยกไปสะสมบนขั้วไฟฟ้าคนละด้าน (charge separation) ส่งผลทำให้เกิดความต่างศักย์ระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้งสองขึ้น เมื่อทำการต่อเชื่อมขั้วไฟฟ้าทั้งสองจะเกิดกระแสไฟฟ้าไหลภายในอุปกรณ์ ดังแสดงในรูปที่ 2.2 และ 2.3 การแยกกันของประจุพาหะนั้นนับเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่สำคัญที่ส่งผลต่อค่ากระแสไฟฟ้าที่ได้ ดังนั้นจึงต้องมีการกำหนดค่าพลังงานการแตกตัวเป็นไอออน (ionization energy) หรือค่าฟังก์ชันงานของขั้วไฟฟ้าทั้งสอง เนื่องจากอิเล็กตรอนนั้นจะมีไหลตัวที่ดีขึ้นจากบริเวณของขั้วไฟฟ้าที่มีค่าฟังก์ชันงานต่ำ ไปยังบริเวณของขั้วไฟฟ้าที่มีค่าฟังก์ชันงานสูง หรือเรียกว่าการต่อแบบไบแอสตรง (forward bias) จากปรากฏการณ์นี้เองจะส่งผลต่อเหตุการณ์ดังข้างต้นที่ได้กล่าวมาแล้ว

โดยปกติโดยทั่วไปแล้วอุปกรณ์โฟโตโวลตาอิกนั้นมีหลายประเภทด้วยกัน ดังแสดงในรูปที่ 2.4 (ก) ซึ่งอุปกรณ์โฟโตโวลตาอิกตัวแรกที่มีการผลิตขึ้นมานั้นทำมาจากวัสดุอินทรีย์ซึ่งวัสดุที่เลือกใช้กันอย่างแพร่หลายคือ ซิลิกอน (Si) เนื่องจากมีสมบัติความเป็นสารกึ่งตัวนำที่ดี มีค่าดัชนีหักเหของแสงสูง และค่อนข้างโปร่งใส ซึ่งให้ค่าประสิทธิภาพในการแปลงพลังงาน (PCE) สูงถึง 24%^[1] เป็นที่นิยมใช้กันถึง 99% ทั่วโลก แต่ข้อเสียคือราคาของอุปกรณ์ค่อนข้างแพง เนื่องจากการผลิตที่ยุ่งยากและซับซ้อน และการใช้งานค่อนข้างที่จำกัด ซึ่งนับว่าเป็นปัญหาที่ต้องทำการแก้ไขต่อไป หนึ่งในความพยายามแก้ปัญหาเกี่ยวกับเรื่องนี้ คือ การเปลี่ยนชนิดของวัสดุ



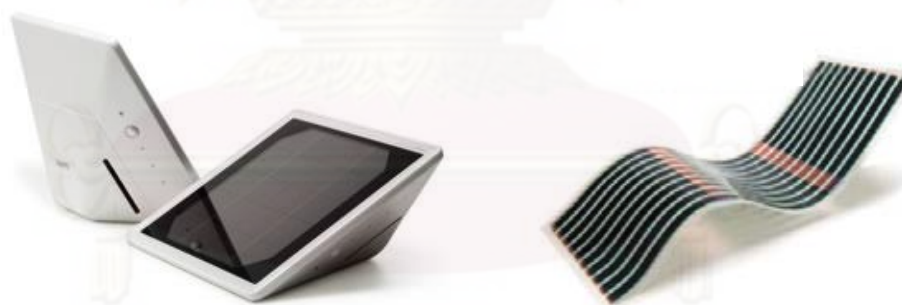
รูปที่ 2.2 หลักการทำงานของ LED และอุปกรณ์โฟโตโวลตาอิก^[1]



รูปที่ 2.3 ระดับพลังงานของอุปกรณ์โฟโตโวลตาอิกเมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสง^[1]

จากวัสดุอินทรีย์เป็นวัสดุอินทรีย์จำพวกพอลิเมอร์ที่สายโซ่หลักมีโครงสร้างเป็นพันธะคู่สลับพันธะเดี่ยวแบบต่อเนื่อง (conjugated polymer) ดังแสดงในรูปที่ 2.4 (ข) ซึ่งจะมีกรรมวิธีในการผลิตที่ง่ายและต้นทุนต่ำกว่าการผลิตอุปกรณ์โฟโตโวลตาอิกแบบอนินทรีย์ นอกจากนี้สามารถที่จะนำไปประยุกต์ใช้งานได้หลากหลายขึ้น วัสดุอินทรีย์จำพวกพอลิเมอร์นำไฟฟ้านี้มีความสามารถในการนำไฟฟ้าจากการเคลื่อนที่ของประจุพาหะ (electron delocalization) และมีค่าสัมประสิทธิ์ในการดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็นสูง แต่จากการศึกษาพบว่าอุปกรณ์โฟโตโวลตาอิกจากวัสดุอินทรีย์นี้ให้ค่าประสิทธิภาพในการแปลงพลังงานเพียงแค่ 0.1%^[1] เท่านั้นซึ่งถือว่าน้อยมากเมื่อเทียบกับ

อุปกรณ์โฟโตโวลตาอิกแบบอินทรีย์ ทั้งนี้เนื่องจากการแยกของอิเล็กตรอนและโฮลไปสะสม ที่ขั้วไฟฟ้าเกิดขึ้นได้ยาก ทำให้ค่ากระแสไฟฟ้าที่ได้มีปริมาณน้อย ซึ่งนับเป็นปัญหาใหญ่ที่ต้องทำการแก้ไข โดยแนวทางในการแก้ปัญหานี้วิธีหนึ่งคือ การทำ เฮเทอโรจังค์ชัน (heterojunction) ^[3-5] ดังแสดงในรูปที่ 2.5 เพื่อช่วยในการขนส่งประจุพาหะ ซึ่งสามารถทำได้โดยใช้วัสดุ 2 ชนิดที่มีค่าสัมพรรคภาพอิเล็กตรอน (electron affinities) และ ศักย์การแตกตัวเป็นไอออน (ionization potentials) ต่างกัน อิเล็กตรอนจะไปอยู่ที่วัสดุที่มีค่าสัมพรรคภาพอิเล็กตรอนสูงกว่า ส่วนโฮลจะอยู่ที่วัสดุที่มีค่าศักย์การแตกตัวเป็นไอออนต่ำกว่า ทำให้เกิดการ แยกกันของประจุได้มากขึ้น จึงเป็นแนวทางในการสร้างอุปกรณ์โฟโตโวลตาอิก โดยใช้วัสดุเชิงประกอบระหว่างสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ โดยวัสดุอินทรีย์จะทำหน้าที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอน (donor) และวัสดุอนินทรีย์จะทำหน้าที่เป็นตัวรับ (acceptor) สำหรับการเลือกวัสดุอินทรีย์ นั้น วัสดุจะต้องมีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ อาทิเช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO₂)^[3,4] ซิงค์ออกไซด์ (ZnO)^[3] ทินออกไซด์ (SnO₂)^[6] เป็นต้น และที่สำคัญแถบพลังงาน LUMO ของวัสดุ จะต้องมีความอยู่ระหว่างแถบพลังงาน LUMO ของวัสดุอินทรีย์ซึ่งทำหน้าที่เป็นผู้ให้ และค่าแถบพลังงาน LUMO ของขั้วไฟฟ้า ดังนั้นอุปกรณ์โฟโตโวลตาอิกที่ผลิตมาจากสารเชิงประกอบระหว่างวัสดุอินทรีย์และวัสดุอนินทรีย์หรือไฮบริดโฟโตโวลตาอิก จึงนับเป็นอีกหนึ่งทางเลือกที่น่าสนใจในปัจจุบัน

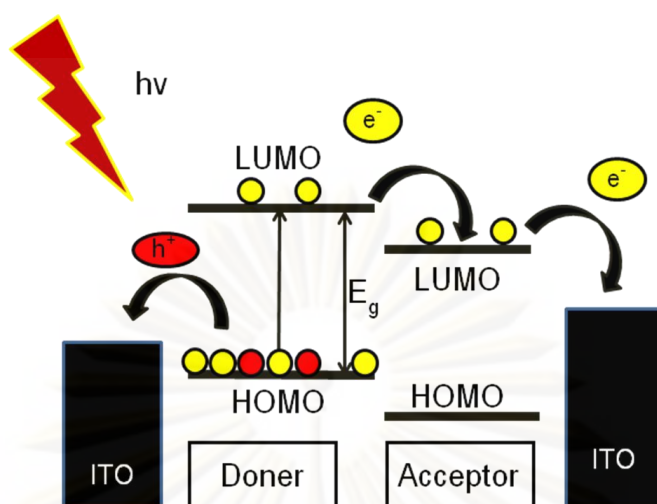


(ก)

(ข)

รูปที่ 2.4 ภาพของอุปกรณ์โฟโตโวลตาอิก ที่ผลิตจาก (ก) สารอินทรีย์จำพวกซิลิกอน^[11]

(ข) สารอินทรีย์ จำพวกพอลิเมอร์ มีสมบัติความยืดหยุ่น^[12]

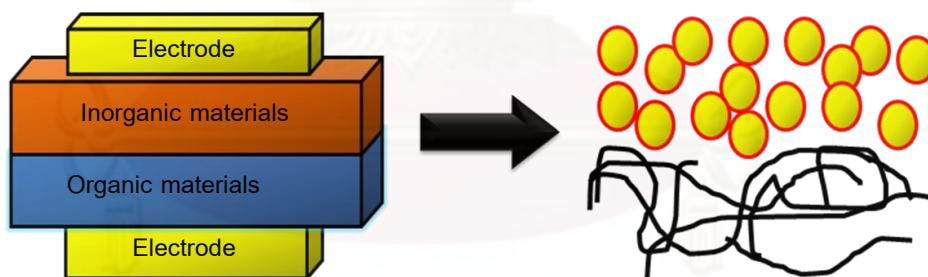


รูปที่ 2.5 ระดับพลังงานของการทำเฮเทอโรจังก์ชัน^[1]

สำหรับการใช้สารเชิงประกอบอินทรีย์และอนินทรีย์มาทำเป็นเฮเทอโรจังก์ชันในอุปกรณ์โฟโตโวลตาอิก นั้นได้มีการทำวิจัยไว้ 4 วิธีใหญ่ๆด้วยกันคือ

1. ชั้นของวัสดุอินทรีย์ต่อกับชั้นของวัสดุอนินทรีย์^[13,14]

สำหรับวิธีการนี้สามารถทำได้โดยเตรียมชั้นของวัสดุอินทรีย์บนชั้นของวัสดุอนินทรีย์ ดังแสดงในรูปที่ 2.6 ซึ่งถือเป็นวิธีการที่ง่ายและใช้กันอย่างแพร่หลาย



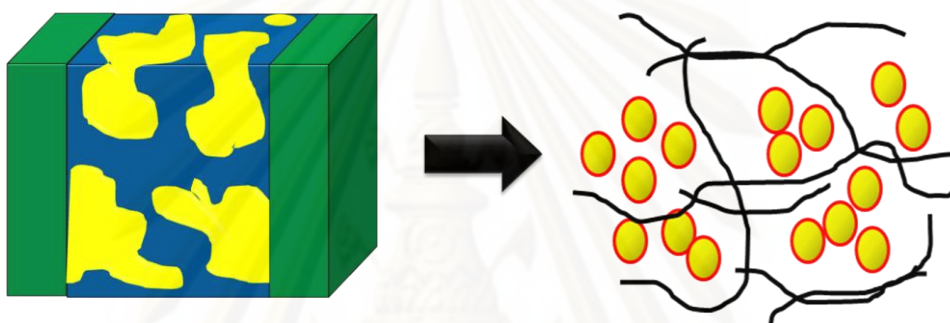
รูปที่ 2.6 ภาพจำลองอุปกรณ์โฟโตโวลตาอิกแบบชั้นต่อชั้น^[1]

อย่างไรก็ตาม การแยกของประจุจะเกิดขึ้นได้อย่างมีประสิทธิภาพที่สุดที่บริเวณรอยต่อของชั้นวัสดุในเซลล์เฮเทอโรจังก์ชัน หมายความว่าประจุจะต้องถูกกระตุ้นให้เกิดขึ้นในระยะที่ห่างจากรอยต่อไม่เกิน 10 นาโนเมตร เพื่อให้สามารถแพร่ไปเกิดการแยกประจุที่รอยต่อได้ ซึ่งเป็นการจำกัดความหนาที่มีประสิทธิภาพของชั้นวัสดุ แต่วัสดุอินทรีย์ที่มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ ควรมีความหนามากกว่า 100 นาโนเมตร เพื่อให้สามารถดูดกลืนแสงได้มาก ทำให้เกิดปัญหาตามมาคือ การสร้างฟิล์มที่มีความหนามากเพื่อรับแสงได้มากแต่มีประจุที่ถูกกระตุ้นในปริมาณเพียงเล็กน้อย

เท่านั้นที่สามารถเดินทางไปถึงรอยต่อและเกิดการแยกประจุได้โดยไม่รวมตัวกัน ซึ่งวิธีแก้ปัญหาคือ การผสมสารทั้ง 2 ชนิดเข้าด้วยกัน

2. Dispersed หรือ bulk heterojunction ^[15]

สำหรับวิธีการนี้สามารถเตรียมได้โดยผสมวัสดุอินทรีย์และวัสดุอนินทรีย์เข้าด้วยกันโดยใช้ตัวทำละลายในสารละลาย ซึ่งอาจจะมีการการเติมสารช่วยกระจายตัวด้วยก็ได้ ดังแสดงในรูปที่ 2.7

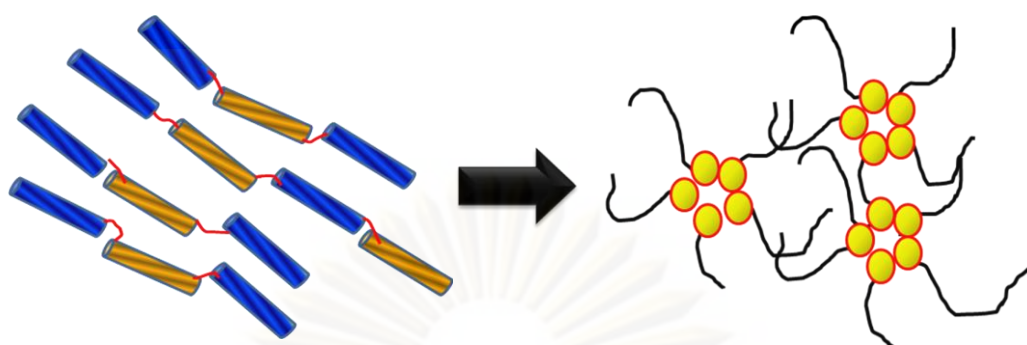


รูปที่ 2.7 ภาพจำลองอุปกรณ์โฟโตโวลตาอิกแบบ Dispersed^[1]

ถึงแม้เซลล์แบบ dispersed heterojunction นี้จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการแปลงพลังงาน แต่ยังคงมีปัญหาเกี่ยวกับการควบคุมรูปร่างสัณฐานของวัสดุที่นำมาผสมกัน ซึ่งเป็นผลมาจากตัวทำละลายที่เลือกใช้ ความเร็วในการระเหย การละลายและเข้ากันได้ของตัวให้และตัวรับอิเล็กตรอน

3. Molecular heterojunction ^[16]

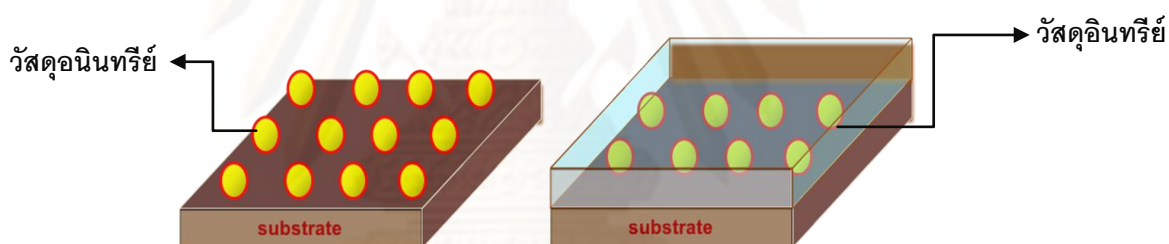
สำหรับวิธีการนี้เป็นการเชื่อมต่อ ตัวรับและตัวให้อิเล็กตรอนด้วยพันธะโคเวเลนต์ โดยการเชื่อมตัวรับลงบนสายโซ่พอลิเมอร์ที่เป็น ตัวให้ หรือใช้บล็อกโคพอลิเมอร์ (block copolymer) ที่ประกอบไปด้วยบล็อกของตัวให้และบล็อกของตัวรับ ดังแสดงในรูปที่ 2.8 อย่างไรก็ตาม ประสิทธิภาพในการเปลี่ยนพลังงานของเฮเทอโรจังก์ชันประเภทนี้ยังคงต่ำอยู่



รูปที่ 2.8 ภาพจำลองของวิธีการเตรียมโฟโตโวลตาอิกแบบ molecular heterojunction^[1]

4. Nanostructive composite heterojunction^[4,17]

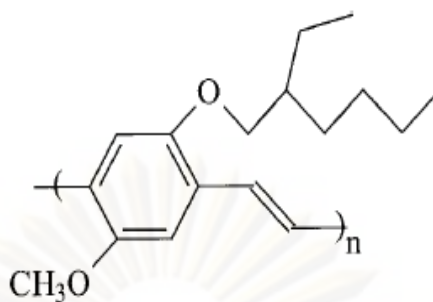
สำหรับวิธีการนี้ทำการสร้างชั้นของวัสดุอินทรีย์ ให้มีการกระจายตัวบนชั้นสเตรตอย่าง เป็นระเบียบสม่ำเสมอ ก่อนทำการเตรียมชั้นของวัสดุอินทรีย์ทับลงไป ดังแสดงในรูปที่ 2.9 เพื่อช่วยให้อิเล็กทรอนิกส์และโฮลที่เกิดขึ้นมีการแยกกันได้อย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้น



รูปที่ 2.9 ภาพจำลองอุปกรณ์โฟโตโวลตาอิกแบบ nanostructive composite heterojunction^[4]

2.2 พอลิเมอร์นำไฟฟ้าเอ็มอีเอช-พีพีวี (MEH-PPV)

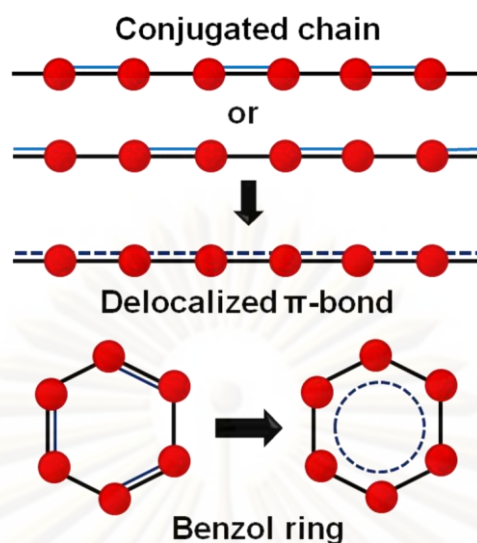
พอลิเมอร์นำไฟฟ้าเอ็มอีเอช-พีพีวี (poly[2-methoxy, 5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene], MEH-PPV) หรือที่รู้จักกันในนามคอนจูเกตพอลิเมอร์ (conjugated polymer)^[1,10,18-21] มีโครงสร้างทางเคมีดังแสดงในรูปที่ 2.10 เป็นสารที่นิยมทำการศึกษากันอย่างแพร่หลายในช่วง 10 ปีที่ผ่านมา เนื่องจากพอลิเมอร์ชนิดนี้มีสมบัติทางไฟฟ้าและทางแสงที่ดี จึงนิยมนำไปประยุกต์ใช้เป็น molecular wires ในเทคโนโลยี molecular electronics ใช้เป็นชั้นสารเปล่งแสง (emitting layer) ในเทคโนโลยี organic light emitting diode (OLED)^[22] และใช้ในการผลิต plastic solar cell^[23] รวมไปถึงการพัฒนาไปเป็น chemical sensors โดยอาศัยสมบัติการเรืองแสงของพอลิเมอร์เหล่านี้ที่แตกต่างกันในสภาวะแวดล้อมที่ต่างกัน



รูปที่ 2.10 โครงสร้างของคอนจูเกตพอลิเมอร์ MEH-PPV^[24]

คอนจูเกตพอลิเมอร์ (conjugated polymers) มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ^[19] โดยโครงสร้างของสายโซ่พอลิเมอร์ชนิดนี้มีลักษณะเป็นวงแหวนเบนซีนที่ต่อกันหลายๆ วง ซึ่งวงแหวนเบนซีนนั้นประกอบไปด้วยอะตอมของคาร์บอนเชื่อมต่อกันด้วยพันธะคู่สลับกับพันธะเดี่ยวไปโดยมีอะตอมของไฮโดรเจนเชื่อมต่อกับอะตอมของคาร์บอนด้วย โดยทั่วไปแล้ว อะตอมของคาร์บอนในสารอินทรีย์จะเชื่อมต่อกันด้วยพันธะโควาเลนต์สองชนิด ได้แก่ พันธะ π (Pi bonds) และพันธะ σ (Sigma bonds) โดยพันธะ σ ที่เกิดขึ้นระหว่างอะตอมของคาร์บอนรวมไปถึงที่เกิดขึ้นระหว่างอะตอมของคาร์บอนและไฮโดรเจน ด้วยนั้นจะเป็นพันธะที่เกิดขึ้นในแนวราบ ส่วนพันธะ π จะเกิดขึ้นในแนวตั้งฉากกับพันธะ σ เสมอ โดยปกติแล้วกลุ่มของอิเล็กตรอนในพันธะ π หรือเรียกว่า π อิเล็กตรอนจะอยู่ห่างไกลจากอะตอมของคาร์บอนมากขึ้นในพันธะ σ ทำให้ π อิเล็กตรอนเคลื่อนที่เพื่อเข้ามาใกล้อะตอมของคาร์บอน (electron delocalization) ลักษณะเช่นนี้เรียกว่า การเกิดคอนจูเกชัน (conjugation) ดังแสดงในรูปที่ 2.11 การเกิดคอนจูเกชันในพอลิเมอร์จากการเคลื่อนที่ของ π อิเล็กตรอนส่งผลให้คอนจูเกตพอลิเมอร์มีสมบัตินำไฟฟ้าและเปล่งแสงได้ในช่วงความยาวต่างๆ

สำหรับการนำคอนจูเกตพอลิเมอร์ไปประยุกต์ใช้ในเทคโนโลยีต่างๆดังที่กล่าวมาแล้ว จำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องทำการศึกษาค้นคว้าพื้นฐานที่ส่งผลกระทบต่อสมบัติของสารเหล่านี้ให้เกิดความเข้าใจอย่างลึกซึ้ง เพื่อที่จะสามารถควบคุมสมบัติระดับโมเลกุลของสารได้ ตัวอย่างเช่น ในการพัฒนาเทคโนโลยี plastic solar cell นั้นจะต้องสามารถควบคุมให้สารสามารถนำไฟฟ้าได้ดี มีความเสถียรสูง และมีประสิทธิภาพสูงในการเปลี่ยนจากพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้า ซึ่งการควบคุมให้ได้สมบัติตามที่ต้องการเป็นหัวข้อที่ได้รับความสนใจศึกษากันอย่างแพร่หลาย โดยทั่วไปแล้วแนวทางในการปรับเปลี่ยนสมบัติของสารคอนจูเกตพอลิเมอร์ สามารถแบ่งออกได้เป็นสองแนวทางหลักๆ คือ



รูปที่ 2.11 การเกิดคอนจูเกชันของ π อิเล็กตรอนในสายโซ่พอลิเมอร์^[19]

1. ทำการสังเคราะห์สารชนิดใหม่ๆ ขึ้นมา โดยทำการดัดแปลงโครงสร้างภายในเพื่อให้ได้สารที่มีสมบัติตามที่ต้องการ

2. ควบคุมการจัดเรียงตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ ซึ่งจากการศึกษาของนักวิจัยหลายกลุ่มพบว่าสามารถควบคุมให้สารคอนจูเกตพอลิเมอร์เปล่งแสงในช่วงความยาวคลื่นที่ต้องการหรือให้ค่าการนำไฟฟ้าได้ตามที่ต้องการ ด้วยการควบคุมรูปร่าง (conformation) ของสายโซ่พอลิเมอร์ พฤติกรรมการจัดเรียงตัวของโมเลกุลและการเข้าจับกันของสายโซ่ซึ่งส่งผลต่อ π - π communication ภายในโมเลกุลและระหว่างโมเลกุล และความยาวของการเกิดคอนจูเกชัน ซึ่งพฤติกรรมการจัดเรียงตัวของสายโซ่พอลิเมอร์มีความแตกต่างกันเมื่ออยู่ในรูปของสารละลายและฟิล์มบาง โดยสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ปรัชการณณ์ ดังต่อไปนี้ (แสดงดังในรูปที่ 2.12)

2.2.1 Intramolecular effect

เป็นปรัชการณณ์ที่กล่าวถึงลักษณะรูปร่างของสายโซ่พอลิเมอร์เดี่ยว (isolated chains) ในสารละลายความเข้มข้นต่ำ เนื่องจากที่สารละลายความเข้มข้นต่ำนั้น จำนวนของสายโซ่พอลิเมอร์ที่ละลายอยู่ในสารละลายมีปริมาณน้อย จึงสามารถพิจารณาสายโซ่พอลิเมอร์เป็นสายโซ่พอลิเมอร์เดี่ยวๆ ได้ ซึ่งศึกษาได้จากสเปกตรการดูดกลืนแสง (absorption spectra) โดยทั่วไปแล้วลักษณะรูปร่างของสายโซ่พอลิเมอร์เดี่ยวในสารละลายสามารถจำแนกออกเป็น 2 ลักษณะด้วยกันคือ สายโซ่พอลิเมอร์มีการยืดตัว (extended chains) และสายโซ่พอลิเมอร์มีการม้วนตัว (collapsed chains) ขึ้นอยู่กับอันตรกิริยาระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์เองกับตัวทำละลายที่เลือกใช้ โดยปกติแล้วการยืดตัวของสายโซ่พอลิเมอร์เกิดขึ้นเนื่องจากการเลือกใช้ตัวทำละลายที่ดี (good

solvent) ในการเตรียมสารละลาย ซึ่งทำให้อันตรกิริยาระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์และตัวทำละลายเกิดขึ้นได้ดี เป็นเหตุทำให้ π อิเล็กตรอนในสายโซ่พอลิเมอร์สามารถเคลื่อนที่ (electron delocalization) ได้ดี นอกจากนี้ระยะคอนจูเกตของสายโซ่พอลิเมอร์ยังเพิ่มขึ้นอีกด้วย โดยจะแสดงสมบัติทางแสงแบบ red shift ในสเปกตรารการดูดกลืนแสง ในขณะที่การม้วนตัวของสายโซ่พอลิเมอร์เกิดขึ้นเนื่องจากการเลือกใช้ตัวทำละลายที่ไม่ดี (poor solvent) ในการเตรียมสารละลาย ซึ่งจะส่งผลในทางตรงกันข้ามกับการเลือกใช้ตัวทำละลายที่ดีในการเตรียมสารละลาย คือ อันตรกิริยาระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์และตัวทำละลายเกิดขึ้นได้ไม่ดี ซึ่งจะป้องกันการเคลื่อนที่ของ π อิเล็กตรอนในสายโซ่พอลิเมอร์ทำให้ไม่สามารถเคลื่อนที่ได้อย่างสะดวก และระยะคอนจูเกตของสายโซ่พอลิเมอร์ลดลงอีกด้วย โดยจะแสดงสมบัติทางแสงแบบ blue shift ในสเปกตรารการดูดกลืนแสงเช่นกัน

จากทั้งหมดที่กล่าวมาแสดงให้เห็นว่าการที่สายโซ่พอลิเมอร์เดี่ยวมีรูปร่างของสายโซ่พอลิเมอร์ที่ต่างกันนั้นย่อมส่งผลทำให้เกิดสมบัติทางแสงที่ต่างกัน และเมื่อทำการเตรียมสารละลายที่ความเข้มข้นสูงขึ้นหรือทำการเตรียมเป็นฟิล์มบางคาดว่าจะส่งผลทำให้เกิดการจัดเรียงตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ (intermolecular effect) ที่ต่างกัน ซึ่งจะส่งผลทำให้สมบัติทางแสงและทางไฟฟ้าที่ได้ต่างกันตามไปด้วย

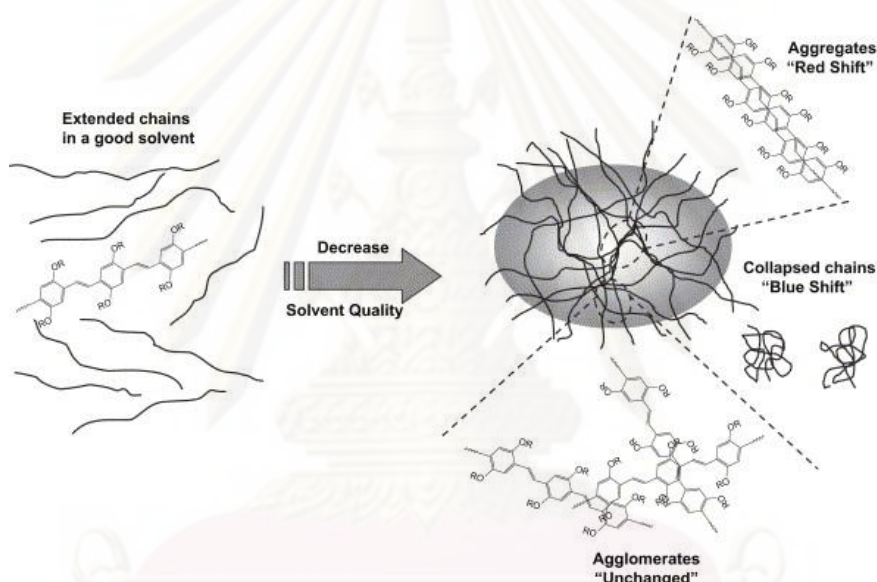
2.2.2 Intermolecular effect

เป็นปรากฏการณ์ที่กล่าวถึงการจัดเรียงตัวของสายโซ่พอลิเมอร์หลายๆ เส้นในสารละลาย ความเข้มข้นสูงหรือในฟิล์มบาง เนื่องจากการจัดเรียงตัวของสายโซ่พอลิเมอร์นั้นมีความสำคัญต่อสมบัติทางแสงและทางไฟฟ้าของพอลิเมอร์ โดยปกติแล้วสายโซ่พอลิเมอร์มีการจัดเรียงตัวได้หลายรูปแบบ แต่ในที่นี้ขอกล่าวถึงเฉพาะการจัดเรียงตัวแบบ aggregation และ agglomeration เท่านั้น ซึ่งรายละเอียดสามารถแสดงได้ดังต่อไปนี้

1 การจัดเรียงตัวแบบ aggregation คือการที่สายโซ่พอลิเมอร์มาซ้อนทับกันอย่างเป็นระเบียบ ซึ่งเรียกว่า interchain stacking ด้วยแรงดึงดูดอ่อนๆ ระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์กันเอง เรียกว่า π - π interaction ส่งผลทำให้เกิดการซ้อนทับกันระหว่าง π orbitals ของหลายๆ โมเลกุลในสายโซ่พอลิเมอร์ ด้วยเหตุนี้จึงทำให้ π อิเล็กตรอนนอกจากจะเคลื่อนที่ไปมาภายในสายโซ่พอลิเมอร์ได้แล้วยังสามารถเคลื่อนที่ไปมาระหว่างโมเลกุลของสายโซ่พอลิเมอร์ที่อยู่ข้างเคียงได้อีกด้วย โดยปกติแล้วการจัดเรียงตัวแบบ aggregation ซึ่งดูได้จากสมบัติ red shift ในสเปกตรารการดูดกลืนแสง และคาดว่าจะส่งผลทำให้สมบัติการนำไฟฟ้าดีขึ้นอีกด้วย

2 การจัดเรียงตัวแบบ agglomeration คือการที่สายโซ่พอลิเมอร์มาเกาะกันอย่างไม่เป็นระเบียบ ทำให้ไม่มีการซ้อนทับกันระหว่าง π orbitals ของหลายๆ โมเลกุลในสายโซ่พอลิเมอร์ ด้วยเหตุนี้จึงทำให้ไม่มีการเคลื่อนที่ไปมาระหว่างโมเลกุลของสายโซ่พอลิเมอร์ที่อยู่ข้างเคียงของ π อิเล็กตรอนได้ จึงคาดว่าสมบัติการนำไฟฟ้าน่าจะไม่ดีตามไปด้วย

แต่อย่างไรก็ตามคำว่า aggregation และ agglomeration อาจมีการใช้สลับกันไปมาได้ ซึ่งให้ความหมายที่คลุมเครือ ดังนั้น เพื่อให้มีความเข้าใจตรงกัน ในงานวิจัยนี้จึงนิยามคำว่า aggregation ในความหมายที่สายโซ่พอลิเมอร์มีการจัดเรียงตัวแบบเป็นระเบียบ และคำว่า agglomeration ในความหมายที่สายโซ่พอลิเมอร์มาเกาะกันอย่างไม่เป็นระเบียบ



รูปที่ 2.12 ลักษณะรูปร่างและการจัดเรียงตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ในสารละลาย^[25]

2.3 ไทเทเนียมไดออกไซด์

ไทเทเนียมไดออกไซด์หรือไททาเนีย (TiO_2)^[26-31] เป็นสารประกอบออกไซด์ของโลหะไทเทเนียม (Ti) ลักษณะโดยทั่วไปมีสีขาวทึบแสง มวลโมเลกุล 79.9 เป็นวัสดุที่มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ โครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ แบ่งออกได้ 3 ชนิดด้วยกัน ดังต่อไปนี้

1. รูไทล์ (rutile) มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล (tetragonal)
2. อานาเทส (anatase) มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล (tetragonal)
3. บรูไคต์ (brookite) มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก (orthorhombic)

โครงสร้างผลึกอานาเทส รูไทล์ และบรูไคต์ แสดงดังรูปที่ 2.13 ในรูปของ TiO_2 ซึ่งเป็นปริมาตรฐานสี่เหลี่ยมประกบกันที่เรียกว่าออกตะฮีดรอล (octahedral) โดยโครงสร้างผลึกทั้ง 3 ชนิดนี้มีลักษณะการบิดตัวของออกตะฮีดรอลและรูปแบบการเรียงตัวของออกตะฮีดรอลที่แตกต่างกันเรียงต่อกันโดยใช้ส่วนยอดของออกตะฮีดรอล ในขณะที่โครงสร้างผลึกรูไทล์เกิดจากการเรียงต่อกันโดยใช้ส่วนขอบของออกตะฮีดรอล และโครงสร้างผลึกบรูไคต์เกิดจากการเรียงต่อกันโดยใช้ทั้งส่วนยอดและส่วนขอบของออกตะฮีดรอล ลักษณะเฉพาะของรูไทล์ อานาเทส และบรูไคต์ แสดงในตารางที่ 2.1

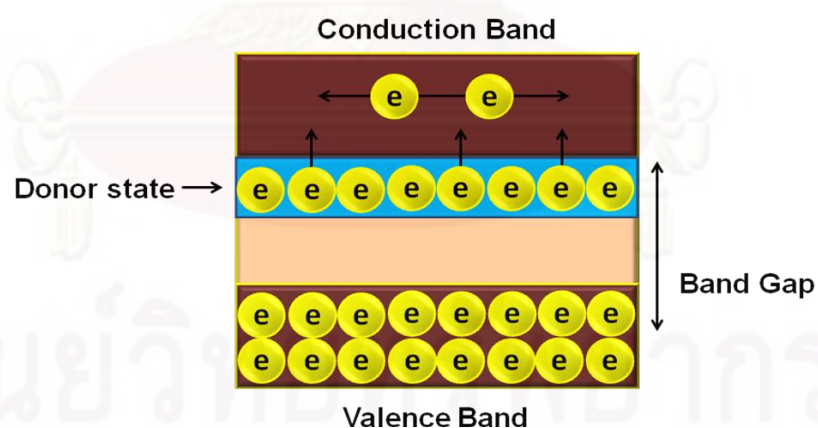


รูปที่ 2.13 ลักษณะโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์^[32]

เนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์มีตำแหน่งที่ว่างของออกซิเจนในโครงสร้างผลึก ดังนั้นไทเทเนียมไดออกไซด์จึงมีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor)^[33-34] ทำให้มีความสามารถในการนำไฟฟ้า เนื่องจากสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นจะมีอิเล็กตรอนที่เกินมาในโครงสร้างหรือบางที่เรียกว่า donor ซึ่งอิเล็กตรอนจะถูกดึงดูดไว้ด้วยแรง electrostatic อย่างอ่อนๆ มีระดับพลังงานอยู่ในแบนด์แกปหรือเรียกว่า donor state และอยู่ใกล้กับชั้นของแถบการนำ (conduction band) เมื่อสารกึ่งตัวนำถูกกระตุ้นด้วยแสงอิเล็กตรอนส่วนเกินจะหลุดจากโฟตอนที่มีพลังงานเท่ากับพลังงานที่ดึงดูดตัวมันเองไว้ ทำให้อิเล็กตรอนส่วนเกินถูกกระตุ้นให้ขึ้นไปอยู่ในชั้นของแถบการนำเกิดเป็นอิเล็กตรอนอิสระขึ้น ส่งผลทำให้ไม่เกิดโฮลใน valence band การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนอิสระที่เกิดขึ้นส่งผลให้เกิดการนำไฟฟ้าขึ้นในวัสดุนั้นเอง ดังแสดงในรูปที่ 2.14

ตารางที่ 2.1 ลักษณะของไทเทเนียมไดออกไซด์^[29]

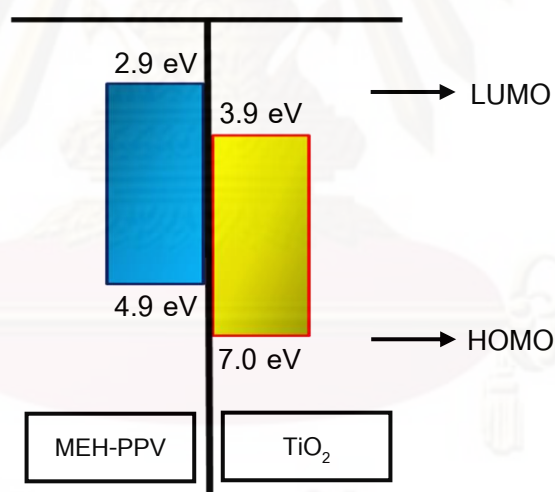
	Rutile TiO ₂	Anatase TiO ₂	Brookite TiO ₂
Form.Wt.	79.890	79.890	79.890
Atoms/Unit cell (Z)	2	4	8
Crystal System	Tetragonal	Tetragonal	Orthorhombic
Point Group	4/mmm	4/mmm	mmm
Space Group	P4 ₂ /mnm	I4 ₁ /amd	Pbca
<i>Unit Cell</i>			
A (Å)	4.5845	3.7842	9.184
B (Å)	2.9533	9.5146	5.447
C (Å)	62.07	136.25	5.145
Vol			257.38
Molar Volume	18.693	20.156	19.377
Density	4.2743	3.895	4.123



รูปที่ 2.14 กระบวนการที่เกิดขึ้นเมื่อสารกึ่งตัวนำไททาเนียมชนิดเอ็นถูกกระตุ้นด้วยแสง

นอกจากไทเทเนียมไดออกไซด์จะมีสมบัติความเป็นสารกึ่งตัวที่ดีแล้ว ยังมีสมบัติที่ดีด้านอื่นๆ อีก ไม่ว่าจะเป็น มีค่าดัชนีหักเหแสงที่สูง ($n \sim 2.5$ และ $n \sim 2.7$ สำหรับโครงสร้างผลึกอานาเทสและรูไทล์ ตามลำดับ) สามารถดูดซับรังสี UVA ซึ่งเป็นแสงช่วงความยาวคลื่นน้อยกว่าความยาวคลื่นที่ดวงตาของมนุษย์เราสามารถมองเห็น (UVA มีความยาวคลื่นประมาณ 400-320 นาโน

เมตร) มีความเสถียรทางเคมีง่ายต่อการควบคุมขนาดและรูปร่าง ที่สำคัญราคาถูก จากสมบัติต่างๆดังที่ได้กล่าวมานี้จึงนิยมนำไปประยุกต์ใช้ในสารเชิงประกอบระหว่างวัสดุที่เป็นสารอินทรีย์กับสารอินทรีย์ เพื่อทำหน้าที่ในการเปลี่ยนพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้า ซึ่งอุปกรณ์ที่ว่านี้เรียกว่าพลาสติกโฟโตโวลตาอิก ใน plastic solar cell นอกจากสมบัติดังที่ได้กล่าวมาแล้ว แต่เงื่อนไขที่สำคัญอีกหนึ่งอย่างสำหรับการนำไทเทเนียมไดออกไซด์ไปประยุกต์ใช้งานในพลาสติกโฟโตโวลตาอิก คือมีแถบพลังงาน LUMO มีค่าอยู่ระหว่างแถบพลังงาน LUMO ของวัสดุอินทรีย์กับขั้วไฟฟ้าที่เลือกใช้ ซึ่งในที่นี้คือพอลิเมอร์ MEH-PPV เพื่อช่วยในเรื่องการแยกกันของประจุ พาหะ (อิเล็กตรอนและโฮล) ให้เกิดขึ้นได้อย่างมีประสิทธิภาพที่สุด ดังที่ได้กล่าวไว้แล้วในหัวข้อ 1.1 โดยมีค่าระดับพลังงาน LUMO-HOMO อยู่ในช่วง 3.9-7.0 eV^[33] ส่วนพอลิเมอร์ MEH-PPV มีค่าระดับพลังงาน LUMO-HOMO อยู่ในช่วง 2.9-4.9 eV^[33] ดังแสดงในรูปที่ 2.15 ซึ่งไทเทเนียมไดออกไซด์จะทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอน (acceptor) ในโครงสร้างของสารเชิงประกอบนั้น ในขณะที่พอลิเมอร์ MEH-PPV จะทำหน้าที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอน (donor) นอกจากนี้ไทเทเนียมไดออกไซด์ยังช่วยให้พอลิเมอร์ MEH-PPV มีการดูดกลืนแสงและมีความเสถียรในช่วงยูวีได้มากขึ้น



รูปที่ 2.15 ระดับพลังงาน HOMO-LUMO ของพอลิเมอร์ MEH-PPV และไทเทเนียมไดออกไซด์^[33]

2.4 ตัวทำละลาย (Solvents)^[35-36]

การเตรียมสารละลายพอลิเมอร์ โดยใช้ตัวทำละลายต่างชนิดกัน จะส่งผลให้ลักษณะรูปร่างของสายโซ่พอลิเมอร์มีความแตกต่างกันไป และขนาดของสายโซ่พอลิเมอร์ซึ่งวัดได้จากค่า R (radius of gyration) แตกต่างกันด้วย โดยใน bulk polymer สายโซ่จะอยู่ในลักษณะม้วนตัวและมี

ค่า R เท่ากับ unperturbed coil เมื่อนำ bulk polymer ไปเตรียมเป็นสารละลาย ค่า R จะเปลี่ยนแปลงไปขึ้นอยู่กับตัวทำละลายที่ใช้ โดยค่า R ของสายโซ่พอลิเมอร์ในสารละลายหาได้จาก ซึ่งสามารถหาได้จาก การคำนวณทางทฤษฎี (simulation) การใช้เทคนิค NMR และการใช้เทคนิค light scattering เป็นต้น การเปลี่ยนแปลงลักษณะรูปร่างของสายโซ่พอลิเมอร์ในสารละลายเป็นผลจากอันตรกิริยา 3 ชนิดที่เกิดขึ้นในสารละลาย ได้แก่ อันตรกิริยาระหว่างตัวทำละลายกับตัวทำละลาย อันตรกิริยาระหว่างตัวทำละลายกับสายโซ่พอลิเมอร์ และอันตรกิริยาระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์กับสายโซ่พอลิเมอร์ โดยสามารถแยกประเภทของตัวทำละลายได้เป็น 3 ประเภท ดังต่อไปนี้

2.4.1 ตัวทำละลายซีต้า (zeta solvents)

ตัวทำละลายซีต้า คือ ตัวทำละลายที่ไม่ส่งผลต่อค่า R ของสายโซ่พอลิเมอร์ในสารละลาย เกิดการเปลี่ยนแปลง โดยค่า R ของสายโซ่พอลิเมอร์ในสารละลายยังคงมีขนาดใกล้เคียงกันกับค่า R ของ unperturbed coil (รูปที่ 2.16 (ก) และ (ข)) เนื่องจากอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นทั้ง 3 ชนิดในสารละลายมีค่าใกล้เคียงกัน นั่นเอง

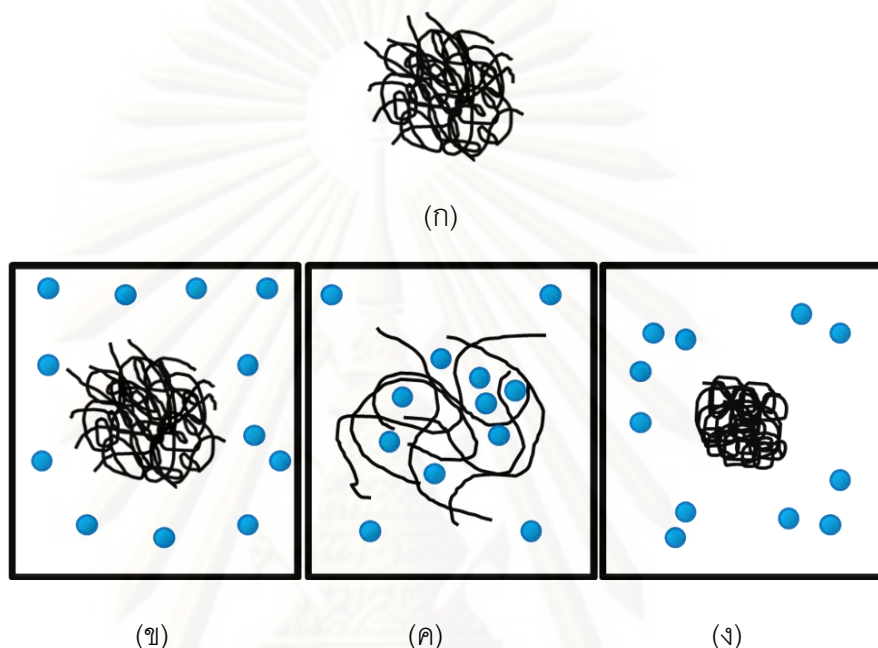
2.4.1 ตัวทำละลายที่ดี (good solvents)

สำหรับการใช้ตัวทำละลายที่ดีในการเตรียมสารละลาย ส่งผลให้อันตรกิริยาระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์กับตัวทำละลายเกิดขึ้นได้มากกว่าอันตรกิริยาระหว่างตัวทำละลายกับตัวทำละลายและอันตรกิริยาระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์ เอง ทำให้สายโซ่พอลิเมอร์มีลักษณะยืดตัว (extended conformation) ดังแสดงในรูปที่ 2.16 (ค) เนื่องจาก การแพร่ผ่านของโมเลกุลของตัวทำละลาย (แทนด้วยสัญลักษณ์ ●) เข้าไปในช่องว่างระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์ ซึ่งเป็นผลจากแรงผลัก (repulsive force) ระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์ด้วยกันเอง การยืดตัวของสายโซ่พอลิเมอร์นั้นส่งผลให้กลุ่มพอลิเมอร์ในสารละลายมีขนาดใหญ่ขึ้น นั่นคือค่า R มีขนาดมากกว่าค่า R ของ unperturbed coil ตัวอย่างของตัวทำละลายที่ดีสำหรับพอลิเมอร์ MEH-PPV ได้แก่ ไดคลอโรมีเทน^[37] คลอโรฟอร์ม^[21] และคลอโรเบนซีน^[38] เป็นต้น

2.4.2 ตัวทำละลายที่ไม่ดี (poor solvents)

สำหรับการใช้ตัวทำละลายที่ไม่ดีในการเตรียมสารละลาย พบว่า อันตรกิริยาระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์และตัวทำละลายเกิดขึ้นได้น้อยกว่าอันตรกิริยาระหว่างตัวทำละลายกับตัวทำละลาย และอันตรกิริยาระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์เอง ส่งผลให้สายโซ่พอลิเมอร์มีการม้วนตัวหรือหดเข้าหาตัวเอง (collapsed coil conformation) มากขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.16 (ง) เนื่องจาก สายโซ่พอลิ

เมอร์มีแรงดึงดูดระหว่างกันมากจึงต้านการเข้ามาใกล้ของโมเลกุลตัวทำละลาย เป็นเหตุให้สายโซ่พอลิเมอร์มีการม้วนตัวมากขึ้นและส่งผลให้กลุ่มพอลิเมอร์มีขนาดเล็กลง โดยมีค่า R น้อยกว่าค่า R ของ unperturbed coil ตัวอย่างของตัวทำละลายที่ไม่ดีสำหรับพอลิเมอร์ MEH-PPV เช่น เตตระไฮโดรฟูแรน^[37] และโทลูอีน^[37] เป็นต้น

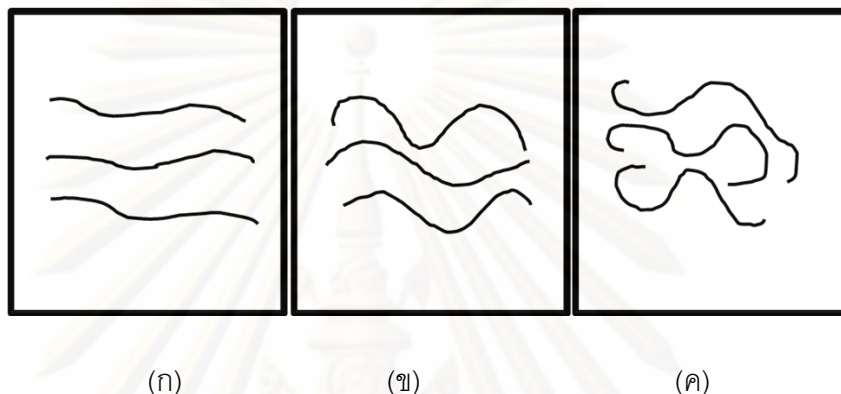


รูปที่ 2.16 ลักษณะรูปร่างของ (ก) bulk polymer (ข) สายโซ่พอลิเมอร์ในตัวทำละลายซีต้า (zeta solvents) (ค) สายโซ่พอลิเมอร์ยืดตัวในตัวทำละลายที่ดี (good solvents) (ง) สายโซ่พอลิเมอร์ม้วนตัวในตัวทำละลายที่ไม่ดี (poor solvents)^[35]

ลักษณะรูปร่างของคอนจูเกตพอลิเมอร์ ส่งผลโดยตรงต่อสมบัติทางแสง โดยพบว่า การเลือกใช้ชนิดของตัวทำละลายที่ต่างกัน ส่งผลให้ลักษณะรูปร่างของสายโซ่พอลิเมอร์มีความต่างกันตามไปด้วย อาทิเช่น การยืดตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ ส่งผลให้ระยะคอนจูเกตยาวขึ้น อิเล็กตรอนเกิดการเคลื่อนที่ของได้ดี โดยแสดงสมบัติทางแสงแบบ red shift ในขณะที่การม้วนตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ส่งผลให้ระยะคอนจูเกตสั้นลง อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ของได้น้อยลง โดยแสดงสมบัติทางแสงแบบ blue shift ซึ่งลักษณะรูปร่างของพอลิเมอร์ที่ต่างกันในการละลายจะส่งผลต่อการจัดเรียงตัวของพอลิเมอร์เมื่ออยู่ในรูปฟิล์มบางด้วย

สำหรับตัวทำละลายที่เลือกใช้ในงานวิจัยนี้ได้แก่ คลอโรเบนซีน (Chlorobenzene) โทลูอีน (Toluene) ซึ่งมีโครงสร้างแบบอะโรมาติก และเตตระไฮโดรฟูแรน (Tetrahydrofuran) ที่มีโครงสร้างแบบอะลิฟาติก โดยจากงานวิจัยที่ผ่านมา^[37-39] พบว่า สายโซ่พอลิเมอร์ MEH-PPV มีลักษณะรูปร่างที่ต่างกันเมื่อละลายอยู่ในตัวทำละลายทั้ง 3 ชนิด การใช้คลอโรเบนซีนซึ่งเป็นตัวทำ

ละลายที่ดีในการเตรียมสารละลายนั้น ส่งผลให้สายโซ่พอลิเมอร์ MEH-PPV มีการยืดตัวดีที่สุด ดังแสดงในรูปที่ 2.17 (ก) เมื่อเทียบกับการใช้เตตระไฮโดรฟูแรนและโทลูอินซึ่งเป็นตัวทำละลายที่ไม่ดี โดยพบว่า สายโซ่พอลิเมอร์มีการยืดตัวได้น้อยลงเมื่อละลายอยู่ในตัวทำละลายทั้งสองและเกิดการม้วนตัวของสายโซ่พอลิเมอร์มากขึ้นเมื่อใช้ตัวทำละลายโทลูอินเปรียบเทียบกับตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรน ดังแสดงในรูป 2.17 (ข) และ (ค)



รูปที่ 2.17 ลักษณะรูปร่างของสายโซ่พอลิเมอร์ MEH-PPV ในสารละลายด้วยตัวทำละลาย (ก) คลอโรเบนซีน (ข) เตตระไฮโดรฟูแรน (ค) โทลูอิน

2.5 สมบัติการละลายของพอลิเมอร์ (Solubility Property)^[40-41]

สำหรับการเตรียมสารละลายของสารอินทรีย์นั้น การศึกษาถึงสมบัติการละลายนับว่ามีความสำคัญมาก โดยเฉพาะในกรณีของพอลิเมอร์นำไฟฟ้า ซึ่งสมบัติการละลายจะส่งผลต่อลักษณะรูปร่างของสายโซ่พอลิเมอร์ และส่งผลต่อสมบัติทางแสงและทางไฟฟ้า ต่อไป การละลายจะเกิดขึ้นได้เมื่อโมเลกุลของตัวทำละลายและตัวถูกละลายสามารถเข้ากันได้และอยู่ร่วมกันโดยไม่มีแนวโน้มจะแยกจากกัน อัตราการละลายนั้น ขึ้นอยู่กับหลายตัวแปร อาทิเช่น ขนาดโมเลกุลของตัวทำละลายและอุณหภูมิ เป็นต้น การที่โมเลกุลต่างชนิดจะอยู่ร่วมกันได้นั้น แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลที่ต่างกันจะต้องมีค่ามากกว่าแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลชนิดเดียวกัน

การวัดแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลที่เหมาะสมจะอาศัยค่า CED (cohesive energy density) ซึ่งเป็นพลังงานที่ทำให้ของเหลวปริมาตร 1 โมลกลายเป็นไอ (energy of vaporization per molar volume) ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสูตร

$$CED = \frac{\Delta E_v}{V} = \frac{(\Delta H_v - RT)}{M/D}$$

โดยที่

ΔE_v คือ พลังงานที่ใช้ในการระเหย

ΔH_v คือ ความร้อนของการระเหย

R คือ ค่าคงที่ของก๊าซ

T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์

V คือ ปริมาตรโดยโมลของของเหลว

M คือ น้ำหนักโมเลกุล

D คือ ความหนาแน่น

ค่า CED มีหน่วยเป็น cal/cm^3 หรือเมกะปาสคาลในหน่วย SI ซึ่งสามารถหาค่าตัวแปรของการละลายของสารอินทรีย์ชนิดไม่มีขั้ว โดยการคำนวณจากสมการของฮิล เดอแบรอนด์นั่นเอง ดังนั้นรากที่สองของค่า CED คือค่าตัวแปรการละลายนั่นเอง (Solubility parameter, δ) ซึ่งมีหน่วยเป็น $(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$ หรือ $\text{MPa}^{1/2}$

จากข้อมูลเบื้องต้นสามารถที่จะหาค่าตัวแปรการละลายของสารละลายอินทรีย์ที่ไม่มีขั้วได้ โดยพิจารณาจากค่า ΔH_v (ดังแสดงในภาคผนวก ก ตารางที่ 1) ยังมีอีกหนึ่งวิธีที่สามารถหาค่าตัวแปรการละลายของสารละลายอินทรีย์ที่ไม่มีขั้วได้เช่นกัน โดยพิจารณาจากค่าคงที่ของแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลตามโครงสร้าง เคมีของสาร (ดังแสดงในภาคผนวก ก ตารางที่ 3) ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการ

$$\delta = \frac{\rho \sum G}{M}$$

โดยที่

G คือ ค่าคงที่แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลตามโครงสร้างทางเคมีของสาร มีหน่วยเป็น ฮิลเดอแบรอนด์ (Hilderbrand unit, H)

M คือ น้ำหนักโมเลกุล

ρ คือ ความหนาแน่น

จากข้อมูลในเบื้องต้นสามารถสรุปได้ว่าการหาค่าตัวแปรการละลายของตัวทำละลายทำได้โดยง่ายไม่ว่าจะหาจากค่าพลังงานโคฮีซีฟ หรือจากการคำนวณตามโครงสร้างทางเคมีโดยอาศัยค่าคงที่ G ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว

เมื่อพอลิเมอร์ถูกใส่ลงไปในตัวทำละลายอินทรีย์ จะเกิดขึ้นตอน ขึ้นดังนี้

1. สายโซ่พอลิเมอร์มีการบวมตัวอย่างช้าๆ เรียกว่า salvation ซึ่งโมเลกุลของตัวทำละลายจะถูกดูดซับเข้าไปอยู่ระหว่างโมเลกุลของสายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้มีการเปลี่ยนแปลงขนาดเนื่องมาจากการขยายตัว

2. เมื่อสายโซ่พอลิเมอร์เกิดการบวมตัวจนถึงจุดๆ หนึ่ง โมเลกุลของสายโซ่พอลิเมอร์จะแยกออกจากกัน ได้เป็นสารละลายพอลิเมอร์ โดยไม่มีการแตกหักของพันธะปฐมภูมิในการละลายนี้

2.6 การกระจายตัวของอนุภาคเซรามิกในสารแขวนลอย^[42-43]

การเตรียมสารแขวนลอยโดยการเติมผงเซรามิกลงในของเหลวหรือตัวทำละลาย ผงเซรามิกจะไม่สามารถกระจายตัวได้ดี และมีแนวโน้มที่จะเข้ารวมตัวและเกาะตัวกันเป็นกลุ่มอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ ซึ่งส่งผลให้เกิดการตกตะกอนของอนุภาคขึ้น ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีการเติมสารช่วยกระจายตัวลงไปในสารแขวนลอยเพื่อลดปัญหาดังกล่าว

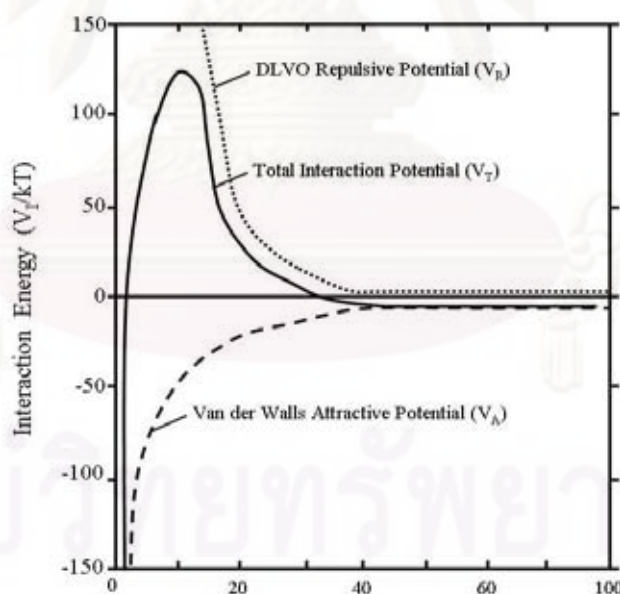
จากทฤษฎี DLVO โดย Deryaguin กับ Landau และ Verwey กับ Overbeek ได้อธิบายเสถียรภาพของการแขวนลอยของอนุภาคในตัวกลางว่า ขึ้นอยู่กับพลังงานศักย์รวม ดังสมการนี้

$$V_T = V_A + V_R + V_S$$

เมื่อ

V_T	=	พลังงานศักย์รวม (total potential energy) มีหน่วยเป็น joule
V_A	=	พลังงานศักย์ดึงดูดแวนเดอร์วาลส์ (van der waals attractive potential energy)
V_R	=	พลังงานศักย์ผลัก (repulsive potential energy)
V_S	=	พลังงานศักย์เนื่องมาจากตัวกลาง (potential energy due to solvent)

เราอาจจะประมาณได้ว่า $V_T = V_A + V_R$ เพราะว่า V_S มีค่าน้อยมาก และหากเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง V_R , V_A และ V_T กับระยะห่างระหว่างอนุภาค (h) จะได้ความสัมพันธ์ดังรูปที่ 2.18 เมื่อ $V_R =$ DLVO repulsive potential, $V_A =$ van der waals attractive potential และ $V_T =$ total interaction potential $= V_A + V_R$ จากรูปที่ 2.18 จะเห็นได้ว่าเมื่ออนุภาคอยู่ใกล้กันมาก ๆ (h มีค่าใกล้ ๆ ศูนย์) พลังงานดึงดูด (V_A) จะมีอิทธิพลต่อ V_T มากกว่า V_R ทำให้ V_T มีค่าติดลบ แต่เมื่ออนุภาคอยู่ห่างกันมากขึ้น (h มีค่ามากขึ้น) V_R จะมีอิทธิพลต่อ V_T มากขึ้นจึงทำให้ V_T มีค่าเป็นบวกจนกระทั่งมีค่าเป็นบวกสูงที่สุด และเมื่ออนุภาคอยู่ห่างจาก กันออกไปอีก (h มีค่ามากขึ้นไปอีก) V_R และ V_A จะมีอิทธิพลต่อ V_T เท่ากัน ดังนั้น V_T จึงมีค่าเข้าใกล้ศูนย์ ทฤษฎี DLVO อธิบายว่าหากอนุภาค 2 อนุภาคที่เคลื่อนที่แบบ brownian เข้ามาชนกันด้วยพลังงานจลน์ที่มีค่ามากพอ พลังงานจลน์นั้นจะเอาชนะพลังงานศักย์ผลึก (V_R) ทำให้อนุภาคทั้ง 2 เข้ามาอยู่ใกล้กันมากพอที่พลังงานศักย์ดึงดูด (V_A) ดึงให้อนุภาคทั้ง 2 เข้ามาชิดกันแล้วเกิดการดูดจับกัน คือ เกิด agglomerate ขึ้นเมื่อหลาย ๆ อนุภาคเข้ามาดูดจับกันมากขึ้นก็จะเกิดการตกตะกอน (flocculation) ของกลุ่มอนุภาคตกตะกอนลงสู่ก้นภาชนะ โดยการตก ตะกอนนี้สามารถเปลี่ยนกลับมาแขวนลอยอยู่ในสมดุอีกครั้งได้



รูปที่ 2.18 ความสัมพันธ์ระหว่าง total interaction potential (V_T), attraction (V_A) และ repulsion (V_R) ของอนุภาคในน้ำ^[43]

แรงระหว่างอนุภาคสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ประเภท ดังนี้

1. แรงดูด ชนิด van der waals เป็นแรงดึงดูดทางไฟฟ้า ที่เกิดจากแรงดึงดูดระหว่างขั้วคู่ชนิดถาวรและขั้วคู่ชนิดเหนี่ยวนำ (permanent and induced dipoles) ที่อยู่บนพื้นผิวของอนุภาค
2. แรงทางไฟฟ้า (electrostatic force) เป็นแรงผลัทางไฟฟ้าระหว่างประจุชนิดเดียวกัน หรือแรงดึงดูดระหว่างประจุเดียวกัน

3. แรงผลัชนิด steric force เป็นแรงผลัที่เกี่ยวข้องกับสายโซ่พอลิเมอร์ที่เกาะอยู่บนผิวของอนุภาค แรงผลัจะเกิดขึ้นเมื่ออนุภาคเข้าใกล้กันมากจนกระทั่งสายโซ่พอลิเมอร์ซ้อนทับกัน

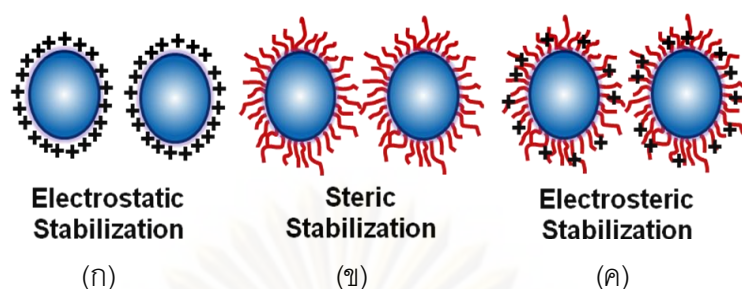
จะเห็นได้ว่าในทางทฤษฎีหากแรงดูดมีมากกว่าแรงผลัก็จะทำให้อนุภาค เกาะกันเป็นกลุ่มอนุภาคขนาดใหญ่ (flocculation) เกิดการตกตะกอนได้ง่าย แต่ถ้าแรงผลัมากกว่าแรงดูดจะทำให้อนุภาคแยกห่างออกจากกันเป็นอนุภาคเดี่ยว ๆ (single unit) และกระจายตัวอย่างเสถียรในสารแขวนลอย

กระบวนการที่ทำให้อนุภาคสามารถแขวนลอยอยู่ในสารแขวนลอยได้อย่างเสถียรโดยไม่จับตัวกันแล้วตกตะกอนลงมา เรียกว่า “stabilization” ซึ่งแบ่งได้ 3 แบบ คือ

1. Electrostatic stabilization^[44] เป็นการทำให้อนุภาคกระจายตัวและแขวนลอยได้อย่างเสถียรในตัวกลางด้วยแรงผลัระหว่างประจุไฟฟ้าที่เกิดขึ้นรอบ ๆ ผิวของอนุภาค ดังแสดงในรูปที่ 2.19 (ก) อนุภาคที่มีประจุชนิดเดียวกันเกิดการผลักัน ไม่เกาะกันเป็นกลุ่มอนุภาคขนาดใหญ่

2. Steric stabilization เป็นการทำให้อนุภาคแยกจากกันและกระจายตัวในสารแขวนลอยได้อย่างเสถียร ด้วยชั้นของพอลิเมอร์ที่ดูดซับอยู่บนผิวของอนุภาค ดังแสดงในรูปที่ 2.19 (ข) ชั้นของพอลิเมอร์จะเป็นตัวทำหน้าที่เหมือนกับเกราะกันชนไม่ให้อนุภาคเซรามิกเข้าใกล้กัน อนุภาคจึงไม่เกิดการดูดจับกันเป็นกลุ่มอนุภาคขนาดใหญ่

3. Electrosteric stabilization เป็นการทำให้อนุภาคกระจายตัวและแขวนลอยได้อย่างเสถียรในตัวกลาง โดยอาศัยหลักการของวิธีที่ 1 และ 2 รวมกัน กล่าวคือ ใช้สารช่วยกระจายตัวประเภทพอลิอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งสามารถแตกตัวให้ประจุลบหรือบวกได้ อนุภาคจะถูกแยกออกจากกันด้วยแรงผลั electrostatic จากประจุและแรงผลั steric จากความยาวของสายโซ่พอลิเมอร์ ดังแสดงในรูปที่ 2.19 (ค)



รูปที่ 2.19 การ stabilization ของอนุภาคเซรามิก (ก) Electrostatic stabilization
(ข) Steric stabilization และ (ค) Electrosteric stabilization^[43]

2.7 สารช่วยกระจายตัว (Dispersant)^[45-46]

อนุภาคของแข็งในสารแขวนลอยจะมีการจับตัวกันเป็นกลุ่มอนุภาคขนาดใหญ่และตกตะกอนส่งผลให้สมบัติที่ต้องการในการใช้งานลดลงหรือหมดไป เช่น พื้นที่ผิวที่ลดลงส่งผลให้ความสามารถในการเป็นตัวรับอิเล็กตรอนใน heterojunction ของอุปกรณ์โฟโตโวลตาอิกลดลง และสมบัติในการดูดซับแสงยูวีลดลง การช่วยให้อนุภาคของแข็งแยกออกจากกันและกระจายอย่างเสถียรในสารแขวนลอยทำได้โดยการเติมสารช่วยกระจายตัวซึ่งเป็นสารเคมีที่มีความสามารถในการปรับพื้นผิวระหว่างสารที่มีเฟสแตกต่างกัน โดยสารช่วยกระจายตัวสามารถจัดเรียงตัวไปตามขั้วของเฟส 2 เฟสที่ตรงข้ามกัน คือ ส่วนที่มีขั้ว (polar/hydrophilic) ของโมเลกุลของสารช่วยกระจายตัวจะจับกับเฟสที่มีความเป็นขั้วมากกว่า ในขณะที่ส่วนที่ไม่มีขั้ว (nonpolar/lipophilic) ของโมเลกุลของสารช่วยกระจายตัวจะจับกับเฟสที่ไม่มีขั้วหรือมีความเป็นขั้วน้อยกว่า

การจำแนกประเภทของสารช่วยกระจายตัวทำได้หลายแบบ แต่แบบที่ยอมรับอย่างกว้างขวาง คือ การจำแนกตามธรรมชาติของส่วนที่มีขั้วของโมเลกุลของสารช่วยกระจายตัว การแบ่งประเภทของสารช่วยกระจายตัวตามระบบนี้จัดอยู่บนพื้นฐานของความเป็น ionic และ nonionic ของสาร โดยไม่ได้ให้ความสำคัญต่อความแตกต่างของส่วนที่ไม่มีขั้วของโมเลกุล วิธีนี้จะสามารถแบ่งประเภทของสารช่วยกระจายตัวได้เป็น 4 กลุ่มใหญ่ ๆ ได้แก่

1. สารช่วยกระจายตัวประเภท amphoteric เป็นสารช่วยกระจายตัวที่ประจุไฟฟ้าบน hydrophilic สามารถให้ได้ทั้งประจุบวกและลบ โดยจะแสดงสมบัติประเภทใดขึ้นอยู่กับสภาพความเป็นกรด-ด่างของสภาวะแวดล้อม ถ้าสภาวะแวดล้อมเป็นด่าง ($\text{pH} > 7$) ประจุไฟฟ้าบน hydrophilic จะให้ประจุลบ ถ้าสภาวะแวดล้อม เป็นกรด ($\text{pH} < 7$) ประจุไฟฟ้าบน hydrophilic จะให้ประจุบวก และในสภาวะที่เป็นกลางจะไม่เกิดการให้ประจุไฟฟ้าบน hydrophilic ตัวอย่างของสารในกลุ่มนี้ ได้แก่ alkylamido alkyl amines และ alkyl substituted amino acid

2. สารช่วยกระจายตัวประเภท anionic เป็นสารช่วยกระจายตัว ที่ประจุไฟฟ้าบน hydrophilic เป็นประจุลบ ส่วนมากแสดงอยู่ในรูป carboxylate, sulfate, sulfonate หรือ phosphate ตัวอย่างของสารในกลุ่มนี้ ได้แก่ acylated amino acids and และ acyl peptides carboxylic acids

3. สารช่วยกระจายตัวประเภท cationic เป็นสารช่วยกระจายตัว ที่ประจุไฟฟ้าบน hydrophilic เป็นประจุบวก ส่วนมากเป็นพวก quaternary ammonium สารช่วยกระจายตัว ประเภทนี้จะไม่สามารถทำงานได้ในสภาวะที่เป็นด่างสูง (pH10 -11) เนื่องจาก ammonium salt จะมีการสูญเสียประจุบวก ทำให้เกิดการตกตะกอนได้ ตัวอย่างของสารในกลุ่มนี้ ได้แก่ quaternaries และ alkyl imidazolines

4. สารช่วยกระจายตัวประเภท nonionic surfactant สารช่วยกระจายตัวประเภทนี้จะต่างจากสารช่วยกระจายตัวประเภท anionic และ cationic ตรงที่เป็นโมเลกุลที่ไม่มีประจุ โดยมีพวก polyether หรือ polyhydroxyl เป็นกลุ่มที่แสดงสมบัติคล้ายพวกที่มีประจุ ตัวอย่างของสารในกลุ่มนี้ ได้แก่ alcohols และ alkanolamides

สำหรับสารช่วยกระจายตัวที่เลือกใช้ในงานวิจัยนี้ ได้แก่ กรดสเตียริก (stearic acid) และ กรดโอเลอิก (oleic acid) เป็นสารช่วยกระจายตัวประเภท anion โมเลกุลเล็กที่มีโครงสร้างทางเคมีต่างกัน เนื่องจากในงานวิจัยนี้เป็นการเตรียมสารเชิงประกอบระหว่างสารอินทรีย์และสารอินทรีย์ จำพวกพอลิเมอร์สายยาว เพื่อลดผลกระทบที่จะส่งผลกระทบต่อสมบัติของพอลิเมอร์สายยาวที่เป็น องค์ประกอบหลักและสารเชิงประกอบ สารช่วยกระจายตัวชนิดโมเลกุลเล็กจึงถูกเลือกนำมาใช้ งาน โดยจากงานวิจัยที่ผ่านมา^[47-48] พบว่า การใช้สารช่วยกระจายตัวทั้งสองส่งผลทำให้อนุภาค TiO_2 มีการกระจายตัวที่ดีในสารแขวนลอยที่เตรียมด้วยตัวทำละลายอินทรีย์

2.8 หลักการและเทคนิคในการวิเคราะห์

ในงานวิจัยนี้ใช้เทคนิคต่างๆ ในการวิเคราะห์สมบัติของวัสดุที่เตรียมได้ ดังต่อไปนี้ (1) UV-VIS spectroscopy โหมดการดูดกลืนแสง ใช้ในการศึกษาลักษณะรูปร่างของสายโซ่พอลิเมอร์ในตัวทำละลาย และการจัดเรียงตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ในสารละลายและในฟิล์มบาง (2) UV-VIS spectroscopy โหมดการส่องผ่านแสง ใช้ในการวิเคราะห์อนุภาค TiO_2 ระดับนาโนในสารละลาย (3) laser light scattering ใช้ในการวิเคราะห์ขนาดและการกระจายตัวของอนุภาค TiO_2 ระดับนาโนในสารละลาย (4) fluorescence spectroscopy ใช้ในการศึกษาการเปล่งแสงของฟิล์มบางที่เตรียมได้ และ (5) atomic force microscopy ใช้ในการศึกษาลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางและการกระจายตัวของอนุภาคบนชั้นสเตรต โดยหลักการของเทคนิคดังกล่าวข้างต้นแสดงดังต่อไปนี้

2.8.1 อัตราไวโอเลตและวิสิเบิลสเปกโตรสโคปี (UV-VIS Absorption Spectroscopy)

อัตราไวโอเลตและวิสิเบิลสเปกโตรสโคปี เป็นเครื่องมือที่ใช้สำหรับวิเคราะห์ความสามารถในการดูดกลืนแสงในช่วงยูวีและวิสิเบิล ซึ่งมีความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 190 ถึง 1100 นาโนเมตร ของวัสดุจำพวกอินทรีย์ สารประกอบเชิงซ้อน หรือสารอนินทรีย์ ทั้งที่มีสีและไม่มีสี โดยหลักการพื้นฐานคือ ให้แสงจากแหล่งกำเนิดแสงผ่านไปยังสารตัวอย่าง แสงบางส่วนจะถูกโมเลกุลของสารตัวอย่างดูดกลืนไว้ ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอน จากสถานะพื้น (ground state) ไปยังสถานะกระตุ้น (excited state) แล้วทำให้สมบัติของวัสดุเกิดการเปลี่ยนแปลงไปเนื่องจากมีอันตรกิริยา (interaction) ของโฟตอนเกิดขึ้นต่อโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์และพันธะของอะตอม ไอออนหรือโมเลกุลที่ใช้สร้างวัสดุชนิดนั้น ๆ ส่วนแสงที่เหลือจะผ่านไปยังตัวตรวจวัดเพื่อทำการแปลงสัญญาณออกมา ดังแสดงในรูปที่ 2.20 เมื่อทำการวัดความเข้มของแสงที่ผ่านมาจากตัวอย่างเทียบกับแสงจากแหล่งกำเนิดที่มีความยาวคลื่นค่าต่างๆ จะได้ค่าความสามารถในการส่งผ่านแสงของวัสดุ ตามกฎของ Beer-Lambert

$$T(\lambda) = (I_\lambda / I_\lambda^0)$$

เมื่อ $T(\lambda)$ คือ ค่าการส่งผ่านแสง

I_λ คือ กำลังการแผ่รังสีหลังจากผ่านชิ้นงานออกมา

I_λ^0 คือ กำลังการแผ่รังสีทั้งหมดก่อนผ่านชิ้นงาน

และค่าการดูดกลืนแสงของวัสดุที่เราจะศึกษาสามารถหาได้จากความสัมพันธ์ระหว่างการส่งผ่าน ดังนี้

$$A(\lambda) = -\log T(\lambda) = -\log(I_\lambda / I_\lambda^0)$$

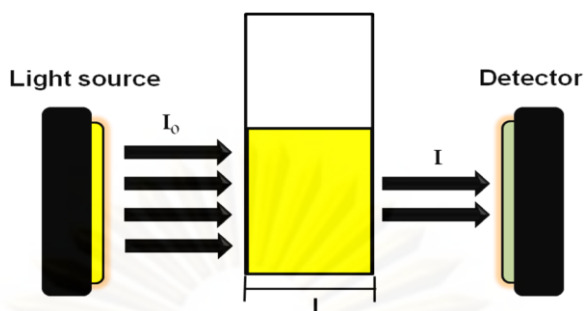
หรือ $A(\lambda) = \varepsilon(\lambda)lc$

เมื่อ $A(\lambda)$ คือ การดูดกลืนแสง

$\varepsilon(\lambda)$ คือ molar absorption ซึ่งขึ้นอยู่กับสมบัติเฉพาะของสารนั้นๆ หน่วยเป็น ($\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

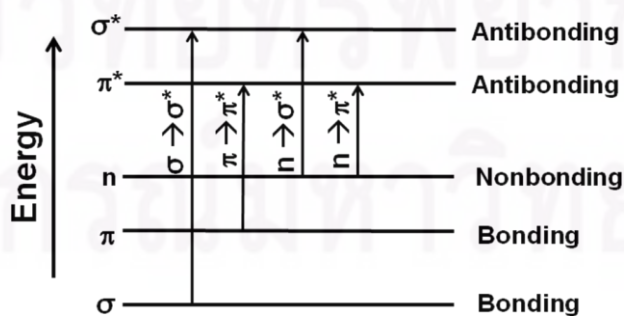
l คือ ความหนาของเซลล์ตัวอย่าง (cm)

c คือ ความเข้มข้น (mol L^{-1})



รูปที่ 2.20 แบบจำลองการฉายแสงผ่านตัวอย่าง

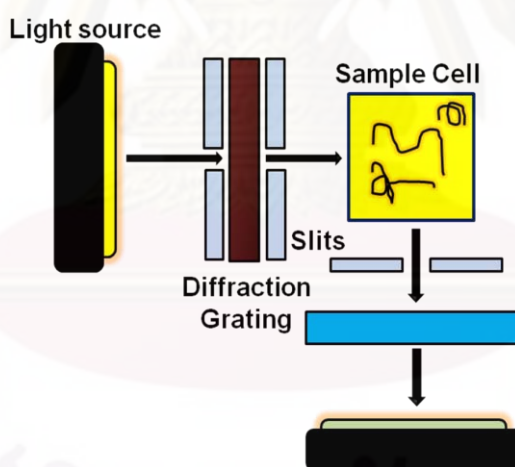
โดยปกติแล้วสารอินทรีย์ทุกชนิดสามารถดูดกลืนรังสีในช่วงยูวีได้ ซึ่งโมเลกุลของสารอินทรีย์ส่วนมากจะประกอบด้วยพันธะคู่ที่มีออร์บิทัลเชิงโมเลกุลด้วยกันสองแบบคือ σ ออร์บิทัล (sigma orbital) และ π ออร์บิทัล (Pi orbital) ส่วน π^* และ σ^* คือ การแพร่ประจุของออร์บิทัลที่ต้านพันธะ π และ σ นอกจากนี้ยังมีอิเล็กตรอนที่ไม่สร้างพันธะ ซึ่งอิเล็กตรอนเหล่านี้จะไม่เข้าคู่กัน แทนด้วยสัญลักษณ์คือ n สำหรับการแทนชั้้นทางอิเล็กตรอนิกจะเกิดขึ้นเมื่อมีการดูดกลืนรังสีที่มีพลังงานแน่นอน มี 4 แบบ ดังต่อไปนี้ $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ และ $\pi \rightarrow \pi^*$ โดยเรียงตามค่าพลังงานที่ใช้ในการกระตุ้นจากมากไปน้อย นอกจากนี้ยังพบอีกว่าการแทนชั้้นแบบ $n \rightarrow \pi^*$ และ $\pi \rightarrow \pi^*$ ดังแสดงในรูปที่ 2.21 นอกจากนี้ การเปลี่ยนแปลงเงื่อนไขในการทดลอง เช่น การเลือกใช้ตัวทำละลายต่างชนิดกัน อาจมีผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งของพีคหลัก (peak shift) และรูปร่างของสเปกตรการดูดกลืนแสง (absorption spectra) ได้ ถ้าสเปกตรการดูดกลืนแสงเลื่อนไปทางความยาวคลื่นที่มากขึ้น เรียกว่า bathochromic หรือ red shift ส่วนสเปกตรการดูดกลืนแสงเลื่อนไปทางความยาวคลื่นที่ สั้นลง เรียกว่า hypsochromic หรือ blue shift และถ้าความเข้มของการดูดกลืนแสงเพิ่มขึ้นจะเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า Hyperchromic Effect ในทางตรงกันข้ามถ้าความเข้มของการดูดกลืนแสงลดลงจะเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า Hypochromic Effect



รูปที่ 2.21 การจัดเรียงระดับพลังงานที่ทำให้อิเล็กตรอนเกิดการเปลี่ยนระดับพลังงานและผลการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในสารอินทรีย์^[49]

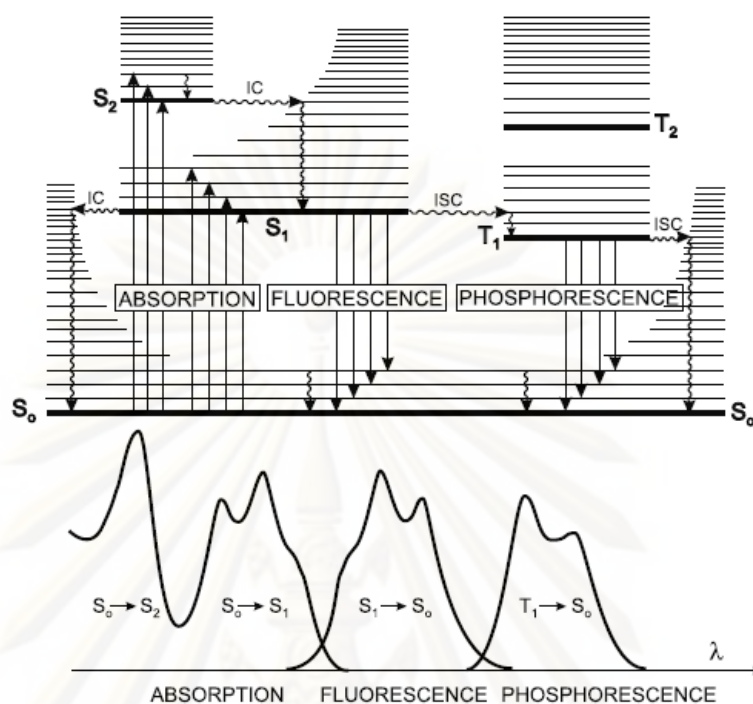
2.8.2 ฟลูออเรสเซนซ์ สเปกโตรสโคปี (Fluorescence Spectroscopy)^[49]

ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรสโคปี เป็นเครื่องมือที่ใช้ศึกษาถึงสมบัติการวาวแสงและเรืองแสงของโมเลกุลในสารตัวอย่าง โดยหลักการทำงานพื้นฐานคือ ให้แสงจากแหล่งกำเนิดแสง (ต้องใช้แหล่งกำเนิดแสงที่มีความเข้มสูง เพราะสภาพไวของเทคนิคนี้ขึ้นอยู่กับความเข้มแสง จึงนิยมใช้หลอด Xenon-arc และ Mercury-arc) ผ่านฟิลเตอร์หรือเกรตติง (grating) เพื่อตัดแสงบางส่วนที่ไม่ต้องการออกส่งผ่านไปยังเซลล์ใส่สารตัวอย่าง ดังแสดงในรูปที่ 2.22 โมเลกุลของสารตัวอย่างจะดูดกลืนแสง ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอน จากสถานะพื้น (ground state) ไปยังสถานะกระตุ้น (excited state) แล้วเกิดการผ่อนคลายของอิเล็กตรอนเพื่อกลับมาที่สถานะพื้นเหมือนเดิมส่งผลทำให้เกิดการปล่อยรังสีฟอสฟลูออเรสเซนซ์ (การเรืองแสง) และรังสีฟลูออเรสเซนซ์ (การวาวแสง) ขึ้น ซึ่งปริมาณการเรืองแสงและวาวแสงนั้น จะวัดออกมาในรูปของสเปกตรากการคายแสง (fluorescence spectra) ที่ความยาวคลื่นต่างๆ โดยประสิทธิภาพของความเข้มแสงที่คายออกมาเทียบกับความเข้มแสงที่ใช้ในการกระตุ้น เรียกว่า Fluorescence quantum yield (ϕ_x)



รูปที่ 2.22 แบบจำลองการฉายแสงผ่านตัวอย่างของเครื่องฟลูออเรสเซนซ์ สเปกโตรสโคปี

ลักษณะการตอบสนองทางแสงของวัสดุที่นำมาประยุกต์ใช้กับเทคนิค fluorescence spectroscopy คือการดูดกลืนพลังงานแสงเพื่อใช้ในการกระตุ้นอิเล็กตรอนให้เปลี่ยนระดับพลังงานจากสถานะพื้นสู่สถานะกระตุ้น และการคายพลังงานเพื่อกลับสู่สถานะพื้น (relaxation) ดังแสดงในรูป 2.23



รูปที่ 2.23 แผนผัง Perrin-Jablonski แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานเมื่อสารเกิดการดูดและคายแสง^[49]

จากแผนภาพแสดงระดับพลังงานของ Perrin-Jablonski (Perrin-Jablonski diagram) พบว่า เมื่อโมเลกุลของสารดูดกลืนโฟตอนเข้าไป ทำให้โมเลกุลเกิดการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงาน (การแทนที่ชั้นแบบ $\pi \rightarrow \pi^*$) เรียกว่า การเร้าอิเล็กตรอน (electronic excitation) จากสถานะพื้น (S_0) ไปยังสถานะกระตุ้น (S_1 และ S_2) โดยพบว่าโมเลกุลของสารมีการดูดกลืนโฟตอนในสองช่วง ความยาวคลื่นขึ้นอยู่กับพลังงานที่ใช้ในการกระตุ้น ช่วงแรกที่มีความยาวคลื่น λ_1 (เกิดการแทนที่ชั้นจาก S_0 ไป S_1) ช่วงสองที่มีความยาวคลื่น λ_2 (เกิดการแทนที่ชั้นจาก S_0 ไป S_2) นอกจากนี้ในแต่ละสถานะกระตุ้นยังประกอบไปด้วยระดับพลังงานของการสั่นต่างๆ อยู่รวมด้วย ส่งผลทำให้โมเลกุลสามารถแทนที่ชั้นเข้าไปอยู่ในระดับพลังงานการสั่นเหล่านี้ได้ด้วย โดยปกติแล้วโมเลกุลในสถานะกระตุ้นนี้ไม่มีความเสถียร เนื่องจากมีพลังงานสูง จึงต้องมีการคายพลังงานออกมาเพื่อกลับไปสู่สถานะพื้นเหมือนเดิม โดยกระบวนการผ่อนคลาย (relaxation) ถ้าโมเลกุลที่ถูกกระตุ้นอยู่ในสารละลาย นั่นคือมีโมเลกุลของสารอื่นๆ ปะปนอยู่ด้วย โมเลกุลจะเกิดการสูญเสียพลังงานโดยการชนกับโมเลกุลของตัวทำละลายทำให้เกิดการคายพลังงาน ในรูปความร้อน ส่งผลทำให้ตัวทำละลายมีพลังงานมากขึ้นและมีอุณหภูมิเพิ่มขึ้นเล็กน้อย จากนั้นตัวมันเองจะกลับสู่สถานะกระตุ้น S_2 ที่มีระดับพลังงานของการสั่นต่ำสุด ซึ่งการคายพลังงานแบบนี้เรียกว่า การผ่อนคลายโดยการ

สั้น (vibrational relaxation) แทนด้วยลูกศรแบบลูกคลื่น นอกจากนี้โมเลกุลที่อยู่ในสถานะ S_2 ยังสามารถเปลี่ยนสถานะไปยังสถานะ S_1 ได้ที่ระดับพลังงานการสั่นที่ซ้อนทับกันอยู่ เนื่องจากที่ระดับพลังงานการสั่นที่ซ้อนทับกันอยู่นั้น พลังงานศักย์ของสถานะทั้งสองมีค่าเท่ากัน เรียกกระบวนการนี้ว่า การเปลี่ยนภายใน (internal conversion) จากนั้นโมเลกุลจะเกิดการผ่อนคลายโดยการสั่นอีกครั้ง จนกระทั่งโมเลกุลกลับมาสู่ระดับพลังงานของการสั่นต่ำสุดของสถานะกระตุ้น S_1 จากจุดนี้โมเลกุลสามารถที่จะกลับลงสู่สถานะพื้นได้ โดยการผ่อนคลายโดยการสั่นซึ่งจะทำให้เกิดการคายพลังงานในรูปของความร้อน และกา รคายพลังงานในรูปรังสีฟลูออเรสเซนซ์ (การวาวแสง) แทนด้วยลูกศรในแนวตั้ง นอกจากนี้ที่สถานะกระตุ้น S_1 ยังสามารถเปลี่ยนสถานะไปยังสถานะ T_1 เนื่องจากมีการซ้อนทับกันของระดับพลังงานการสั่น ส่งผลทำให้มีการเปลี่ยนสถานะการสปีนจากสปีนเข้าคู่เป็นสปีนไม่เข้าคู่ เรียกกระบวนการนี้ว่า การข้ามระหว่างระบบ (intersystem crossing) หลังจากนั้นโมเลกุลสามารถกลับสู่สถานะพื้นได้ด้วยการผ่อนคลายโดยการสั่น และการคายพลังงานในรูปรังสีฟอสฟอรัสเซนซ์ (การเรืองแสง) โดยปกติแล้วการวาวแสงเป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ใช้เวลาประมาณ 10^{-10} ถึง 10^{-7} วินาที ในขณะที่การเรืองแสงใช้เวลาในการเกิดขึ้นช้ากว่า ประมาณ 10^{-6} ถึง 1 วินาที

โดยทั่วไป สารประกอบที่คายพลังงานในรูปรังสีฟลูออเรสเซนซ์จะเกิดการแทนที่ชั้นแบบ $\pi \rightarrow \pi$ มากที่สุดและ $\pi^* \rightarrow n$ เป็นอันดับรอง ซึ่งการแทนที่ชั้นแบบ $\pi \rightarrow \pi$ ให้ประสิทธิภาพควอนตัม (Φ , Quantum yield หรือ Quantum efficiency) มากกว่าการแทนที่ชั้นแบบ $\pi^* \rightarrow n$ 100 ถึง 1000 เท่า โดยค่าประสิทธิภาพควอนตัมนั้นสามารถพิจารณาได้จากความสัมพันธ์

$$\phi = \frac{\text{Emitted Photons}}{\text{Absorbed Photons}}$$

นอกจากนี้ยังพบว่า โดยพบว่าสารประกอบที่มีโครงสร้างแบบอะโรมาติกจะเกิดการคายพลังงานในรูปรังสีฟลูออเรสเซนซ์มากกว่าสารประกอบที่มีโครงสร้างแบบอะลิฟาติกและอะลิไซคลิกคาร์บอนิลหรือโครงสร้างแบบพันธะเดี่ยวและคู่สลับกันจำนวนมาก เนื่องจากเกิดการแทนที่ชั้นแบบ $\pi \rightarrow \pi^*$ มากซึ่งใช้พลังงานในการแทนที่ชั้นน้อยกว่า

2.8.3 Laser Light Scattering ^[50-51]

ขนาดและการกระจายขนาดของอนุภาคสามารถวิเคราะห์ได้โดยอาศัยเทคนิคการกระเจิงของแสง (Light Scattering) โดยหลักการทำงานพื้นฐานคือ ให้แสงจากแหล่งกำเนิดแสง (แสง Laser จากหลอด He-Ne ที่มีความยาวคลื่นประมาณ 633 นาโนเมตร ผ่านสารตัวอย่างที่ต้องการ

ศึกษา เมื่อแสงตกกระทบกับสารตัวอย่างจะทำให้ กิดการกระเจิงของแสงขึ้น ด้วยความเข้มแสง และมุมในการกระเจิงที่ต่างกัน รูปแบบการกระเจิงของแสงหรือ scattering pattern ที่เกิดขึ้นจะถูกส่งไปยังตัวรับสัญญาณ (Detector) และส่งไปประมวลผลต่อไป ดังแสดงในรูปที่ 2.24

โดยปกติแล้วการกระเจิงของแสงที่เกิดจากอนุภาคขึ้นอยู่กับขนาดและรูปร่างของอนุภาค และความต่างของสมบัติไดอิเล็กทริก (dielectric) ของทั้ง 2 เฟส (อนุภาคและตัวกลาง) สมบัติไดอิเล็กทริกมีความเกี่ยวข้องกับค่าดัชนีหักเหของแสง (refractive indexes) ซึ่งประกอบไปด้วย 2 ส่วนด้วยกัน คือ ส่วนจริง (real) และส่วนจินตภาพ (imaginary) โดยค่าดัชนีหักเหแสงส่วนจริงหาค่าได้จากเครื่องมือ refractometer ส่วนค่าดัชนีหักเหแสงส่วนจินตภาพจะสัมพันธ์กับค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (absorption coefficient) โดยที่ส่วนประกอบทั้งสองจะแปรผันตามความยาวคลื่นของแสง เมื่อเราพิจารณาเฉพาะการกระเจิงของแสงจากอนุภาคทรงกลม สามารถจำแนกการกระเจิงของแสงอย่างง่าย ๆ ออกเป็น 3 แบบตามช่วงขนาดของอนุภาค โดยพิจารณาจากสัดส่วนความยาวคลื่นของแสงตกกระทบ (incident light) ต่อขนาดของอนุภาค สำหรับอนุภาคที่มีขนาดเล็กกว่าความยาวคลื่นของแสงตกกระทบ (Rayleigh theory) อนุภาคที่มีขนาดใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของแสงตกกระทบ (Mie theory) และอนุภาคที่มีขนาดใหญ่กว่าความยาวคลื่นของแสงตกกระทบ (Fraunhofer theory) หรือเรียกว่า การเลี้ยวเบนของฟรอนโฮเฟอร์ (Fraunhofer diffraction) ซึ่งรายละเอียด แสดงดังต่อไปนี้

1. การกระเจิงแบบเรเลย์ (Rayleigh Scattering) สำหรับอนุภาคที่มีขนาดเล็กกว่าความยาวคลื่นของแสงมาก สนามไฟฟ้าสามารถทะลุผ่านอนุภาคได้อย่างสม่ำเสมอและฉับพลัน โดยรัศมีของอนุภาคที่ทำให้เกิดกระบวนการนี้ มีค่าอยู่ในช่วง 20 ถึง 30 นาโนเมตร ซึ่งได้แก่สารละลายพอลิเมอร์ ไมเซลล์ และอนุภาคระดับนาโนที่ได้จากวิธี nucleation จากเงื่อนไขของสนามไฟฟ้าที่สม่ำเสมอและสมมติฐานว่าอนุภาคโปร่งใส เรเลย์จึงประยุกต์ใช้สมการของแมกซ์เวลล์ (Maxwell' s equation) เพื่ออธิบายการแพร่ของแสงผ่านตัวกลางที่ประกอบด้วยอนุภาคขนาดเล็ก และใช้ความไม่ต่อเนื่องของค่าดัชนีหักเหแสง ให้ได้ความสัมพันธ์ดังสมการ

$$I_u = \frac{8\pi^4 a^6}{r^2 \lambda^4} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) (1 + \cos^2 \theta)$$

โดยที่ I_u คือ ความเข้มแสงของการกระเจิงจากอนุภาคเดี่ยวทรงกลมที่มีรัศมี a ในทิศทาง θ ที่ระยะห่าง r จากอนุภาค ภายใต้การฉายแสงซึ่งมีความเข้มของแสง I_0 ตำแหน่งความยาวคลื่น λ และ n คือสัดส่วนของค่าดัชนีหักเหแสงของอนุภาคต่อตัวกลาง จากสมการกระเจิงของเรเลย์สามารถอธิบายได้ว่า

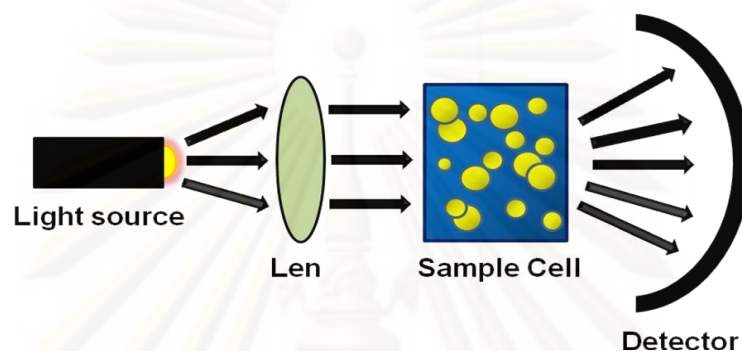
- เมื่อค่าดัชนีหักเหแสง ของอนุภาคมีค่าใกล้เคียงกับตัวกลาง $n = 1$, ไม่เกิดการกระเจิงของแสง
- ความเข้มแสงของการกระเจิงมีค่าเพิ่มขึ้นตามค่ารัศมี a กำลังหก ดังนั้นในระบบที่มีอนุภาคกระจายตัวหลายๆ อนุภาค ความเข้มของการกระเจิงแสงจะเกิดขึ้นจากอนุภาคขนาดใหญ่
- ความเข้มแสงของการกระเจิงแสงแปรผกผันกับความยาวคลื่นยกกำลังสี่ ดังนั้น แสงสีฟ้าที่มีความยาวคลื่นสั้นกว่าเกิดการกระเจิงของแสงมากกว่าแสงสีแดง

โดยรูปแบบการกระเจิงแบบเรเลย์ แสดงดังในรูปที่ 2.25 (ก)

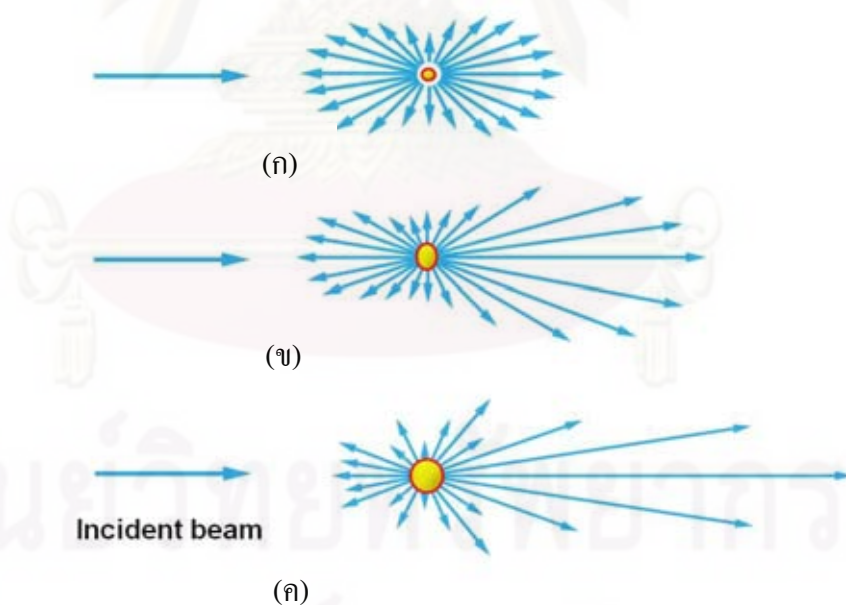
2. การกระเจิงแบบมี (Mie Scattering) เนื่องจากในสารแขวนลอยประกอบด้วยอนุภาคขนาดใหญ่บรรจุอยู่ด้วย ซึ่งอาจดูดกลืนแสงได้ ดังนั้นจึงต้องใช้มากกว่าทฤษฎีของเรเลย์ในการคำนวณหาขนาดอนุภาค การใช้แสงสีแดงของเลเซอร์ฮีเลียม-นีออน ความยาวคลื่น 632.8 นาโนเมตร เป็นแหล่งกำเนิดการกระเจิงของแสง ส่งผลให้อิเล็กตรอนในอนุภาคที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางใหญ่กว่า 50 นาโนเมตร ไม่มีการตอบสนองต่อขนาดและทิศทางของสนามไฟฟ้า และนำไปสู่การพัฒนาสมการทั่วไปของการกระเจิงแสงจากอนุภาคทรงกลมที่มีหลายขนาดและค่าดัชนีหักเหแสงต่างกันในปี 1908 ซึ่งต่อมาใช้อธิบายอนุภาคที่มีลักษณะทรงกระบอกและอนุภาคทรงกลมหลายๆ ชั้น ได้ด้วย ผลของวิธีการของมี แสดงให้เห็นว่า ความเข้มแสงของการกระเจิงแสงสูงสุดมีความสัมพันธ์กับมุมการกระเจิงแสงที่เกิดขึ้น ซึ่งจำนวนและตำแหน่งของความเข้มแสงสูงสุดขึ้นอยู่กับความแตกต่างของค่าดัชนีหักเหแสงและขนาดของอนุภาค นอกจากนี้ ถ้ารู้สมบัติของอนุภาค ในระบบ เช่น ค่าดัชนีหักเห การกระจายขนาด ขนาด และสเปกตรากการดูดกลืนแสงของอนุภาค สามารถที่จะคำนวณการกระเจิงของแสงที่เกิดขึ้นได้ รูปแบบการกระเจิงแบบ มี แสดงดังในรูปที่ 2.25 (ข)

3. การกระเจิงแบบฟรอนโฮเฟอร์ (Fraunhofer Scattering) เมื่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคมีขนาดใหญ่กว่าความยาวคลื่นแสง สนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็กของคลื่นตกกระทบสามารถผ่านเข้าไปในอนุภาคได้ ซึ่งอนุภาคจะทำหน้าที่เปรียบเสมือนเลนส์บางและปรากฏการณ์การกระเจิงของแสงที่เกิดขึ้น เรียกว่า การเลี้ยวเบนของฟรอนโฮเฟอร์ การกระเจิงของแสงจากอนุภาคทรงกลมเดี่ยวประกอบไปด้วยแถบสว่างที่ล้อมรอบแถบสีดำซึ่งอยู่ตรงกลางและความเข้มแสงของวงแหวนแถบสว่างมีค่าลดลงเมื่อไกลจากจุดศูนย์กลาง โดยมุมการกระเจิง ณ ตำแหน่งวงแหวนของแถบมืดแรกหรือเกิดการเลี้ยวเบนน้อยที่สุด ขึ้นอยู่กับขนาดของอนุภาค ถ้าอนุภาคมีขนาดเล็กมุมของวงแหวนแถบมืดจะกว้างขึ้น สำหรับรูปแบบการกระเจิงแสงจากสารแขวนลอยที่ประกอบด้วยอนุภาคหลายขนาด เป็นผลรวมของการกระเจิงแสงจากแต่ละอนุภาค ดังนั้น การทดสอบสารแขวนลอยแบบนี้จึงต้องหาความเข้มแสงในฟังก์ชันของมุมการกระเจิงแสง เพื่อจะได้

ผลรวมของรูปแบบการกระเจิงแสงสำหรับอนุภาคทรงกลมที่มีขนาดเท่าๆ กัน ซึ่งเทคนิคนี้จะใช้ได้ก็ต่อเมื่ออนุภาคมีขนาดใหญ่กว่าความยาวคลื่นของแสงและมีรูปร่างเป็นทรงกลมเท่านั้น นอกจากนี้เนื่องจากการตรวจวัดและการหาขนาดทำได้เร็ว การเลี้ยวเบนของฟรอนโฮเฟอร์ จึงถูกนำมาใช้ในการวิเคราะห์อนุภาคที่มีการเปลี่ยนแปลงหรือเคลื่อนที่ ได้ รูปแบบการกระเจิงแบบ ฟรอนโฮเฟอร์แสดงดังในรูปที่ 2.25 (ค)



รูปที่ 2.24 แบบการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Laser Light Scattering



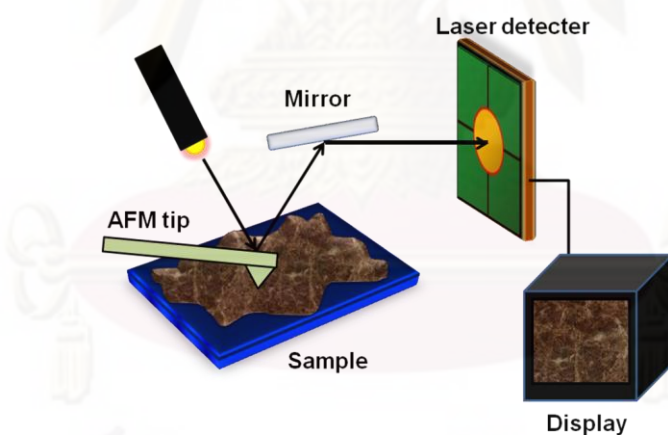
รูปที่ 2.25 รูปแบบการกระเจิงของแสง^[52](ก) การกระเจิงแบบเรเลย์ (Rayleigh Scattering)

(ข) การกระเจิงแบบมี (Mie Scattering)

(ค) การกระเจิงแบบฟรอนโฮเฟอร์ (Fraunhofer Scattering)

2.8.4 กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (Atomic Force Microscope, AFM)^[53-55]

กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม เป็นเครื่องมือที่นำมาใช้งานทางด้านวิทยาศาสตร์ระดับนาโน โดยสามารถประยุกต์ใช้ในการศึกษาพื้นผิวของวัสดุได้หลายชนิดเช่น โลหะ แก้ว พอลิเมอร์ เซรามิก รวมถึงโมเลกุลทางชีวภาพต่างๆ เช่น โปรตีน เซลล์ ดีเอ็นเอ กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม ประกอบด้วยอุปกรณ์ตรวจจับหรือหัววัด (probe) ที่มีปลายแหลมเล็ก ติดอยู่กับคานที่ยื่นที่โค้งงอได้ที่เรียกว่า แคนทิลิวเวอร์ (cantilever) โดยโพรบหรือ AFM tip นั้นจะมีรัศมีที่ปลายเข็ม (end radius) ขนาดประมาณ 5 ถึง 20 นาโนเมตร เมื่อลากส่วนปลายเข็มแหลมนี้ไปบนพื้นผิวของตัวอย่าง จะมีแรงกระทำระหว่างอะตอมที่ปลายเข็มแหลมกับอะตอมหรือโมเลกุลบนพื้นผิวเกิดขึ้น เช่น แรง Van de Waals และแรงพันธะเคมีอื่นๆ แรงกระทำดังกล่าวทำให้แคนทิลิวเวอร์ เกิด deflection ซึ่งจะถูกตรวจวัดได้ด้วยแสงเลเซอร์ที่ส่องผ่านไปที่ส่วนปลายของแคนทิลิวเวอร์ และสะท้อนมายังจตุรัสรับแสง (photodiodes หรือ laser detector) สัญญาณที่ได้จะถูกประมวลผลด้วยระบบคอมพิวเตอร์และนำมาสร้างเป็นภาพสามมิติของพื้นผิวที่มีกำลังขยายสูง ดังแสดงในรูปที่ 2.26 ทำให้สามารถศึกษาลักษณะเชิงโครงสร้างของพื้นผิวในระดับอะตอมหรือโมเลกุลได้



รูปที่ 2.26 แบบจำลองแสดงการทำงานของกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม^[53]

กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม มีโหมดการทำงานทั้งสิ้น 3 โหมด^[56-58] คือ แบบสัมผัส (contact mode) แบบไม่สัมผัส (non-contact) และ แบบกึ่งสัมผัส (tapping mode หรือ intermittent mode)

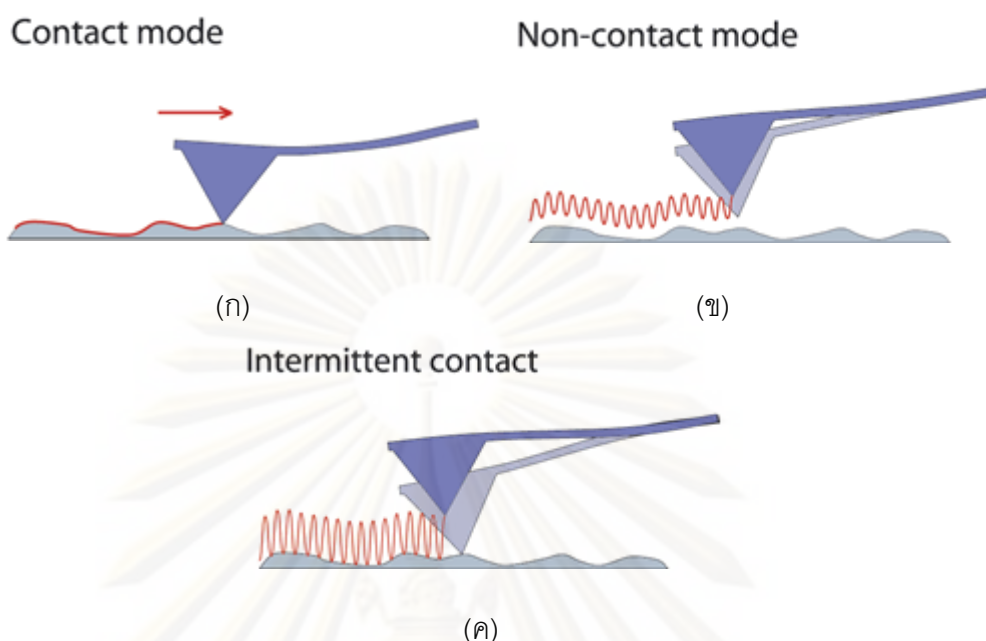
1. Contact mode หรือ static contact mode จะใช้กับชิ้นงานที่มีพื้นผิวแข็ง โดย tip จะอยู่ติดกับชิ้นงาน แรงที่เกิดกับ tip จะเป็นแรงผลักรวมค่าโดยเฉลี่ยประมาณ 10^{-9} นิวตัน ในโหมดนี้ AFM จะอาศัยระบบ feedback control ควบคุมตำแหน่งของ tip ในแนวดิ่ง โดยระบบจะเพิ่มหรือลดความต่างศักย์ที่ให้แก่ผลึกเพียโซที่ใช้ควบคุมระดับของคานเพื่อให้คานสัมผัสผิวชิ้นงาน ซึ่งความต่างศักย์ที่จ่ายให้กับสารเพียโซนี้จะ เป็นตัวที่แสดงลักษณะของพื้นผิว ดังแสดงในรูปที่ 2.27 (ก)

เนื่องจากยิ่ง tip อยู่ใกล้ชิ้นงานมากเท่าไร resolution จะยิ่งมากขึ้น ดังนั้น contact mode จึงเหมาะกับการใช้งานในระดับ atomic scale มากที่สุด แต่การใช้งานของ contact mode จะมีข้อเสียคือ หากใช้กับวัสดุที่ อ่อนจะทำให้ผิวหน้าของชิ้นงานถูกทำลายได้ แต่ข้อจำกัดของวิธีการนี้คือ พื้นผิวดำอย่าง ต้องสูงไม่เกิน 1 ไมครอน เนื่องจากการเคลื่อนที่ตัว scanner ค่อนข้างถูกจำกัด

2. Non-contact mode การทำงานของโหมดนี้ tip จะไม่สัมผัสกับพื้นผิวของชิ้นงาน จึงนิยมใช้กับชิ้นงานที่ อ่อน ขณะใช้งาน tip จะอยู่เหนือชิ้นงานในระยะ 50-150 อังสตรอม จะมีแรง Van der Waals ซึ่งเป็นแรงดูดระหว่าง tip และชิ้นงาน โหมดนี้แรงระหว่าง tip และชิ้นงานจะมีค่าน้อยกว่า Contact Mode ดังแสดงในรูปที่ 2.27 (ข)

การทำงานของโหมดนี้ tip จะสั่น ซึ่งจะช่วยให้สามารถวัดแรงระหว่าง tip และพื้นผิวชิ้นงานได้จาก การเปลี่ยนแปลงของ แอมพลิจูด เฟส รวมไปถึงความถี่ในการสั่นของคาน ข้อมูลเหล่านี้จะขึ้นอยู่กับลักษณะของพื้นผิวซึ่งจะถูกนำมาใช้สร้างภาพ แต่สำหรับการใช้งานที่ต้องการความละเอียดสูง การใช้ Non-contact Mode อาจเกิดการผิดพลาดขึ้นได้เนื่องจากโดยปกติแล้วพื้นผิวของชิ้นงานจะมีชั้นของน้ำและสารอื่นเคลือบอยู่ ซึ่งจะมีผลต่อค่าแรง Van der Waals ที่วัดได้

3. Tapping mode หรือ intermittent mode การทำงานของโหมดนี้จะใช้กับงานที่ต้องการความละเอียดสูง สำหรับชิ้นงานที่ง่ายต่อการเกิดความเสียหาย tapping mode สามารถแก้ปัญหาที่เกิดขึ้นจาก friction และ electrostatic force การทำงานของโหมดนี้ จะมีการวาง tip สัมผัสกับพื้นผิวชิ้นงานเพื่อให้ได้ภาพที่มีความละเอียดสูง และมีการยก tip ขึ้นเพื่อทำการเลื่อนตำแหน่ง tapping mode คานจะสั่นด้วยความถี่สั่นพ้อง (resonance frequency) หรือความถี่ใกล้เคียง คานจะสั่นด้วยความถี่ 50,000 ถึง 500,000 รอบต่อวินาที โดยจะสั่นด้วยแอมพลิจูดสูง (มักจะมากกว่า 20 นาโนเมตร) เมื่อ tip ไม่ได้สัมผัสกับพื้นผิวชิ้นงาน จากนั้นเมื่อเลื่อน tip เข้าใกล้ชิ้นงาน และแตะที่ชิ้นงาน จะทำให้ แอมพลิจูดของการสั่นลดลง การลดลงของแอมพลิจูดของคานนี้จะแสดงถึงลักษณะของพื้นผิว ดังแสดงในรูปที่ 2.27 (ค)



รูปที่ 2.27 โหมดการทำงานของกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (ก) แบบสัมผัส (contact mode) (ข) แบบไม่สัมผัส (non-contact) (ค) แบบกึ่งสัมผัส (tapping mode หรือ intermittent mode)^[53]

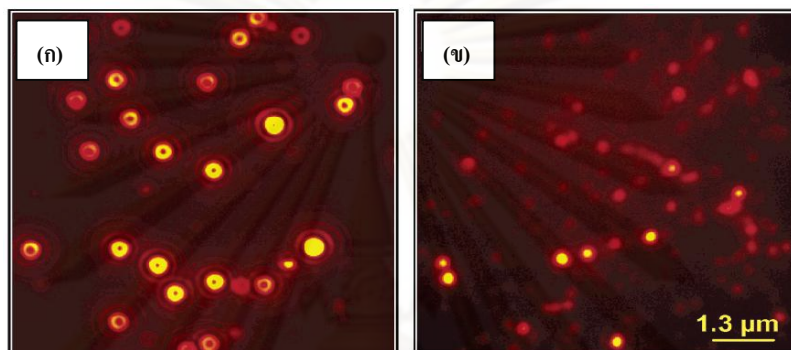
2.9 ผลงานวิจัยอื่นๆที่เกี่ยวข้อง

การเตรียมวัสดุพอลิเมอร์และวัสดุผสม TiO_2 /พอลิเมอร์สำหรับงานทางด้าน photovoltaic นั้นมีปัจจัยมากมายที่ส่งผลต่อสมบัติของวัสดุที่เตรียมได้ ตัวอย่างเช่น ผลของตัวทำละลายและความเข้มข้นของพอลิเมอร์ที่ใช้ต่อลักษณะรูปร่างของพอลิเมอร์ ผลของกระบวนการให้ความร้อนต่อการจัดเรียงตัวของพอลิเมอร์ และผลของการกระจายอนุภาคตัวเติมใน polymer matrix ต่อสมบัติของวัสดุผสม เป็นต้น

ลักษณะรูปร่างและการจัดเรียงตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ประเภทคอนจูเกตส่งผลโดยตรงต่อสมบัติทางกายภาพ ทางแสง และทางไฟฟ้าของพอลิเมอร์ทั้งที่อยู่ในรูปของสารละลายและฟิล์มบาง ปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อรูปร่างของสายโซ่พอลิเมอร์ประเภทคอนจูเกตได้มีการศึกษาไว้ดังนี้

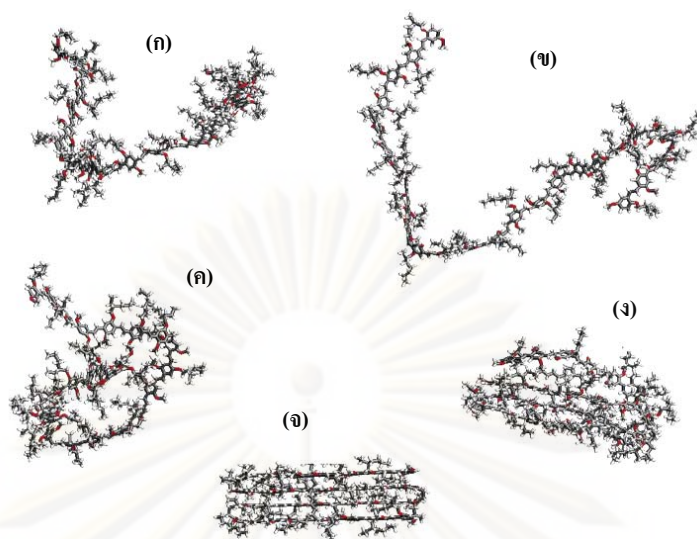
ในปี 2004 P. Kumar และคณะ^[59] ได้ศึกษาผลของตัวทำละลายต่อลักษณะของสายโซ่พอลิเมอร์เดี่ยว MEH-PPV และ CN-PPV ที่เตรียมจากเทคนิค microdroplet ด้วยตัวทำละลาย toluene และ dichloromethane จากการศึกษาด้วย fluorescence correlation spectroscopy (FCS) พบว่า การเตรียมจากตัวทำละลายต่างชนิดกัน ส่งผลให้รูปแบบ spacial fluorescence intensity ที่ได้มีความแตกต่างกันอย่างชัดเจน โดยพบว่าตัวอย่างที่เตรียมจากตัวทำละลาย toluene มีรูปแบบ spacial fluorescence intensity แบบ toroidal หรือมีลักษณะคล้ายรูปโดนัท

ดังแสดงในรูปที่ 2.28 (ก) ในขณะที่ตัวอย่างจากตัวทำละลาย dichloromethane มีรูปแบบ spacial fluorescence intensity แบบจุด ดังแสดงในรูปที่ 2.28 (ข) รูปแบบ spacial fluorescence intensity จากสายโซ่พอลิเมอร์เดี่ยวที่ต่างกัน ซึ่งให้เห็นถึง ลักษณะการจัดเรียงตัวของสายโซ่พอลิเมอร์เดี่ยว MEH-PPV และ CN-PPV ที่ต่างกันซึ่งขึ้นอยู่กับธรรมชาติของตัวทำละลายที่เลือกใช้ นั่นเอง

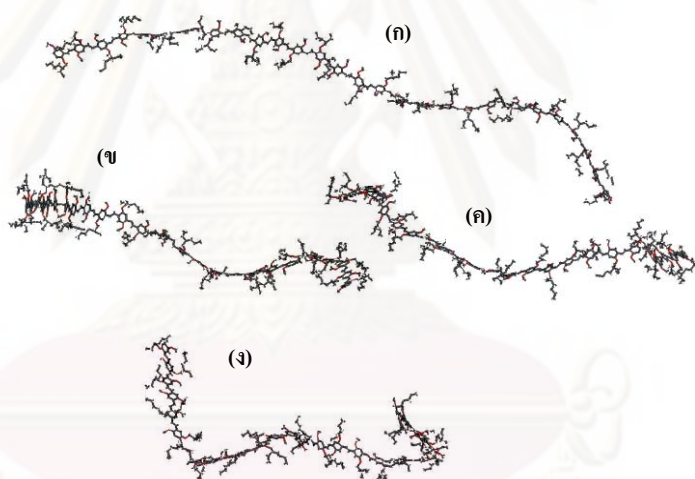


รูปที่ 2.28 รูปแบบ spacial fluorescence intensity ของสายโซ่พอลิเมอร์เดี่ยว CN-PPV ที่เตรียมจากตัวทำละลาย (ก) toluene (ข) dichloromethane^[59]

ต่อมาในปี 2005 B. G. Sumpter และคณะ^[37] ได้ศึกษารูปแบบการจัดเรียงของสายโซ่ในตัวทำละลายต่างชนิด จากการคำนวณทางคณิตศาสตร์ (computational simulation) พบว่าการเตรียมสารละลายจากตัวทำละลายที่ไม่ดี (bad solvents) เช่น toluene และ tetrahydrofuran ส่งผลให้สายโซ่พอลิเมอร์เกิดการม้วนตัวขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.29 โดยรูป (ก) แสดงรูปร่างลักษณะของสายโซ่พอลิเมอร์เริ่มต้น รูป (ข) ถึง (จ) แสดงการม้วนตัวและ collapse ของสายโซ่พอลิเมอร์เมื่อใช้ตัวทำละลายที่ไม่ดีในการเตรียมตัวอย่าง ในขณะที่การเตรียมสารละลายจากตัวทำละลายที่ดี (good solvents) เช่น dichloromethane ส่งผลให้สายโซ่เกิดการยืดตัว ไม่เกิดการอัดตัวกันของสายโซ่พอลิเมอร์เหมือนกับสายโซ่พอลิเมอร์ที่เตรียมจากตัวทำละลายที่ไม่ดี ดังแสดงในรูปที่ 2.30 โดยรูป (ก) แสดงรูปร่างลักษณะของสายโซ่พอลิเมอร์เริ่มต้น รูป (ข) ถึง (จ) แสดงการยืดตัวของสายโซ่พอลิเมอร์เมื่อใช้ตัวทำละลายที่ไม่ดีในการเตรียมตัวอย่าง



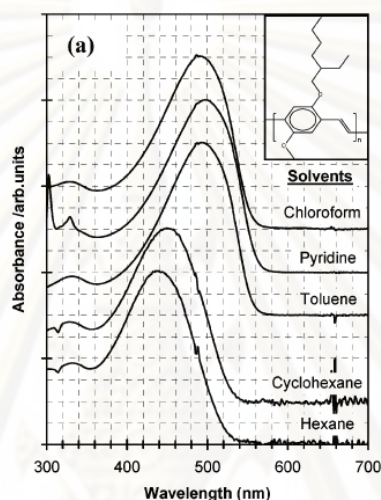
รูปที่ 2.29 แบบจำลองการจัดเรียงตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ในตัวทำละลายที่ไม่ดี^[37]



รูปที่ 2.30 แบบจำลองการจัดเรียงตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ในตัวทำละลายที่ดี^[37]

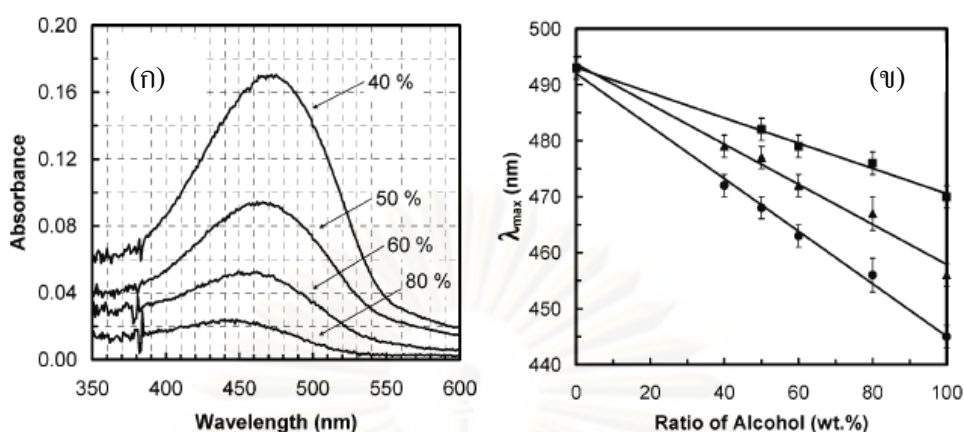
ในปี 2006 R. Traiphol และคณะ^[21] ได้ศึกษาผลของตัวทำละลายต่อลักษณะโครงสร้างของคอนจูเกตพอลิเมอร์ MEH-PPV โดยส่วนหนึ่งของตัวทำละลายที่ทำการศึกษาได้แก่ chloroform, pyridine, toluene, cyclohexane และ hexane ผลจากการวัดสมบัติการดูดกลืนแสงของสารละลายความเข้มข้นต่ำด้วยเทคนิค UV-Vis spectrophotometry แสดงดังรูปที่ 2.31 ความยาวคลื่น ณ ตำแหน่งที่มีการดูดกลืนแสงสูงสุด (λ_{\max}) ในสเปกตรากการดูดกลืนแสงของสารละลายที่เตรียมด้วยตัวทำละลายดังกล่าวข้างต้น มีค่าเท่ากับ 494 500 496 454 และ 442 นาโนเมตร ตามลำดับ ค่า λ_{\max} ที่มีค่ามาก (red shift) แสดงให้เห็นว่า สายโซ่พอลิเมอร์มีลักษณะ

รูปร่างแบบยืดตัว (extended conformation) หรือมีระยะคอนจูเกต (conjugated length) มาก และตัวทำละลายนั้นเรียกว่าเป็นตัวทำละลายที่ดี ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้แก่ chloroform, pyridine, toluene ส่วนสเปกตรารการดูดกลืนแสงของสารละลาย ที่เตรียมด้วย cyclohexane และ hexane แสดง blue shift หรือการเลื่อนของค่า λ_{\max} สู่ค่าความยาวคลื่นที่ต่ำลง ซึ่งบ่งบอกถึงระยะคอนจูเกตที่สั้นลงหรือลักษณะรูปร่างแบบม้วนตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ในตัวทำละลายที่ไม่ดี



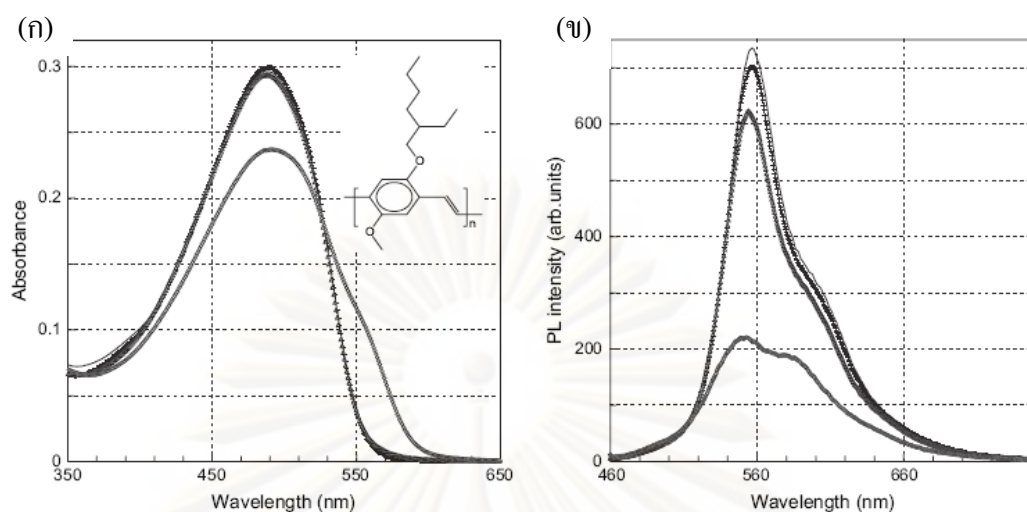
รูปที่ 2.31 สเปกตรารการดูดกลืนแสงที่ผ่านการ normalized ของพอลิเมอร์ MEH-PPV ในตัวทำละลายต่างชนิดกัน^[21]

ในงานวิจัยเดียวกันนี้ยังสามารถทำการควบคุมระยะคอนจูเกตของพอลิเมอร์ได้โดยการใช้ตัวทำละลายผสมระหว่างตัวทำละลายที่ดีและไม่ดี ซึ่งจะทำให้สายโซ่พอลิเมอร์เข้ามาเกาะกัน สเปกตรารการดูดกลืนแสงและค่า λ_{\max} ของสารละลาย MEH-PPV ในตัวทำละลายผสม chloroform/methanol แสดงดังรูปที่ 2.32 จากรูปแสดงให้เห็นว่าค่า λ_{\max} และการดูดกลืนแสงลดลงเรื่อยๆ ตามสัดส่วนของตัวทำละลายไม่ดีที่เพิ่มขึ้นในสารละลายผสม ซึ่งบ่งบอกถึงการลดลงของระยะคอนจูเกตและความสามารถในการละลาย ของพอลิเมอร์ นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยโดย B.J. Schwartz และคณะ^[39,60-61] ซึ่งรายงานผลการลดระยะคอนจูเกตของพอลิเมอร์ PPV โดยการเติมตัวทำละลายไม่ดีผสมลงในตัวทำละลายที่ดี



รูปที่ 2.32 (ก) สเปกตรากการดูดกลืนแสงของสารละลาย MEH-PPV ในตัวทำละลายผสมระหว่าง methanol และ chloroform โดยสัดส่วนของ methanol แสดงดังในรูป (ข) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า λ_{max} และสัดส่วนของ alcohol ที่เติมลงในสารละลาย (O) methanol และ chloroform (Δ) propanol และ chloroform (\square) octanol และ chloroform^[21]

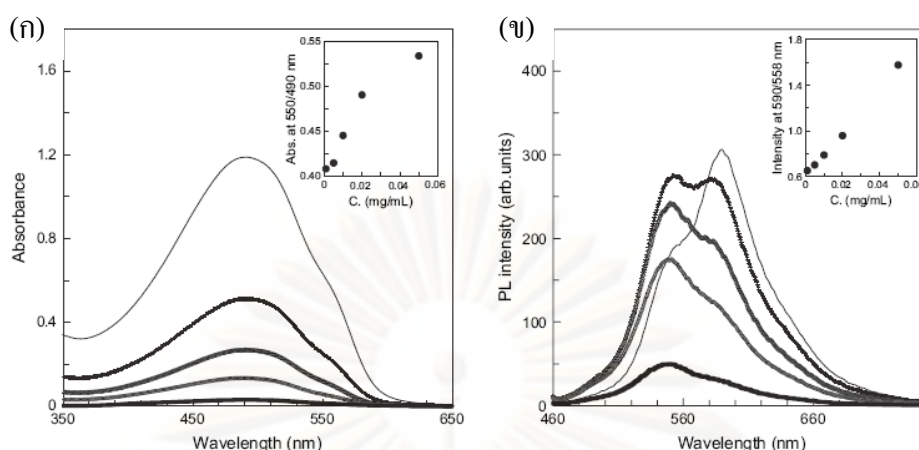
การศึกษสมบัติทางแสงยังสามารถบ่งบอกถึงการจัดเรียงตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ได้ด้วย โดยในปี 2007 R. Traiphol และคณะ^[25] ศึกษาการจัดเรียงตัวของสายโซ่พอลิเมอร์แบบ aggregates, agglomerates และ collapsed coils ซึ่งคณะผู้วิจัยได้ให้นิยามการจัดเรียงตัวแบบ aggregation คือ สายโซ่พอลิเมอร์มาซ้อนทับกันอย่างเป็นระเบียบ และการจัดเรียงตัวแบบ agglomeration คือ สายโซ่พอลิเมอร์มาเกาะกันอย่างไม่เป็นระเบียบ สำหรับการจัดเรียงตัวแบบ aggregation นั้นมีผลต่อ electron delocalization ในพอลิเมอร์นำไฟฟ้าจึงมีความสำคัญต่อสมบัติทางไฟฟ้าของพอลิเมอร์เป็นอย่างมาก คณะผู้วิจัยได้ทำการศึกษาสเปกตรากการดูดกลืนแสงและการคายแสงของสารละลาย MEH-PPV ที่ความเข้มข้น 0.001 ถึง 0.05 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ในตัวทำละลายผสมระหว่างตัวทำละลายที่ดีและตัวทำละลายที่ไม่ดี โดยมีสัดส่วนโดยปริมาตรของตัวทำละลายที่ดี (chloroform) ต่อตัวทำละลายที่ไม่ดี (hexanol) ตั้งแต่ 100/0 80/20 40/60 และ 20/80 ผลที่ได้จากสารละลายความเข้มข้น 0.001 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตรแสดงในรูปที่ 2.33 การเติมเฮกซานอลในสัดส่วน 20 และ 60 โดยปริมาตรไม่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของสเปกตรากการดูดกลืนแสง แต่เมื่อเพิ่มสัดส่วนของ hexanol เป็น 80 โดยปริมาตรพบว่าความกว้างของสเปกตรากการดูดกลืนแสงเพิ่มขึ้น ค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 490 ลดลงและเกิดพีคที่ความยาวคลื่นประมาณ 550 nm (รูป (ก)) ความเข้มของการคายแสงมีค่าลดลงอย่างมาก (รูป (ข)) ผลการทดลองดังกล่าวแสดงให้เห็นถึงการเกิด interchain aggregation ในระบบ



รูปที่ 2.33 (ก) สเปกตรากการดูดกลืนแสง (ข) สเปกตรากการคายแสง ของสารละลาย MEH-PPV จากตัวทำละลายผสม ความเข้มข้น 0.01 mg/mL โดยตัวทำละลายผสมที่ใช้คือ (—) chloroform บริสุทธิ์ (+) chloroform และ hexanol (20% v/v) (Δ) chloroform และ hexanol (60% v/v) (O) chloroform และ hexanol (80% v/v)^[25]

นอกจากนี้คณะผู้วิจัยได้ทำการศึกษาผลของความเข้มข้นของพอลิเมอร์ต่อการเกิด aggregation ในสารละลายผสม chloroform และ 80 v/v hexanol ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 2.34 การเกิด red shift ในสเปกตรากการดูดกลืนแสงและการคายแสงแสดงให้เห็นถึง aggregation ของพอลิเมอร์ในสารละลายผสม โดยปริมาณ aggregation ซึ่งพิจารณาจากค่าการดูดกลืนแสง ณ ตำแหน่งความยาวคลื่น 550 นาโนเมตร เทียบการดูดกลืนแสง ณ ตำแหน่งความยาวคลื่น 490 นาโนเมตร ในสเปกตรากการดูดกลืนแสงและพิจารณาจากค่าความเข้มแสง ณ ตำแหน่งความยาวคลื่น 590 นาโนเมตร เทียบการดูดกลืนแสง ณ ตำแหน่งความยาวคลื่น 558 นาโนเมตร ในสเปกตรากการคายแสง มีค่าเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของพอลิเมอร์ที่เพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากการมีสายโซ่พอลิเมอร์จำนวนมากในสารละลายเป็นการเพิ่มโอกาสที่สายโซ่พอลิเมอร์จะเกาะกันและเกิดการจับเรียงตัวแบบ aggregation ขึ้น

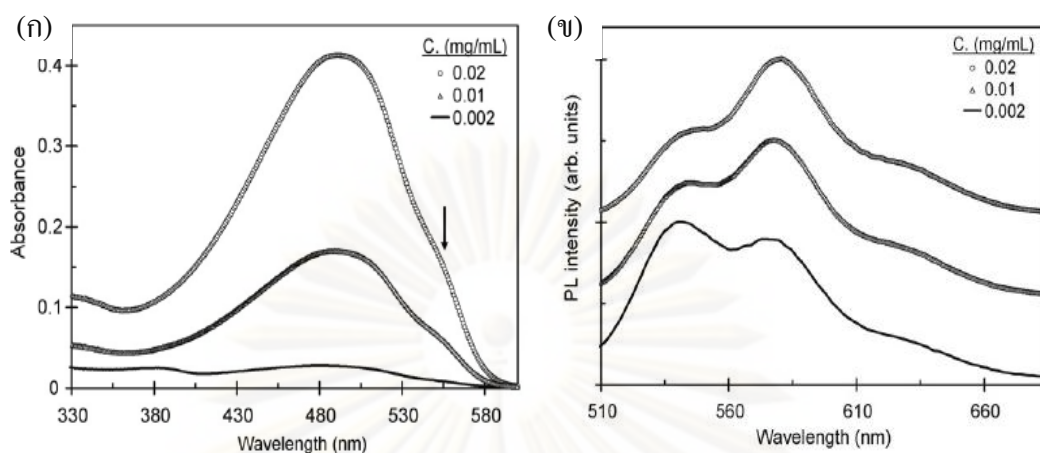
ในปี 2008 R. Traiphol และ N. Charoenthai^[10] ศึกษาการเกิด aggregation ในสารละลาย MEH-PPV ในตัวทำละลายผสมระหว่างตัวทำละลายที่ดี (toluene) 20 % v/v และตัวทำละลายไม่ดี (cyclohexane) 80 % v/v โดยเตรียมที่ความเข้มข้น 0.02 0.01 และ 0.002 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร พบว่าเกิด red shift peak ที่ประมาณ 550 nm ในสเปกตรากการดูดกลืนแสง และที่ประมาณ 580 nm ในสเปกตรากการคายแสง ซึ่งแสดงถึงการเกิด aggregates ในระบบ ดังแสดงในรูปที่ 2.35 (ก)และ (ข)



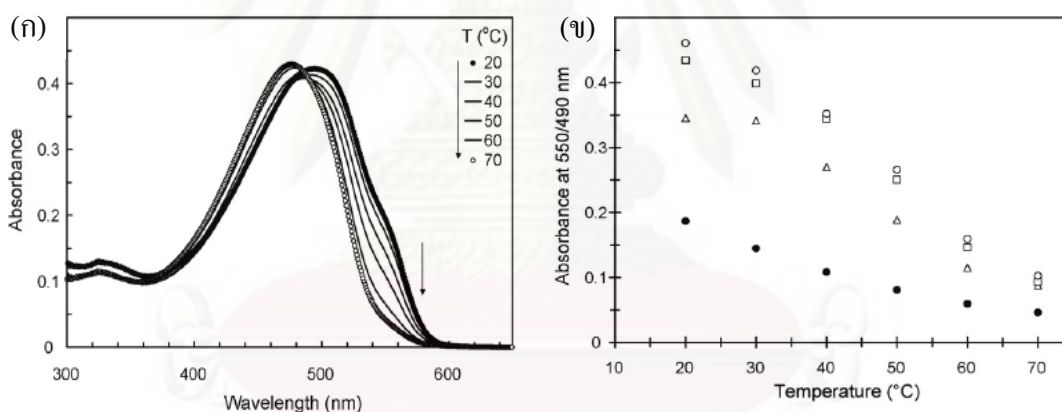
รูปที่ 2.34 (ก) สเปกตรากการดูดกลืนแสง (b) สเปกตรากการคายแสง ของสารละลาย MEH-PPV ในตัวทำละลายผสมระหว่าง chloroform 20% v/v และ hexanol 80% v/v รูปเล็ก (ข) สัดส่วนค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 550/490 และ (b) สัดส่วนค่าการคายแสง ที่ความยาวคลื่น 590/558 เมื่อใช้พลังงานกระตุ้นที่ความยาวคลื่นเท่ากับ 450 นาโนเมตร^[25]

งานวิจัยดังกล่าวยังได้ทำการศึกษาผลของอุณหภูมิต่อปริมาณการเกิด aggregation ในสารละลาย MEH-PPV ในตัวทำละลายผสมระหว่างตัวทำละลายที่ดี (toluene) 20 % v/v และตัวทำละลายไม่ดี (cyclohexane) 80 % v/v ด้วย โดยศึกษาในช่วงอุณหภูมิ 20 ถึง 70 °C จากรูปที่ 2.36 (ก) พบว่า พีคที่ความยาวคลื่น 550 นาโนเมตร ในสเปกตรากการดูดกลืนแสง ซึ่งเป็นตำแหน่งที่แสดงให้เห็นถึงการจับเรียงตัวแบบ aggregation ลดลงตามอุณหภูมิของสารละลายที่เพิ่มขึ้น และเมื่อพิจารณาสัดส่วนค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 550/490 พบว่า ค่าสัดส่วนที่ได้ลดลงตามอุณหภูมิที่เพิ่มสูงขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.36 (ข) หมายความว่า การจับเรียงตัวแบบ aggregation มีปริมาณลดน้อยลงนั่นเอง เมื่อเพิ่มอุณหภูมิถึง 70 °C พบว่าค่าสัดส่วนที่ความยาวคลื่น 550/490 ที่ได้จากสารละลายทุกความเข้มข้น มีค่าใกล้เคียงกับค่าของสารละลายที่ เตรียมด้วยตัวทำละลาย toluene บริสุทธิ์ แสดงให้เห็นว่าที่อุณหภูมิ 70 °C มีปริมาณ aggregates ในสารละลายอยู่น้อยมาก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.35 (ก) สเปกตรากการดูดกลืนแสง (ข) สเปกตรากการคายแสง ของสารละลาย MEH-PPV ในตัวทำละลายผสมระหว่าง toluene 20% v/v และ cyclohexane 80% v/v โดยลูกศรในสเปกตรากการดูดกลืนแสงชี้ให้เห็นพีคการดูดกลืนแสงแบบ red shift ที่ความยาวคลื่น 550 นาโนเมตร^[10]



รูปที่ 2.36 (ก) สเปกตรากการดูดกลืนแสง ของสารละลาย MEH-PPV ในตัวทำละลายผสมระหว่าง toluene 20 % v/v และ cyclohexane 80 % v/v ที่ความเข้มข้น 0.02 mg/mL และ (ข) ค่าสัดส่วนการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 550/490 nm อุณหภูมิต่างๆ โดยความเข้มข้นของพอลิเมอร์เท่ากับ (○) 0.02 mg/mL (□) 0.01 mg/mL และ (△) 0.002 mg/mL สัญลักษณ์

(●) แทนข้อมูลของสายโซ่พอลิเมอร์เดี่ยวใน toluene ปริสุทธิ์^[10]

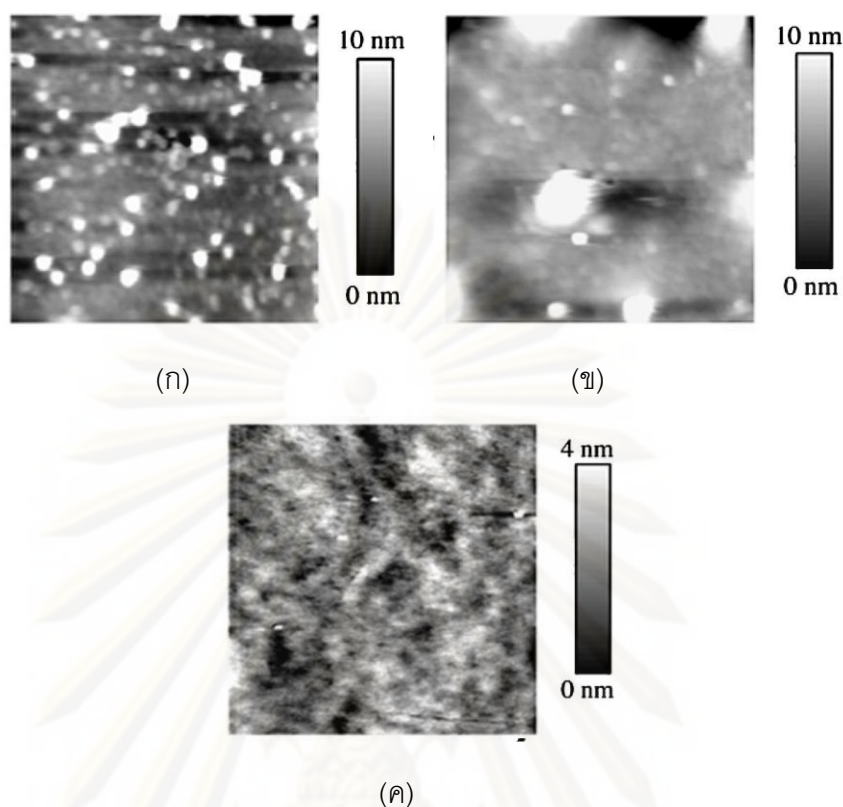
นอกจาก การศึกษาพฤติกรรมของพอลิเมอร์ในสารละลายแล้ว ลักษณะรูปร่างและการจัดเรียงตัวของสายโซ่พอลิเมอร์เมื่ออยู่ในรูปของฟิล์มบางนับเป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าและทางแสงสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้งานจริง ในปี 2003 B. J. Schwartz^[60] ได้ทำการศึกษาการเกิด interchain species ในฟิล์มพอลิเมอร์คอนจูเกต โดยพบว่าปริมาณและ

สมบัติทางเคมีของ interchain species จะขึ้นอยู่กับสถานะในการเตรียมฟิล์ม ซึ่งสามารถควบคุมได้ด้วยการเลือกชนิดของตัวทำละลาย ความเข้มข้นของพอลิเมอร์ กระบวนการให้ความร้อน ประจุของ side groups และการบรรจุพอลิเมอร์ในซิลิกา ส่วนหนึ่งของงานวิจัยได้ศึกษาถึงผลของชนิดตัวทำละลาย และกระบวนการทางความร้อน (thermal annealing) ต่อสมบัติทางกายภาพ ทางแสง และทางไฟฟ้าของฟิล์มบางพอลิเมอร์ MEH-PPV ที่ขึ้นรูปด้วยวิธี spin casting จากรูปที่ 2.37 (ก) และ (ข) พบว่า ฟิล์มบางที่เตรียม โดยใช้ตัวทำละลายต่างชนิดกันส่งผลให้สัณฐานวิทยาของฟิล์มบางมีความแตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัด โดยฟิล์มบางที่เตรียมจากสารละลาย chlorobenzene เกิดกลุ่มพอลิเมอร์ (bump) ในปริมาณที่มากกว่า และการอบฟิล์มที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิแก้ว (T_g) ส่งผลให้สัณฐานวิทยาของฟิล์มบางเปลี่ยนไป โดยฟิล์มมีความเรียบมากขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.37 (ค) ความแตกต่างทางด้านสัณฐานวิทยานี้บ่งชี้ถึงความแตกต่างของการจัดเรียงตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ในฟิล์มบางด้วย

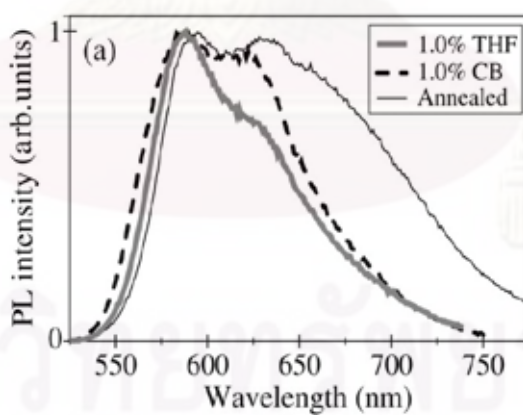
ผลการศึกษาศสมบัติการคายแสงด้วย Luminescence spectrophotometry พบว่า aggregation เกิดมากขึ้นเมื่อเปลี่ยนจากสารละลายเตตระไฮโดรฟูแรนเป็นคลอโรเบนซีน หรือทำการอบฟิล์ม โดยจะเห็นได้จากการเกิด red shift ของสเปกตรัม ดังแสดงในรูปที่ 2.38

ในงานวิจัยเดียวกันนี้ยังศึกษาถึงความสำคัญของสัณฐานวิทยาและปริมาณการจับตัวกันแบบ interchain ของสายโซ่พอลิเมอร์ต่อประสิทธิภาพการใช้งานพอลิเมอร์คอนจูเกตทางด้าน optoelectronic โดยทำการศึกษา I-V behavior ของโครงสร้าง ITO/MEH-PPV/Ca:Al ที่มีการเตรียมชั้นของ MEH-PPV ด้วยวิธี spin castin จากสารละลาย chlorobenzene หรือ tetrahydrofuran ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 2.39 ซึ่งพบว่าการเตรียมชั้นของ MEH-PPV จากสารละลาย tetrahydrofuran ส่งผลให้อุปกรณ์มี turn on voltage ที่สูงกว่าและ working current ที่ต่ำกว่า ทั้งนี้เนื่องมาจากสายโซ่พอลิเมอร์ในฟิล์มบางจาก chlorobenzene มีลักษณะยึดตัวมากกว่า เมื่อขึ้นรูปเป็นฟิล์มจึงสามารถเกิดการจัดเรียงตัวแบบ interchain ได้มากกว่า ทำให้การส่งผ่านประจุระหว่าง chain เกิดได้มากกว่า อุปกรณ์จึงมี working current ที่สูงกว่าในกรณีของ tetrahydrofuran ซึ่งเกิดการจัดเรียงตัวแบบ interchain ได้น้อย ทำให้ประจุเคลื่อนที่ได้ยาก

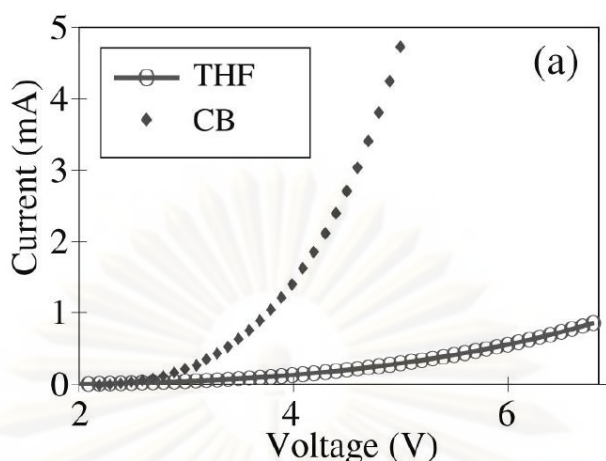
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.37 รูปจาก AFM ขนาด 5x5 ตารางไมครอน ของฟิล์ม MEH-PPV ขึ้นรูปด้วยวิธี spin casting จากสารละลาย (ก) chlorobenzene (ข) tetrahydrofuran ที่ความเข้มข้น 1 % w/v และ (ค) ฟิล์มที่ผ่านการอบเป็นเวลาหลายชั่วโมงที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิแก้ว (T_g)^[60]



รูปที่ 2.38 สเปกตรากการคายแสงของฟิล์ม MEH-PPV ซึ่งเตรียมจากสารละลาย chlorobenzene และ tetrahydrofuran ความเข้มข้น 1 % w/v และฟิล์มที่ผ่านการอบเป็นเวลาหลายชั่วโมงที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิแก้ว (T_g)^[60]



รูปที่ 2.39 I-V behavior ของอุปกรณ์ ITO/MEH-PPV/Ca:Al ซึ่งชั้นฟิล์ม MEH-PPV ขึ้นรูปด้วยวิธี spin casting จากสารละลาย chlorobenzene หรือ tetrahydrofuran ที่ความเข้มข้น 1 % w/v^[60]

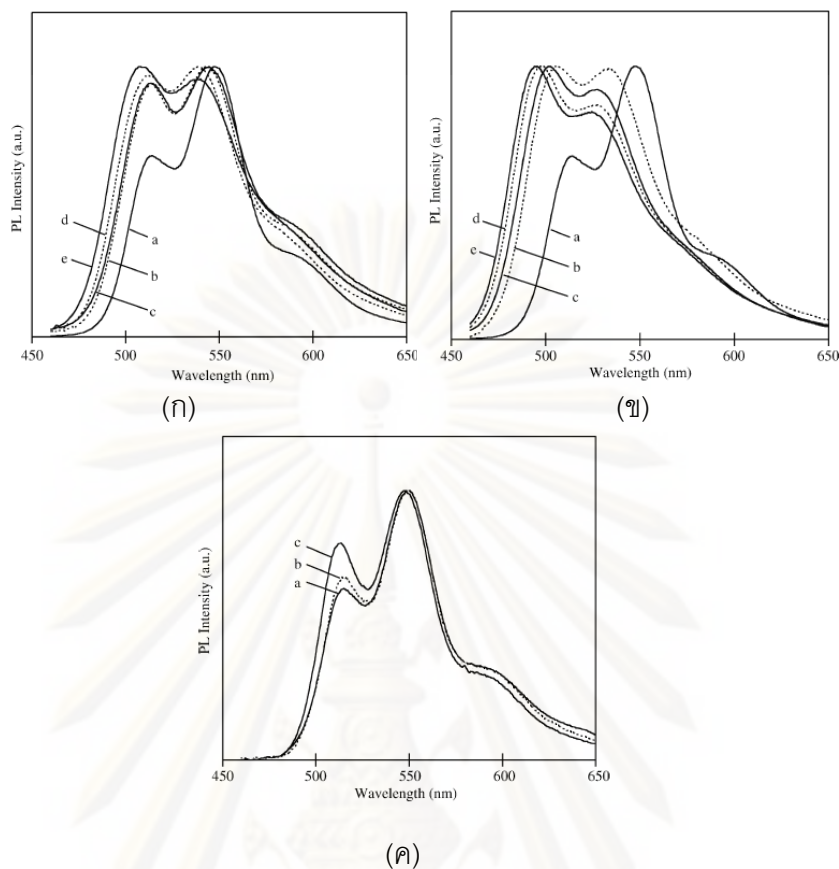
เนื่องจากการใช้พอลิเมอร์คอนจูเกตเพียงอย่างเดียวเป็น active layer ในอุปกรณ์สำหรับการใช้งานทางด้าน optoelectronic จะให้ประสิทธิภาพค่อนข้างต่ำ จึงมีการศึกษาเพื่อพัฒนาวัสดุ โดยให้ความสนใจกับการเตรียมและสมบัติของวัสดุผสม ซึ่งมีตัวอย่างงานวิจัยที่ผ่านมาดังนี้

ในปี 2005 S. H. Yang และคณะ^[62] ทำการเตรียมวัสดุผสมระหว่างพอลิเมอร์ poly(*p*-phenylene vinylene) (PPV) และโลหะออกไซด์ TiO₂ และ SnO₂ เพื่อเปรียบเทียบผลของชนิดโลหะออกไซด์ที่เลือกใช้ รวมไปถึงขนาดและปริมาณของโลหะออกไซด์ต่อสมบัติทางแสงและทางไฟฟ้าของวัสดุผสม จากการศึกษาด้วยเทคนิค UV-Vis spectrophotometry พบว่า การเติม SiO₂ ส่งผลให้เกิด blue shift ของสเปกตรากการดูดกลืนแสง ซึ่งแสดงถึงระยะคอนจูเกตของ PPV ลดลง การใช้ปริมาณที่มากและอนุภาคที่มีขนาดเล็กมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของสเปกตรามากกว่า ส่วนปริมาณการเติมอนุภาค TiO₂ ส่งผลให้สเปกตรากการดูดกลืนแสงมีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย จึงสามารถบอกได้ว่าอนุภาค TiO₂ มีผลเพียงเล็กน้อยหรือไม่มีผลต่อระยะคอนจูเกตของสายโซ่พอลิเมอร์ PPV เลย เมื่อทำการศึกษสมบัติการคายแสงของฟิล์มบาง PPV และฟิล์มบางผสม ด้วยเทคนิค luminescence spectrophotometry พบว่า สเปกตรากของฟิล์มบาง PPV มีพีคหลักที่ตำแหน่งความยาวคลื่น 551 นาโนเมตร และมีไหล่ของพีคเกิดขึ้นที่ความยาวคลื่น 514 และ 596 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 2.38 เมื่อเตรียมเป็นฟิล์มบางผสม PPV/SiO₂ จะเกิด blue shift โดยพีคการเปล่งแสงสูงสุดมีค่าอยู่ในช่วงความยาวคลื่น 544 ถึง 538 นาโนเมตร และ 533 ถึง 527 นาโนเมตร เมื่ออนุภาคที่เติมมีขนาด 100 นาโนเมตร และ 20 นาโนเมตร ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 2.40 (ก) และ (ข) และพบว่าไหล่ของพีคที่ความยาวคลื่น 515 นาโนเมตรมีความเข้มแสงสูงขึ้นเมื่อมีปริมาณของอนุภาคในโครงสร้างมากขึ้น การเกิดพีคที่ความยาวคลื่น 515 นาโนเมตรนี้

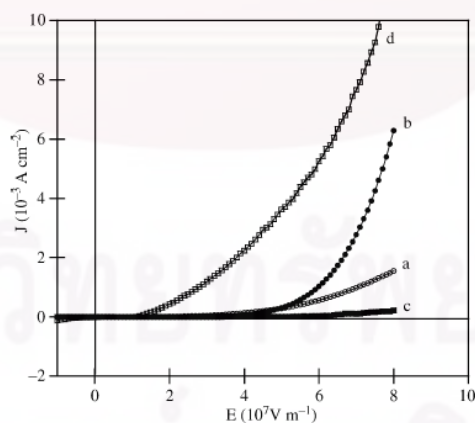
สามารถอธิบายได้ 2 กรณีคือ สายโซ่สั้นๆ ที่ขาดออกจากสายโซ่ ยาวของพอลิเมอร์เนื่องจากการเติมอนุภาคนาโน และความหนาของฟิล์มที่บางลง สำหรับฟิล์มบางลูกผสม PPV/TiO₂ ไม่พบการเกิด blue shift มีแต่เฉพาะความเข้มแสงเท่านั้นที่เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของอนุภาคเพิ่มสูงขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.40 (ค)

เมื่อศึกษาสมบัติทางไฟฟ้า ของฟิล์มบาง PPV และฟิล์มบางลูกผสมในโครงสร้างไดโอด ITO-composite-MgAg จะได้ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นกระแสกับสนามไฟฟ้า ดังแสดงในรูปที่ 2.41 โดยพบว่า การเลือกใช้อุณหภูมิ SiO₂ ขนาดเล็ก (20 นาโนเมตร) และการเพิ่มปริมาณอนุภาค ส่งผลให้การนำไฟฟ้าลดลง ในขณะที่ การเลือกใช้อุณหภูมิขนาดใหญ่ (100 นาโนเมตร) ส่งผลให้อุปกรณ์มีการนำไฟฟ้าที่ดีขึ้นเมื่อเทียบกับฟิล์มบาง PPV ที่ไม่เติมอนุภาคโลหะออกไซด์ ผลของอนุภาคขนาดเล็กทำให้ระยะคอนจูเกทมีค่าลดลง การนำไฟฟ้าระหว่างสายโซ่จึงลดลงด้วย ในทางตรงกันข้ามอนุภาคขนาดใหญ่ส่งผลให้สายโซ่พอลิเมอร์ชอบที่จะมาเกาะกัน เกิดการสร้างช่องทางนำไฟฟ้าขึ้นระหว่างสายโซ่ สำหรับฟิล์มบางลูกผสม PPV/TiO₂ เนื่องจาก TiO₂ ไม่ส่งผลใดๆต่อ ระยะคอนจูเกทของสายโซ่พอลิเมอร์ ดังนั้นการนำไฟฟ้าที่ดีของอุปกรณ์น่าจะเกิดจากธรรมชาติของโลหะออกไซด์ ซึ่งจะต้องทำการศึกษาเพิ่มเติมต่อไป

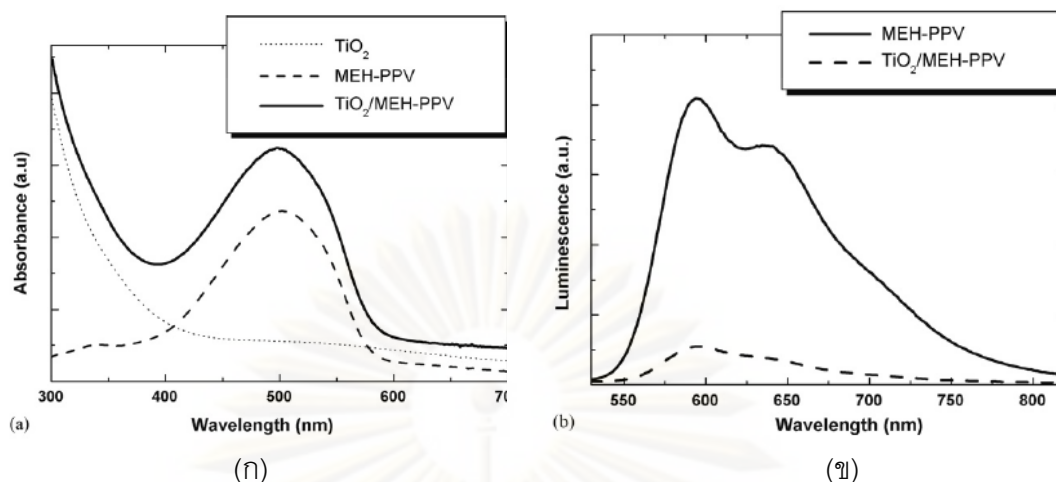
ในปี 2007 S-S. Kim และคณะ^[4]เตรียมเซลล์สุริยะลูกผสมจากพอลิเมอร์นำไฟฟ้า MEH-PPV และอนุภาค TiO₂ โดยทำการ spin casting พอลิเมอร์ MEH-PPV ลงบนซับสเตรตที่มีการสร้าง array ของอนุภาค TiO₂ แบบเฮกซะโกนัล (hexagonal) ด้วยเทคนิค surface relief gratings จากการศึกษาสเปกตรารการดูดกลืนแสงและการคายแสงของ TiO₂ MEH-PPV และ MEH-PPV/TiO₂ ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 2.42 (ก) และ (ข) โดยพบว่า สเปกตรารการดูดกลืนแสงของ MEH-PPV มีพีคเกิดขึ้นที่ตำแหน่งความยาวคลื่น 500 นาโนเมตร ซึ่งเกิดจากทรานซิชันของ $\pi \rightarrow \pi^*$ ในโครงสร้าง เมื่อทำการเติมอนุภาค TiO₂ ส่งผลให้สเปกตราของฟิล์มบางลูกผสมมีการดูดกลืนแสงเพิ่มขึ้น โดยไม่เกิดการเลื่อนของพีคหลัก และส่งผลให้ความเข้มในสเปกตรารการคายแสงลดลงอย่างชัดเจนเมื่อเทียบกับฟิล์มบาง MEH-PPV ความเข้มแสงที่ลดลงในสเปกตรารการคายแสง ชี้ให้เห็นถึงการแยกกันของประจุพาหะอย่างมีประสิทธิภาพที่บริเวณผิวสัมผัส



รูปที่ 2.40 สเปกตรากายแสงของฟิล์มบาง PPV และฟิล์มบางฉนวนสมระหว่างพอลิเมอร์ PPV และโลหะออกไซด์ (ก) SiO_2 ขนาด 100 nm (ข) SiO_2 ขนาด 20 nm และ (ค) TiO_2 ขนาด 20 nm โดยมีความเข้มข้นของโลหะออกไซด์ (a) 0% (b) 1% (c) 2% (d) 4% (e) 8%^[62]

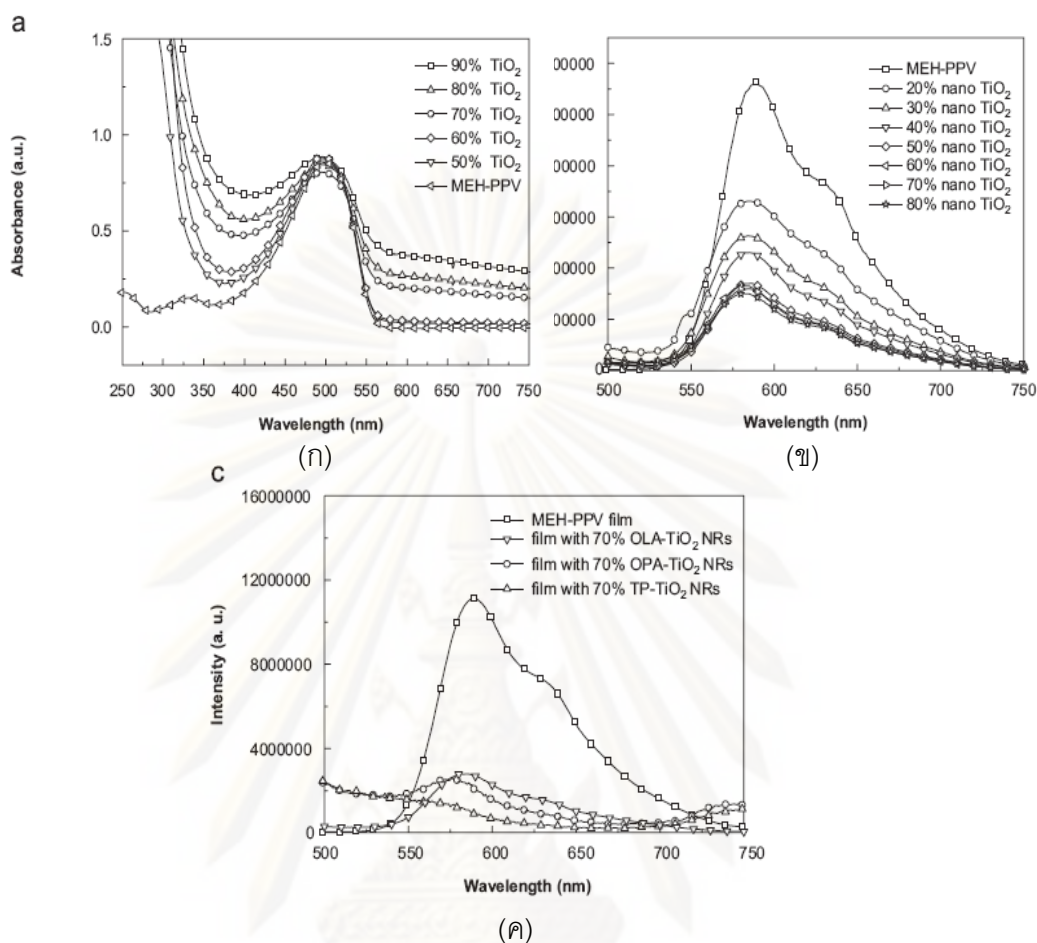


รูปที่ 2.41 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแสกับสนามไฟฟ้าของ ไดโอด ITO-composite-MgAg (a) PPV (b) PPV/ SiO_2 (100 nm, 2%) (c) PPV/ SiO_2 (20 nm, 2%) และ (d) TiO_2 (20 nm, 2%)^[62]



รูปที่ 2.42 (ก) สเปกตรากการดูดกลืนแสงของฟิล์มบาง TiO₂ MEH-PPV และ MEH-PPV/TiO₂ และ (ข) สเปกตรากการคายแสงของฟิล์มบาง MEH-PPV และ MEH-PPV/TiO₂^[4]

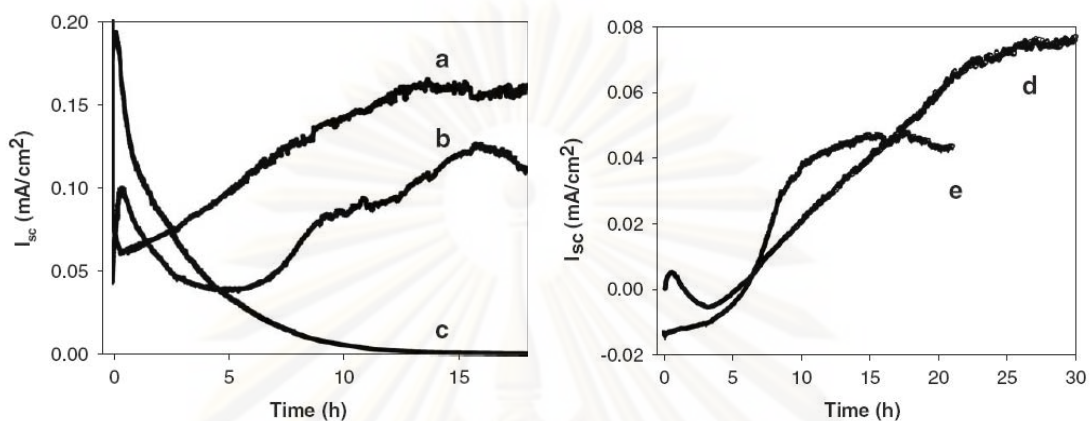
ต่อมาในปี ค.ศ. 2008 J. Liu และคณะ^[63] ทำการสังเคราะห์และปรับปรุงผิวอนุภาค TiO₂ ระดับนาโนด้วยลิแกนด์ 3 ชนิด คือ oleic acid (OLA) n-octyl-phosonic acid (OPA) และ thiophenol (TP) เพื่อประยุกต์ใช้ในการเตรียมเซลล์สุริยะลูกผสม MEH-PPV/TiO₂ แบบชั้นต่อชั้น จากการทดลองพบว่า สเปกตรากการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางลูกผสมที่เติมอนุภาค TiO₂ ในโครงสร้างมีลักษณะใกล้เคียงกับสเปกตรากการดูดกลืนแสงของฟิล์มบาง MEH-PPV ดังแสดงในรูปที่ 2.43 (ก) โดยไม่พบการเลื่อนของพีคหลักเมื่อปริมาณของอนุภาค TiO₂ ในโครงสร้างเพิ่มขึ้น จากการศึกษาสเปกตรากการคายแสงของฟิล์มบาง MEH-PPV และฟิล์มบางลูกผสม MEH-PPV/TiO₂ (รูปที่ 2.43 (ข)) พบว่า เมื่อปริมาณของอนุภาค TiO₂ ในโครงสร้างของฟิล์มบางลูกผสมเพิ่มขึ้น ความเข้มของการคายแสงมีค่าลดลง แสดงให้เห็นถึงการแยกกันของประจุพาหะได้อย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้นที่บริเวณรอยต่อระหว่างพอลิเมอร์และอนุภาค TiO₂ เมื่อเปรียบเทียบผลของลิแกนด์ที่ใช้ในการปรับปรุงผิวอนุภาค TiO₂ โดยวิเคราะห์จากสเปกตรากการคายแสงในรูป 2.43 (ค) พบว่า การเติมอนุภาค TiO₂ ที่ปรับปรุงผิวด้วยลิแกนด์ลงในฟิล์มบางส่งผลให้ความเข้มของการคายแสงมีค่าลดลงอย่างชัดเจนเมื่อเทียบกับฟิล์มบาง MEH-PPV โดยการใช้นิแกนด์ชนิด thiophenol ส่งผลให้การแยกกันของประจุพาหะในโครงสร้างเกิดขึ้นได้อย่างมีประสิทธิภาพที่สุด ดังจะเห็นได้จากความเข้มการคายแสงที่มีค่าต่ำที่สุด



รูปที่ 2.43 (ก) สเปกตรากการดูดกลืนแสง และ (ข) สเปกตรากการคายแสง ของฟิล์มบางลูกผสม MEH-PPV/TiO₂ จากตัวทำละลายไทเทเนียม ที่เตรียมด้วยปริมาณของอนุภาค TiO₂ ต่างกัน (ค) สเปกตรากการคายแสงของฟิล์มบางลูกผสม ที่เตรียมด้วยปริมาณอนุภาค TiO₂ 70 % โดยใช้ลิแกนด์ต่างชนิดกัน^[63]

ในปี 2006 M. Lira-Cantu และ F. C. Krebs^[3] ศึกษาการใช้ MEH-PPV ร่วมกับฟิล์มบางโลหะออกไซด์ที่มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำคือ TiO₂, Nb₂O₅, ZnO, CeO₂ และ CeO₂-TiO₂ เป็นเซลล์สุริยะลูกผสม (Hybrid solar cells) โดยสร้างอุปกรณ์ที่มีโครงสร้างเป็น ITO/MEH-PPV/Oxide_{thin films}/Ag โดยขึ้นรูปฟิล์มบางลูกผสมพอลิเมอร์นำไฟฟ้า MEH-PPV ด้วยวิธี spin casting ที่ความเร็วรอบ 1,500 rpm บนชั้นของโลหะออกไซด์ที่เตรียมจากสารละลายด้วยวิธี sol-gel จากนั้นนำไปวัดค่า short circuit current (I_{sc}) ภายใต้การฉายแสง เป็นระยะเวลาหนึ่ง (การทดสอบ solar decay) ผลของชนิดโลหะออกไซด์ต่อเวลาที่ใช้ในการเตรียมพร้อมอุปกรณ์ให้มีประสิทธิภาพสูงสุดแสดงในรูปที่ 2.44 อุปกรณ์จะมีค่า I_{sc} สูงสุดซึ่งแสดงประสิทธิภาพสูงสุดของอุปกรณ์เมื่อเวลาประมาณ 15 ชั่วโมง สำหรับการันใช้ TiO₂, Nb₂O₅ และ CeO₂ และ ประมาณ 30 ชั่วโมง สำหรับการันใช้ CeO₂-TiO₂

ส่วนการใช้ ZnO ในโครงสร้างนั้นอุปกรณ์จะมีค่า I_{sc} สูงสุดที่ประมาณ 20 นาที่ จากนั้นประสิทธิภาพจะลดลงอย่างรวดเร็ว และเกิดการแตกสลายของพอลิเมอร์



รูปที่ 2.44 การวิเคราะห์ solar decay ของอุปกรณ์ ITO/MEH-PPV/Oxide_{thin films}/Ag โดยฟิล์มบางโลหะออกไซด์ที่ใช้ คือ (a) TiO₂ (b) Nb₂O₅ (c) ZnO (d) CeO₂-TiO₂ และ (e) CeO₂ ทำการวัดภายใต้ความดันบรรยากาศปกติที่ 1000 W/m⁻²[3]

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

3.1.1 พอลิเมอร์นำไฟฟ้า

ในงานวิจัยนี้พอลิเมอร์นำไฟฟ้าที่เลือกใช้ คือ Poly(2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylvinylene) (MEH-PPV) ซึ่งได้รับความอนุเคราะห์จาก ผศ.ดร.เต็มศักดิ์ ศรีศรีรินทร์ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล โดยมีค่าเฉลี่ยน้ำหนักโมเลกุล (M_n) เท่ากับ 57,000 g/mol และค่า polydispersity (M_w/M_n) เท่ากับ 3.2

3.1.2 ไทเทเนียมไดออกไซด์

ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็นผงไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ระดับนาโนเมตร (K37277308 719 , Merck KGaA , Germany) โดยสมบัติของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ใช้แสดงดังรายละเอียดในภาคผนวก ข ซึ่งจากงานวิจัยที่ผ่านมา^[64] พบว่าผงไทเทเนียมไดออกไซด์มีโครงสร้างแบบอานาเทสและมีขนาดเฉลี่ยของอนุภาคเดี่ยวประมาณ 50 นาโนเมตร

3.1.3 ตัวทำละลาย

ตัวทำละลายที่ใช้ในงานวิจัยนี้ คือ คลอโรเบนซีน (C_6H_5Cl C_7H_8) โทลูอีน ($C_6H_5CH_3$) และ เตตระไฮโดรฟูแรน (C_4H_8O) จากบริษัท Lab Scan (AR Grade) โดยมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric constant) เท่ากับ 5.62 2.38 และ 7.58 ตามลำดับ และจุดเดือด (boiling point) เท่ากับ 132 °C 110.4-110.8 °C และ 66 °C ตามลำดับ โดยสมบัติอื่น ๆ ของตัวทำละลายเหล่านี้ นั้นแสดงดังรายละเอียดในภาคผนวก ค ง และ จ ตามลำดับ

3.1.4 สารช่วยกระจายตัว

สารช่วยกระจายตัวที่ใช้ในงานวิจัยนี้ คือ กรดสเตียริก (stearic acid) ($C_{18}H_{36}O_2$) จากบริษัท Ajax Finedom และกรดโอเลอิก (oleic acid) ($C_{18}H_{34}O_2$) จากบริษัท Panreac Quimica SA. ซึ่งมีมวลโมเลกุล เท่ากับ 284.48 และ 282.47 ตามลำดับ สมบัติอื่น ๆ ของสารช่วยกระจายตัวทั้งสองชนิดแสดงดังรายละเอียดในภาคผนวก ฉ และ ช ตามลำดับ

3.2 การเตรียมและศึกษาสมบัติของสารละลาย MEH-PPV

3.2.1 กระบวนการเตรียมสารละลาย MEH-PPV

ในงานวิจัยนี้ทำการเตรียมสารละลาย MEH-PPV ในตัวทำละลายอินทรีย์ 3 ชนิด ได้แก่ คลอโรเบนซีน โทลูอีน และเตตระไฮโดรฟูแรน ที่ความเข้มข้น 0.001 0.01 0.5 และ 5 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร โดยมีวิธีการและขั้นตอนในการเตรียม ดังนี้

1. คำนวณและชั่ง MEH-PPV และตัวทำละลายเพื่อทำการเตรียมสารละลายที่มีความเข้มข้น 5 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร โดยกำหนดปริมาตรของตัวทำละลายให้เท่ากับ 5 มิลลิลิตร และใช้ปริมาณ MEH-PPV 0.025 กรัม

2. ผสม MEH-PPV กับตัวทำละลายอินทรีย์ จากนั้นนำไป stirred เป็น เวลา 15 นาที

3. นำสารละลายไป ultrasonic ด้วยเครื่อง ultrasonic bath (Elmasonic, D-78224) เป็น เวลา 15 นาที

4. จากนั้นนำสารละลายที่เตรียมได้ที่ความเข้มข้น 5 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตรมาทำการเจือจาง จนได้ความเข้มข้น 0.5 0.01 และ 0.001 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ตามลำดับ

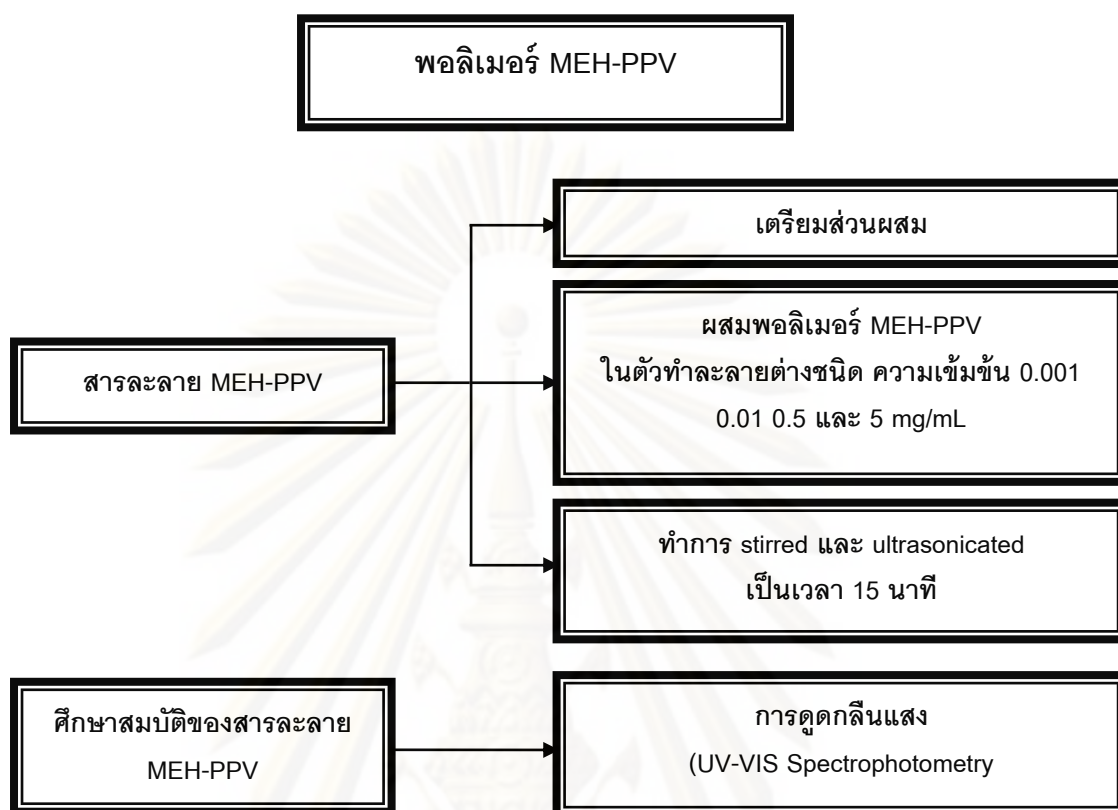
5. ศึกษาคุณสมบัติการดูดกลืนแสงของสารละลาย

3.2.2 การศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของสารละลาย

ศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงทางแสงของสารละลาย MEH-PPV ที่เตรียมได้ ด้วยเทคนิค UV-VIS Spectrophotometry (Analytica Specord 100 spectrometer) โดยใส่สารละลายประมาณ 5 มิลลิลิตร ใน quartz cuvette และทำการศึกษาในช่วงความยาวคลื่นตั้งแต่ 200 ถึง 800 นาโนเมตร โดยใช้เวลา integration เท่ากับ 15.00 มิลลิวินาที และใช้ quartz cuvette เป็น blank

ขั้นตอนในการเตรียมและศึกษาสมบัติของสารละลาย MEH-PPV ดังแสดงในรูปที่ 3.1

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการขึ้นรูปและศึกษาสมบัติของสารละลาย MEH-PPV

3.3 การเตรียมและศึกษาสมบัติของฟิล์มบาง MEH-PPV

ทำการขึ้นรูปฟิล์มบาง MEH-PPV จากสารละลาย MEH-PPV 0.001 0.5 และ 5 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ตามลำดับ บนแผ่นซิลิกอนซึ่งผ่านขั้นตอนการล้างดังแสดงในภาคผนวก ข

3.3.1 กระบวนการเตรียมฟิล์มบาง MEH-PPV

ในงานวิจัยนี้ใช้วิธีการขึ้นรูปฟิล์มบาง 2 วิธีด้วยกัน คือ วิธีขึ้นรูปแบบหยด (drop casting) และ วิธีขึ้นรูปแบบหมุน (spin casting) โดยมีรายละเอียด ดังต่อไปนี้

วิธีขึ้นรูปแบบหยด (drop casting)

1. เตรียมสารละลาย MEH-PPV ความเข้มข้น 0.01 และ 0.5 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ตามวิธีการในหัวข้อ 3.2.1

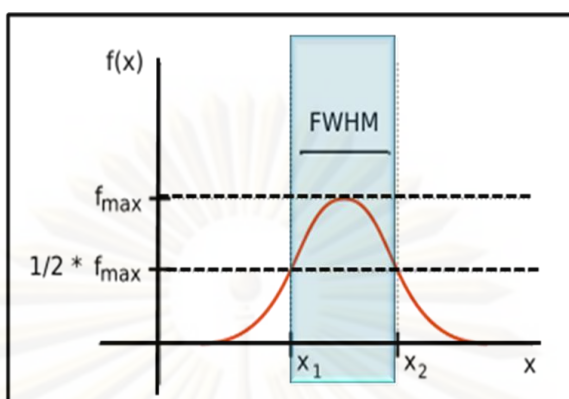
2. ใช้หลอดหยด หยดสารละลาย MEH-PPV ที่เตรียมได้ ลงบนแผ่นซิลิกอนสะอาด วางทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องจนกระทั่งตัวทำละลายระเหยออกไปจนหมด เกิดเป็นฟิล์มบางขึ้น
3. นำฟิล์มบางที่เตรียมได้ ไปทำการศึกษสมบัติทางแสงและทางกายภาพ
4. นำฟิล์มบางที่เตรียมได้ มาอบที่อุณหภูมิ 100 °C ในตู้อบสุญญากาศ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
5. นำฟิล์มบางที่ผ่านการอบมาทำการศึกษสมบัติทางแสงและทางกายภาพ

วิธีขึ้นรูปแบบหมุน (spin casting)

1. เตรียมสารละลาย MEH-PPV ความเข้มข้น 5 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ตามวิธีการในหัวข้อ 1.2.1
2. ขึ้นรูปฟิล์มบางด้วยเครื่อง spin coater (spincoster, P6700) โดยหยดสารละลาย MEH-PPV บนแผ่นซิลิกอนสะอาด แล้วหมุนด้วยความเร็วรอบ 1,000 รอบต่อนาที
3. นำฟิล์มบางที่เตรียมได้ ไปทำการศึกษสมบัติทางกายภาพและทางแสง
4. นำฟิล์มบางที่เตรียมได้ มาทำการอบที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ในตู้อบสุญญากาศ
5. จากนั้นนำฟิล์มบางที่ผ่านการอบมาทำการศึกษสมบัติทางแสงและทางกายภาพ

3.3.2 สมบัติทางกายภาพของฟิล์มบาง

ศึกษาลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบาง MEH-PPV ที่เตรียมได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (Atomic Force Microscope, AFM) (SPI3800N Nanoscope II, Seiko Instrument Inc., Japan) โหมด Dynamic Contact โดยค่าคงที่สปริง (spring constant) ของ probe ที่ใช้คือ 13 นิวตันต่อเมตร และทำการหาขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความสูงของกลุ่มก้อนพอลิเมอร์ หรือขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความลึกของหลุมที่เกิดขึ้นบนฟิล์ม โดยวัด full width at half maximum (FWHM) ดังรูปที่ 3.2 เพื่อลดความผิดพลาดเนื่องจาก line boardening ซึ่งเป็นผลมาจากรูปร่างของ probe ที่ใช้ในการทดลอง และทำการวัดกลุ่มก้อนพอลิเมอร์หรือหลุมที่เกิดขึ้นบนฟิล์มอย่างน้อย 40 กลุ่ม/หลุม เพื่อลดความคลาดเคลื่อนของข้อมูล



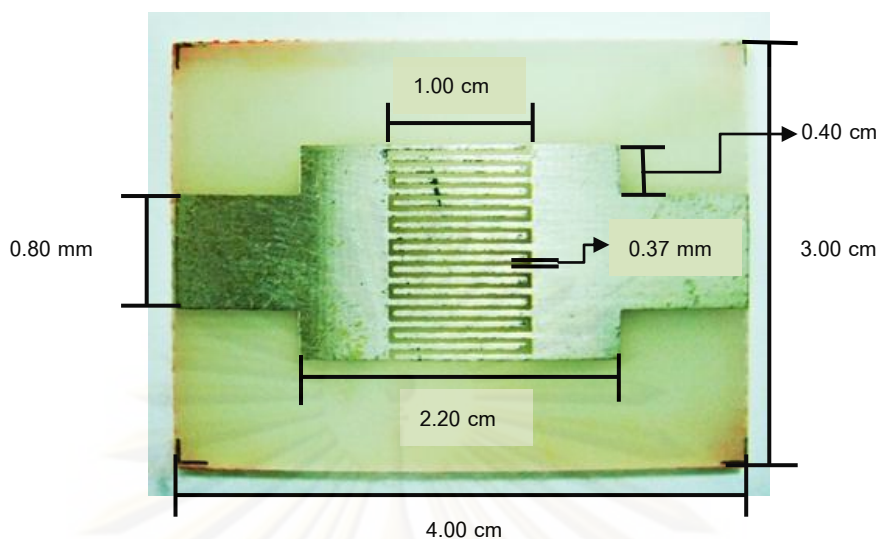
รูปที่ 3.2 ค่า full width at half maximum (FWHM)^[65]

3.3.3 สมบัติทางแสงของฟิล์มบาง

ศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของฟิล์มบาง MEH-PPV ที่เตรียมได้ โดยใช้เครื่อง Analytica Specord 100 spectrometer และสมบัติการคายแสงด้วยเครื่อง Luminescence Spectrometer (Perkin Elma Luminescence LS55) การเตรียมฟิล์มสำหรับวัดการดูดกลืนแสงนั้นใช้ quartz slide เป็นชั้นสเตรต และทำการศึกษาในช่วงความยาวคลื่น 200 – 800 นาโนเมตร และใช้ quartz slide เป็น blank ส่วนการเตรียมฟิล์มสำหรับวัดการคายแสงนั้นทำเหมือนกับ การเตรียมฟิล์มเพื่อวัดสมบัติการดูดกลืนแสงโดยเปลี่ยนชั้นสเตรตจาก quartz slide เป็น glass slide ที่มีขนาดใกล้เคียงกัน และใช้พลังงานกระตุ้นที่ความยาวคลื่น 425 และ 475 นาโนเมตร

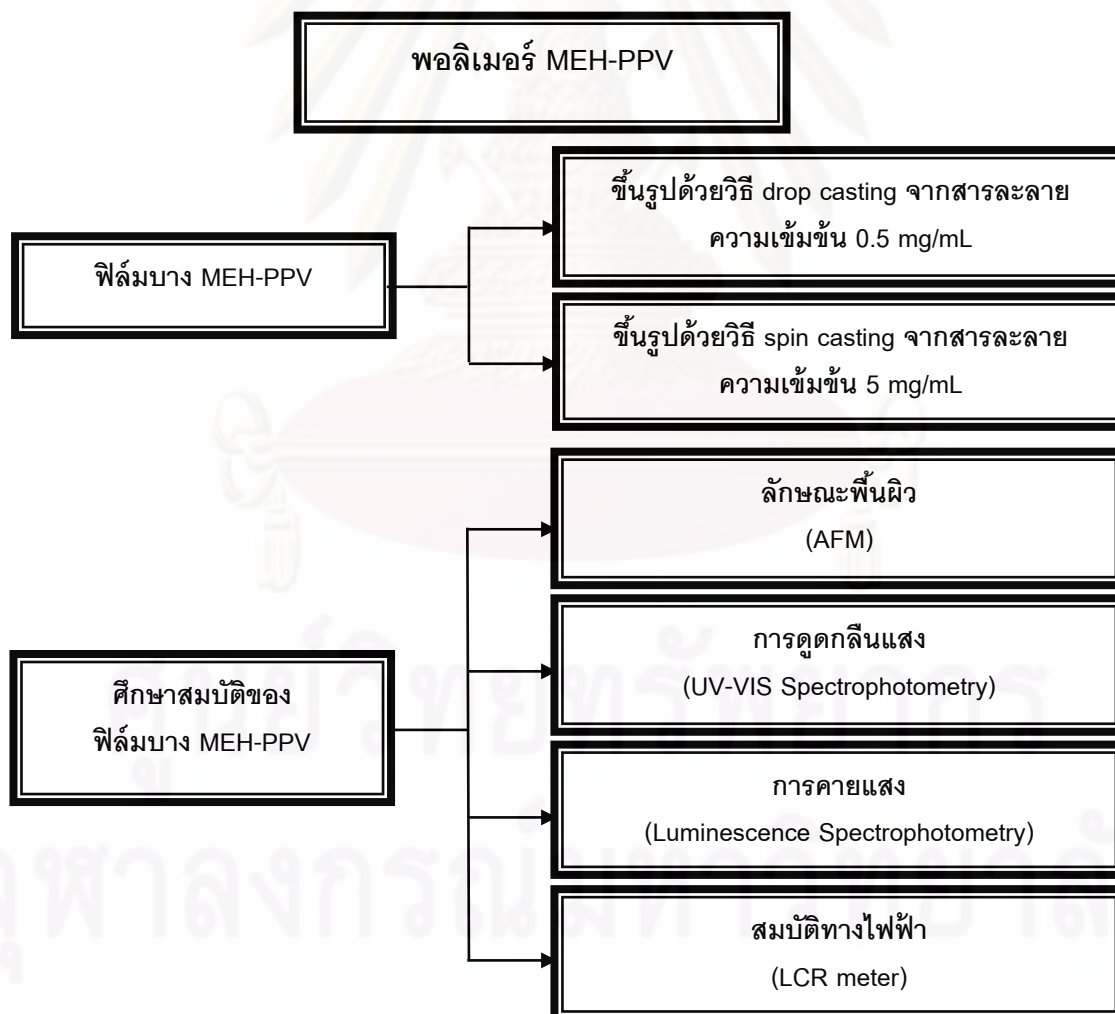
3.3.4 สมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง

สมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง MEH-PPV ที่เตรียมได้สามารถศึกษาได้จาก I-V characteristics ของฟิล์มบางภายใต้การฉายแสงฟ้าและแสงขาว ความยาวคลื่น 450 และ 600 นาโนเมตร ตามลำดับ โดยสเปคตรัมของแสงฟ้าและแสงขาว แสดงดังในภาคผนวก ฅ สำหรับความเข้มของแสงที่วัดได้ ณ ตำแหน่งห่างจากแหล่งกำเนิดแสงประมาณ 5.5 เซนติเมตร ซึ่งเป็นตำแหน่งเดียวกันกับการวางตัวอย่างเพื่อใช้ในการทดลอง มีค่าเท่ากับ $2,800 \pm 100$ และ $5,100 \pm 600$ ลักซ์ สำหรับแสงฟ้าและแสงขาว ตามลำดับ โดยทำการเตรียมฟิล์มบนขั้วไฟฟ้าที่ผลิตจากโลหะทองแดงเคลือบด้วยเงิน โดยรายละเอียดของขั้วไฟฟ้า แสดงดังในรูปที่ 3.3 และวัดค่ากระแสที่เกิดขึ้นเมื่อให้ความต่างศักย์ตั้งแต่ -2 ถึง 10 โวลต์ (Agilent E4980A, LCR meter) ในที่มืดและภายใต้การฉายแสงฟ้าและแสงขาว



รูปที่ 3.3 รายละเอียดของขั้วไฟฟ้า

ขั้นตอนในการขึ้นรูปและศึกษาสมบัติของฟิล์มบาง MEH-PPV ดังแสดงในรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 ขั้นตอนการขึ้นรูปและศึกษาสมบัติของฟิล์มบาง MEH-PPV

3.4 การศึกษาผลของสารช่วยกระจายตัวต่อสมบัติของสารแขวนลอย TiO₂

เตรียมสารแขวนลอย TiO₂ ระดับนาโนในตัวทำละลายคลอโรเบนซีน โทลูอีน และเตตระไฮโดรฟูแรน ที่ปริมาณของแข็ง 5 wt.% โดยใช้สารช่วยกระจายตัว กรดเสตีริกและกรดโอลิอิก ที่ความเข้มข้น 1.5 และ 10 wt.% ของน้ำหนักของแข็งขั้นตอนในการเตรียมมีดังนี้

1. คำนวณและชั่งผง TiO₂ ตัวทำละลายอินทรีย์ และสารช่วยกระจายตัว โดยกำหนดที่ปริมาณดังแสดงในตารางที่ 3.1
2. ผสมผง TiO₂ ตัวทำละลายอินทรีย์และสารช่วยกระจายตัวและ stirred เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
3. นำสารแขวนลอยไป ultrasonic ด้วยเครื่อง ultrasonic bath เป็นเวลา 15 นาที
4. ศึกษาขนาดและการกระจายขนาดอนุภาค TiO₂ ในสารแขวนลอย ด้วยเทคนิคเทคนิคการกระเจิงของแสง (Light Scattering)
5. Centrifuge เพื่อแยกขนาดอนุภาค เป็นเวลา 15 นาที และความเร็วรอบ 2,700 รอบต่อ นาที
6. นำสารส่วนลอย (supernatant) ที่ได้ไปทดสอบสมบัติการส่องผ่านของรังสียูวี

ตารางที่ 3.1 ส่วนผสมในการเตรียมสารแขวนลอย

ความเข้มข้นของสารช่วยกระจายตัว (wt%)	TiO ₂ (กรัม)	ตัวทำละลาย (กรัม)	สารช่วยกระจายตัว (กรัม)
1	1	19	0.01
5	1	19	0.02
10	1	19	0.03

3.5 การเตรียมและศึกษาสมบัติของสารแขวนลอย TiO₂ ระดับนาโนสำหรับขึ้นรูปเป็นฟิล์มบาง

เตรียมสารแขวนลอย TiO₂ ในตัวทำละลายที่ปริมาณของแข็ง 2 wt.% โดยใช้กรดโอลิอิก เป็นสารช่วยกระจายตัวที่ความเข้มข้น 5 wt.% โดยน้ำหนักของของแข็ง จากนั้นผสมสารแขวนลอย TiO₂ ในตัวทำละลายด้วย ultrasonic probe (Ultrasonic liquid processors , Vibra-Cell™ VC 505) และกรองผ่าน membrane ขนาด 0.45 ไมครอน เพื่อคัดแยกอนุภาคขนาดใหญ่ออก จากนั้นนำสารแขวนลอยที่ผ่านการกรองมาศึกษาสมบัติการส่องผ่านรังสียูวี ด้วยเทคนิค

uv-vis spectrophotometry เพื่อตรวจสอบอนุภาคนาโน TiO_2 ในสารแขวนลอย สารแขวนลอยที่ได้จะนำไปขึ้นรูปเป็นฟิล์มบางลูกผสม $\text{TiO}_2/\text{MEH-PPV}$ ต่อไป

3.6 การขึ้นรูปและศึกษาสมบัติของฟิล์มบางลูกผสมระหว่าง TiO_2 และพอลิเมอร์นำไฟฟ้า MEH-PPV

ขึ้นรูปฟิล์มบางลูกผสมระหว่าง $\text{TiO}_2/\text{MEH-PPV}$ จากสารละลายที่ใช้ตัวทำละลายต่างชนิดกัน ด้วยวิธี spin casting เพื่อให้ได้ฟิล์มบางแบบชั้นต่อชั้น (bilayer) บนแผ่นซิลิกอนสะอาด โดยขั้นตอนการขึ้นรูปฟิล์มบางมีดังต่อไปนี้

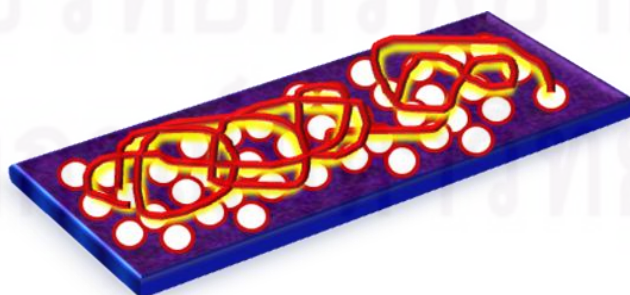
1. นำสารแขวนลอยที่ผ่านการกรอง มาทำการขึ้นรูปเป็นชั้นของฟิล์มบาง TiO_2 บนแผ่นซิลิกอนที่สะอาดด้วยวิธีแบบหมุน (spin casting) โดยใช้ความเร็วรอบเท่ากับ 250 และ 450 รอบต่อนาที ตามลำดับ

2. ศึกษาการกระจายตัวของอนุภาค TiO_2 บนแผ่นซิลิกอน ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (AFM)

3. ขึ้นรูปชั้นของพอลิเมอร์นำไฟฟ้า MEH-PPV ทับบนชั้นของ TiO_2 โดยเตรียมด้วยวิธี spin casting เช่นกัน ที่ความเร็วรอบ 1,000 รอบต่อนาที จะได้ฟิล์มบางลูกผสม $\text{TiO}_2/\text{MEH-PPV}$ แบบชั้นต่อชั้น (bilayer) ดังแสดงในรูปที่ 3.5

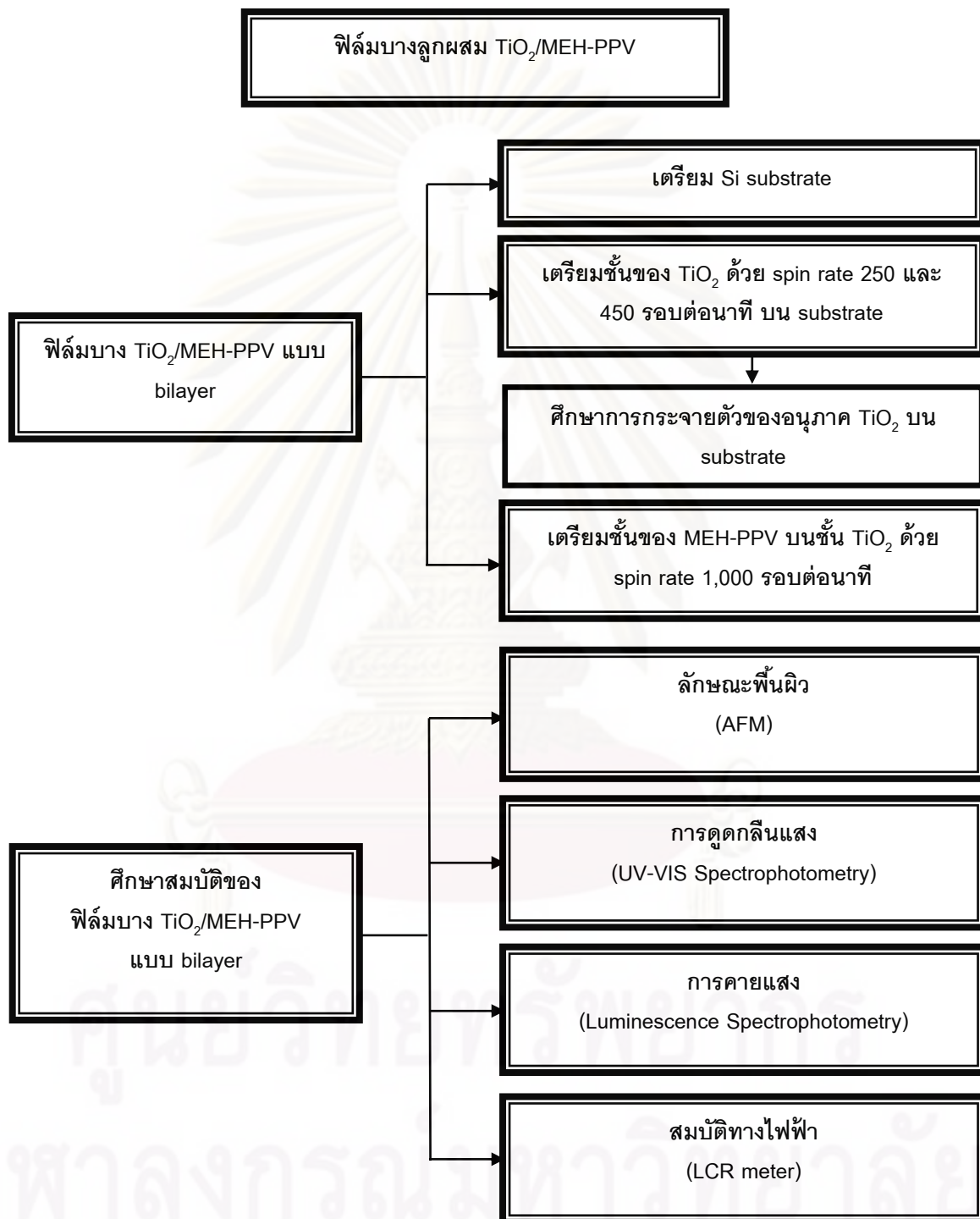
4. นำฟิล์มบางลูกผสมที่เตรียมได้ ไปทำการศึกษาสมบัติทางกายภาพ ด้วยเทคนิค AFM สมบัติทางแสงด้วยเทคนิค uv-vis spectrophotometry และ luminescence spectrophotometer และสมบัติทางไฟฟ้า ด้วย I-V characteristic

5. นำฟิล์มบางลูกผสมที่เตรียมได้ไปอบที่อุณหภูมิ $100\text{ }^\circ\text{C}$ ในตู้อบสุญญากาศ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำไปศึกษาสมบัติทางกายภาพ ด้วยเทคนิค AFM สมบัติทางแสง ด้วยเทคนิค uv-vis spectrophotometry



รูปที่ 3.5 ภาพจำลองฟิล์มบางสารเชิงประกอบ $\text{TiO}_2/\text{MEH-PPV}$

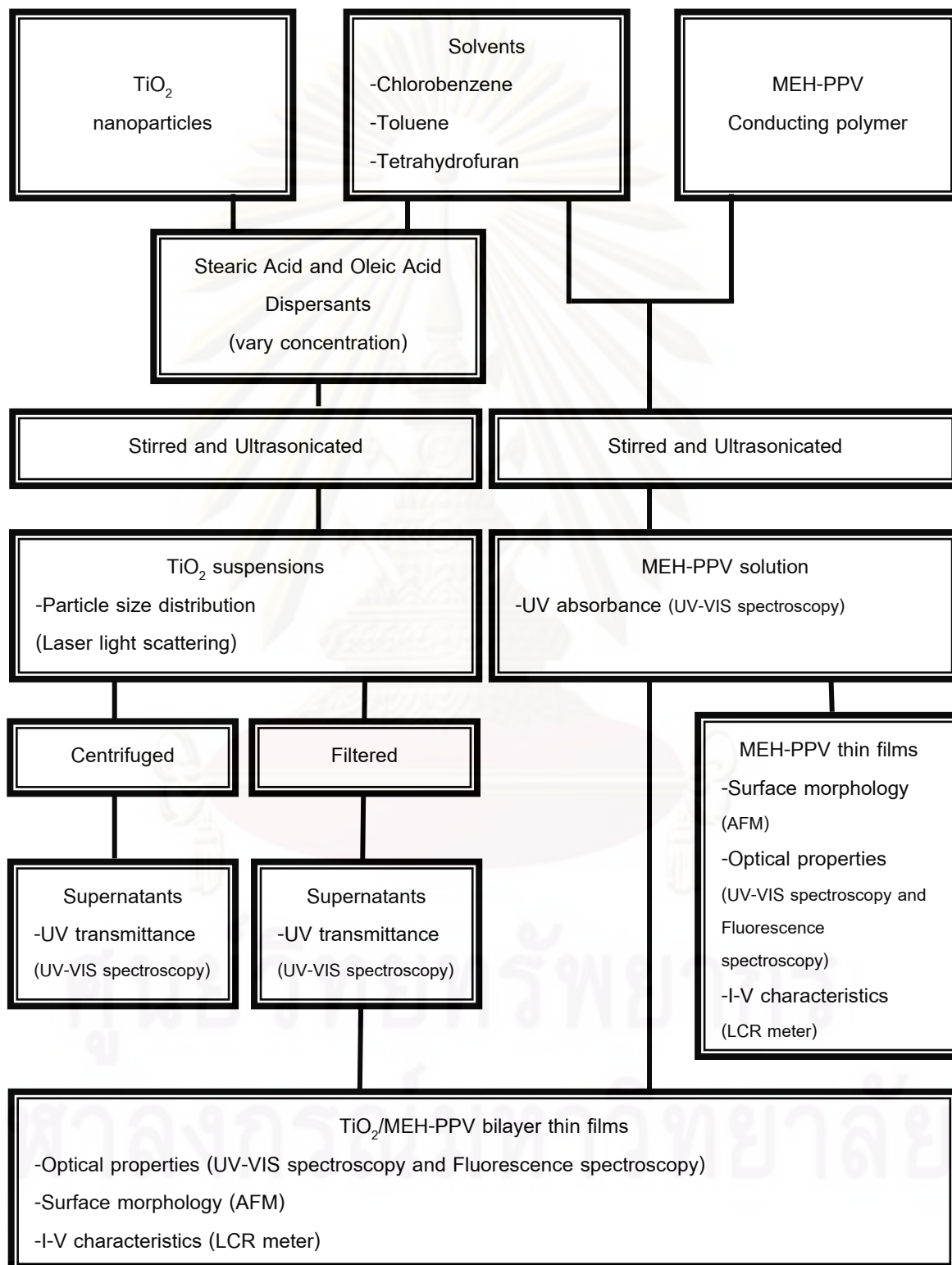
ขั้นตอนในการขึ้นรูปและศึกษาสมบัติของฟิล์มบางลูกผสม $\text{TiO}_2/\text{MEH-PPV}$ ดังแสดงในรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6 ขั้นตอนการขึ้นรูปและศึกษาสมบัติของฟิล์มบางลูกผสม $\text{TiO}_2/\text{MEH-PPV}$ และแนวทางในการศึกษาสมบัติ ของฟิล์มบาง

3.7 แผนผังงานวิจัย

ขั้นตอนการทำงานทั้งหมดของงานวิจัยนี้สามารถสรุปเป็นแผนผังได้ดังแสดงในรูปที่ 3.7



รูปที่ 3.7 แผนผังงานวิจัย

บทที่ 4

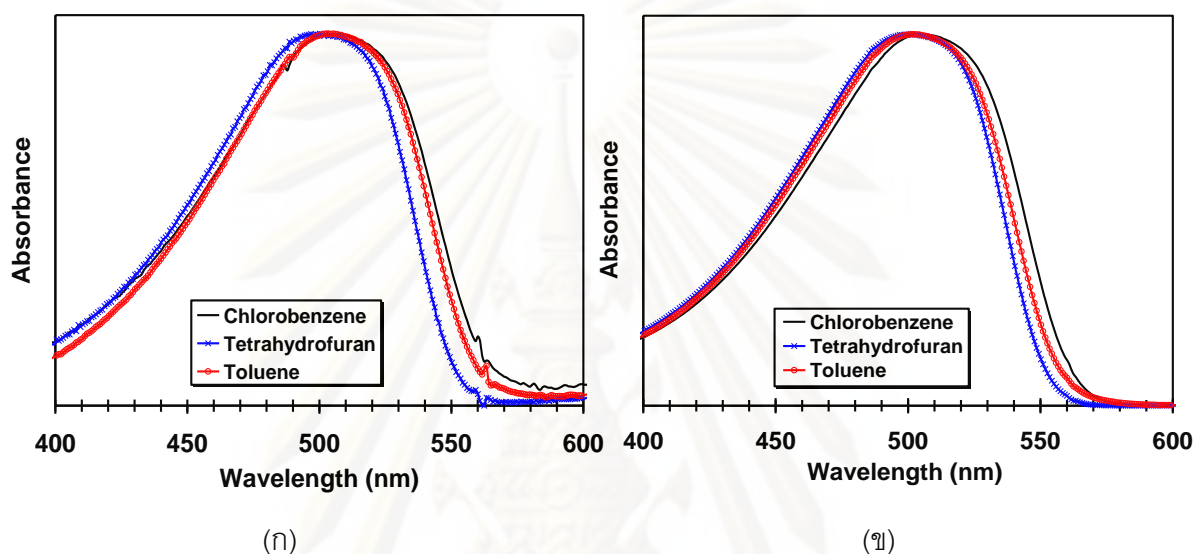
ผลการทดลองและอภิปรายผล

สำหรับงานวิจัยนี้แบ่งวิธี การทดลองและผลการทดลองออกเป็น 3 ส่วน โดยในส่วนแรก ทำการศึกษาสมบัติทางแสงและทางกายภาพของพอลิเมอร์นำไฟฟ้าเอ็มอีเอช-พีพีวี (MEH-PPV) ที่เตรียมด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ต่างชนิด ส่วนถัดไปทำการศึกษาสมบัติทางแสงและทางกายภาพของฟิล์มบางลูกผสมระหว่างพอลิเมอร์ MEH-PPV และอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ระดับนาโน (MEH-PPV/ TiO_2) ที่เตรียมด้วยตัวทำละลายต่างชนิดและวิธีการขึ้นรูปที่ต่างกัน และในส่วนสุดท้าย ทำการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าและการคายแสงของฟิล์มบาง MEH-PPV และฟิล์มบางลูกผสม MEH-PPV/ TiO_2

4.1 ผลของชนิดตัวทำละลายต่อสมบัติทางแสงของสารละลาย MEH-PPV ความเข้มข้น 0.001 และ 0.01 mg/mL

สารละลาย MEH-PPV ถูกเตรียมขึ้นด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ที่ต่างกัน 3 ชนิด คือ คลอโรเบนซีน (Chlorobenzene, CBZ) โทลูอีน (Toluene, TOL) และเตตระไฮโดรฟูแรน (Tetrahydrofuran, THF) ที่ความเข้มข้น 0.001 mg/mL และ 0.01 mg/mL ทำให้สามารถศึกษา ลักษณะรูปร่างของสายโซ่พอลิเมอร์เดี่ยว (isolated chain) ในสารละลายได้ โดยลักษณะรูปร่างของสายโซ่พอลิเมอร์เดี่ยวสามารถพิจารณาได้จากค่าความยาวคลื่น ณ ตำแหน่งที่มีการดูดกลืนแสงสูงสุด (λ_{max}) ในสเปกตรากการดูดกลืนแสง ถ้าตำแหน่งของสเปกตรารอยู่ที่ค่าความยาวคลื่นสูงกว่า หรือเรียกว่าการเกิด red shift จะแสดงให้เห็นถึงการยืดตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ในสารละลาย ในขณะที่ตำแหน่งของสเปกตรารอยู่ที่เกิดที่ความยาวคลื่นต่ำกว่า หรือการเกิด blue shift ซึ่งให้เห็นถึงการม้วนตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ในสารละลาย จากการศึกษาสเปกตรากการดูดกลืนแสงด้วยเทคนิค UV-Vis spectrophotometry ดังแสดงในรูปที่ 4.1 พบว่า MEH-PPV ในตัวทำละลายคลอโรเบนซีนเกิด red shift มากที่สุด เมื่อเทียบกับสารละลายที่เตรียมด้วยโทลูอีนและเตตระไฮโดรฟูแรน โดยความยาวคลื่น ณ ตำแหน่งที่มีการดูดกลืนแสงสูงสุดมีค่าเท่ากับ 506 504 และ 500 นาโนเมตรตามลำดับ ในสารละลายความเข้มข้น 0.001 mg/mL ดังแสดงในรูปที่ 4.1 (ก) นั่นคือสายโซ่พอลิเมอร์ในคลอโรเบนซีนมีการยืดตัวมากที่สุดเมื่อเทียบกับโทลูอีนและเตตระไฮโดรฟูแรน เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายเป็น 0.01 mg/mL ผลการทดลองที่ได้มีลักษณะใกล้เคียงกัน เนื่องจากความเข้มข้นของสารละลายต่ำมาก แต่ยังคงแสดงให้เห็นถึงความแตกต่างบ้างเล็กน้อย โดยพบว่าพีคของสเปกตรากการดูดกลืนแสงเกิดการเลื่อนไปทางความยาวคลื่นสั้นลงเล็กน้อย ซึ่งผลการ

ทดลองยังคงมีแนวโน้มแบบเดิมคือ สารละลายที่เตรียมคลอโรเบนซีนเกิด red shift มากกว่า โทลูอีนและเตตระไฮโดรฟูแรน โดยมีค่าความยาวคลื่น ณ ตำแหน่งที่มีการดูดกลืนแสงสูงสุด เท่ากับ 504 503 และ 499 นาโนเมตรตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.1 (ข) ซึ่งผลการทดลองที่ได้ สอดคล้องกับงานวิจัยของ C. L. Gettinger และคณะ^[38] โดยพบว่า การเตรียมสารละลายจากตัว ทำละลายคลอโรเบนซีนนั้นส่งผลให้สายโซ่พอลิเมอร์มีการยืดตัวมากที่สุด



รูปที่ 4.1 สเปกตรากการดูดกลืนแสงของสารละลาย MEH-PPV เมื่อใช้ตัวทำละลายต่างชนิด ความเข้มข้น (ก) 0.001 mg/mL (ข) 0.01 mg/mL

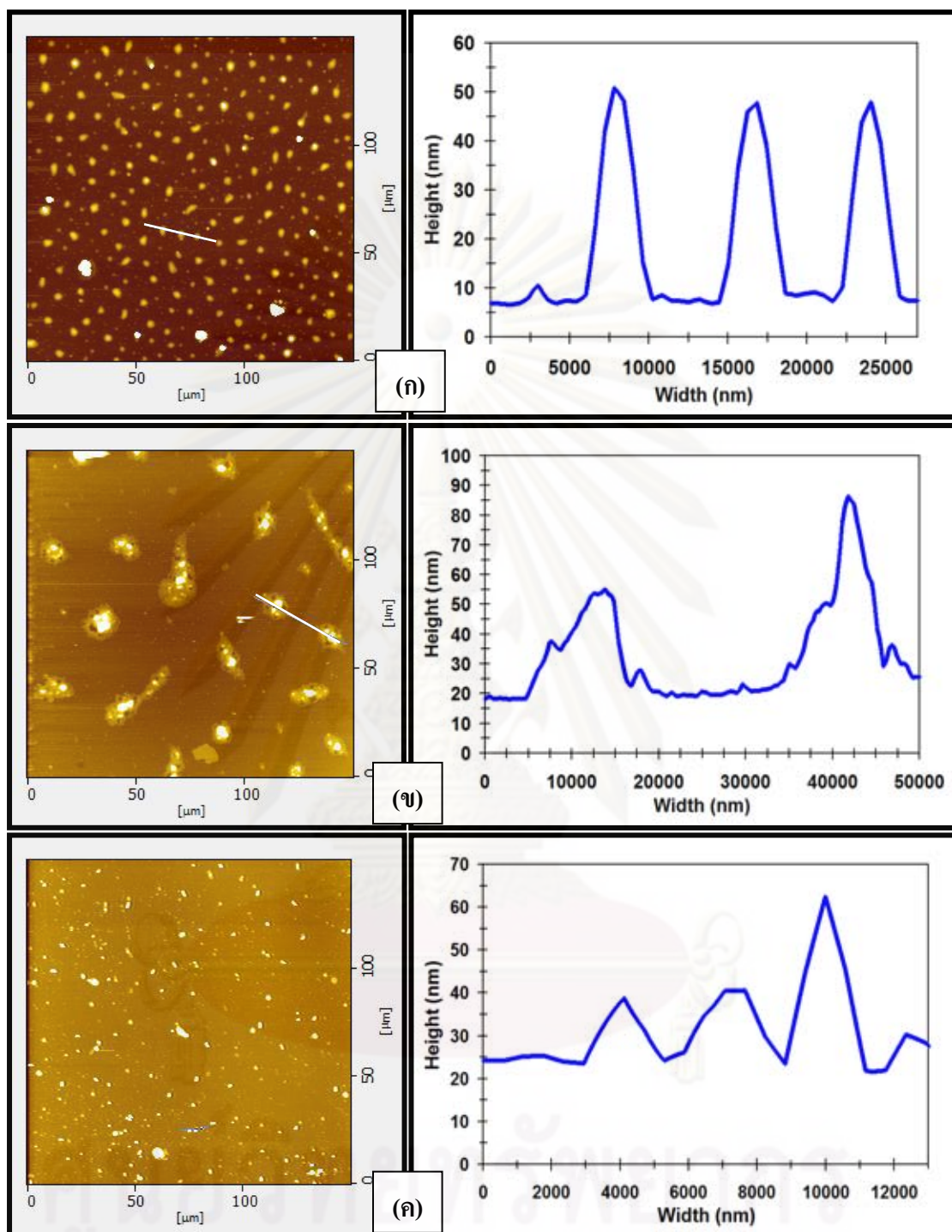
4.2 ผลของตัวทำละลายต่อสัณฐานวิทยาของฟิล์มบาง MEH-PPV ที่ขึ้นรูปด้วยวิธี drop casting และ spin casting

4.2.1 ฟิล์มบางจากวิธี drop casting

ฟิล์มบาง MEH-PPV ถูกเตรียมขึ้นด้วยวิธี drop casting จากสารละลายที่มีความเข้มข้น 0.01 และ 0.5 mg/mL โดยใช้ตัวทำละลายที่ต่างกัน เพื่อศึกษาคุณสมบัติของของตัวทำละลายและความเข้มข้นที่ส่งผลต่อสมบัติทางกายภาพของฟิล์มบาง จากการศึกษาโดยใ ช้กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (AFM) พบว่า ลักษณะของพื้นผิว การใช้ตัวทำละลายและความเข้มข้นที่ต่างกัน นั้นส่งผลให้สัณฐานวิทยาของฟิล์มบางแตกต่างกันเนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์กับตัวทำละลายในสารละลายมีความแตกต่างกัน โดยฟิล์มบางทั้งหมดที่เตรียมจากสารละลาย ความเข้มข้น 0.01 mg/mL ไม่มีความต่อเนื่องของเนื้อฟิล์ม เกิดเป็นกลุ่มของพอลิเมอร์ที่เข้ารวมตัวกัน กระจายตัวอยู่บนชั้นสเตรต ดังแสดงในรูปที่ 4.2 ทั้งนี้เนื่องจาก ฟิล์มบางที่เตรียมจาก

สารละลายความเข้มข้นต่ำ มีปริมาณของสายโซ่พอลิเมอร์ในสารละลายน้อย เป็นสาเหตุ ทำให้ฟิล์มบางที่เตรียมได้ไม่มีความต่อเนื่องของเนื้อฟิล์ม เมื่อเปรียบเทียบฟิล์มบางที่เตรียมจากสารละลายต่างชนิด พบว่า การ drop casting จากสารละลายคลอโรเบนซีนเกิดหยด (droplet) ของพอลิเมอร์จำนวนมากประมาณ 200 droplets ในพื้นที่ 150x150 ตารางไมโครเมตร โดยมีขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางและความสูงเฉลี่ยเท่ากับ 2960.4 ± 410.9 และ 46.0 ± 5.0 นาโนเมตร ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.2 (ก) และฟิล์มบาง MEH-PPV ที่ drop casting จากสารละลายโทลูอีน เกิดหยดพอลิเมอร์ที่มีขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางมากที่สุด โดยขนาดเฉลี่ยอยู่ในช่วง 2630.1 ± 277.9 ถึง 9202.6 ± 1129.2 นาโนเมตร และความสูงเฉลี่ยอยู่ที่ 35.7 ± 10.9 นาโนเมตร แต่จำนวนของกลุ่มพอลิเมอร์มีเพียงประมาณ 20 droplets ในพื้นที่ 150x150 ตารางไมโครเมตร ดังแสดงในรูปที่ 4.2 (ข) ส่วน droplets ที่เกิดจากการ drop casting จากสารละลายเตตระไฮโดรฟูแรนมีจำนวนประมาณ 180 droplets ในพื้นที่ 150x150 ตารางไมโครเมตร และมีขนาดเล็กที่สุด โดยมีขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางและความสูงเฉลี่ยเท่ากับ 1779.7 ± 284.7 และ 31.5 ± 10.5 นาโนเมตร ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.2 (ค) ขนาด droplets ของพอลิเมอร์เกี่ยวข้องกับความสามารถในการละลาย ของพอลิเมอร์ในตัวทำละลายแต่ละชนิดที่มีปัจจัยเกี่ยวข้อง ได้แก่ polarity, aromaticity และ architecture ของตัวทำละลาย โดยพบว่า droplets ขนาดใหญ่ เมื่อ drop casting จากสารละลายโทลูอีน แสดงว่าพอลิเมอร์ละลายไม่ดี เมื่อเทียบกับคลอโรเบนซีน และเตตระไฮโดรฟูแรน และการ เกิด droplets ขนาดใหญ่ ทำให้ฟิล์มมีความขรุขระมากตามไปด้วย โดยเมื่อทำการวัดค่า Ra roughness พบว่ามีค่าเท่ากับ 6.1 ± 1.4 4.7 ± 1.6 และ 1.1 ± 0.5 นาโนเมตร สำหรับฟิล์มที่ drop casting จากตัวทำละลายโทลูอีน คลอโรเบนซีนและเตตระไฮโดรฟูแรนตามลำดับ รายละเอียดของฟิล์มบาง MEH-PPV ที่ขึ้นรูปด้วยวิธี drop casting จากสารละลายที่มีความเข้มข้น 0.01 mg/mL แสดงดังในตารางที่ 4.1

เมื่อทำการเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายเป็น 0.5 mg/mL พบว่า ฟิล์มบางมีความต่อเนื่องของเนื้อฟิล์มมากขึ้นเมื่อเทียบกับฟิล์มบางที่เตรียมจากสารละลายความเข้มข้น 0.01 mg/mL นอกจากนี้ สัณฐานวิทยาบริเวณพื้นผิวของฟิล์มบางยังแสดงให้เห็นถึงความแตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัด เมื่อเตรียมจากตัวทำละลายต่างชนิดกัน เนื่องจาก การเลือกใช้ตัวทำละลายที่ต่างกันในการเตรียมฟิล์มบางนั้น ส่งผลให้ droplet ที่เกิดขึ้นบนฟิล์มบางที่เตรียมจากสารละลายความเข้มข้น 0.01 mg/mL มีการเติบโตที่ต่างกัน เป็นเหตุให้สัณฐานวิทยาของฟิล์มบางที่เตรียมได้มีความแตกต่างกัน นั่นเอง จากการศึกษาด้วยเทคนิค AFM พบว่า ฟิล์มบางที่เตรียมจาก

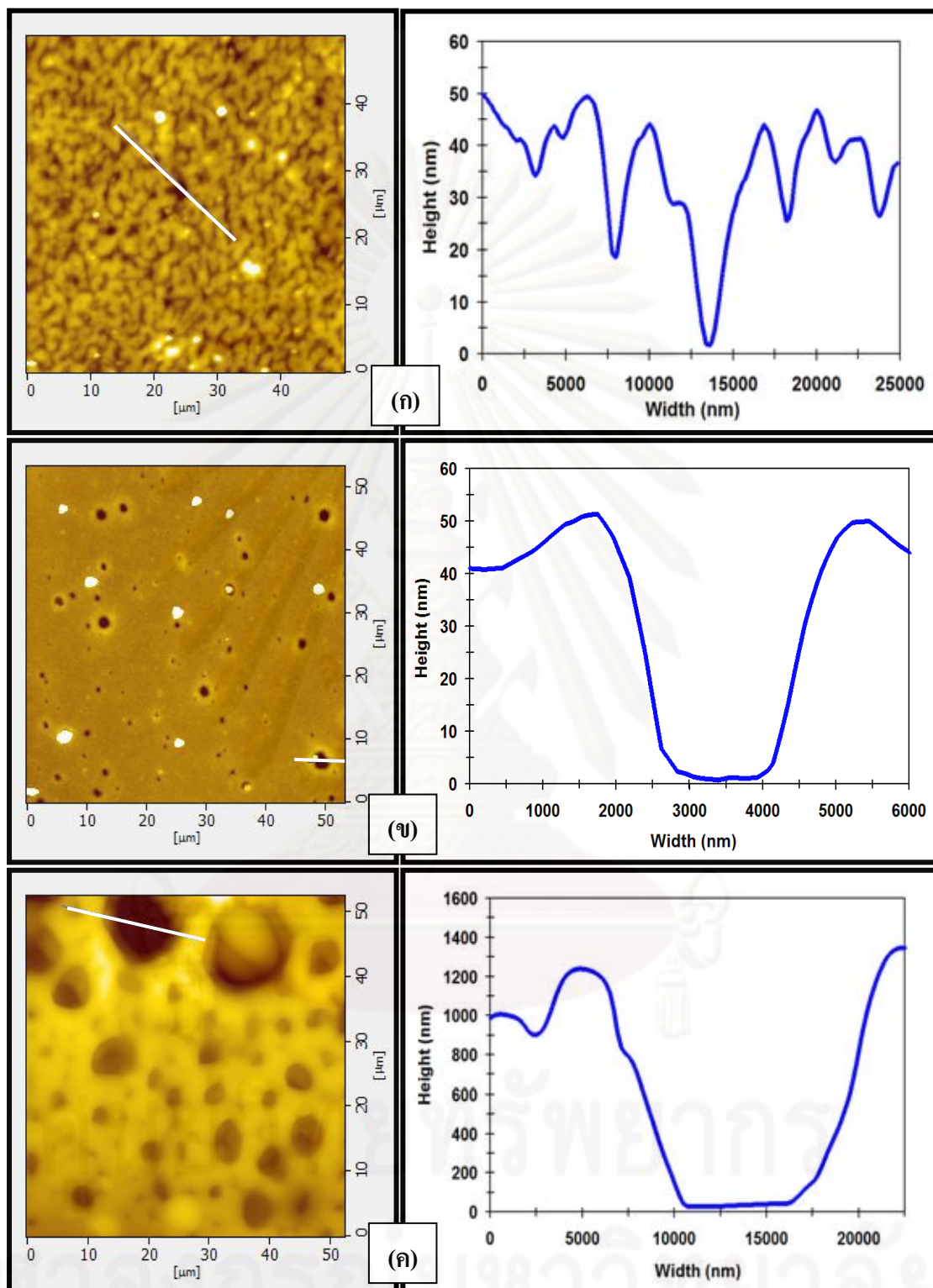


รูปที่ 4.2 ลักษณะพอลิเมอร์ droplets และภาคตัดขวาง แสดงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความสูงของกลุ่มพอลิเมอร์บนซับสเตรตที่ drop casting จากสารละลาย MEH-PPV ความเข้มข้น 0.01 mg/mL ในตัวทำละลาย (ก) คลอโรเบนซีน (ข) โทลูอีน (ค) เตตระไฮโดรฟูแรน

ตารางที่ 4.1 ข้อมูลโดยทั่วไปของฟิล์มที่ขึ้นรูปด้วยวิธี drop casting จากสารละลาย MEH-PPV ความเข้มข้น 0.01 mg/mL ในตัวทำละลายต่างชนิด

รายละเอียด	ตัวทำละลาย		
	คลอโรเบนซีน	โทลูอีน	เตตระไฮโดรฟูแรน
จำนวนของ droplets	~200	~20	~180
ขนาดเฉลี่ยของ droplets (nm)	2960.4±410.9	2630.1±277.9- 9202.6±1129.2	1779.7±284.7
ความสูงเฉลี่ยของ droplets (nm)	46.0±5.0	35.7±10.9	31.5±10.5
ความขรุขระ (nm)	4.7±1.6	6.1±1.4	1.1±0.5

สารละลาย MEH-PPV ในคลอโรเบนซีนมีลักษณะแบบกลุ่มของพอลิเมอร์สลักับหลุม (Hill and Valley) ตลอดทั่วทั้งพื้นผิวฟิล์มบาง โดยมีขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางและความลึกเฉลี่ยของหลุมที่เกิดขึ้นเท่ากับ 1291.6 ± 237.1 และ 23.6 ± 4.0 นาโนเมตร ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.3 (ก) และฟิล์มหนาประมาณ 33 นาโนเมตร ส่วนฟิล์มบางที่เตรียมจากสารละลาย MEH-PPV ในโทลูอีน มีพื้นผิวค่อนข้างเรียบ และมีหลุมลักษณะกลมหลายขนาดเกิดขึ้นกระจายทั่วทั้งฟิล์มบาง โดยขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยมีค่าอยู่ในช่วง 686.6 ± 129.0 ถึง 1568.4 ± 352.4 นาโนเมตร และความลึกเฉลี่ยของหลุมคือ 35.1 ± 3.3 นาโนเมตร ส่วนความหนาของฟิล์มมีค่าประมาณ 40 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 4.3 (ข) สำหรับฟิล์มบาง MEH-PPV ที่เตรียมจากสารละลายในเตตระไฮโดรฟูแรน พบว่าพื้นผิวของฟิล์มบางค่อนข้างเรียบและเกิดหลุมลักษณะกลมกระจายทั่วทั้งฟิล์มบางในลักษณะเช่นเดียวกันกับฟิล์มบางที่เตรียมจากสารละลายด้วยตัวทำละลายโทลูอีน แต่หลุมมีขนาดใหญ่กว่าอย่างเห็นได้ชัด โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยอยู่ใน ช่วง 2847.4 ± 484.7 ถึง 11083.7 ± 836.5 นาโนเมตร ความลึกเฉลี่ยเท่ากับ 715.8 ± 207.3 นาโนเมตร และความหนาของฟิล์มมีค่าประมาณ 1180 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 4.3 (ค) รายละเอียดของฟิล์มบาง MEH-PPV ที่ขึ้นรูปด้วยวิธี drop casting จากสารละลายที่ความเข้มข้น 0.5 mg/mL แสดงดังในตารางที่ 4.2



รูปที่ 4.3 ลักษณะพื้นผิวและภาคตัดขวาง แสดงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความลึกของหลุมบนชั้นสเตอร์ที่ drop casting จากสารละลาย MEH-PPV ความเข้มข้น 0.5 mg/mL ในตัวทำละลาย (ก) คลอโรเบนซีน (ข) โทลูอีน (ค) เตตระไฮโดรฟูแรน

ตารางที่ 4.2 ข้อมูลโดยทั่วไปของฟิล์มที่ขึ้นรูปด้วยวิธี drop casting จากสารละลาย MEH-PPV ความเข้มข้น 0.5 mg/mL ในตัวทำละลายต่างชนิด

รายละเอียด	ตัวทำละลาย		
	คลอโรเบนซีน	โทลูอีน	เตตระไฮโดรฟูแรน
ความลึกเฉลี่ยของหลุม (nm)	23.6± 4.0	35.1 ± 3.34	715.8±207.3
ขนาดเฉลี่ยของหลุม (nm)	1291.6±237.1	686.6±129.0 - 1568.4±352.4	2847.4 ± 484.7- 11083.7±836.5
ความขรุขระ (nm)	4.33±0.5	1.71±1.03	89.8±23.4
ความหนาของฟิล์มบาง (nm)	~ 33.0	~ 40.0	~ 1180.0

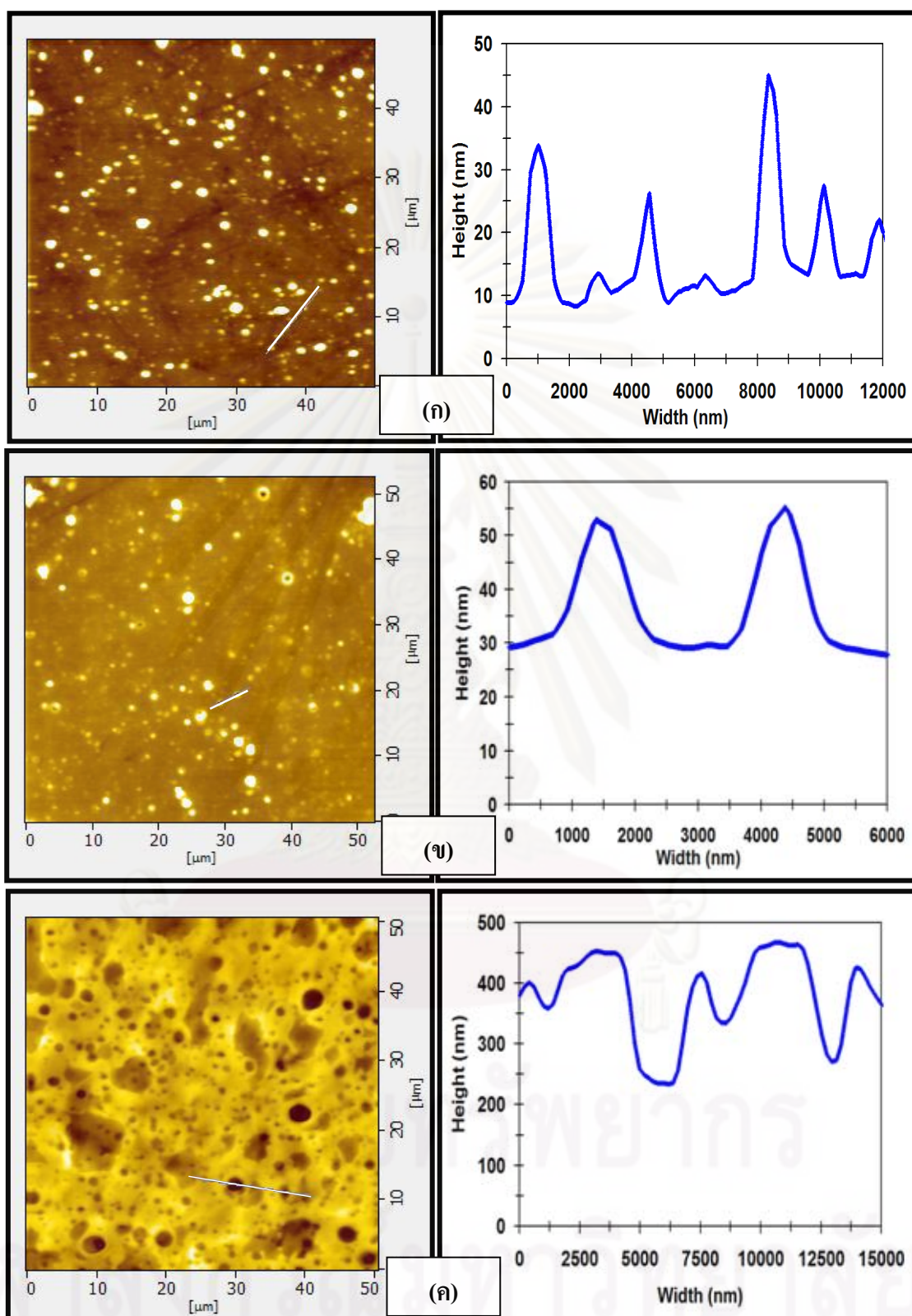
จากผลการทดลองพบว่า ฟิล์มบางที่เตรียมจากสารละลายเตตระไฮโดรฟูแรนมีความหนามากที่สุด เมื่อเทียบกับฟิล์มบางที่เตรียมจากสารละลายโทลูอีนและคลอโรเบนซีน ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องมาจากตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรนมีจุดเดือดที่ต่ำกว่า เมื่อเทียบกับตัวทำละลายตัวอื่นๆ ดังแสดงในตารางที่ 4.3 ส่งผลให้อัตราการระเหยของเตตระไฮโดรฟูแรนเกิดขึ้นได้เร็วกว่า ฟิล์มที่ขึ้นรูปได้จึงมีความหนามากกว่า ดังนั้น ความเข้มข้นและชนิดของตัวทำละลายที่เลือกใช้นับเป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลให้เกิดความแตกต่างของสมบัติทางกายภาพของฟิล์มบาง MEH-PPV

ตารางที่ 4.3 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและจุดเดือดของตัวทำละลาย

ตัวทำละลาย	ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric constant)	จุดเดือด Boiling point (°C)
โทลูอีน	2.38	110.60
คลอโรเบนซีน	5.62	131.00
เตตระไฮโดรฟูแรน	7.58	66.00

4.2.2 พิล์มบางจากวิธี spin casting

ฟิล์มบาง MEH-PPV ถูกเตรียมขึ้นด้วยวิธี spin casting จากสารละลายที่มีความเข้มข้น 5 mg/mL โดยใช้ตัวทำละลายที่ต่างกัน เพื่อศึกษาผลของตัวทำละลายต่อสัณฐานวิทยาของฟิล์มบาง จากการศึกษาค้นคว้าโดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (AFM) พบว่า สัณฐานวิทยาบริเวณพื้นผิวของฟิล์มบางที่เตรียมจากตัวทำละลายต่างชนิดกัน มีความต่างกันอย่างเห็นได้ โดยพบว่าฟิล์มบาง MEH-PPV ที่เตรียมจากสารละลายคลอโรเบนซีนและโทลูอีน มีลักษณะการรวมตัวของสายโซ่พอลิเมอร์เกิดเป็นกลุ่มพอลิเมอร์บนพื้นผิวของฟิล์มบาง ซึ่งมีจำนวน ขนาดและความสูงที่ต่างกัน โดยพบว่า ฟิล์มบางที่เตรียมจากสารละลายคลอโรเบนซีนมีจำนวนของกลุ่มพอลิเมอร์เกิดขึ้นมากกว่าฟิล์มบางจากตัวทำละลายโทลูอีน โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความสูงเฉลี่ยของกลุ่มพอลิเมอร์เท่ากับ 686.7 ± 181.6 และ 25.6 ± 9.3 นาโนเมตร ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.4 (ก) โดยพบว่า การเกิดกลุ่มพอลิเมอร์บนฟิล์มบางจากตัวทำละลายคลอโรเบนซีน นั้น สอดคล้องกับผลการทดลองของ B. J. Schwartz^[60] ซึ่งทำการเตรียมฟิล์มบางจากตัวทำละลายคลอโรเบนซีน แล้วเกิดกลุ่มของสายโซ่พอลิเมอร์กระจายทั่วทั้งพื้นผิวฟิล์มบาง เช่นกัน ส่วนฟิล์มบางจากตัวทำละลายโทลูอีนมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความสูงเฉลี่ยเท่ากับ 811.4 ± 96.5 และ 22.3 ± 7.4 นาโนเมตร ตามลำดับ นอกจากนี้ยังเกิดหลุมขึ้นเล็กน้อยบนฟิล์มบางโดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความลึกเฉลี่ยเท่ากับ 320.1 ± 27.1 และ 19.73 ± 3.94 นาโนเมตร ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.4 (ข) ในขณะที่ฟิล์มบาง MEH-PPV ที่เตรียมจากสารละลายเตตระไฮโดรฟูแรนมีสัณฐานวิทยาที่แตกต่างจากฟิล์มอื่นอย่างเห็นได้ ชัด กล่าวคือบนพื้นผิวของฟิล์มบางไม่เกิดการรวมตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ขึ้น แต่เกิดหลุมลักษณะกลมที่มีทั้งขนาดเล็กและใหญ่จำนวนมากกระจายทั่วทั้งฟิล์มบาง ซึ่งขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยมีค่าอยู่ในช่วง 1092.4 ± 457.1 ถึง 1825.6 ± 542.8 นาโนเมตร และความลึกเฉลี่ยของหลุมที่เกิดขึ้นมีค่าอยู่ในช่วง 122.7 ± 27.0 ถึง 218.4 ± 35.2 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 4.4 (ค) เมื่อทำการวิเคราะห์ค่า Ra roughness เพื่อหาความขรุขระของฟิล์มบาง พบว่า ฟิล์มบางที่เตรียมจากสารละลายเตตระไฮโดรฟูแรนมีความขรุขระมากที่สุด คือมีค่า Ra roughness เท่ากับ 38.4 ± 11.5 นาโนเมตร รองลงมาคือฟิล์มบางที่เตรียมจากสารละลายคลอโรเบนซีนและโทลูอีน ซึ่งมีค่า Ra roughness เท่ากับ 2.1 ± 0.8 และ 1.5 ± 0.5 นาโนเมตร ตามลำดับ รายละเอียดของฟิล์มบาง MEH-PPV ที่ขึ้นรูปด้วยวิธี drop casting จากสารละลายที่มีความเข้มข้น 0.5 mg/mL แสดงดังในตารางที่ 4.4



รูปที่ 4.4 ลักษณะพื้นผิวและภาคตัดขวาง แสดงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความลึกของหลุม

บนซับสเตรตที่ spin casting จากสารละลาย MEH-PPV ความเข้มข้น 5 mg/mL

ในตัวทำละลาย (ก) คลอโรเบนซีน (ข) โทลูอีน (ค) เตตระไฮโดรฟูแรน

ตารางที่ 4.4 ข้อมูลโดยทั่วไปของฟิล์มที่ขึ้นรูปด้วยวิธี spin casting จากสารละลาย MEH-PPV ความเข้มข้น 5 mg/mL ในตัวทำละลายต่างชนิด

รายละเอียด	ตัวทำละลาย		
	คลอโรเบนซีน	โทลูอีน	เตตระไฮโดรฟูแรน
ความสูงเฉลี่ยของกลุ่มพอลิเมอร์ (nm)	25.6±9.3	22.3±7.4	-
ขนาดเฉลี่ยของกลุ่มพอลิเมอร์ (nm)	686.7±181.2	811.4±96.5	-
ความลึกเฉลี่ยของหลุม (nm)	-	19.7±3.9	715.8±207.3
ขนาดเฉลี่ยของหลุม (nm)	-	320.1±27.1	1092.4±457.1- 1825.6±542.8
ความขรุขระ (nm)	2.14±0.8	1.5±0.5	38.7±11.5

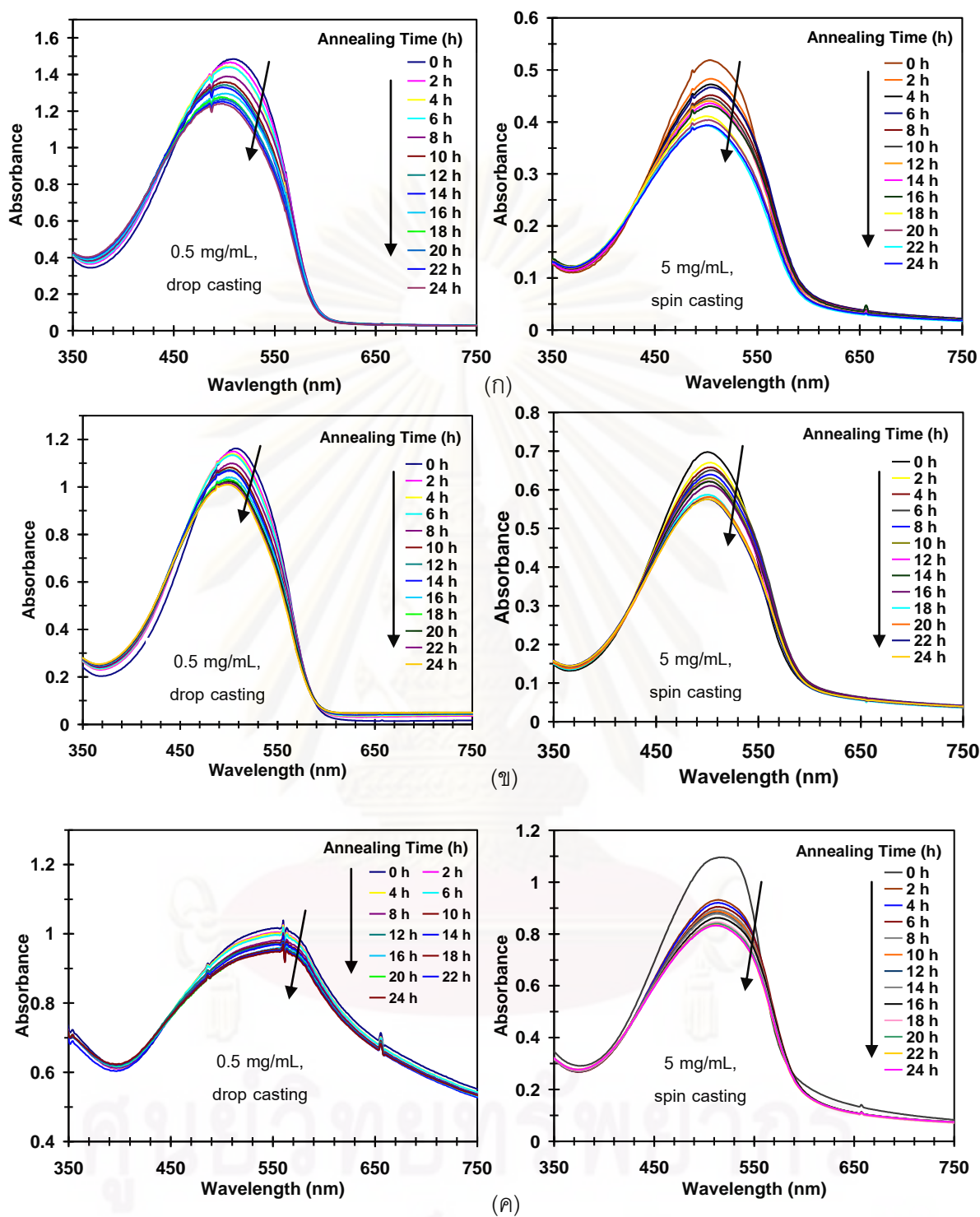
จากข้อมูลที่ผ่านมา เมื่อศึกษาเปรียบเทียบสัณฐานวิทยาของฟิล์มบางที่เตรียมจากวิธีการขึ้นรูปที่ต่างกัน พบว่า สัณฐานวิทยาของฟิล์มบางที่เตรียมได้มีลักษณะต่างกันอย่างเห็นได้ชัด แสดงให้เห็นว่า การเตรียมฟิล์มบางจากวิธีการขึ้นรูปที่ต่างกันนั้ส่งผลให้การจัดเรียงตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ในฟิล์มบางต่างกันไปด้วย นั่นเอง

4.3 ผลของวิธีการขึ้นรูปฟิล์มและกระบวนการอบฟิล์มต่อสมบัติทางแสงของฟิล์มบาง MEH-PPV

ฟิล์มบาง MEH-PPV ที่ขึ้นรูปด้วยวิธี drop casting จากสารละลาย ความเข้มข้น 0.5 mg/mL และ ขึ้นรูปด้วยวิธี spin casting จากสารละลายความเข้มข้น 5 mg/mL ถูกนำมาอบที่ อุณหภูมิ 100 °C ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่สูงกว่าค่า glass transition (T_g) ของพอลิเมอร์ MEH-PPV และมีผลทำให้สายโซ่พอลิเมอร์เกิดการผ่อนคลาย (relaxation) และเกิดการจัดเรียงตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ขึ้นมาใหม่ เมื่อนำฟิล์มที่ผ่านการอบเป็นระยะเวลาต่างๆ มาศึกษาด้วยเทคนิค uv-vis spectrophotometry พบว่า ทั้งฟิล์มบางที่ขึ้นรูปแบบ drop casting และ spin casting มีค่าการดูดกลืนแสงลดลงเมื่อใช้เวลานานในการอบนานขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.5 ซึ่งแสดงให้เห็นถึงสมบัติทางแสงที่เปลี่ยนไปเนื่องมาจากการจัดเรียงตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ที่ต่างกันในแต่ละช่วงเวลาในการอบ และเมื่อทำการวิเคราะห์ปริมาณการจัดเรียงตัวแบบ aggregation (การเข้าจับตัวกันของสายโซ่พอลิเมอร์อย่างมีระเบียบ) ที่เกิดขึ้นในช่วงเวลาต่างๆ ในการอบ โดยการคำนวณสัดส่วนระหว่างค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 550 นาโนเมตร ซึ่งเป็นตำแหน่งที่บอกถึงการจัดเรียงตัวแบบ aggregation เทียบกับค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 490 นาโนเมตร ซึ่งเป็นตำแหน่งที่บอกถึงการจัดเรียงตัวแบบ agglomeration หรือการม้วนตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ (collapsed chains) พบว่า ฟิล์มบาง MEH-PPV ที่ขึ้นรูปด้วยวิธี drop casting จากสารละลายเตตระไฮโดรฟูแรน คลอโรเบนซีน และโทลูอีน ก่อนผ่านการอบมีค่าสัดส่วนของการดูดกลืนแสงที่ 550/490 เท่ากับ 1.11 0.78 และ 0.72 ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.6 (ก) แสดงว่าการจัดเรียงตัวแบบ aggregation เกิดขึ้นได้มากที่สุด ในฟิล์มบางที่เตรียมจากเตตระไฮโดรฟูแรน และเมื่ออบฟิล์มบาง ที่ช่วงเวลาต่างๆ พบว่าปริมาณการจัดเรียงตัวแบบ aggregation ในฟิล์มบางที่เตรียมจาก สารละลายทั้ง 3 ชนิด มีแนวโน้มที่ลดลงเล็กน้อย และสัดส่วนของค่าการดูดกลืนแสงที่ 550/490 ของฟิล์มบางที่ผ่านการอบเป็นเวลา 24 ชั่วโมง มีค่าเท่ากับ 1.08 0.67 และ 0.62 สำหรับฟิล์มบาง MEH-PPV ที่เตรียมจากสารละลายเตตระไฮโดรฟูแรน คลอโรเบนซีนและโทลูอีน ตามลำดับ ส่วน ฟิล์มบาง MEH-PPV ที่ขึ้นรูปด้วยวิธี spin casting พบว่า จะเกิด aggregation มากที่สุดในฟิล์ม บางที่เตรียมจากเตตระไฮโดรฟูแรน เช่นเดียวกันกับฟิล์มบางที่เตรียมด้วยวิธี drop casting โดย สัดส่วนของค่าการดูดกลืนแสงที่ 550/490 ของฟิล์มบางก่อนทำการอบ มีค่าเท่ากับ 0.83 0.69 และ 0.59 ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.6 (ข) และเมื่ออบฟิล์มที่ช่วงเวลาต่างๆ พบว่า ปริมาณการ จัดเรียงตัวแบบ aggregation ในฟิล์มบางที่เตรียมด้วยสารละลายทั้ง 3 ชนิด มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นใน 2 ชั่วโมงแรกที่ทำการอบ หลังจากนั้นก็มีค่าคงที่ สัดส่วนของค่าการดูดกลืนแสงที่ 550/490 ของฟิล์ม

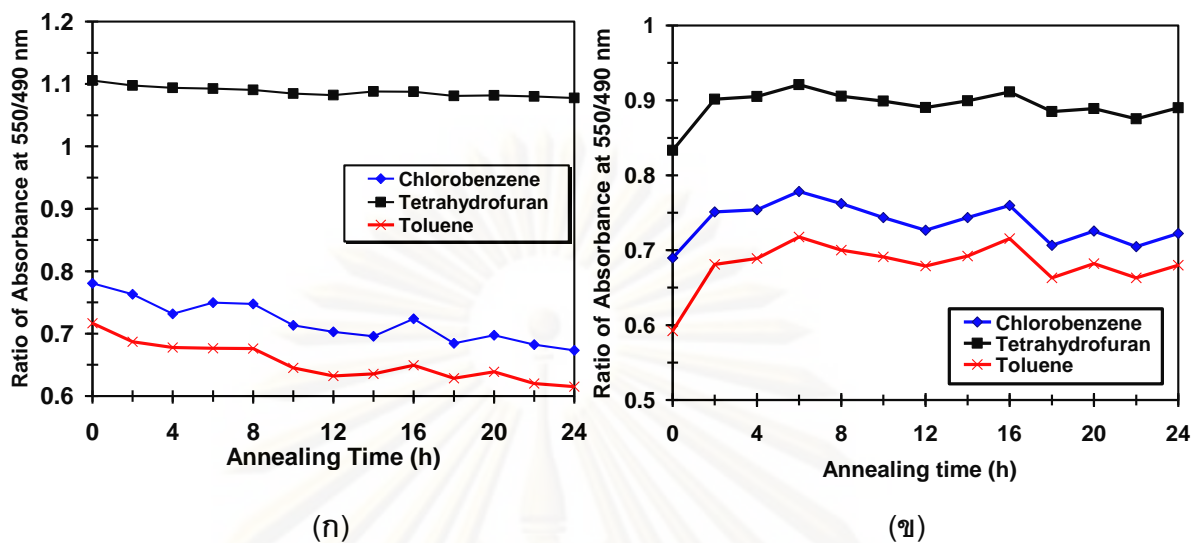
บางที่ผ่านการอบเป็นเวลา 24 ชั่วโมง มีค่าเท่ากับ 0.89 0.72 และ 0.68 เมื่อใช้เตตระไฮโดรฟูแรน คลอโรเบนซีนและโทลูอีน เป็นตัวทำละลาย ตามลำดับ

ข้อมูลเปรียบเทียบปริมาณการเกิด aggregation ในฟิล์มบางที่ขึ้นรูปจาก drop casting และ spin casting ก่อนอบและหลังอบเป็นเวลา 24 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 4.7 จะเห็นว่าการใช้ตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรน จะทำให้เกิด aggregation ในฟิล์มบาง MEH-PPV มากที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับการใช้คลอโรเบนซีนและโทลูอีนเป็นตัวทำละลาย นอกจากนี้ยังพบอีกว่า การขึ้นรูปฟิล์มบางด้วยวิธี drop casting ส่งผลให้เกิดการจัดเรียงตัวแบบ aggregation ในปริมาณที่มากกว่าการขึ้นรูปฟิล์มบางด้วยวิธี spin casting เนื่องจากการขึ้นรูปด้วยวิธี drop casting นั้นสายโซ่พอลิเมอร์มีเวลามากพอที่จะเกิดการเข้าจับกันและจัดเรียงตัวแบบ aggregation ก่อนที่ตัวทำละลายจะระเหยไป ในขณะที่การขึ้นรูปด้วยวิธี spin casting นั้นสายโซ่พอลิเมอร์มีเวลาน้อยกว่าในการจัดเรียงตัว เมื่อทำการอบฟิล์มเป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่า ปริมาณการจัดเรียงตัวแบบ aggregation ในฟิล์มบางที่ขึ้นรูปด้วยวิธี drop casting ลดลงเล็กน้อยในทุกๆ ตัวทำละลาย เนื่องจากการคลายตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ ในขณะที่ฟิล์มบาง MEH-PPV ที่ขึ้นรูปด้วยวิธี spin casting ซึ่งมีเวลาการจัดเรียงตัวน้อยกว่านั้น การอบฟิล์มจะส่งผลทำให้สายโซ่พอลิเมอร์เกิดการคลายตัวเกิดการจัดเรียง (rearrange) ที่มีระเบียบมากขึ้นหรือเกิด aggregation เพิ่มขึ้นนั่นเอง โดยกระบวนการ rearrange นี้เกิดขึ้นภายใน 2 ชั่วโมงแรกที่ทำกรอบ ที่เกิดขึ้นในทุกๆ ตัวทำละลายมีค่าเพิ่มขึ้นตั้งแต่ 2 ชั่วโมงแรกที่ทำกรอบ

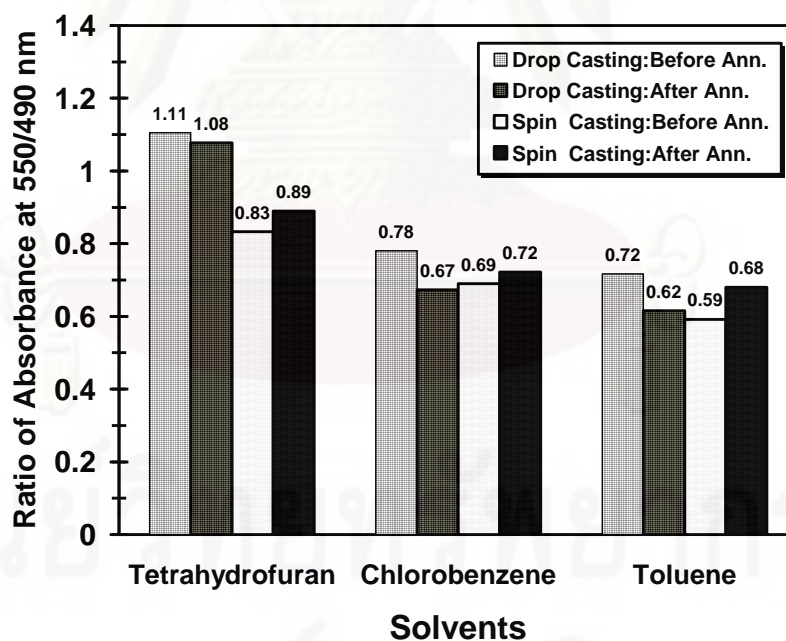


รูปที่ 4.5 สเปกตรากการดูดกลืนแสงของฟิล์มบาง MEH-PPV ขึ้นรูปด้วยวิธี drop casting จากสารละลายความเข้มข้น 0.5 mg/mL และวิธี spin casting จากสารละลายความเข้มข้น 5 mg/mL เมื่อผ่านการอบที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลาต่างๆ

(ก) สารละลาย CBZ (ข) สารละลาย TOL (ค) สารละลาย THF



รูปที่ 4.6 สัดส่วนของค่าการดูดกลืนแสงที่ 550/490 ซึ่งแสดงปริมาณการเกิด aggregation ในฟิล์มบาง MEH-PPV เมื่อทำการอบที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลาต่างๆ
(ก) drop casting (ข) spin casting

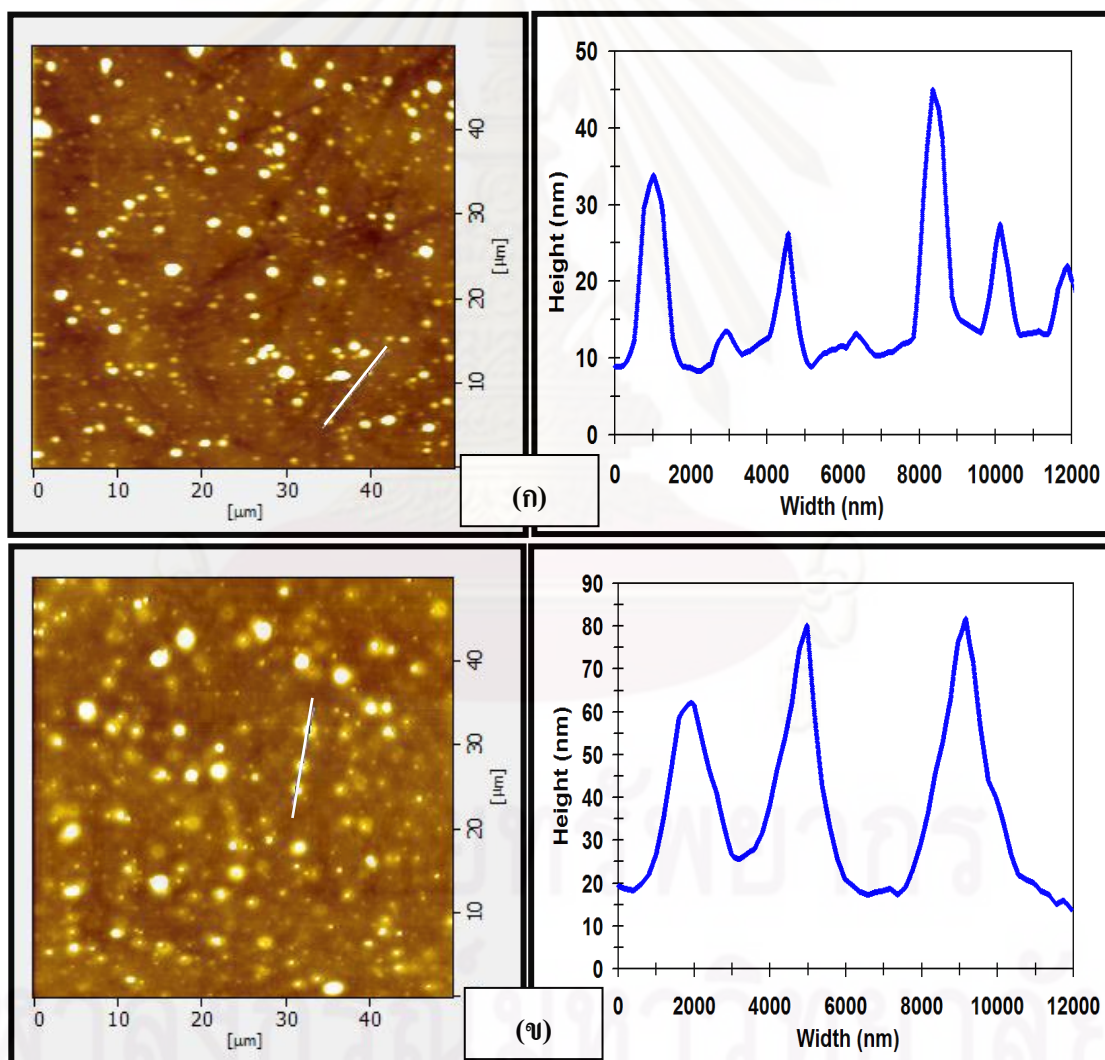


รูปที่ 4.7 การเปรียบเทียบปริมาณการเกิด aggregation ในฟิล์มบาง MEH-PPV ที่ขึ้นรูปด้วยวิธี drop casting และ spin casting ก่อนและหลังทำการอบเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

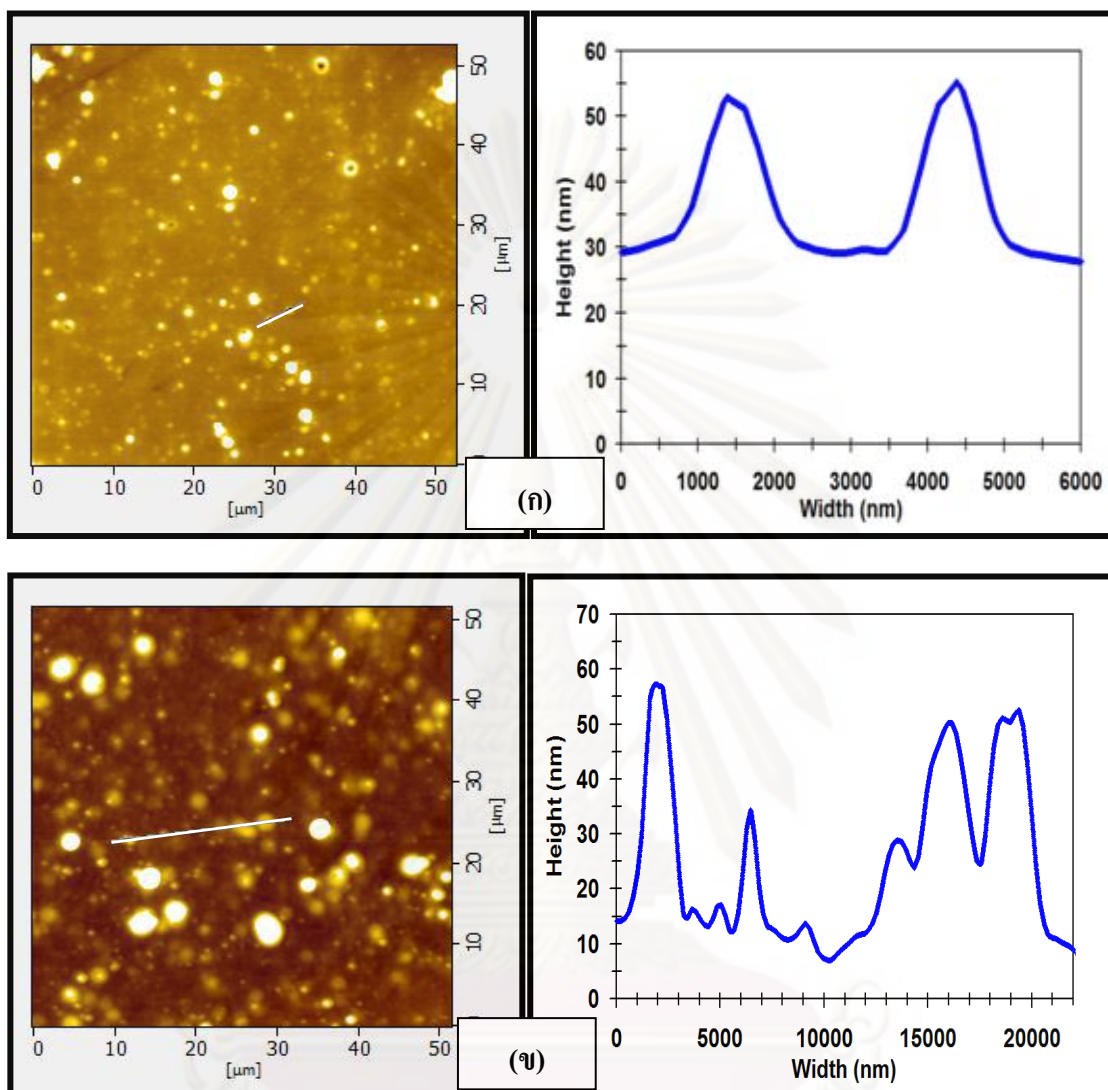
4.4 ผลของกระบวนการอบฟิล์มต่อสัณฐานวิทยาของฟิล์มบาง MEH-PPV

การใช้เทคนิค AFM ในการศึกษาผลของกระบวนการอบฟิล์มต่อสัณฐานวิทยาของฟิล์มบาง MEH-PPV ที่ขึ้นรูปด้วยวิธี spin casting จากสารละลายความเข้มข้น 5 mg/mL พบว่า สัณฐานวิทยาของพื้นผิวฟิล์มบาง MEH-PPV ก่อนและหลังอบมีความแตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัด ฟิล์มบาง MEH-PPV ที่เตรียมจากสารละลายคลอโรเบนซีน มีลักษณะการรวมตัวของสายโซ่พอลิเมอร์เกิดเป็นกลุ่มพอลิเมอร์บนพื้นผิวของฟิล์มบาง ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความสูงเฉลี่ยของกลุ่มพอลิเมอร์ก่อนอบมีค่าเท่ากับ 686.68 ± 181.15 และ 25.55 ± 9.30 นาโนเมตร ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.8 (ก) และตารางที่ 4.5 เมื่อทำการอบที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่า กลุ่มพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นมีขนาดใหญ่ขึ้น โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความสูงขึ้นเป็น 1504.88 ± 214.13 และ 36.65 ± 14.53 นาโนเมตร ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.8 (ข) และตารางที่ 4.5 รูปที่ 4.9 แสดงสัณฐานวิทยาของฟิล์มบาง MEH-PPV ที่เตรียมจากสารละลายโทลูอีน ซึ่งมีลักษณะคล้ายกับฟิล์มบางที่เตรียมจากสารละลายคลอโรเบนซีน คือ เกิดกลุ่มพอลิเมอร์บนพื้นผิวของฟิล์มบาง โดยกลุ่มพอลิเมอร์ก่อนอบมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความสูงเฉลี่ยเท่ากับ 811.36 ± 96.53 และ 22.30 ± 7.37 นาโนเมตร ตามลำดับ นอกจากนี้ ยังเกิดหลุมขึ้นเล็กน้อยบนฟิล์มบางโดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความลึกเฉลี่ยเท่ากับ 320.08 ± 27.10 และ 19.73 ± 3.94 นาโนเมตร ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.9 (ก) และตารางที่ 4.6 หลังการอบกลุ่มของพอลิเมอร์มีขนาดใหญ่ขึ้นโดยเส้นผ่านศูนย์กลางและความสูงเท่ากับ 1715.31 ± 345.43 และ 34.24 ± 7.55 นาโนเมตร ตามลำดับ และหลุมในฟิล์มบางหายไป ดังแสดงในรูปที่ 4.9 (ข) และตารางที่ 4.6 สำหรับฟิล์มบาง MEH-PPV ที่เตรียมจากสารละลายเตตระไฮโดรฟูแรนก่อนทำการอบมีสัณฐานวิทยาที่แตกต่างจากฟิล์มอื่นอย่างเห็นได้ชัด กล่าวคือบนพื้นผิวของฟิล์มบางไม่เกิดการรวมตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ขึ้น แต่เกิดหลุมลักษณะกลมที่มีทั้งขนาดเล็กและใหญ่จำนวนมากกระจายทั่วทั้งฟิล์มบาง ซึ่งขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยมีค่าอยู่ในช่วง 1092.37 ± 457.07 ถึง 1825.60 ± 542.80 นาโนเมตร และความลึกเฉลี่ยของหลุมที่เกิดขึ้นมีค่าอยู่ในช่วง 122.70 ± 26.98 ถึง 218.36 ± 35.24 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 4.10 (ก) และตารางที่ 4.7 ซึ่งหลังจากทำการอบพบว่าจำนวนหลุมลดลง และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยหลังอบมีค่าอยู่ในช่วง 1351.01 ± 87.03 ถึง 3307.79 ± 266.92 นาโนเมตร และความลึกเฉลี่ยของหลุมหลังอบมีค่าอยู่ในช่วง 73.04 ± 19.07 ถึง 284.78 ± 61.51 นาโนเมตร ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.10 (ข) และตารางที่ 4.7 เมื่อทำการวิเคราะห์ค่า Ra roughness เพื่อหาความขรุขระของฟิล์มบาง พบว่า ฟิล์มบางที่เตรียมจากสารละลายเตตระไฮโดรฟูแรนมีความขรุขระมากที่สุด คือมีค่า Ra roughness เท่ากับ 38.37 ± 11.48 นาโนเมตร รองลงมาคือฟิล์มบางที่เตรียมจากสารละลายคลอโรเบนซีนและโทลูอีน

ซึ่งมีค่า Ra roughness เท่ากับ 2.14 ± 0.78 และ 1.49 ± 0.49 นาโนเมตร ตามลำดับ หลังทำการอบพบว่า พื้นผิวของทุกๆ ฟิล์มบางจะมีความขรุขระมากขึ้น โดยมีค่า Ra roughness เพิ่มขึ้น เป็น 40.50 ± 7.93 3.68 ± 1.06 และ 4.78 ± 1.92 นาโนเมตร สำหรับฟิล์มบาง MEH-PPV ที่เตรียมจากสารละลายเตตระไฮโดรฟูแรน คลอโรเบนซีนและโทลูอีน ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องมาจากขนาดของกลุ่มพอลิเมอร์ที่ใหญ่ขึ้นในฟิล์มบางคลอโรเบนซีนและโทลูอีน และหลุมที่ลึกมากขึ้นในฟิล์มบางเตตระไฮโดรฟูแรน ซึ่งผลการทดลองที่ได้ตรงกันข้ามกับผลการทดลองของ B. J. Schwartz^[60] ซึ่งทำการอบฟิล์มบาง แล้วพบว่า หลังการอบฟิล์มบางมีความขรุขระน้อยลง จากผลการทดลองจะเห็นว่าการอบฟิล์มหรือการให้ความร้อนแก่ฟิล์มพอลิเมอร์นั้นเป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่ส่งผลทำให้ของสมบัติทางกายภาพของฟิล์มบางมีการเปลี่ยนแปลง

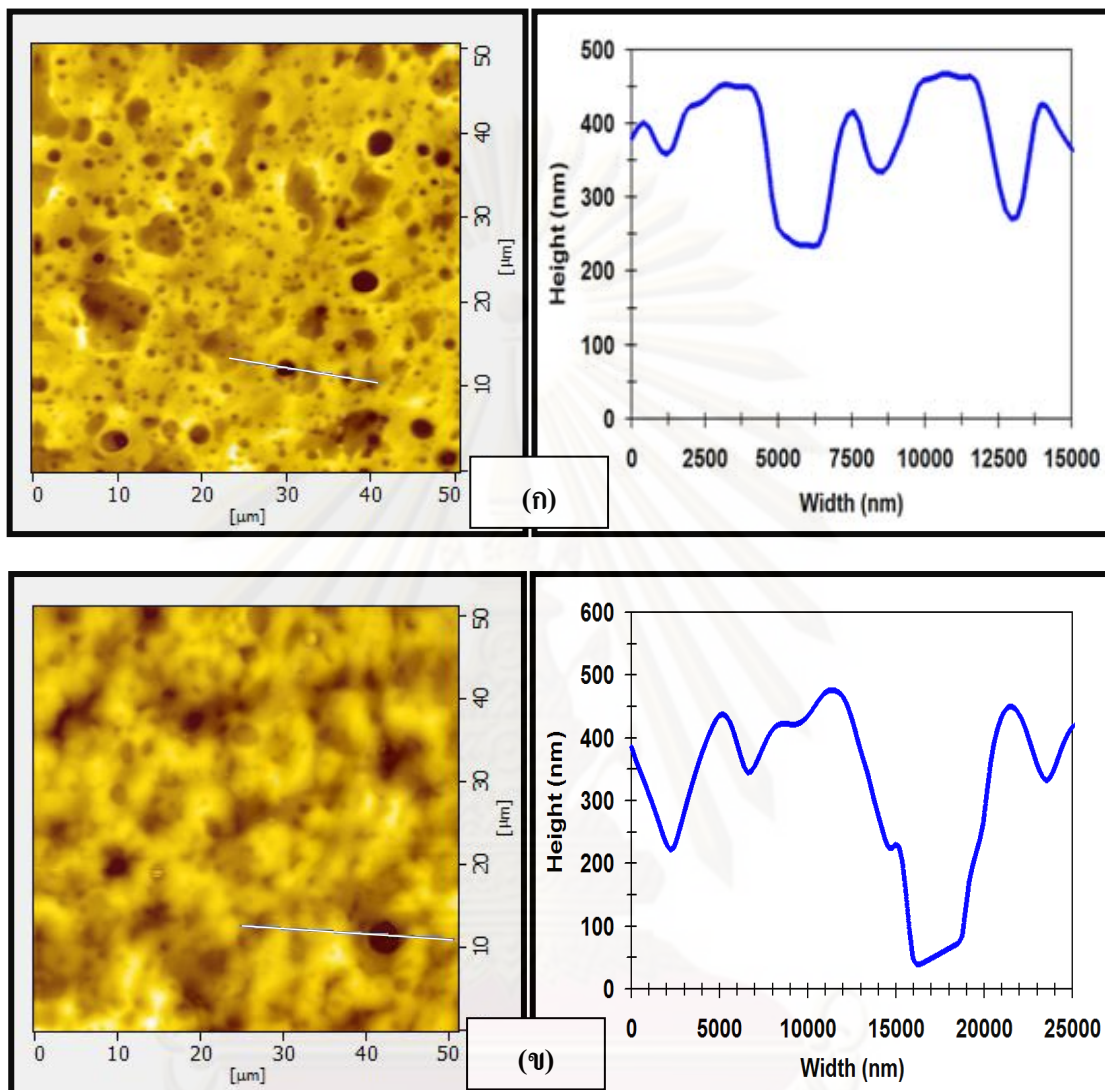


รูปที่ 4.8 ลักษณะพื้นผิวและภาคตัดขวาง แสดงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความสูงของกลุ่มพอลิเมอร์บนชั้นสเตรตที่ spin casting จากสารละลายคลอโรเบนซีน ความเข้มข้น 5 mg/mL (ก) ก่อนอบ (ข) หลังอบที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง



รูปที่ 4.9 ลักษณะพื้นผิวและภาคตัดขวาง แสดงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความสูงของกลุ่มพอลิเมอร์บนซับสเตรตที่ spin casting จากสารละลายไทลูอิน ความเข้มข้น 5 mg/mL (ก) ก่อนอบ (ข) หลังอบที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.10 ลักษณะพื้นผิวและภาคตัดขวาง แสดงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความสูงของกลุ่มพอลิเมอร์บนซับสเตรตที่ spin casting จากสารละลายเตตระไฮโดรฟูแรน ความเข้มข้น 5 mg/mL (ก) ก่อนอบ (ข) หลังอบที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.5 ข้อมูลโดยทั่วไปของฟิล์มที่ขึ้นรูปด้วยวิธี spin casting จากสารละลาย MEH-PPV ความเข้มข้น 5 mg/mL ในตัวทำละลายคลอโรเบนซีน ก่อนและหลังอบที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

รายละเอียด	ตัวทำละลายคลอโรเบนซีน	
	ก่อนอบ	หลังอบ
ความสูงเฉลี่ยของกลุ่มพอลิเมอร์ (nm)	25.6±9.3	36.7±14.53
ขนาดเฉลี่ยของกลุ่มพอลิเมอร์ (nm)	686.7±181.2	1504.9±214.13
ความขรุขระ (nm)	2.14±0.8	3.68±1.1

ตารางที่ 4.6 ข้อมูลโดยทั่วไปของฟิล์มที่ขึ้นรูปด้วยวิธี spin casting จากสารละลาย MEH-PPV ความเข้มข้น 5 mg/mL ในตัวทำละลายโทลูอีน ก่อนและหลังอบที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

รายละเอียด	ตัวทำละลายโทลูอีน	
	ก่อนอบ	หลังอบ
ความสูงเฉลี่ยของกลุ่มพอลิเมอร์ (nm)	22.3±7.4	34.2±7.6
ขนาดเฉลี่ยของกลุ่มพอลิเมอร์ (nm)	811.4±96.5	1715.3±345.4
ความลึกเฉลี่ยของหลุม (nm)	19.7±3.9	-
ขนาดเฉลี่ยของหลุม (nm)	320.1±27.1	-
ความขรุขระ (nm)	1.5±0.5	4.8±1.9

ตารางที่ 4.7 ข้อมูลโดยทั่วไปของฟิล์มที่ขึ้นรูปด้วยวิธี spin casting จากสารละลาย MEH-PPV ความเข้มข้น 5 mg/mL ในตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรน ก่อนและหลังอบที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

รายละเอียด	ตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรน	
	ก่อนอบ	หลังอบ
ความถี่เฉลี่ยของหลุม (nm)	715.8±207.3	73.04±19.07- 284.78±61.51
ขนาดเฉลี่ยของหลุม (nm)	1092.4±457.1- 1825.6±542.8	1351.0±87.0- 3307.8±266.9
ความขรุขระ (nm)	38.7±11.5	40.5±7.0

4.5 การเตรียมและวิเคราะห์สมบัติของสารแขวนลอยอนุภาค TiO_2 ระดับนาโนในตัวทำละลายต่างๆ โดยใช้สารช่วยกระจายตัว oleic acid และ stearic acid

สำหรับการทดลองในส่วนนี้ศึกษาผลของกรดสเตียริก (stearic acid) และกรดโอเลอิก (oleic acid) ต่อการกระจายอนุภาค TiO_2 ระดับนาโนในตัวทำละลาย คลอโรเบนซีน โทลูอีนและเตตระไฮโดรฟูแรน โดยใช้ปริมาณของแข็ง 5 wt.% และความเข้มข้นของสารช่วยกระจายตัวที่ 1 5 และ 10 % โดยน้ำหนักของแข็ง ผลการทดลองในส่วนนี้จะนำไปสู่การเลือกชนิดและปริมาณของสารช่วยกระจายตัวที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมสารแขวนลอยอนุภาค TiO_2 ระดับนาโน เพื่อใช้ในการขึ้นรูปฟิล์มบางลูกผสมต่อไป

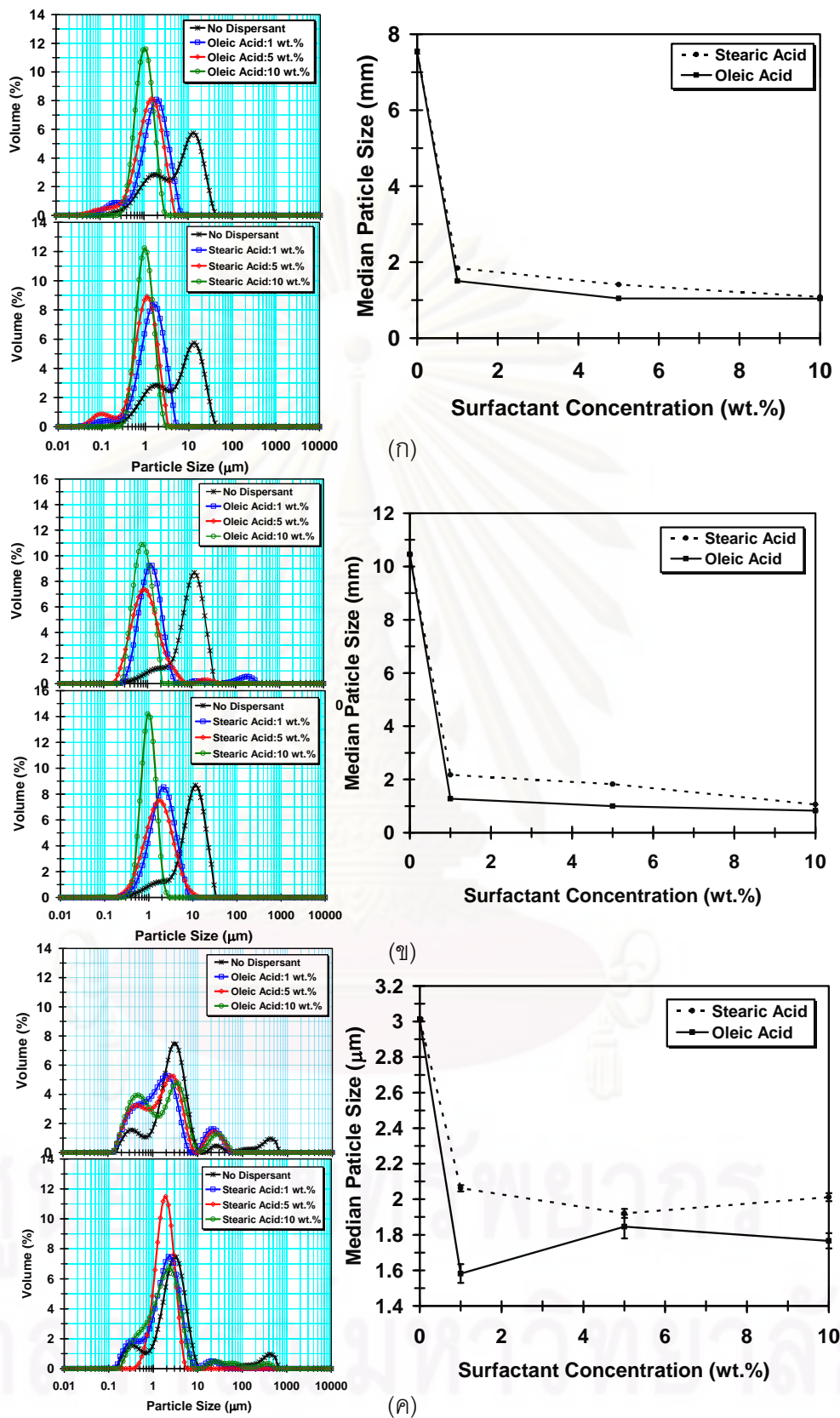
4.5.1 ขนาดและการกระจายขนาดของอนุภาค

สารแขวนลอย TiO_2 ที่เตรียมได้ มาทำการศึกษาขนาดและการกระจายขนาดของอนุภาค TiO_2 ด้วยเทคนิค Laser light scattering พบว่า ก่อนเติมสารช่วยกระจายตัวลงในสารแขวนลอยอนุภาค TiO_2 มีขนาดและการกระจายขนาด ดังแสดงในรูปที่ 4.11 โดยอนุภาค TiO_2 ในสารแขวนลอยคลอโรเบนซีนและโทลูอีน มีการเกาะตัวกันเป็นกลุ่มอนุภาคขนาดใหญ่ มีค่ากลางของขนาดอนุภาคเท่ากับ 7.54 และ 10.46 ไมครอน ส่วนอนุภาค TiO_2 ในสารแขวนลอยเตตระไฮโดรฟูแรน มีการเกาะกลุ่มที่เล็กกว่า คือ มีค่ากลางเท่ากับ 3.01 ไมครอน แต่พบว่า มีอนุภาคขนาดใหญ่มากกว่า 100 ไมครอน อยู่ด้วย เมื่อทำการเติมสารช่วยกระจายตัว stearic acid และ oleic acid ในปริมาณ 1 % โดยน้ำหนักของแข็ง พบว่า ขนาดของกลุ่มอนุภาค TiO_2 ลดลงในทุกตัวทำละลาย โดยกลุ่มอนุภาคมีขนาดเล็กกว่า 10 ไมครอน ทั้งหมด ค่ากลางของขนาดอนุภาคที่วัดได้เท่ากับ

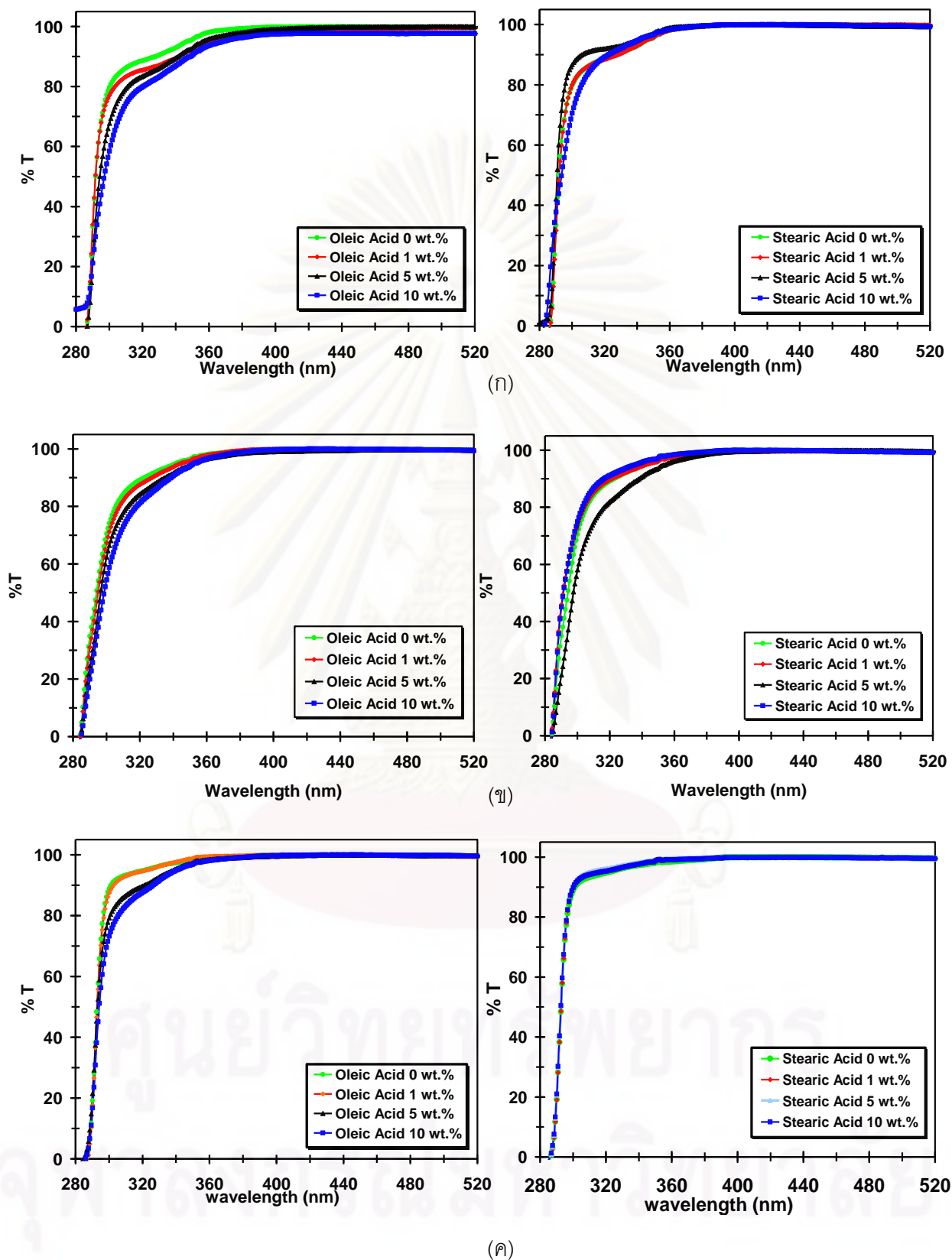
1.54 1.27 และ 1.58 เมื่อใช้ oleic acid ในตัวทำละลายคลอโรเบนซีน โทลูอีน และเตตระไฮโดรฟูแรน ตามลำดับ และเท่ากับ 1.84 2.17 และ 2.06 เมื่อใช้ stearic acid ในตัวทำละลายคลอโรเบนซีน โทลูอีน และเตตระไฮโดรฟูแรน ตามลำดับ เมื่อเพิ่มปริมาณสารช่วยกระจายตัวเป็น 5 และ 10 % โดยน้ำหนักของแข็ง พบว่า อนุภาคมีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย จากผลการทดลองสามารถสรุปได้ว่าการเติม oleic acid และ stearic acid ช่วยให้อนุภาค TiO_2 กระจายตัวดีขึ้นในตัวทำละลายทั้ง 3 ชนิด โดย oleic acid มีประสิทธิภาพการเป็นสารช่วยกระจายตัวที่ดีกว่า stearic acid

4.5.2 สมบัติการส่องผ่านรังสียูวีของสารส่วนลอย TiO_2 ในตัวทำละลายชนิดต่างๆ

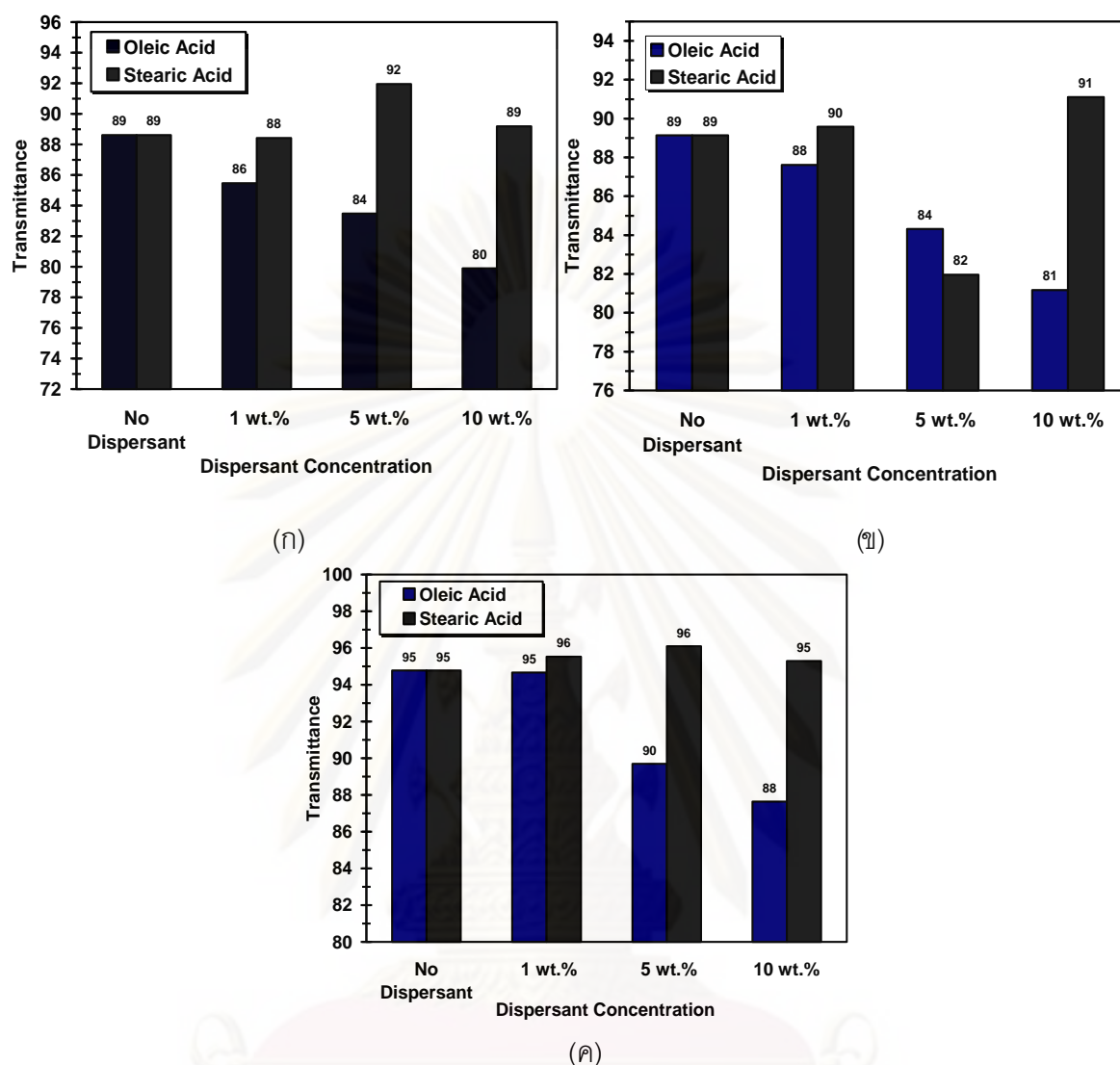
สมบัติการส่องผ่านรังสียูวี ถูกนำมาประยุกต์ใช้เพื่อตรวจสอบอนุภาคระดับนาโนในสารส่วนลอยที่ได้จากการ centrifuge สารแขวนลอยเพื่อคัดแยกขนาดอนุภาค จากผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 4.12 แสดงให้เห็นถึงความแตกต่างของสเปกตรากการส่องผ่านรังสียูวีของสารส่วนลอยเมื่อใช้ตัวทำละลายและสารช่วยกระจายตัวที่ต่างกัน ซึ่งบ่งบอกถึงปริมาณอนุภาค TiO_2 ระดับนาโนในสารส่วนลอยที่ต่างกัน เนื่องจากอนุภาค TiO_2 มีสมบัติในการดูดกลืนรังสียูวี ดังนั้น ถ้าค่าการส่องผ่านรังสียูวีมีค่ามากแสดงว่ามีปริมาณของอนุภาคในสารส่วนลอยน้อย ทำให้การดูดกลืนรังสีน้อยตามไปด้วย ในทางตรงกันข้ามถ้า ค่าการส่องผ่านรังสีน้อย แสดงว่ามีปริมาณของอนุภาคในสารละลายมาก เมื่อพิจารณาค่าการส่องผ่านรังสียูวี ณ ตำแหน่งความยาวคลื่น 320 นาโนเมตร เพื่อเปรียบเทียบปริมาณของอนุภาคระดับนาโนในสารส่วนลอยทั้ง 3 ชนิด พบว่า เมื่อใช้ oleic acid เป็นสารช่วยกระจายตัวค่าเปอร์เซ็นต์การส่องผ่าน (%T) ของสารส่วนลอยมีค่าลดลง เมื่อเทียบกับสารส่วนลอยที่ไม่ได้เติม oleic acid นั่นคือ มีปริมาณอนุภาค TiO_2 ระดับนาโนในสารส่วนลอยเพิ่มขึ้น และค่า %T ลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่อเพิ่มปริมาณ oleic acid เป็น 5 และ 10 % โดยน้ำหนักของแข็ง ค่า %T ของสารแขวนลอยที่เตรียมด้วย oleic acid ที่ความเข้มข้นต่างๆ แสดงดังในรูปที่ 4.13 สำหรับสารแขวนลอยที่เตรียมโดยใช้ stearic acid เป็นสารช่วยกระจายตัว พบว่า เมื่อปริมาณของ stearic acid เพิ่มขึ้น ค่า %T ของสารส่วนลอยมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ทำให้สามารถสรุปได้ว่าการใช้ oleic acid เป็นสารช่วยกระจายตัว ช่วยให้สามารถเตรียมอนุภาค TiO_2 ระดับนาโนในสารส่วนลอยได้มากกว่าการใช้ stearic acid และการใช้ปริมาณ oleic acid ที่ 10 % โดยน้ำหนักของแข็ง จะทำให้ได้ปริมาณอนุภาค TiO_2 ระดับนาโนมากที่สุด อย่างไรก็ตามการเติมสารช่วยกระจายตัวในปริมาณมากนั้นอาจมีผลกระทบต่อสมบัติทางแสงและทางไฟฟ้าของวัสดุลูกผสม $\text{TiO}_2/\text{MEH-PPV}$ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกทำการเตรียมสารแขวนลอยอนุภาค TiO_2 ระดับนาโน ในตัวทำละลายชนิดต่างๆ โดยใช้ oleic acid เป็นสารช่วยกระจายตัวที่ความเข้มข้น 5 % โดยน้ำหนักของแข็ง



รูปที่ 4.11 ผลของชนิดและสารช่วยกระจายตัวต่อการกระจายตัวของขนาดและค่ากลางของอนุภาค TiO₂ ในตัวทำละลาย (ก) CBZ (ข) TOL (ค) THF



รูปที่ 4.12 สเปกตรากการส่องผ่านแสงของสารส่วนลอยที่เตรียมโดยใช้ oleic acid และ stearic acid เป็นสารช่วยกระจายตัว ในตัวทำละลาย (ก) CBZ (ข) TOL (ค) THF



รูปที่ 4.13 ค่าการส่องผ่านรังสียูวีของสารส่วนลอย ณ ความยาวคลื่น 320 nm ที่เตรียมโดยใช้ oleic acid และ stearic acid เป็นสารช่วยกระจายตัวในตัวทำละลาย (ก) CBZ (ข) TOL (ค) THF

4.6 สมบัติของสารแขวนลอยอนุภาค TiO_2 ระดับนาโนสำหรับการเตรียมฟิล์มบางลูกผสม

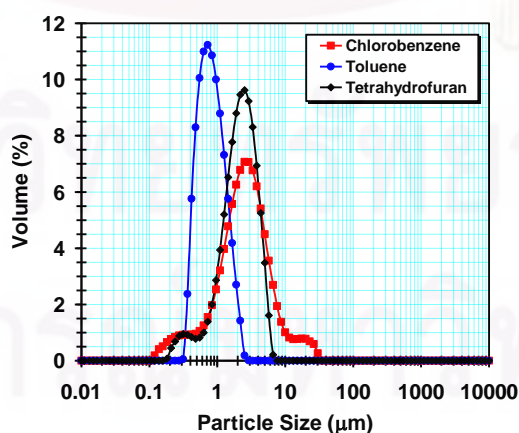
สารแขวนลอยอนุภาค TiO_2 ในตัวทำละลายคลอโรเบนซีน โทลูอีน และเตตระไฮโดรฟูแรน สำหรับขึ้นรูปเป็นฟิล์มบางลูกผสมนั้นมีปริมาณผง TiO_2 ร้อยละ 2 และใช้ oleic acid เป็นสารช่วยกระจายตัวปริมาณความเข้มข้น 5 wt.% โดยน้ำหนักของแข็ง สารแขวนลอยนี้จะผ่านการคัดขนาดอนุภาคโดยการกรองผ่าน filter ขนาด 0.45 ไมครอน ก่อนนำไปใช้ในการเตรียมฟิล์มบางต่อไป

4.6.1 ขนาดและการกระจายขนาดอนุภาคก่อนการกรอง

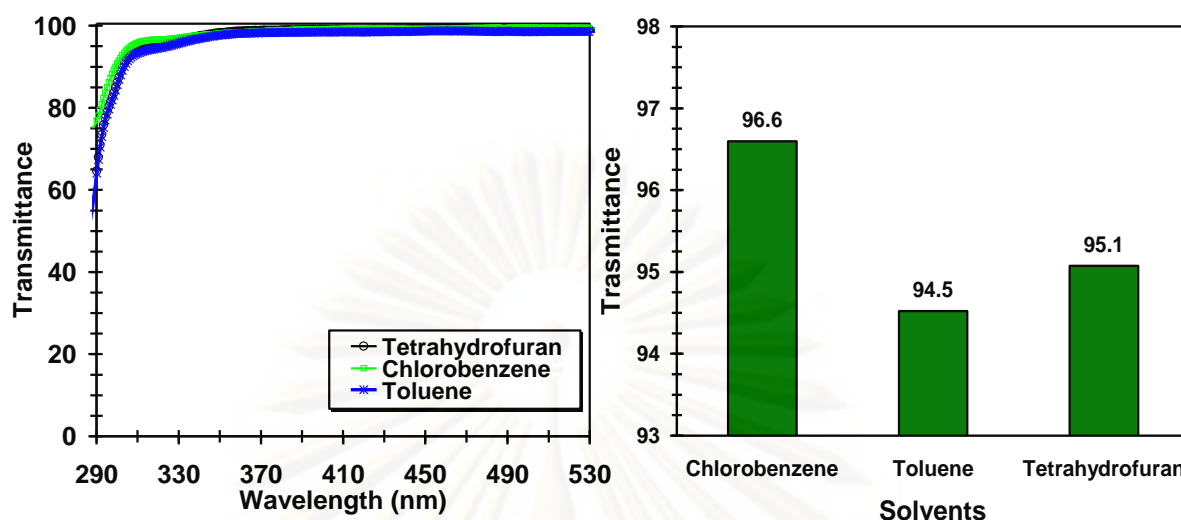
จากการศึกษาขนาดและการกระจายขนาดของอนุภาค TiO_2 ในสารแขวนลอย ด้วยเทคนิค laser light scattering ได้ผลการทดลองดังรูปที่ 4.14 โดยขนาดอนุภาคในสารแขวนลอยคอลลอยด์ที่มีขนาดใหญ่ที่สุด โดยมีค่ากลางเท่า กับ 2.67 ไมครอน และพบอนุภาคขนาดใหญ่กว่า 10 ไมครอนในสารแขวนลอย อนุภาคในสารแขวนลอยโทลูอีนมีการกระจายตัวของกลุ่มอนุภาคแบบ unimodal โดยค่ากลางของขนาดอนุภาคมีค่า 0.85 ไมครอน ส่วนอนุภาค TiO_2 ในสารแขวนลอยเตตระไฮโดรฟูแรน มีการกระจายขนาดอนุภาคแบบ bimodal คือ กลุ่มของอนุภาคขนาดน้อยกว่า 0.5 ไมครอน ซึ่งมีปริมาณน้อยและมากกว่า 0.5 ไมครอน ซึ่งมีปริมาณมากกว่า โดยค่ากลางขนาดของกลุ่มอนุภาคมีค่าเท่ากับ 2.33 ไมครอน

4.6.2 สมบัติการส่องผ่านรังสียูวีของสารแขวนลอย TiO_2 ที่ผ่านการกรอง

สมบัติการส่องผ่านรังสียูวีถูกนำมาประยุกต์ในการตรวจสอบอนุภาค TiO_2 ระดับนาโนในสารแขวนลอยผ่านการคัดขนาดด้วยวิธีการกรองผ่าน filter ขนาด 0.45 ไมครอน เนื่องจาก หลังการกรองสารแขวนลอยนั้น อนุภาคระดับนาโนที่ได้มีความเข้มข้นต่ำเกินไปหรืออนุภาคระดับนาโนที่ได้มีขนาดเล็กเกินไป จึงไม่สามารถทำการศึกษาดูด้วยเทคนิค laser light scattering ได้ จากการศึกษาได้ สเปกตรากการส่องผ่านของแสงและ %T ณ ตำแหน่งความยาวคลื่น 320 นาโนเมตร แสดงดังรูปที่ 4.15 เมื่อพิจารณา ตำแหน่งความยาวคลื่น 320 นาโนเมตร พบว่า ค่าการส่องผ่านรังสียูวีของสารแขวนลอยหลังการกรองมีค่าใกล้เคียงกัน โดยคิดเป็นร้อยละ 96.6 94.5 และ 95.1 เมื่อใช้ตัวทำละลายเป็นคอลลอยด์ โทลูอีน และเตตระไฮโดรฟูแรน ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่า สารแขวนลอยที่ผ่านการกรองแล้วมีอนุภาคระดับนาโนในปริมาณที่ใกล้เคียงกัน



รูปที่ 4.14 การกระจายตัวของอนุภาค TiO_2 ในสารแขวนลอยก่อนผ่านการกรองด้วย filter ขนาด 0.45 ไมครอน ในตัวทำละลายต่างชนิด



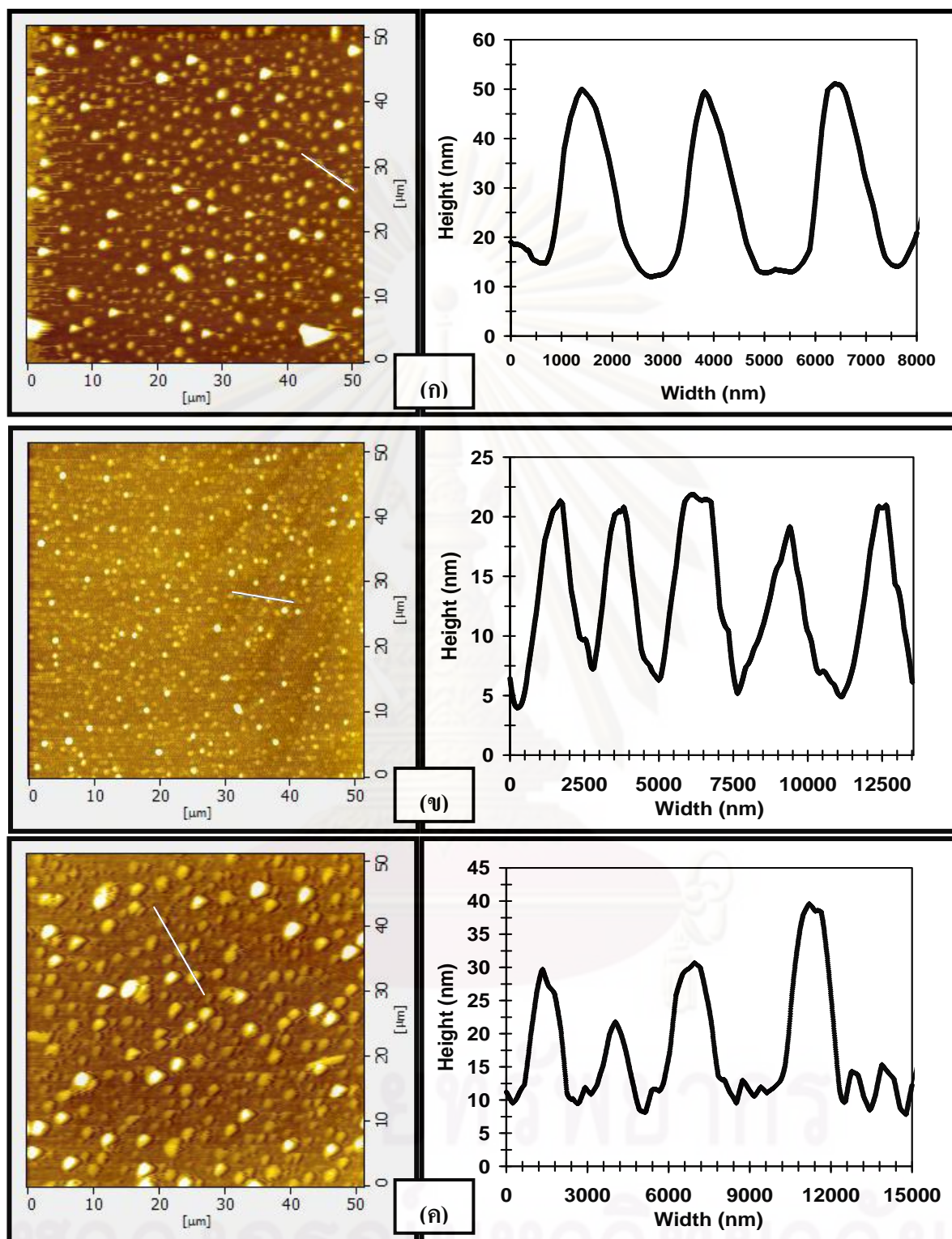
รูปที่ 4.15 สเปกตรากการส่องผ่านแสงและค่าการส่องผ่านแสงยูวีของอนุภาค TiO_2 ในสารแขวนลอยที่ผ่านการกรองด้วย filter ขนาด 0.45 ไมครอน ณ ความยาวคลื่น 320 นาโนเมตร

4.7 ผลของความเร็รรอบในการ spin casting ต่อสัณฐานวิทยาของฟิล์มบาง TiO_2

สารแขวนลอย ที่ผ่านการคัดขนาดด้วยการกรองผ่าน filter ขนาด 0.45 ไมครอน แล้วจะนำมาขึ้นรูปบน Si wafer ขับสเตรตด้วยวิธี spin casting โดยใช้ความเร็วรอบ (spin rate) ที่ 250 และ 450 รอบต่อนาที ผลของความเร็รรอบที่ใช้ในการเตรียมชั้น TiO_2 จากสารแขวนลอยคลอโรเบนซีน โทลูอีน และเตตระไฮโดรฟูแรนต่อการกระจายอนุภาคตัว ความหนาแน่น ขนาดและความสูงโดยประมาณของอนุภาค TiO_2 ระดับนาโนบนขับสเตรต แสดงดังในรูปที่ 4.16 และ 4.17 และตารางที่ 4.8 และ 4.9 จากรูปที่ 4.16 และตารางที่ 4.8 พบว่า ชั้น TiO_2 ที่เตรียมจากสารแขวนลอยโทลูอีน มีความหนาแน่นของอนุภาค TiO_2 มากที่สุด โดยมีจำนวนอนุภาคประมาณ 674 อนุภาคในพื้นที่ 50×50 ตารางไมโครเมตร เมื่อเทียบกับชั้น TiO_2 ที่เตรียมจากสารแขวนลอยคลอโรเบนซีน เตตระไฮโดรฟูแรนในพื้นที่เท่ากัน ซึ่งมีความหนาแน่นประมาณ 533 และ 390 อนุภาค ตามลำดับ นอกจากนี้ชั้น TiO_2 จากสารแขวนลอยโทลูอีนยังมีขนาดของอนุภาคเล็กที่สุดเมื่อเทียบกับขนาดอนุภาคที่เตรียมด้วยตัวทำละลายตัวอื่นๆ โดยขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความสูงเฉลี่ยเท่ากับ 735.1 ± 87.8 และ 5.0 ± 1.1 นาโนเมตร สำหรับอนุภาค TiO_2 จากสารแขวนลอยโทลูอีน ขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางและความสูงเฉลี่ยของอนุภาคเท่ากับ 1026.4 ± 81.6 และ 33.6 ± 7.7 นาโนเมตร ตามลำดับ สำหรับอนุภาค TiO_2 จากสารแขวนลอยคลอโรเบนซีน และขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางและความสูงเฉลี่ยของอนุภาคเท่ากับ 1476.3 ± 243.7 และ 27.4 ± 4.9 นาโนเมตร สำหรับอนุภาค TiO_2 จากสารแขวนลอยเตตระไฮโดรฟูแรน ซึ่งมีขนาดใหญ่ที่สุด ดังนั้นชนิดของตัวทำละลายที่

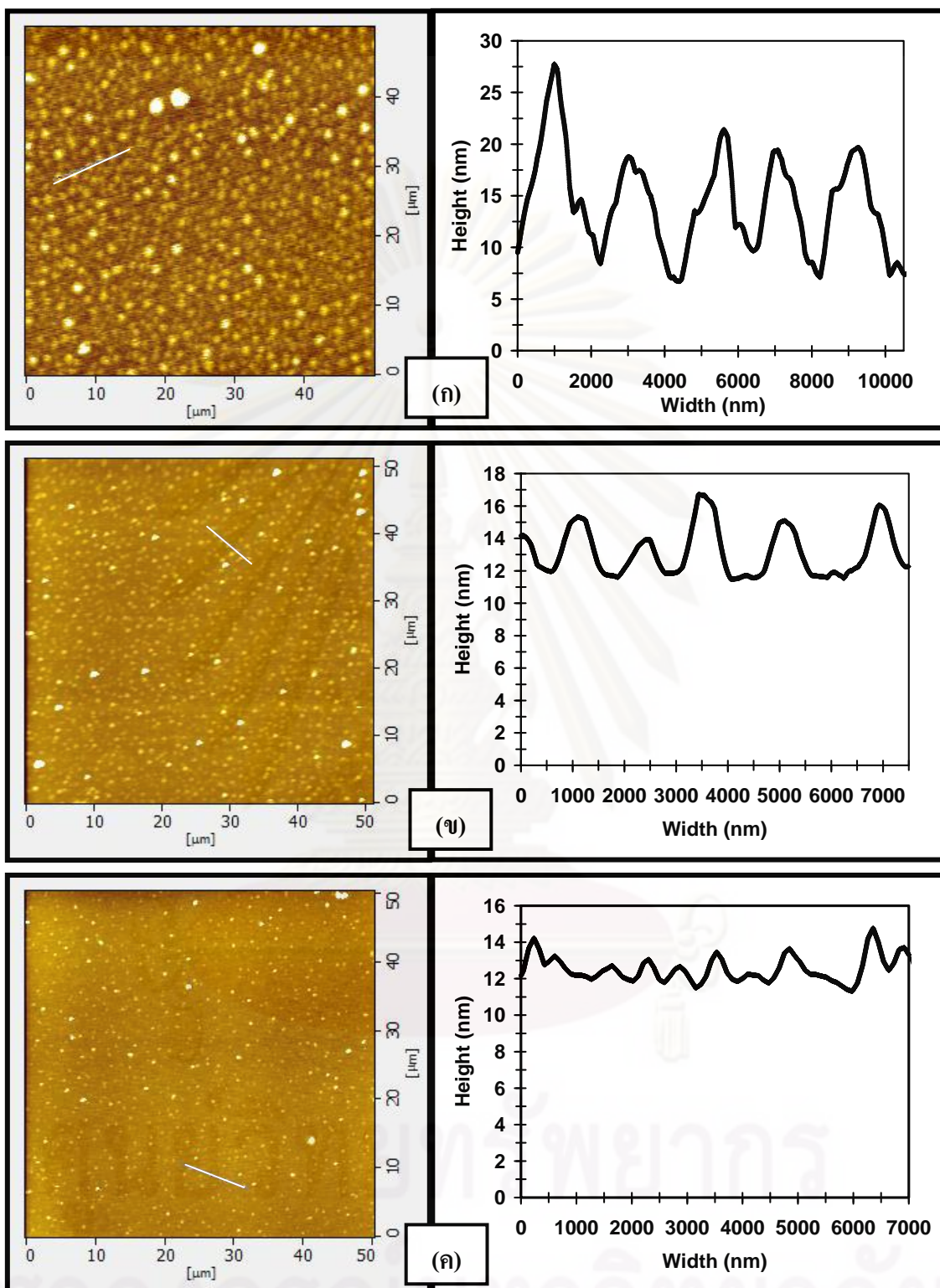
ต่างกันส่งผลต่อสัณฐานวิทยาของชั้น TiO_2 ทำให้มีลักษณะการกระจายตัว ความหนาแน่น ขนาด และความสูงของอนุภาคที่ต่างกัน

เมื่อเพิ่มความเร็วรอบในการเตรียมฟิล์มจาก 250 เป็น 450 รอบต่อนาที จะได้สัณฐานวิทยาของชั้น TiO_2 ที่ต่างกันได้อย่างชัดเจน ดังแสดงในรูปที่ 4.17 และตารางที่ 4.9 โดยพบว่า ชั้น TiO_2 ที่เตรียมจากสารแขวนลอยคอลลอยด์โรเบนซีนมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้น เป็นประมาณ 599 อนุภาคในพื้นที่ขนาดเดียวกัน และมีขนาดของอนุภาคเพิ่มขึ้นเล็กน้อย โดยขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยเท่ากับ 1080.3 ± 77.1 นาโนเมตร ในขณะที่ความสูงเฉลี่ยของอนุภาคลดลงมีค่าเท่ากับ 15.2 ± 2.2 นาโนเมตร ส่วนชั้น TiO_2 ที่เตรียมจากสารแขวนลอยโทลูอีน พบว่า อนุภาคมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเช่นกัน เป็นประมาณ 694 อนุภาคในพื้นที่ 50×50 ตารางไมโครเมตร ส่วนขนาดของอนุภาคลดลงและเท่ากับ 521.8 ± 35.1 นาโนเมตร ในขณะที่ความสูงเฉลี่ยของอนุภาคมีค่าเพิ่มขึ้นเท่ากับ 11.5 ± 1.9 นาโนเมตร และสุดท้ายชั้น TiO_2 ที่เตรียมจากสารแขวนลอยเตตระไฮโดรฟูแรน เมื่อเพิ่มความเร็วในการขึ้นรูปเป็น 450 รอบต่อนาที พบว่าอนุภาคมีความหนาแน่นลดลงเล็กน้อย เป็นประมาณ 368 อนุภาคในพื้นที่ 50×50 ตารางไมโครเมตร โดยมีค่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 396.3 ± 58.4 และความสูงเท่ากับ 4.3 ± 1.4 นาโนเมตร ดังนั้นนอกจากชนิดของตัวทำละลายแล้ว ความเร็วรอบที่ใช้ในการขึ้นรูปฟิล์ม ยังเป็นอีกหนึ่งปัจจัยสำคัญที่ส่งผลทำให้เกิดความแตกต่างทางสัณฐานวิทยาของชั้น TiO_2 บนซับสเตรต ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ขนาด ความหนาแน่นและการกระจายของอนุภาค TiO_2 ซึ่งส่งผลต่อสมบัติของฟิล์มบางลูกผสมนั้น สามารถควบคุมได้ด้วยกระบวนการขึ้นรูปฟิล์ม



รูปที่ 4.16 สัณฐานวิทยาของชั้น TiO_2 บน Si wafer ชั้บสเตรต และภาคตัดขวาง ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความสูงของอนุภาคที่เตรียมจากสารแขวนลอยหลังการกรอง ด้วยวิธี spin casting ที่ความเร็วรอบ 250 รอบต่อนาที จากตัวทำละลาย

(ก) คลอโรเบนซีน (ข) โทลูอีน (ค) เตตระไฮโดรฟูแรน



รูปที่ 4.17 สัณฐานวิทยาของชั้น TiO_2 บน Si wafer ชั้นสเตรต และภาคตัดขวาง ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความสูงของอนุภาคที่เตรียมจากสารแขวนลอยหลังการกรอง ด้วยวิธี spin casting ที่ความเร็วรอบ 450 รอบต่อนาที จากตัวทำละลาย

(ก) คอลโคโรเบนซีน (ข) โพลีสไตรีน (ค) เทตระไฮโดรฟูแรน

ตารางที่ 4.8 ข้อมูลโดยทั่วไปของชั้น TiO_2 ที่เตรียมจากสารแขวนลอยหลังการกรอง ด้วยวิธี spin casting ที่ความเร็วรอบ 250 รอบต่อนาที

รายละเอียด	ตัวทำละลาย		
	คลอโรเบนซีน	โทลูอีน	เตตระไฮโดรฟูแรน
จำนวนอนุภาค	533	674	390
ความสูงเฉลี่ยของอนุภาค (nm)	33.6 ± 7.7	5.0 ± 1.1	27.4 ± 4.9
ขนาดเฉลี่ยของอนุภาค (nm)	1026.4 ± 81.6	735.1 ± 87.8	1476.3 ± 243.7

ตารางที่ 4.9 ข้อมูลโดยทั่วไปของชั้น TiO_2 ที่เตรียมจากสารแขวนลอยหลังการกรอง ด้วยวิธี spin casting ที่ความเร็วรอบ 450 รอบต่อนาที

รายละเอียด	ตัวทำละลาย		
	คลอโรเบนซีน	โทลูอีน	เตตระไฮโดรฟูแรน
จำนวนอนุภาค	599	694	368
ความสูงเฉลี่ยของอนุภาค (nm)	15.2 ± 2.2	11.5 ± 1.9	4.3 ± 1.4
ขนาดเฉลี่ยของอนุภาค (nm)	1080.3 ± 77.1	521.8 ± 35.1	396.3 ± 58.4

4.8 สมบัติของฟิล์มบางลูกผสม

ผลการทดลองในส่วนนี้เปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพและการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางลูกผสม $\text{TiO}_2/\text{MEH-PPV}$ แบบชั้นต่อชั้น (bilayer) ที่เตรียมบนแผ่นซิลิกอน ด้วยวิธี spin casting โดยใช้ความเร็วรอบในการเตรียมชั้น TiO_2 ต่างกัน คือ 250 และ 450 รอบต่อนาที จากนั้นทำการเตรียมชั้นของฟิล์มบาง MEH-PPV ด้วยวิธี spin casting ที่ความเร็วรอบ 1,000 รอบต่อนาที ทับลงไปบนชั้น TiO_2 ฟิล์มบางลูกผสมที่เตรียมได้จะแทนด้วยสัญลักษณ์ ฟิล์มบางลูกผสม

(250:1,000) และฟิล์มบางลูกผสม (450:1,000) ผลการทดลองในส่วนนี้ นอกจากแสดงให้เห็นถึงผลของความเร็วยุบในการขึ้นรูป ชนิดตัวทำละลายที่ใช้และกระบวนการให้ความร้อนต่อสมบัติของฟิล์มบางลูกผสม แล้วยังเปรียบเทียบสมบัติของฟิล์มบางลูกผสม $\text{TiO}_2/\text{MEH-PPV}$ และฟิล์มบาง MEH-PPV อีกด้วย

4.8.1 สันฐานวิทยาของฟิล์มบางลูกผสม

จากการศึกษาสันฐานวิทยาของฟิล์มบางลูกผสม ด้วยเทคนิค AFM พบว่า สันฐานวิทยาของฟิล์มบางลูกผสม (250:1,000) ที่เตรียมจากตัวทำละลายคลอโรเบนซีน และโทลูอีน มีลักษณะคล้ายคลึงกับฟิล์มบาง MEH-PPV ดังแสดงในรูปที่ 4.18 และตารางที่ 4.10 โดยพบว่า เกิดการรวมตัวของสายโซ่พอลิเมอร์เป็นกลุ่มที่มีขนาดและความสูงใกล้เคียงกันกับที่เกิดขึ้นในฟิล์มบาง MEH-PPV ส่วนฟิล์มบางลูกผสมที่เตรียมจากตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรน มีความแตกต่างทางสันฐานวิทยาของฟิล์มบางอย่างเด่นชัด เมื่อเทียบกับฟิล์มบาง MEH-PPV ที่เตรียมจากตัวทำละลายเดียวกัน โดยพบว่าฟิล์มบางลูกผสมไม่มีความต่อเนื่องของเนื้อฟิล์มหรือเกิดการแตกของเนื้อฟิล์มจนถึงชั้น TiO_2 ส่งผลให้พื้นผิวของฟิล์มบางมีความขรุขระมากที่สุด โดยมีค่า Ra roughness เท่ากับ 72.1 ± 21.2 นาโนเมตร เมื่อเทียบกับฟิล์มบางลูกผสมที่เตรียมจากโทลูอีนและคลอโรเบนซีน ซึ่งมี Ra roughness เท่ากับ 1.9 ± 0.8 และ 1.4 ± 0.6 นาโนเมตร ตามลำดับ สาเหตุความไม่ต่อเนื่องของเนื้อฟิล์มหรือการแตกของฟิล์มบางลูกผสม $\text{TiO}_2/\text{MEH-PPV}$ ที่เตรียมจากตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรน น่าจะมีผลมาจากการระเหยเร็วของตัวทำละลาย (จุดเดือดต่ำ ดังแสดงในตารางที่ 4.3) ร่วมกับความขรุขระของพื้นผิวขั้วสเตรตเนื่องจากชั้น TiO_2 ซึ่งมีสมบัติความเป็นขั้วมาก ทำให้เนื้อฟิล์มพอลิเมอร์เกิดการหด (dewetting) แยกออกจากกันเกิดความไม่ต่อเนื่องของเนื้อฟิล์ม ในขณะที่ฟิล์มบางลูกผสม $\text{TiO}_2/\text{MEH-PPV}$ ที่เตรียมจากตัวทำละลายคลอโรเบนซีน และโทลูอีน ผ่านการขึ้นรูปในลักษณะเดียวกันโดยไม่เกิดการแตกของฟิล์มเนื่องจากตัวทำละลายคลอโรเบนซีนและโทลูอีน มีอัตราการระเหยช้า เนื่องจากมีจุดเดือดที่สูงกว่าเตตระไฮโดรฟูแรน

เมื่อนำฟิล์มบางลูกผสมไปทำอบที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่า สันฐานวิทยาของฟิล์มบางลูกผสมจากตัวทำละลายคลอโรเบนซีนและโทลูอีนมีการเปลี่ยนแปลงในลักษณะเช่นเดียวกับในกรณีของฟิล์มบาง MEH-PPV ที่เตรียมจากตัวทำละลายเดียวกัน โดยพบว่า หลังผ่านการอบขนาดของกลุ่มพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นบนฟิล์มบางลูกผสมมีขนาดใหญ่ขึ้นและมีหลุมขนาดเล็กกระจายทั่วทั้งฟิล์มบาง สำหรับฟิล์มบางลูกผสมที่เตรียมจากเตตระไฮโดรฟูแรน หลังผ่านการอบ พบว่า เกิดการแตกของฟิล์มบางมากขึ้นทำให้ฟิล์มบางมีความต่อเนื่องลดลง เมื่อทำการหาค่า Ra roughness หลังการอบฟิล์ม พบว่า ในทุกๆ ฟิล์มบางมีความขรุขระเพิ่มมากขึ้น

โดยมีค่า Ra roughness หลังอบเท่ากับ 2.9 ± 0.8 3.5 ± 0.6 และ 154.3 ± 13.5 นาโนเมตร สำหรับฟิล์มบางลูกผสมที่เตรียมจากคลอโรเบนซีน โทลูอีน และเตตระไฮโดรฟูแรน ตามลำดับ

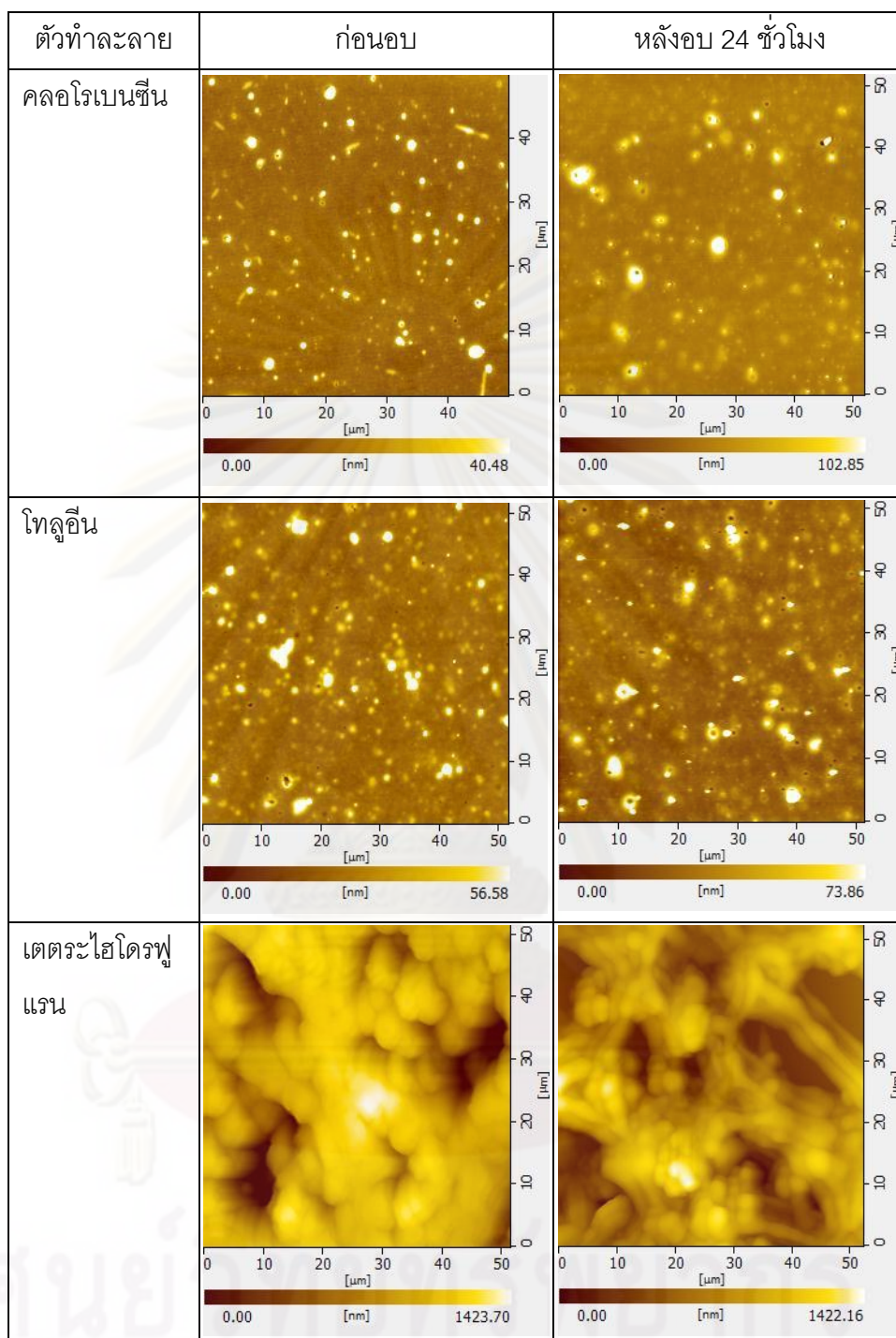
เมื่อทำการศึกษา ฟิล์มบางลูกผสม (450:1,000) ด้วยเทคนิค AFM พบว่า สัณฐานวิทยาของฟิล์มบางลูกผสมที่ได้มีลักษณะคล้ายคลึงกับฟิล์มบางลูกผสม (250:1,000) ดังแสดงในรูปที่ 4.19 และตารางที่ 4.11 โดยฟิล์มบางลูกผสมที่เตรียมจากคลอโรเบนซีนและโทลูอีนมีกลุ่มพอลิเมอร์เกิดขึ้นแต่ขนาดเล็กกว่าในฟิล์มบางลูกผสม (250:1,000) เล็กน้อย และมีหลุมเกิดขึ้นเล็กน้อยบนฟิล์มบางลูกผสมที่เตรียมจากโทลูอีน ส่วนฟิล์มบางลูกผสมที่เตรียมจากเตตระไฮโดรฟูแรน ยังคงแสดงให้เห็นถึงความไม่ต่อเนื่องของเนื้อฟิล์มเช่นเดียวกับที่พบในฟิล์มบางลูกผสม (250:1,000) ส่งผลให้ฟิล์มบางลูกผสมจากเตตระไฮโดรฟูแรนยังคงมีความขรุขระมากที่สุดเช่นเดิม โดยมีค่า Ra roughness เท่ากับ 94.93 ± 28.41 นาโนเมตร เมื่อเทียบกับฟิล์มบางลูกผสมที่เตรียมจากคลอโรเบนซีนและโทลูอีน ซึ่งมีค่า Ra roughness เท่ากับ 1.4 ± 0.4 และ 3.3 ± 0.8 นาโนเมตรตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับ ฟิล์มบางลูกผสม (250:1,000) พบว่า ฟิล์มบางลูกผสม (450:1,000) มีความขรุขระของพื้นผิวมากกว่า เมื่อทำการอบฟิล์มบางลูกผสม (450:1,000) ที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่า มีการเปลี่ยนแปลงทางสัณฐานวิทยาในลักษณะเช่นเดียวกับฟิล์มบางลูกผสม (250:1000) นั่นคือกลุ่มพอลิเมอร์บนพื้นผิวฟิล์มบางลูกผสมที่เตรียมจากคลอโรเบนซีนและโทลูอีนมีขนาดใหญ่ขึ้นและเกิดหลุมขนาดเล็กกระจายทั่วทั้งพื้นผิว ส่วนฟิล์มบางลูกผสมที่เตรียมจากเตตระไฮโดรฟูแรนเกิดการแตกมากขึ้น ทำให้ความต่อเนื่องของเนื้อฟิล์มลดลง และพบว่า การอบฟิล์มส่งผลทำให้ทุกๆ ฟิล์มบางมี ความขรุขระเพิ่มขึ้น เช่นเดียวกับฟิล์มบางลูกผสม (250:1000) โดยค่า Ra roughness ของฟิล์มบางลูกผสม (450:1,000) หลังผ่านการอบมีค่าเท่ากับ 3.7 ± 0.7 6.1 ± 0.6 และ 155.3 ± 20.0 นาโนเมตร เมื่อใช้ตัวทำละลายเป็นคลอโรเบนซีน โทลูอีน และเตตระไฮโดรฟูแรน ตามลำดับ

ผลการทดลองดังข้างต้นแสดงให้เห็นถึงผลของความเร็รรอบที่ใช้ในการเตรียมชั้น TiO_2 และกระบวนการให้ความร้อนต่อสัณฐานวิทยาของฟิล์มบางลูกผสม โดยสามารถสรุปได้ว่า การใช้ความเร็รรอบ 450 รอบต่อนาที ในการเตรียมชั้น TiO_2 ส่งผลให้ฟิล์มบางมีความขรุขระมากขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับการใช้ความเร็รรอบ 250 รอบต่อนาที เมื่อเปรียบเทียบกับสัณฐานวิทยาของฟิล์มบาง MEH-PPV และฟิล์มบางลูกผสม $\text{TiO}_2/\text{MEH-PPV}$ พบว่า ในกรณีของฟิล์มบางที่เตรียมจากคลอโรเบนซีนและโทลูอีน สัณฐานวิทยาของฟิล์มบางไม่แตกต่างกันมากนัก ในขณะที่ลักษณะของฟิล์มบางที่เตรียมจากตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรน ทำให้ลักษณะของฟิล์มบางลูกผสม $\text{TiO}_2/\text{MEH-PPV}$ ที่เตรียมจากเตตระไฮโดรฟูแรน แตกต่างจากฟิล์มบาง MEH-PPV อย่างชัดเจน ซึ่งผลมาจากจากอัตราการระเหยของตัวทำละลาย นอกจากนี้ยังพบว่า กระบวนการทางความร้อนส่งผลให้ฟิล์ม

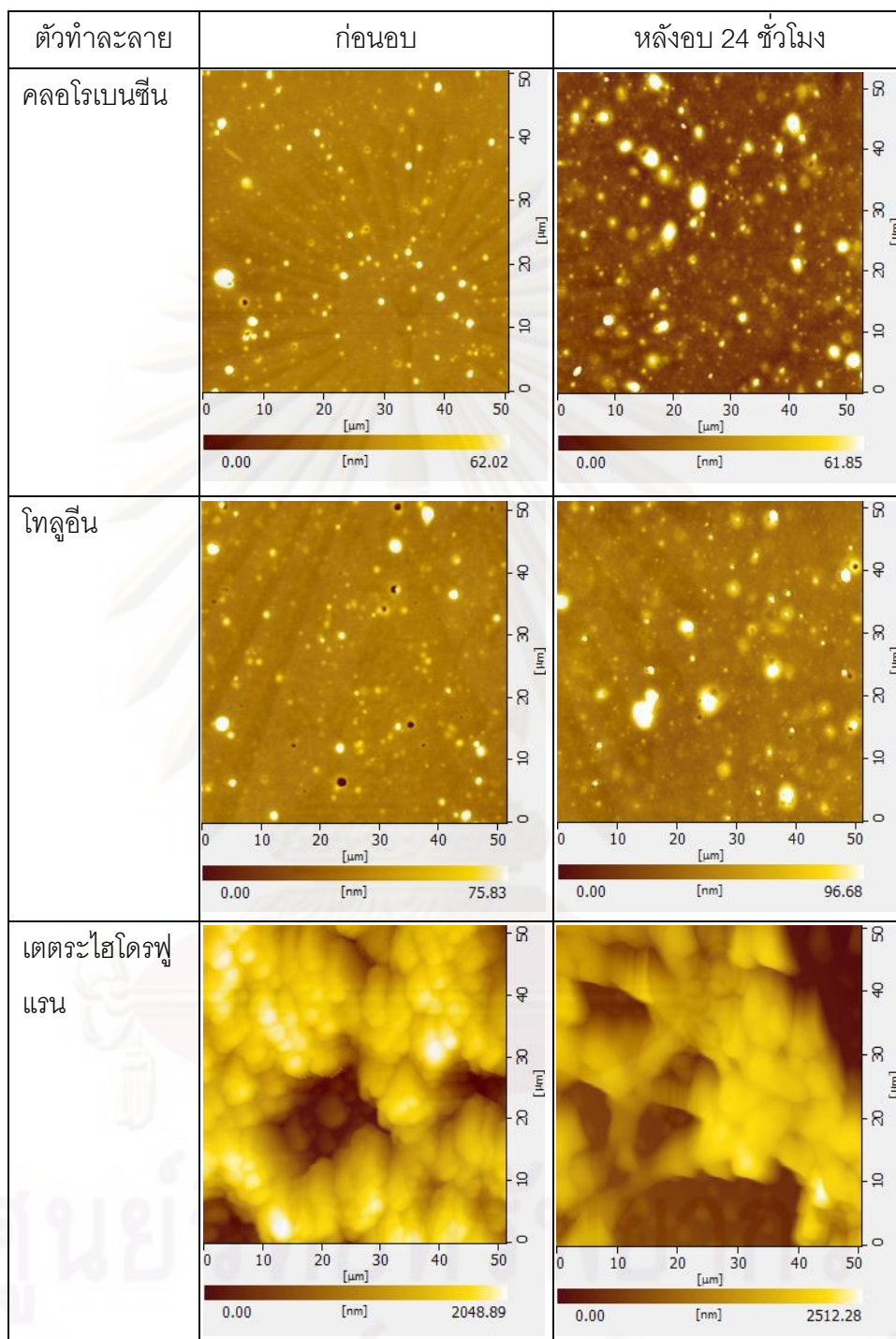
บางลูกผสมเกิดการเปลี่ยนแปลงทางสัณฐานวิทยาในลิ้น ขณะเช่นเดียวกันกับกรณีของฟิล์มบาง MEH-PPV และส่งผลชัดเจนมากที่สุด ในกรณีของฟิล์มบางลูกผสมที่เตรียมจากตัวทำละลายเดี่ยว เตตระไฮโดรฟูแรน สัณฐานวิทยาที่แตกต่างกันของฟิล์มบางที่เตรียมได้จะส่งผลกระทบต่อสมบัติทางแสง และทางไฟฟ้าของฟิล์มบางซึ่งจะกล่าวถึงต่อไป

4.8.2 สมบัติการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางลูกผสม

ผลการทดลองส่วนนี้วิเคราะห์สมบัติการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางลูกผสม $\text{TiO}_2/\text{MEH-PPV}$ เพื่อศึกษาการจัดเรียงตัวแบบ aggregation ของสายโซ่พอลิเมอร์บนฟิล์มบางลูกผสมที่ผ่านกระบวนการอบฟิล์มเป็นระยะเวลาต่างๆ จากรูปที่ 4.20 พบว่า ในทุกๆ ฟิล์มบาง ลูกผสมค่าการดูดกลืนแสงมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มเวลาในการอบฟิล์ม ซึ่งสะท้อนให้เห็นถึงการจัดเรียงตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ที่ต่างกัน โครงสร้างของฟิล์มบางลูกผสมในแต่ละช่วงเวลาของการอบ การจัดเรียงตัวแบบ aggregation ของฟิล์มบางสามารถพิจารณาได้จากสัดส่วนการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 550 นาโนเมตร เทียบกับความยาวคลื่น 490 นาโนเมตร ซึ่งได้กล่าวไว้แล้วในหัวข้อ 4.3 จากรูปที่ 4.21 และ 4.22 พบว่า ผลของชนิดตัวทำละลายต่อปริมาณ aggregation ในฟิล์มบางลูกผสม (250:1,000) และ (450:1,000) ก่อนทำการอบมีลักษณะคล้ายกัน คือ ฟิล์มบางลูกผสมที่เตรียมจากเตตระไฮโดรฟูแรนมีปริมาณการจัดเรียงตัวแบบ aggregation มากที่สุดเมื่อเทียบกับฟิล์มบางลูกผสมที่เตรียมจากคลอโรเบนซีนและโทลูอีน โดยสัดส่วนค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 550/490 มีค่าเท่ากับ 1.15 0.68 และ 0.62 สำหรับฟิล์มบางลูกผสม (250:1,000) ที่เตรียมจากตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรน คลอโรเบนซีน และโทลูอีน และมีค่าเท่ากับ 1.14 0.65 และ 0.56 ตามลำดับ สำหรับฟิล์มบางลูกผสม (450:1,000) ที่เตรียมจากตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรน คลอโรเบนซีน และโทลูอีน ตามลำดับ เมื่อทำการอบฟิล์มที่อุณหภูมิ 100°C พบว่า ปริมาณการจัดเรียงตัวแบบ aggregation ในฟิล์มบางลูกผสมที่เตรียมด้วยตัวทำละลายคลอโรเบนซีนและโทลูอีน เพิ่มขึ้นใน 2 ชั่วโมงแรกที่ทำการอบ หลังจากนั้นก็มีค่าลดลงเล็กน้อย ดังแสดงในรูปที่ 4.21 โดยสัดส่วนของค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 550/490 ของฟิล์มบางลูกผสม (250:1,000) และฟิล์มบางลูกผสม (450:1,000) จากตัวทำละลายคลอโรเบนซีนที่ผ่านการอบเป็นเวลา 24 ชั่วโมง มีค่าใกล้เคียงกัน โดยมีค่าเท่ากับ 0.66 และ 0.67 ตามลำดับ เช่นเดียวกับฟิล์มบางลูกผสม (250:1,000) และฟิล์มบางลูกผสม (450:1,000) จากตัวทำละลายโทลูอีนที่ผ่านการอบเป็นเวลา 24 ชั่วโมง มีสัดส่วนของค่าการดูดกลืนแสงที่ 550/490 ใกล้เคียงกัน โดยมีค่าเท่ากับ 0.60 และ 0.61 ตามลำดับ ส่วนปริมาณการจัดเรียงตัวแบบ aggregation ในฟิล์มบางลูกผสมจาก



รูปที่ 4.18 สัณฐานวิทยาของพื้นผิวฟิล์มบางลูกผสม $\text{TiO}_2/\text{MEH-PPV}$ (250:1,000) แบบชั้นต่อชั้น ด้วยวิธี spin casting ก่อนและหลังทำการอบที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง



รูปที่ 4.19 สัณฐานวิทยาของพื้นผิวฟิล์มบางลูกผสม $\text{TiO}_2/\text{MEH-PPV}$ (450:1,000) แบบชั้นต่อชั้น ด้วยวิธี spin casting ก่อนและหลังทำการอบที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.10 ข้อมูลโดยทั่วไปของฟิล์มบางลูกผสม $\text{TiO}_2/\text{MEH-PPV}$ (250:1,000) แบบชั้นต่อชั้น ด้วยวิธี spin casting ก่อนและหลังทำการอบที่อุณหภูมิ $100\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

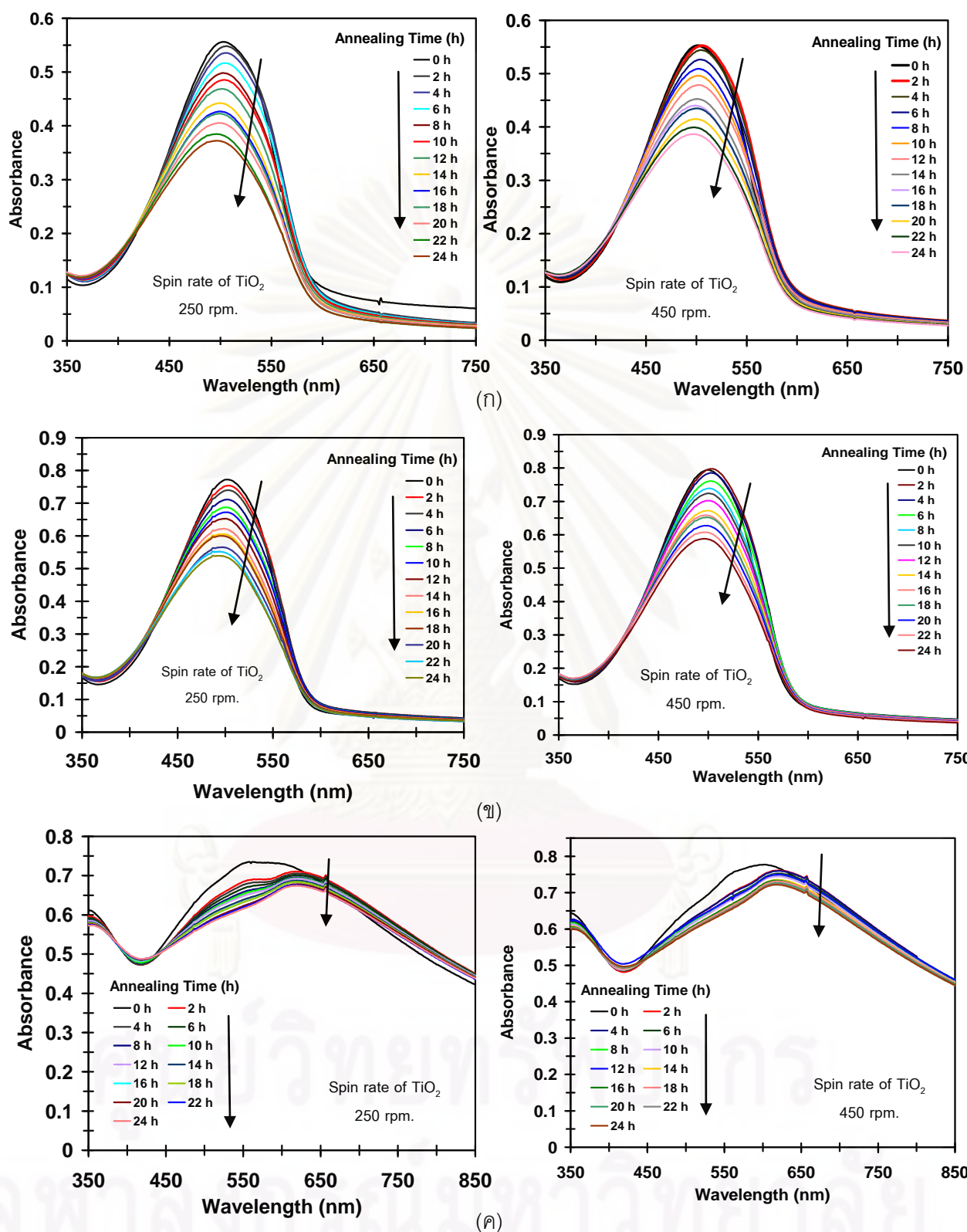
ตัวทำละลาย	ฟิล์มบางลูกผสม (250:1,000)	
	ก่อนอบ	หลังอบ
คลอโรเบนซีน	1.4±0.6	2.9±0.8
โทลูอีน	1.9±0.8	3.5±0.6
เตตระไฮโดรฟูแรน	72.1±21.2	154.3±13.6

ตารางที่ 4.11 ข้อมูลโดยทั่วไปของฟิล์มบางลูกผสม $\text{TiO}_2/\text{MEH-PPV}$ (450:1,000) แบบชั้นต่อชั้น ด้วยวิธี spin casting ก่อนและหลังทำการอบที่อุณหภูมิ $100\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

ตัวทำละลาย	ฟิล์มบางลูกผสม (450:1,000)	
	ก่อนอบ	หลังอบ
คลอโรเบนซีน	1.4±0.4	3.7±0.7
โทลูอีน	3.3±0.8	6.1±0.6
เตตระไฮโดรฟูแรน	94.9±28.4	155.3±20.0

ตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรนไม่มีการเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจนแต่มีแนวโน้มลดลงเล็กน้อยเมื่อทำการอบเป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยมีสัดส่วนของค่าการดูดกลืนแสงที่ 550/490 เท่ากับ 1.10 และ 1.12 สำหรับฟิล์มบางลูกผสม (250:1,000) และฟิล์มบางลูกผสม (450:1,000) ตามลำดับ

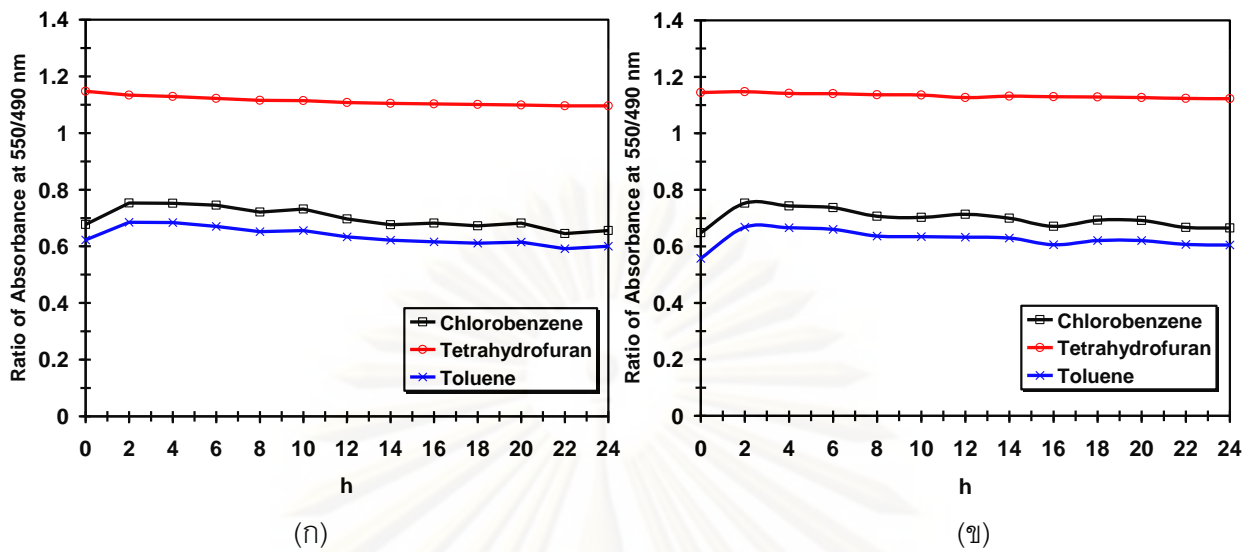
จากข้อมูลที่กล่าวมา สามารถสรุปได้ว่า กระบวนการทางความร้อนส่งผลต่อการเกิด aggregation ในฟิล์มบางลูกผสม (250:1,000) และฟิล์มบางลูกผสม (450:1,000) แตกต่างกันเพียงเล็กน้อย และพบว่า การใช้ตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรนส่งผลให้การเกิด aggregation ในฟิล์มบางลูกผสมมากที่สุด เมื่อเทียบกับฟิล์มบางลูกผสมจากตัวทำละลายคลอโรเบนซีนและโทลูอีน ตามลำดับ



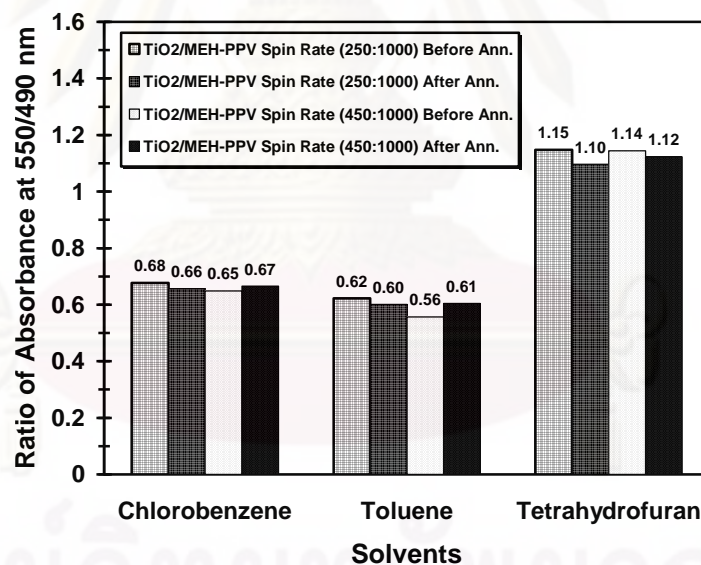
รูปที่ 4.20 สเปกตรากการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางลูกผสม $\text{TiO}_2/\text{MEH-PPV}$ แบบชั้นต่อชั้น

เมื่อทำการอบฟิล์มที่อุณหภูมิ 100°C ที่เวลาต่างๆ สำหรับฟิล์มบางที่เตรียมจาก

(ก) CBZ (ข) TOL (ค) THF



รูปที่ 4.21 ปริมาณการเกิด aggregation ที่ช่วงเวลาต่างๆ ในการอบของฟิล์มบางลูกผสมที่ขึ้นรูปโดยการเตรียมชั้นของ MEH-PPV บนชั้นของ TiO_2 ด้วยวิธี spin casting โดยใช้ความเร็วรอบในการเตรียมชั้น TiO_2 เท่ากับ (ก) 250 (ข) 450

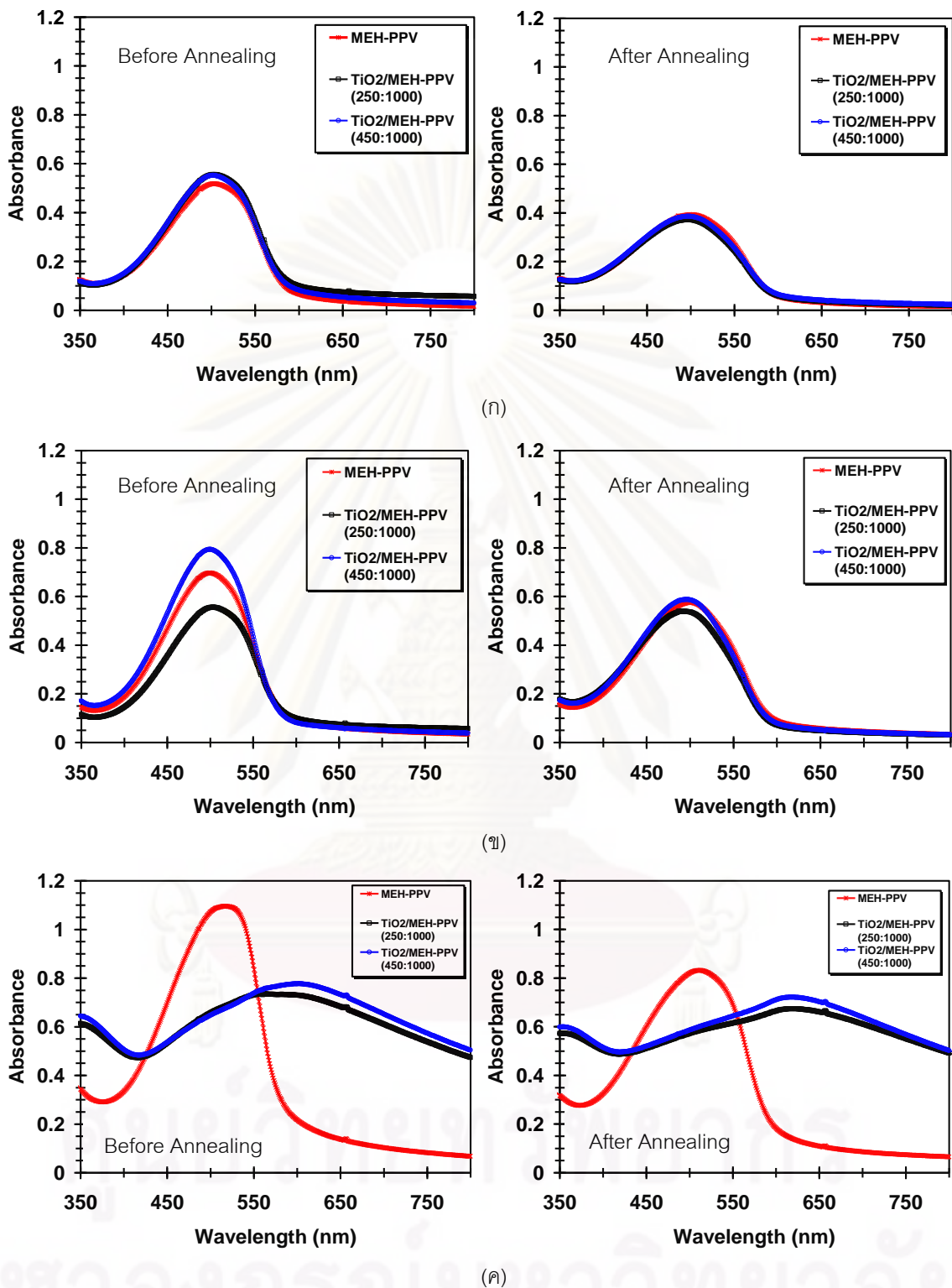


รูปที่ 4.22 ปริมาณการเกิด aggregation ในฟิล์มบางลูกผสม $\text{TiO}_2/\text{MEH-PPV}$ แบบชั้นต่อชั้น ก่อนและหลังทำการอบเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

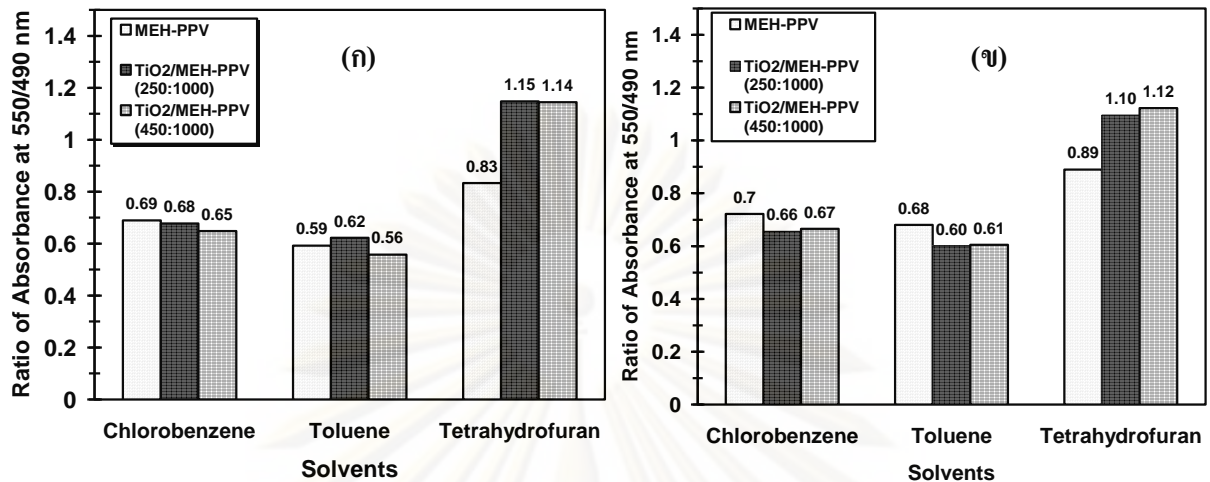
เมื่อเปรียบเทียบสมบัติการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางลูกผสม $\text{TiO}_2/\text{MEH-PPV}$ และฟิล์มบาง MEH-PPV ที่เตรียมจากตัวทำละลายชนิดเดียวกัน ดังแสดงในรูปที่ 4.23 พบว่า ก่อนทำการอบฟิล์มบางลูกผสม $\text{TiO}_2/\text{MEH-PPV}$ และฟิล์มบาง MEH-PPV ที่เตรียมจากตัวทำละลายคลอโรเบนซีน มีสมบัติการดูดกลืนแสงใกล้เคียงกัน ทั้งรูปร่างสเปกตรัมและค่าการดูดกลืนแสง ส่วนฟิล์ม

บางลูกผสม $\text{TiO}_2/\text{MEH-PPV}$ และฟิล์มบาง MEH-PPV ที่เตรียมจากตัวทำละลายโทลูอีน มีรูปร่างสเปกตรากการดูดกลืนแสงคล้ายกัน แต่มีค่าการดูดกลืนแสงที่ต่างกัน และสุดท้ายฟิล์มบางลูกผสม $\text{TiO}_2/\text{MEH-PPV}$ และฟิล์มบาง MEH-PPV ที่เตรียมจากตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรน พบว่าเกิดความแตกต่างอย่างชัดเจนทั้งรูปร่างสเปกตราและปริมาณการดูดกลืนแสง โดยฟิล์มบางลูกผสมมีค่าการดูดกลืนแสงลดลงแต่มีช่วงความยาวคลื่นในการดูดกลืนแสงกว้างขึ้น เมื่อศึกษาผลของการอบฟิล์มที่อุณหภูมิ $100\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่า ฟิล์มบางทั้งหมดมีค่าการดูดกลืนแสงน้อยลง ในกรณีของตัวทำละลายคลอโรเบนซีน ฟิล์มบางลูกผสม $\text{TiO}_2/\text{MEH-PPV}$ และฟิล์มบาง MEH-PPV ยังคงมีสมบัติการดูดกลืนแสงที่ใกล้เคียงกัน ในกรณีของตัวทำละลายโทลูอีน สเปกตรากการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางลูกผสม $\text{TiO}_2/\text{MEH-PPV}$ และฟิล์มบาง MEH-PPV มีความใกล้เคียงกันมากขึ้น ส่วนฟิล์มบางที่เตรียมจากตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรน ยังคงมีความแตกต่างระหว่างฟิล์มบางลูกผสม $\text{TiO}_2/\text{MEH-PPV}$ และฟิล์มบาง MEH-PPV เช่นเดิม

เมื่อพิจารณาการจัดเรียงตัวแบบ aggregation จากสัดส่วนค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 550/490 ดังแสดงในรูปที่ 4.24 พบว่า ก่อนการอบ ฟิล์มบางลูกผสม $\text{TiO}_2/\text{MEH-PPV}$ และฟิล์มบาง MEH-PPV ที่เตรียมจากตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรน เกิดการจัดเรียงตัวแบบ aggregation มากที่สุด เมื่อเทียบกับฟิล์มบางที่เตรียมจากตัวทำละลายคลอโรเบนซีนและโทลูอีน เมื่อเปรียบเทียบการเกิด aggregation ของฟิล์มบางลูกผสม $\text{TiO}_2/\text{MEH-PPV}$ และฟิล์มบาง MEH-PPV ที่เตรียมจากตัวทำละลายชนิดเดียวกัน พบว่า ชั้น TiO_2 ในโครงสร้างส่งผลต่อการเกิด aggregation ในฟิล์มบางลูกผสมที่เตรียมจากตัวทำละลายคลอโรเบนซีนและโทลูอีน เพียงเล็กน้อยเท่านั้น ในขณะที่ชั้น TiO_2 ในโครงสร้างของฟิล์มบางลูกผสมที่เตรียมจากตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรน ส่งผลให้การการจัดเรียงตัวแบบ aggregation เพิ่มขึ้น อย่างเห็นได้ชัด เมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มบาง MEH-PPV โดยสัดส่วนค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 550/490 ของฟิล์มบาง MEH-PPV มีค่าเท่ากับ 0.83 และเพิ่มเป็น 1.15 และ 1.14 เมื่อเปรียบเทียบผลของกระบวนการให้ความร้อนต่อการเกิด aggregation ในฟิล์มบาง MEH-PPV และฟิล์มบางลูกผสม พบว่า การอบฟิล์มมีแนวโน้มในการเพิ่ม aggregation ในฟิล์มบาง MEH-PPV แต่ไม่ส่งผลชัดเจนต่อการเกิด aggregation ในทุกฟิล์มบางลูกผสม อย่างไรก็ตามเมื่อเปรียบเทียบสมบัติของฟิล์มหลังอบ พบว่า ฟิล์มบางลูกผสมมีปริมาณ aggregation น้อยกว่าฟิล์มบาง MEH-PPV เมื่อใช้คลอโรเบนซีนและโทลูอีนเป็นตัวทำละลาย ในทางตรงกันข้าม เมื่อใช้เตตระไฮโดรฟูแรนเป็นตัวทำละลาย พบว่า ฟิล์มบางลูกผสมยังคงมีปริมาณ aggregation มากกว่าฟิล์มบาง MEH-PPV โดยสัดส่วนค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 550/490 ของฟิล์มบาง MEH-PPV มีค่า 0.89 และเพิ่มเป็น 1.10 และ 1.12 เมื่อทำเป็นฟิล์มบางลูกผสม



รูปที่ 4.23 สเปกตรากการดูดกลืนแสงของฟิล์มบาง MEH-PPV และฟิล์มบางลูกผสม ($\text{TiO}_2/\text{MEH-PPV}$) ก่อนและหลังทำการอบที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง สำหรับฟิล์มบางที่เตรียมจาก (ก) CBZ (ข) TOL (ค) THF



รูปที่ 4.24 ปริมาณการเกิด aggregation ในฟิล์มบาง MEH-PPV และฟิล์มบางลูกผสม TiO₂/MEH-PPV ที่ใช้ตัวทำละลายต่างกัน (ก) ก่อนทำการอบ (ข) หลังทำการอบเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

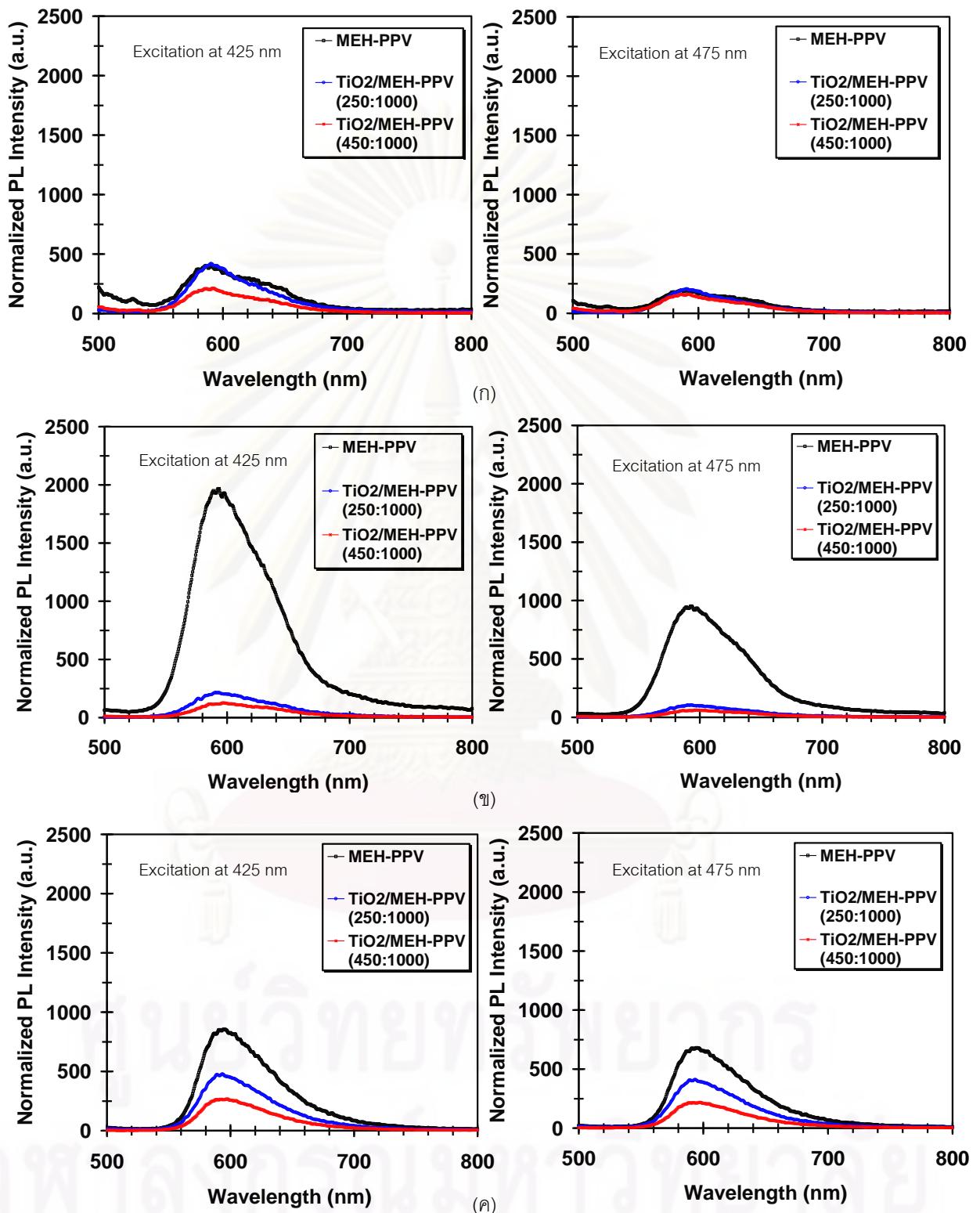
จากผลการทดลองข้างต้นชี้ให้เห็นว่า ชั้นของ TiO₂ ส่งผลต่อสมบัติทางแสงของฟิล์มบาง โดยแสดงผลชัดเจนในฟิล์มบางที่เตรียมด้วยตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรน และพบว่า กระบวนการทางความร้อนเพิ่มการเกิด aggregation ในฟิล์มบาง MEH-PPV แต่ไม่ส่งผลที่ชัดเจนต่อฟิล์มบางลูกผสม

4.9 สมบัติการคายแสงของฟิล์มบาง MEH-PPV และฟิล์มบางลูกผสม TiO₂/MEH-PPV

เมื่อนำฟิล์มบางที่เตรียมได้มาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค luminescence spectrophotometry จะได้กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มแสง (intensity) ณ ช่วงความยาวคลื่นต่างๆ ข้อมูลจากกราฟบ่งบอกสมบัติการคายแสงของฟิล์มบางที่เตรียมจากตัวทำละลายต่างชนิด แต่การเปรียบเทียบยังไม่สามารถทำได้จากผลโดยตรง เนื่องจาก มีความแตกต่างในเรื่องความหนาของฟิล์มบาง ซึ่งส่งผลต่อค่าความเข้มแสงที่วัดได้ จึงต้องทำการ normalization กราฟ โดยเทียบสัดส่วนระหว่างค่าการคายแสง ณ ช่วงความยาวคลื่นต่างๆ และค่าการดูดกลืนแสง ณ ตำแหน่งความยาวคลื่นของพลังงานที่นำมาใช้ในการกระตุ้นให้เกิดการคายแสงของฟิล์มบางในการทดลองจากการศึกษาสเปกตรัมการคายแสง ในรูปที่ 4.25 เมื่อถูกกระตุ้นด้วยพลังงานในช่วงความยาวคลื่น 425 นาโนเมตร พบว่า ฟิล์มบาง MEH-PPV จากตัวทำละลายโทลูอีนมีความเข้มของการคายแสงมากที่สุด เมื่อเทียบกับฟิล์มบาง MEH-PPV ที่เตรียมจากตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรนและคลอโรเบนซีน ตามลำดับ และเมื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้กราฟกับค่าการดูดกลืนแสง ณ พลังงานที่ใช้กระตุ้น เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพการคายแสงของฟิล์มบาง จะได้กราฟเส้นตรง

ดังแสดงในรูปที่ 4.26 โดยความชันของกราฟจะสัมพันธ์กับประสิทธิภาพการคายแสงที่พลังงานกระตุ้น 425 และ 475 นาโนเมตร จากผลการทดลอง พบว่า พิล์มบาง MEH-PPV ที่เตรียมจากสารละลาย โทลูอีนมีค่าความชันของกราฟมากที่สุด เมื่อเทียบกับฟิล์มบางที่เตรียมจากเตตระไฮโดรฟูแรนและคลอโรเบนซีน โดยความชันของฟิล์มบางจากโทลูอีน เตตระไฮโดรฟูแรน และคลอโรเบนซีน มีค่าเป็น 176,621 61,419 และ 11,507 ตามลำดับ ที่พลังงานกระตุ้น 425 นาโนเมตร และมีค่า 86,424 48,851 และ 5,532 ที่พลังงานกระตุ้น 475 นาโนเมตร ดังแสดงในตารางที่ 4.12 และ 4.13 เนื่องจากการคายแสงบ่งบอกถึงการรวมตัว (recombine) ของอิเล็กตรอนและโฮล ความเข้มของการคายแสงมากแสดงว่าอิเล็กตรอนและโฮลเกิดการรวมตัวกันมากหรือในทางกลับกันคือเกิดการแยกกันของประจุได้น้อย สำหรับการคายแสงในฟิล์มบาง MEH-PPV ขึ้นอยู่กับ การจัดเรียงตัวแบบ aggregation ของสายโซ่พอลิเมอร์ในฟิล์มบาง โดยการมี aggregation เกิดขึ้นมากจะทำให้การแยกอิเล็กตรอนและโฮลเกิดขึ้นได้ดีกว่าหรือการรวมตัวของประจุพาหะเกิดขึ้นน้อยกว่า วัสดุจึงคายแสงน้อยกว่า อย่างไรก็ตามความสัมพันธ์ระหว่างการคายแสงของฟิล์มบางและ aggregation ยังขึ้นอยู่กับปัจจัยอื่นๆ อีกด้วย ทำให้ผลที่ได้จากการทดลองมีความคลาดเคลื่อนไปจากทฤษฎี

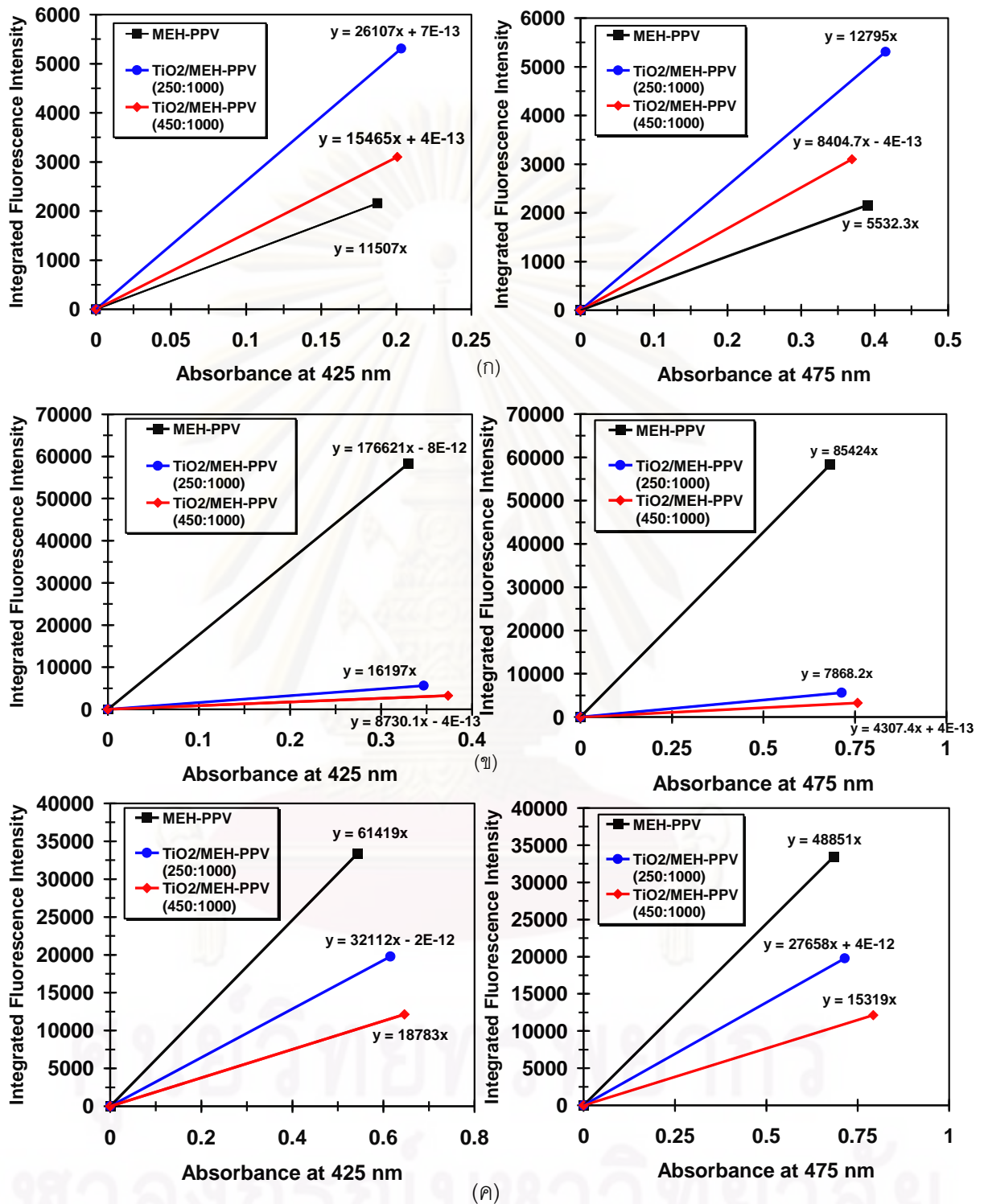
เมื่อเติมอนุภาค TiO_2 ในโครงสร้างของฟิล์มบางถูกผสมพบว่า ความเข้มของการคายแสงที่พลังงานกระตุ้น 425 และ 475 นาโนเมตร ลดลงอย่างเห็นได้ชัดในทุกๆ ตัวทำละลาย ยกเว้นในกรณีของฟิล์มบางถูกผสมที่เตรียมจากตัวทำละลายคลอโรเบนซีนซึ่งไม่แสดงให้เห็นถึงความแตกต่างมากนัก นอกจากนี้ยังพบว่า ฟิล์มบางถูกผสม (450:1,000) จากตัวทำละลายโทลูอีน ที่มีอนุภาค TiO_2 ปริมาณมากกระจายในโครงสร้าง จะมีความเข้มของการคายแสงลดลงมากกว่าเดิม เมื่อเทียบกับฟิล์มบางถูกผสม (250:1,000) ที่มีอนุภาค TiO_2 กระจายในโครงสร้างในปริมาณที่น้อยกว่า ซึ่งผลการทดลองที่ได้สอดคล้องกับผลการทดลองของ J. Liu และคณะ^[63] สำหรับในกรณีของฟิล์มบางถูกผสมจากตัวทำละลาย เตตระไฮโดรฟูแรน ซึ่งอนุภาค TiO_2 ในโครงสร้างของฟิล์มบางถูกผสม (450:1,000) มีปริมาณลดลง เมื่อเทียบกับฟิล์มบางถูกผสม (250:1,000) และอนุภาคมีขนาดเล็กดังแสดงในตารางที่ 4.8 และ 4.9 พบว่า ความเข้มการคายแสงของฟิล์มบางลดลงซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับงานของ S. H. Yang และคณะ^[62] เกี่ยวกับผลของขนาดอนุภาคต่อความเข้มการคายแสงของฟิล์มบางถูกผสม และเมื่อพิจารณาประสิทธิภาพการคายแสงจากค่าความชันของกราฟพบว่า การเติม TiO_2 ส่งผลให้ฟิล์มบางถูกผสมจากโทลูอีนและเตตระไฮโดรฟูแรนมีประสิทธิภาพการคายแสงลดลงเมื่อเทียบกับฟิล์มบาง MEH-PPV จากตัวทำละลายเดียวกัน ซึ่งเป็นไปดังคาด เนื่องจากวัสดุถูกผสมเป็นการทำเฮเทอโรจังก์ชัน (heterojunction) ซึ่งช่วยเพิ่มการแยกประจุ การคายแสงจึงลดลง การเติมอนุภาค TiO_2 ในฟิล์มบางถูกผสมจากตัวทำละลายโทลูอีน



รูปที่ 4.25 สเปกตรากการคายแสงของฟิล์มบางที่เตรียมจากตัวทำละลาย

(ก) คลอโรเฟนซิน (ข) ไทลูอิน (ค) เตตระไฮโดรฟูแรน

เมื่อใช้พลังงานในการกระตุ้นที่มีความยาวคลื่นเป็น 425 และ 475 นาโนเมตร



รูปที่ 4.26 ประสิทธิภาพการคายแสงของฟิล์มบางที่เตรียมจากตัวทำละลาย

(ก) คลอโรเบนซีน (ข) โทลูอีน (ค) เตตระไฮโดรฟูแรน

เมื่อใช้พลังงานในการกระตุ้นที่มีความยาวคลื่นเป็น 425 และ 475 นาโนเมตร

ตารางที่ 4.12 ความชันจากกราฟของฟิล์มบาง MEH-PPV และฟิล์มบางลูกผสม $\text{TiO}_2/\text{MEH-PPV}$ ที่เตรียมจากตัวทำละลายต่างชนิด เมื่อใช้พลังงานในการกระตุ้นที่มีความยาวคลื่นเป็น 425 นาโนเมตร

ตัวทำละลาย	ค่าความชันจากกราฟ		
	ฟิล์มบาง MEH-PPV	ฟิล์มบางลูกผสม (250:1,000)	ฟิล์มบางลูกผสม (450:1,000)
คลอโรเบนซีน	11507	26107	15465
โทลูอีน	176621	16197	8730
เตตระไฮโดรฟูแรน	61419	32112	18783

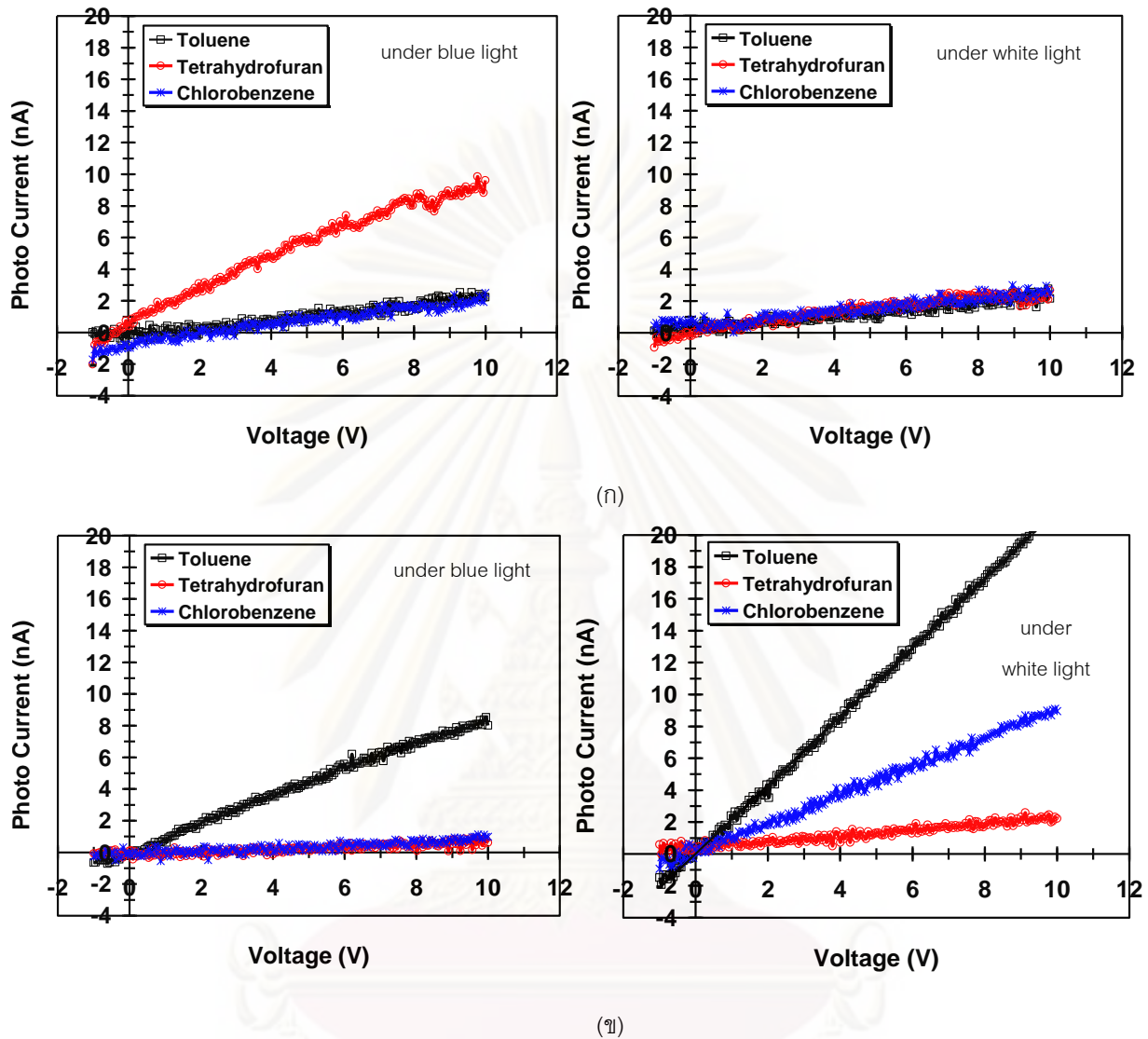
ตารางที่ 4.13 ความชันจากกราฟของฟิล์มบาง MEH-PPV และฟิล์มบางลูกผสม $\text{TiO}_2/\text{MEH-PPV}$ ที่เตรียมจากตัวทำละลายต่างชนิด เมื่อใช้พลังงานในการกระตุ้นที่มีความยาวคลื่นเป็น 475 นาโนเมตร

ตัวทำละลาย	ค่าความชันจากกราฟ		
	ฟิล์มบาง MEH-PPV	ฟิล์มบางลูกผสม (250:1,000)	ฟิล์มบางลูกผสม (450:1,000)
คลอโรเบนซีน	5532	12795	8404
โทลูอีน	86424	7868	4307
เตตระไฮโดรฟูแรน	48851	27658	15319

ส่งผลให้ประสิทธิภาพการคายแสงมีค่าลดลง 0.09 และ 0.05 เท่า สำหรับฟิล์มบางลูกผสม (250:1,000) และ ฟิล์มบางลูกผสม (450:1,000) ตามลำดับ เมื่อเทียบกับฟิล์มบาง MEH-PPV ส่วนฟิล์มบางลูกผสม (250:1,000) และ ฟิล์มบางลูกผสม (450:1,000) จากตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรน มีประสิทธิภาพการคายแสงลดลง 0.52 และ 0.31 เท่า เมื่อเทียบกับฟิล์มบาง MEH-PPV ในกรณีของฟิล์มบางที่เตรียมจากตัวทำละลายคลอโรเบนซีน ผลการทดลองที่ได้มีความผันผวน (fluctuation) ของข้อมูลและยังไม่เป็นไปตามที่คาดการณ์ไว้ ซึ่งอาจเนื่องมาจากหลายปัจจัย เช่น nonuniformity ของฟิล์มบางที่ใช้ในการทดสอบ เป็นต้น

4.10 สมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง MEH-PPV และฟิล์มบางลูกผสม TiO₂/MEH-PPV ภายใต้การฉายแสง

ค่ากระแสที่เกิดขึ้นในฟิล์มบางเมื่อให้ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ -2 ถึง 10 โวลต์ ภายใต้การฉายแสงฟ้าและแสงขาว แสดงดังในรูป 4.27 โดยจะพิจารณาค่ากระแส (photo current) ที่ได้จากผลต่างของกระแสที่เกิดขึ้นภายใต้การฉายแสงกับกระแสที่เกิดขึ้นเมื่อทำการวัดในที่มืด ในกรณีของฟิล์มบาง MEH-PPV (รูปที่ 4.27 (ก)) พบว่า ภายใต้แสงฟ้า ฟิล์มบาง MEH-PPV ที่เตรียมจากตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรน มีการตอบสนองทางแสงดีที่สุด คือมีค่า photo current สูงที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับตัวทำละลายคลอโรเบนซีนและโทลูอีน ซึ่งอาจเนื่องมาจากปริมาณ aggregation ที่มากกว่าในฟิล์มบางจากเตตระไฮโดรฟูแรน อย่างไรก็ตามเมื่อทำการทดสอบฟิล์มบาง MEH-PPV ภายใต้การฉายด้วยแสงขาว พบว่า ฟิล์มบางทั้งหมดมีการตอบสนองต่อแสงขาวน้อยมาก สำหรับฟิล์มบางลูกผสม TiO₂/MEH-PPV ที่เตรียมจากการ spin casting ด้วยความเร็วรอบ 1,000 รอบต่อนาที บนชั้นของอนุภาค TiO₂ ที่ spin casting บนซับสเตรต ด้วยความเร็วรอบ 250 รอบต่อนาที ภายใต้การฉายแสงฟ้า พบว่า ฟิล์มบางลูกผสมจากโทลูอีนให้การตอบสนองต่อแสงดีที่สุด ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับผลการคายแสง ดังแสดงในรูปที่ 4.25 และ 4.26 นั่นคือ ฟิล์มบางลูกผสมจากตัวทำละลายโทลูอีนมีการคายแสงน้อยที่สุด ทำให้ค่า photo current ที่วัดได้มีค่ามากขึ้น เมื่อเปรียบเทียบระหว่างฟิล์มบาง MEH-PPV กับฟิล์มบางลูกผสม TiO₂/MEH-PPV พบว่าอนุภาค TiO₂ ส่งผลให้ฟิล์มบางมีการตอบสนองต่อแสงดีขึ้น เนื่องจากอนุภาค TiO₂ ในโครงสร้างทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอน (accepter) ในฟิล์มบางลูกผสม ทำให้เกิดการส่งผ่านประจุพาหะมากขึ้นหรือเกิดการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮลน้อยลง นอกจากนี้ยังพบว่า ปริมาณและขนาดของอนุภาค TiO₂ บนซับสเตรตส่งผลต่อค่า photo current ของฟิล์มบางลูกผสม ภายใต้การฉายแสงฟ้าและแสงขาวด้วยโดยฟิล์มบางลูกผสมที่เตรียม จากโทลูอีนมีจำนวนของอนุภาค TiO₂ กระจายตัวอยู่บนซับสเตรตซึ่งมากที่สุดและกลุ่มอนุภาคมีขนาดเล็กที่สุด ฟิล์มบางลูกผสมที่เตรียมจากเตตระไฮโดรฟูแรน ซึ่งมีจำนวนของอนุภาค TiO₂ กระจายตัวอยู่บนซับสเตรตน้อยที่สุดและขนาดของกลุ่มใหญ่ที่สุดให้ค่า photo current ต่ำที่สุด โดยฟิล์มบางลูกผสมสามารถตอบสนองต่อแสงขาวได้ดีกว่าแสงฟ้า พิจารณาที่ความต่างศักย์ไฟฟ้า 8 โวลต์ พบว่า ฟิล์มบางลูกผสมมีค่า photo current ภายใต้แสงขาวเพิ่มขึ้นจากภายใต้แสงฟ้าเป็น 2 3 และ 4 เท่า สำหรับฟิล์มบางลูกผสมจากตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรน โทลูอีน และคลอโรเบนซีน ตามลำดับ ค่า photo current ของฟิล์มบางลูกผสม ที่วัดได้ภายใต้แสงขาวนี้สอดคล้องกับผลการคายแสง ดังแสดงในรูปที่ 4.25 และ 4.26



รูปที่ 4.27 การตอบสนองทางแสงไฟฟ้าและแสงขาวของฟิล์มบาง (ก) MEH-PPV

(ข) MEH-PPV/TiO₂ ที่เตรียมจากสารละลายด้วยตัวทำละลายต่างชนิดกัน

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย และ ข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

1. ชนิดตัวทำละลาย ส่งผลต่อลักษณะรูปร่างของสายโซ่พอลิเมอร์นำไฟฟ้า MEH-PPV ในสารละลาย โดยจากสมบัติการดูดกลืนแสง พบว่า สายโซ่พอลิเมอร์เดี่ยวมีการยืดตัวดีที่สุดในอใช้ตัวทำละลายคลอโรเบนซีนในการเตรียมสารละลาย เมื่อเทียบกับตัวทำละลายโทลูอีนและเตตระไฮโดรฟูแรน

2. ชนิดตัวทำละลาย ส่งผลต่อสัณฐานวิทยาและปริมาณการเกิด aggregation ในฟิล์มบาง MEH-PPV โดยพบว่า ฟิล์มบางจากตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรน มีการจัดเรียงตัวแบบ aggregation มากที่สุด เมื่อเทียบกับการใช้ตัวทำละลายคลอโรเบนซีนและโทลูอีน

3. ความเข้มข้นของสารละลาย ส่งผลต่อสัณฐานวิทยาของฟิล์มบาง MEH-PPV ที่ขึ้นรูปจากวิธี drop casting โดยพบว่า เมื่อความเข้มข้นสูงขึ้นฟิล์มบาง MEH-PPV มีความต่อเนื่องของเนื้อฟิล์มเพิ่มขึ้น

4. วิธีการขึ้นรูป ส่งผลต่อการจัดเรียงตัวแบบ aggregation ในฟิล์มบาง MEH-PPV โดยพบว่า ฟิล์มบางที่ขึ้นรูปจากวิธี drop casting มีการจัดเรียงตัวแบบ aggregation มากกว่าฟิล์มบางที่ขึ้นรูปจากวิธี spin casting ในทุกๆ ตัวทำละลาย เนื่องจากมีช่วงเวลาในการเตรียมฟิล์มมากกว่า ส่งผลให้สายโซ่พอลิเมอร์มีโอกาสที่จะจัดเรียงตัวแบบ aggregation มากกว่า

5. กระบวนการทางความร้อน ส่งผลต่อการจัดเรียงตัวแบบ aggregation ของสายโซ่พอลิเมอร์ โดยพบว่า ความร้อนส่งผลให้ฟิล์มบางจากวิธี drop casting มีปริมาณการจัดเรียงตัวแบบ aggregation ลดลงเล็กน้อย ในขณะที่ฟิล์มบางจากวิธี spin casting มีปริมาณการจัดเรียงตัวแบบ aggregation เพิ่มขึ้นใน 2 ชั่วโมงแรกของการอบ จากนั้นมีค่าคงที่

6. กระบวนการทางความร้อน ส่งผลต่อการสัณฐานวิทยาของฟิล์มบาง MEH-PPV โดยพบว่า หลังทำการอบ กลุ่มพอลิเมอร์บนฟิล์มบางจากตัวทำละลายคลอโรเบนซีนและโทลูอีนมีขนาดใหญ่ขึ้น ในขณะที่หลุมที่เกิดบนฟิล์มบางจากตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรนมีจำนวนลดลงและหลังทำการอบ ทุกๆ ฟิล์มบางมีความขรุขระของพื้นผิวเพิ่มมากขึ้น

7. ขนาด ความหนาแน่นและการกระจายอนุภาค TiO_2 บนซิลิกอนซับสเตรต สามารถควบคุมได้ด้วย ชนิดของตัวทำละลายและความเร็วรอบในการ spin casting

8. การเติมอนุภาค TiO_2 ในฟิล์มบางลูกผสม ส่งผลให้การจัดเรียงตัวแบบ aggregation ในฟิล์มบางลูกผสมจากตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรนมีค่าเพิ่มขึ้น ส่วนในฟิล์มบางลูกผสมจากตัวทำละลายคลอโรเบนซีนและโทลูอีนมีผลเพียงเล็กน้อยเท่านั้น

9. กระบวนการทางความร้อน ส่งผลต่อสัญญาณวิทยาของฟิล์มบางลูกผสม $\text{TiO}_2/\text{MEH-PPV}$ โดยพบว่า หลังทำการอบ กลุ่มพอลิเมอร์บนฟิล์มบางลูกผสมจากตัวทำละลายคลอโรเบนซีนและโทลูอีนมี ขนาดใหญ่ขึ้น ในขณะที่ฟิล์มบางลูกผสมจากตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรน เกิดการแตกของฟิล์มมากขึ้น และหลังทำการอบ ทุกๆ ฟิล์มบางมีความขรุขระของพื้นผิวเพิ่มมากขึ้น

10. ฟิล์มบาง MEH-PPV จากตัวทำละลายโทลูอีน มีการคายแสงมากที่สุด เนื่องจากมีปริมาณการจัดเรียงตัวแบบ aggregation ในโครงสร้างน้อยที่สุด

11. การเติมอนุภาค TiO_2 ส่งผลให้ฟิล์มบางลูกผสม $\text{TiO}_2/\text{MEH-PPV}$ จากตัวทำละลายโทลูอีนและเตตระไฮโดรฟูแรนมีการคายแสงลดลง

12. ฟิล์มบาง MEH-PPV จากตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรน มีค่า photo current มากที่สุด เนื่องจากมีปริมาณการจัดเรียงตัวแบบ aggregation ในโครงสร้างมากที่สุด

13. การเติมอนุภาค TiO_2 ส่งผลให้ฟิล์มบางลูกผสม $\text{TiO}_2/\text{MEH-PPV}$ มีค่า photo current ภายใต้การฉายแสงสูงกว่าฟิล์มบาง MEH-PPV โดยพบว่า ฟิล์มบางลูกผสมจากตัวทำละลายโทลูอีนมีค่า photo current สูงที่สุด เมื่อเทียบกับฟิล์มบางลูกผสมจากตัวทำละลายคลอโรเบนซีนและเตตระไฮโดรฟูแรน ตามลำดับ

14. ฟิล์มบางลูกผสม $\text{TiO}_2/\text{MEH-PPV}$ สามารถตอบสนองต่อแสงขาวได้ดีกว่าแสงฟ้า

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ศึกษาการเตรียมและสมบัติของฟิล์มบางวัสดุผสมแบบ dispersed หรือ bulk heterojunction ด้วยวิธีการผสมกันในตัวทำละลายก่อนขึ้นรูปเป็นฟิล์มบาง โดยศึกษาผลของชนิดตัวทำละลาย ความเข้มข้น วิธีการขึ้นรูป และกระบวนการทางความร้อน (thermal annealing) ต่อสมบัติทางกายภาพ ทางแสง และทางไฟฟ้าของฟิล์มบางวัสดุผสมที่เตรียมได้
2. เปลี่ยนชนิดของสารอนินทรีย์ที่ใช้ เป็นโลหะออกไซด์ตัวอื่นๆ ที่มีสมบัติตรงตามเงื่อนไขในการเตรียมวัสดุผสม
3. สร้างอุปกรณ์โฟโตโวลตาอิกโดยมีฟิล์มบางวัสดุผสมเป็นองค์ประกอบหลัก (active layer) และศึกษาประสิทธิภาพในการแปลงพลังงาน (PCE) ก่อนนำไปประยุกต์ใช้งานจริง

รายการอ้างอิง

- [1] H. Spanggaard and F.C. Krebs. A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 83 (2004) 125-146.
- [2] พลังงานแสงอาทิตย์ [online], Available form:
<http://sanluck.igetweb.com/index.php?mo=3&art=197361>
[2008, November 11]
- [3] M. Lira-Cantu and F. C. Krebs. Hybrid solar cells on MEH-PPV and thin film semiconductor oxides (TiO_2 , Nb_2O_5 , ZnO , CeO_2 and $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$): Performance improvement during long-time irradiation. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 90 (2006) 2076-2086.
- [4] S-S. Kim, J. Jo, C. Chun, J-C. Hong and D-Y. Kim. Hybrid solar cells with ordered TiO_2 nanostructures and MEH-PPV. J. Photochem. Photobiol., A 188 (2007) 364-370.
- [5] S. Gunes and N. S. Saiciftci. Review: Hybrid solar cell. Inorg. Chim. Acta 361 (2008) 581-588.
- [6] N. Kudo, Y. Shimazaki, H. Ohkita, M. Ohoka and Ito. Organic-inorganic hybrid solar cells based on conducting polymer and SnO_2 nanoparticles chemically modified with a fullerene derivative. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 91 (2007) 1243-1247.
- [7] L. A. Cury, L. O. Ladeira and A. Righi. Large blue shift in the absorption spectra of BEH-PPV films containing gold nanoparticles. Synth. Met. 139 (2003) 283-286.
- [8] S. Wang, C Li and G. Shi. Photoresponsive properties of multilayers of conductive polymer and CdSe nanoparticles. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 92 (2008) 543-549.
- [9] M. M. Alam and S. A. Jenekhe. Efficient solar cells from layered nanostructures of donor and acceptor conjugated polymers. Chem Mater. 16 (2004) 4647-4656.

- [10] R. Traiphol and N. Charoenthai. Effect of conformational change and segmental aggregation on photoemission of illuminophores in conjugated polymer MEH-PPV: Blue shift versus red shift. *Synth. Met.* 158 (2008) 135-142.
- [11] Enloop Solar Cell Charger [online], Available form:
http://www.idsa.org/IDEA_Awards/gallery/2008/award_details.asp?ID=682 [2008, November 09]
- [12] BIPV [online], Available form:
<http://www.ecofriend.org/entry/integrating-solar-material-in-buildings/> [2008, November 09]
- [13] N.S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V.I. Srdanov, A.J. Heeger, G. Stucky and F. Wudl. Sensitization of the photoconductivity of conducting polymers by C_{60} : Photoinduced electron transfer. *Phys. Rev. B* 48 (1993) 15425-15433.
- [14] J.J.M. Halls and R.H. Friend. The photovoltaic effect in a poly(p-phenylenevinylene) / perylene heterojunction. *Synth. Met.* 85 (1997) 1307-1308.
- [15] G. Yu, K. Pakbaz and A.J. Heeger. Photonic devices made with semiconducting conjugated polymers: New developments. *Synth. Met.* 71 (1995) 2241-2242.
- [16] U. Stalmach, B.D. Boer, C. Videlot, P.F.V. Hutten and G. Hadziioannou. Semiconducting Diblock Copolymers Synthesized by Means of controlled radical polymerization techniques. *J. Am. Chem. Soc.* 112 (2000) 5464-5472.
- [17] Y-Y. Lin, C-W. Chen, T-H. Chu, W-F. Su, C-C Lin, C-H. Ku, J-J. Wub and C-H. Chenc. Nanostructured metal oxide/conjugated polymer hybrid solar cells by low temperature solution processes. *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 4571-4576.

- [18] Plastic which conducts electricity? [online], Available form:
http://physicaplus.org.il/zope/home/en/1202656844/plastic_electricity_en
[2009, July 19]
- [19] Semiconducting Polymers [online], Available form:
http://www.tf.unikiel.de/matwis/amat/semi_en/kap_a/backbone/ra_4_1.html
[2009, July 19]
- [20] Discrete Conjugated Oligomers [online], Available form:
http://www.chem.ufl.edu/~reynolds/research/Conjugated_oligomers/Conjugated_oligomers.htm [2009, July 19]
- [21] R. Traiphol, P. Sanguansat, T. Srihirin, T. Kerdcharoen and T. Osotchan. Spectroscopic study of photophysical change in collapsed coils of conjugated polymer: Effects of solvent and temperature. *Macromolecules* 39 (2006) 1165-1172.
- [22] Y. K. Kim, K. Y. Lee, O. K. Kwon, D. M. Shin, B. C. Sohn and J. H. Choi. Size dependence of electroluminescence of nanoparticle (rutile-TiO₂) dispersed MEH-PPV films. *Synth. Met.* 111-112 (2000) 207-211.
- [23] L. Yan, H. YanBing, J. Hui, S. QuanMin, W. Yan and F. ZhiHui. Photovoltaic properties of MEH-PPV/TiO₂ nanocomposites. *Chin. Sci. Bull.* 53 (2008) 2743-2747.
- [24] M. Atreya, S. Lia, E.T. Kanga, K.G. Neoha, Z.H. Mab, K.L. Tanb and W. Huang. Stability studies of poly(2-methoxy-5-(20-ethyl hexyloxy)-p-(phenylene vinylene) [MEH-PPV]. *Polym. Degrad. Stab.* 65 (1999) 287-296.
- [25] R. Traiphol, N. Charoenthai, T. Srihirin, T. Kerdcharoen, T. Osotchan and T. Maturos. Chain organization and photophysics of conjugated polymer in poor solvents: Aggregates, agglomerates and collapsed coils. *Polymer* 48 (2007) 813-826.
- [26] Titanium Dioxide : Toxic or Safe [online]. Available from:
<http://www.theorganicmakeupcompany.com/CA/titniumdioxide.asp>
[2009, July 17]

- [27] N. Nakayama and T. Hayashi. Preparation of TiO₂ nanoparticles surface-modified by both carboxylic acid and amine: Dispersibility and stabilization in organic solvents. *Colloids Surf., A* 317 (2008) 543-550.
- [28] ไททานเนียม: ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วม [online]. Available from: <http://mail.vcharkarn.com/varticle/27809> [2009, July 17]
- [29] ไทเทเนียมไดออกไซด์ [online]. Available from: <http://th.answers.yahoo.com/question/index?qid=20080814010155AAkTHlj> [2009, July 17]
- [30] TiO₂ film [online]. Available from: <http://www.vcharkarn.com/vcafe/62609> [2009, July 17]
- [31] L. Dreesen, J-Franc, O. Colomer, H. Limage, A. Gigu`ere and St' E. Lucas. Synthesis of titanium dioxide nanoparticles by reactive DC magnetron sputtering[Manuscript]. *Thin Solid Films* (2009).
- [32] Mineral Structure and Property Data TiO₂ Group [online]. Available from: <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html>. [2009, July 17]
- [33] L. Yan, H. YanBing, J. Hui, S. QuanMin, W. Yan and F. ZhiHui. Photovoltaic properties of MEH-PPV/TiO₂ nanocomposites. *Chin. Sci. Bull.* 53 (2008) 2743-2747.
- [34] A. Petrella, M. Tamborra, M. L. Curri, P. Cosma, M. Striccoli, P. D. Cozzoli and A. Agostiano. Colloidal TiO₂ nanocrystals/MEH-PPV nanocomposites: Photo (electro) chemical study. *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 1554-1562.
- [35] S. F. Sun. *Physical Chemistry of Macromolecules: Basic Principles and Issues*. New York. 2004.
- [36] S. F. Sun. *Physicochemical Hydrodynamics: An Introduction*. New York. 2004.
- [37] B. G. Sumpter, P. Kuma, A. Mehta, M. D. Barnes, W. A. Shelton and R. J. Harrison. Computational study of the structure, Dynamics and photophysical properties of conjugated polymers and oligomers under nanoscale confinement. *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 7671-7685.

- [38] C. L. Gettinger, A. J. Heeger, J. M. Drake and D. J. Pine. A photoluminescence study of poly(phenylene vinylene) derivatives: The effect of intrinsic persistence length. J. Chem. Phys. 101 (1994) 1673-1678.
- [39] T-Q.,Nguyen, V. Doan and B. J. Schwartz. Conjugated polymer aggregates in solution: Control of interchain interactions. J. Chem. Phys. 110 (1999) 4068-4078.
- [40] เสาวรจณ์ ช่วยจุลจิตตร. สมบัติของพอลิเมอร์. ภาควิชาวัสดุศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2539.
- [41] E. Jame and Mark. Physical Properties of Polymers[Handbook]. New York: AIP Press.1996.
- [42] เล็ก สีคอง. Engineering ceramic. ภาควิชาวิศวกรรมเห มีองแร่และวัสดุ มหาวิทยาลัย สงขลานครินทร์, 2545.
- [43] S. Srilomsak. Stabilization of Ceramic Slip I and II. Suranaree J. Sci. Technol. 13(3) (2006): 259–270.
- [44] H. S. Bae, M. K. Lee, W. W. Kim and C. K. Rhee. Dispersion properties of TiO₂ nano-powder synthesized by homogeneous precipitation process at low temperatures. Colloids Surf., A 220 (2003) 167-177.
- [45] M.M. Rieger and L.D. Rhein. Surfactants in Cosmetics 2nd Surfactant Science Series V.68. New York: Maccel Dekker, 1997.
- [46] สารช่วยกระจายลอยตัว [Online], Available form:
http://enghome.eng.psu.ac.th/mne/staff/lek_files/ceramic/u94-3.htm
[2009, July 12]
- [47] P. D. Cozzoli, A. Kornnowski and H. Weller. Low-temperature synthesis of soluble and processable organic-capped anatase TiO₂ nanorods. J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 14539-14548.
- [48] X. Wu, D. Wang and S. Yang. Preparation and characterization of stearate – capped titanium dioxide nanoparticles. J. Colloid Interface Sci. 222 (2000) 37-40.
- [49] B.Valeur. Molecular Fluorescence: Principles and Applications. Wiley-VCH Verlag GmbH. 2001.

- [50] Particle Size Distribution Analyser [Online], Available form:
[http://srd.cementhai.co.th/analysis/tool1.asp?
tool=41&check=no&getstock=&getprop=&type=1&idprice=CT0001](http://srd.cementhai.co.th/analysis/tool1.asp?tool=41&check=no&getstock=&getprop=&type=1&idprice=CT0001)
[2009, August 4]
- [51] I. D. Morrison and S. Ross. Colloidal Dispersions: Suspension, Emulsion and Forms. New York. 2002.
- [52] Light scattering [Online], Available form:
<http://photoprotection.clinuvel.com/node/204> [2009, October 4]
- [53] การศึกษาทางชีววิทยาสมัยใหม่ด้วยเครื่อง Atomic Force Microscopy [Online],
Available form: <http://www.vcharkarn.com/varticle/38293>[2009, August 4]
- [54] การสร้างโครงสร้างนาโนโดยเทคโนโลยีปัจจุบัน [Online], Available form:
<http://www.atom.rmutphysics.com/charud/scibook/nanotech/Page/Unit4-3.html> [2009, August 4]
- [55] Atomic Force Microscope (AFM) [Online], Available form:
<http://www.nano.kmitl.ac.th/index.php/tool/39-2009-06-05-03-28-18/219-atomic-force-microscope-afm-> [2009, August 4]
- [56] เครื่องมือที่ใช้ในงานนาโนเทคโนโลยี [Online], Available form:
<http://exssrerion.com/Training/Computers/เครื่องมือที่ใช้ในงานนาโนเทคโนโลยี.doc> [2009, October 4]
- [57] Y. Leng. Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods. Singapore. 2008.
- [58] Atomic Force Microscopy (AFM) [Online], Available form:
<http://www.jpk.com/introduction-to-imaging-modes.433.html>
[2009, October 4]
- [59] P. Kuma, A. Mehta, S. M. Mahurin, S. Dai, M. D. Dadmun, B. G. Sumpter and M. D. Barnes. Formation of oriented nanostructure form single molecules of conjugated polymers in microdroplets of solution: The role of solvent. Macromolecules 37 (2004) 6132-6140.

- [60] B. J. Schwartz. Conjugated polymer as molecular materials: How chain conformation and film morphology influence energy transfer and interchain interactions. Annu. Rev. Phys. Chem 54 (2003) 141-172.
- [61] T-Q.,Nguyen and B. J. Schwartz. Ionomeric control of interchain interactions, morphology, and the electronic properties of conjugated polymer solutions and films. J. Chem. Phys. 116 (2002) 8198-8208.
- [62] S. H. Yang, T. P. Nguyen, P. Le Rendu and C. S. Hsu. Optical and electrical properties of PPV/SiO₂ and PPV/TiO₂ composite materials. Composites Part A 36 (2005) 509-513.
- [63] J. Liu, W. Wang, H. Yu, Z. Wu, J. Peng and Y. Cao. Surface ligand effects in MEH-PPV/TiO₂ hybrid solar cell. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 92 (2008) 1403-1409.
- [64] สุรเชษฐ์ ตุ่มมี. การกระจายตัวของอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ในน้ำมันซิลิโคนโดยใช้สารช่วยกระจายตัวพอลิ (เอทิลีนไกลคอล-บี-ไดเมทิลไซลออกเซน-บี-เอทิลีนไกลคอล) ไตรบลิคโคพอลิเมอร์. ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2551.
- [65] Transparency and extinction Available form:
http://www.vikdhillon.staff.shef.ac.uk/teaching/phy105/telescopes/phy105_tel_seeing.html [2009, June 19]



ภาคผนวก

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก ตัวแปรการละลายและค่าคงที่แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล

ตารางที่ ก 1 ตัวแปรการละลายของตัวทำละลายไม่มีขั้ว

ตัวทำละลาย	$\Delta (H)^*$	ตัวทำละลาย	$\Delta (H)^*$
Benzene	9.2	Benzene, nitro	10.0
Benzene, chloro	9.5	Benzene, propyl	8.6
Biphenyl, perchloro	8.8	Hexane-1	7.4
1,3-Butadiene, 2-methyl (isoprene)	7.4	Methane	5.4
Butane	6.8	Methane, bromo	9.8
Cyclohexane	8.2	Heptane	7.4
Cyclohexane, methyl	7.8	Hexane	7.3
Octane	7.6	Pentane	7.0
Toluene	8.9	Xylene, m-	8.8

ตารางที่ ก 2 ตัวแปรการละลายของตัวทำละลายมีขั้ว

ตัวทำละลาย	$\Delta (H)^*$	ตัวทำละลาย	$\Delta (H)^*$
Furan, tetrahydro	9.1	1,3-Hexanediol-2-ethyl	23.4
1,2-propanediol (propylene glycol)	10.8	2-Propanol (isopropyl alcohol)	10.0

ตารางที่ ก 3 ค่าคงที่แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล (ที่อุณหภูมิ 298 เคลวิน)

หมู่ฟังก์ชัน	ค่าคงที่ G	หมู่ฟังก์ชัน	ค่าคงที่ G
-CH ₃	214	CO ketone	275
-CH ₂ -	133	COO ester	310
-CH<	28	CN	410
>CH<	93	Cl (mean)	260
CH ₂ =	190	Cl (single)	270
-CH= double bonded	111	Cl twined as in >CCl ₃	260
>C=	19	Cl triple as in -CCl	250
CH≡C-	285	Br single	340
-C≡C-	222	I single	425
Phenyl	735	Cf ₂	150
Phenylene	658	Cf ₃	274
Naphthyl	1146	S sulfides	225
Ring, 5 membered	105-115	SH thiols	315
Ring, 6 membered	95-105	ONO ₂ nitrates	440
Conjugation	20-30	NO ₂ (aliphatic nitro- compounds)	440
H (variable)	80-100	PO ₄ (organic phosphate)	500
O ether	70	Si (in silicones)	38

H* = Hiderbrand unit

$$= (\text{cal/cm}^3)^{1/2}$$

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

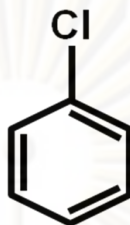
ภาคผนวก ข Certificate of Analysis ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ (K37277308 719 , Merck KGaA , Germany)

M	79.90 g/mol
Assay (cerimetric)	98.0 – 100.5 %
Assay (cerimetric,calculated on dried substance)	≥ 99.0 %
Identity	Passes test
Appearance of solution	Passes test
Substances soluble in water	≤ 0.5 %
Substances soluble in dilute hydrochloric acid	≤ 0.5 %
Acidity or alkalinity	Passes test
As (Arsenic)	≤ 0.0005 %
Fe (Iron)	≤ 0.005 %
Acid-soluble barium	Passes test
Sb (Antimony)	≤ 0.01 %
Heavy metals (as Pb)	≤ 0.002 %
Loss on drying (105°C ; 3 h)	≤ 0.5 %

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ค สมบัติทั่วไปของตัวทำละลายคลอโรเบนซีน (chlorobenzene) (A3529, Lab-scan analytical science, Thailand)

คลอโรเบนซีนเป็นสารประกอบอินทรีย์ มีลักษณะเป็นของเหลวใสไม่มีสี มีกลิ่น ไวไฟ นิยมนำมาใช้เป็นตัวทำละลาย

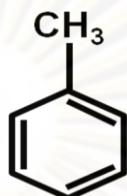


Formula	C_6H_5Cl
Form	Liquid
Colour	Colourless
Odour	Aromatic
Boiling point/range	132 °C
Melting point/range	-45.2 °C
Flash point	29 closed cup °C
Autoignition temperature	673 °C
Flammability (solid, gas)	Classification "Flammable liquid"
Explosion limits	Lower : 1.3 vol.%
	Uper : 7.1 vol.%
Vapor pressure	11.6 hPa (20°C)
Bulk density	1110 kg/m ³
Partition coefficient (n-octanol/water)	Log P _{ow} = 2.84

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ง สมบัติทั่วไปของตัวทำละลายโทลูอีน (toluene) (A3518, Lab-scan analytical science, Thailand)

โทลูอีนหรือที่รู้จักกันในชื่อเมทิลเบนซีน (methylbenzene) หรือโทลิวล์ (toluol) เป็นของเหลวใสไม่สามารถละลายน้ำได้ มีกลิ่นคล้ายทินเนอร์ ซึ่งเกิดจากส่วนประกอบของเบนซีน นิยมใช้เป็นตัวทำละลาย



Formula	C ₆ H ₅ CH ₃
Form	Liquid
Colour	Colourless
Odour	Characteristic aromatic
Boiling point/range	110.4-110.8 °C
Melting point/range	-95°C
Flash point	4.0 °C (Abel)
Autoignition temperature	535 °C
Viscosity	0.6 mPa.s
Explosion limits	Lower : 1.2 vol.%
	Uper : 8.0 vol.%
Vapor pressure	29 hPa (20°C)
Relative density	>=0.871 g/ml
	<= 0.867 g/ml
Bulk density	871 kg/m ³
Solubility	Water solubility(20 °C) 0.515 g/l
	Solubility in other solvents : Miscible with most organic solvents.
Partition coefficient (n-octanol/water)	Log P _{ow} = 2.69

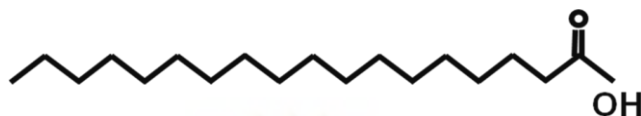
ภาคผนวก จ สมบัติทั่วไปของตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรน (Tetrahydrofuran)
(A3516, Lab-scan analytical science, Thailand)

เตตระไฮโดรฟูแรนเป็นสารประกอบ heterocyclic ใส ไม่มีสี มีกลิ่น มีความเข้ากันได้ดีกับน้ำและที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศปกติเตตระไฮโดรฟูแรนจะมีความหนืดต่ำ นิยมนำมาใช้เป็นตัวทำละลายในการเตรียมสารละลายอินทรีย์



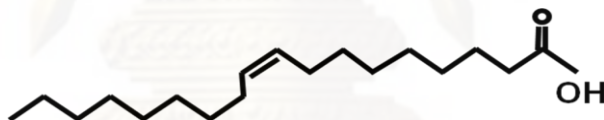
Formula	C ₄ H ₈ O
Form	Liquid
Colour	Colourless
Odour	Strong characteristic
pH	7.8 (20 °C) (200 g/l H ₂ O)
Boiling point/range	66 °C
Melting point/range	-108°C
Flash point	-21 °C
Autoignition temperature	215 °C
Flammability (solid, gas)	Highly flammable
Explosion limits	Lower : 1.5 vol.%
	Uper : 12 vol.%
Vapor pressure	173 hPa (20°C)
Relative density	>=0.89 g/ml
Bulk density	887 kg/m ³
Viscosity	0.50 mPa.s (20°C)
Solubility	Water solubility(20°C) Completely miscible
Partition coefficient (n-octan0l/water)	0.45

ภาคผนวก ฉ สมบัติทั่วไปของกรดสเตียริก (stearic acid) (A1255, Ajax Finedom, Australia&New Zealand)



molecular formula	$C_{18}H_{36}O_2$
molecular weight	284.48
Acid value	200-210
Melting point °C	54 °C
Boiling point °C (mm Hg)	355.2 (512)
Density D_4^{20} (°C)	0.8390 (80)
Viscosity mPa·s (°C)	7.79 (80), 6.29 (90)
Refractive Index n_D^{20} (°C)	1.4299 (80)
Specific Heat J/g (°C)	2.30 (75/137)

ภาคผนวก ช สมบัติทั่วไปของกรดโอเลอิก (oleic acid) (142659.1611 Panreac Quimica SA., Bcelona)

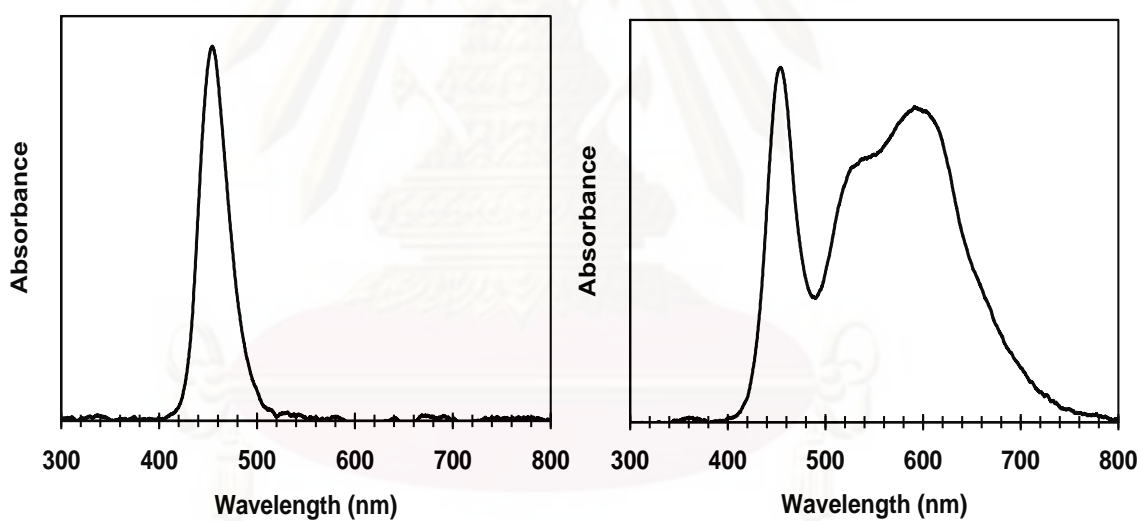


molecular formula	$C_{18}H_{34}O_2$
molecular weight	282.47
Acidity value 1	96-204
Melting point °C	13.5(alpha), 16.3(beta)
Boiling point °C (mm Hg)	334.7 (400)
Density at 25/25 °C	0.889-0.895
Freezing point	3-10 °C
Refractive Index n_D^{18} (°C)	1.463
Specific Heat J/g (°C)	2.046 (50)
Acidity value	196.204

ภาคผนวก ซ วิธีการทำความสะอาดแผ่นซิลิกอนเพื่อใช้เป็นซับสเตรต

1. ตัดแผ่นซิลิกอนให้มีขนาด 1x1 ตารางเซนติเมตร
2. เตรียมสารละลายพิรานฮา (piranha solution) จากกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ในอัตราส่วน 7:3 ตามลำดับ
3. แช่แผ่นซิลิกอนในสารละลายพิรานฮาที่อุณหภูมิ 70 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
4. นำแผ่นซิลิกอน มาแช่ในน้ำกลั่น และทำการ ultrasonic เป็นเวลา 3 นาที แล้วทำซ้ำอีก 2 ครั้ง
5. นำแผ่นซิลิกอนมาทำให้แห้ง ด้วยแก๊สไนโตรเจน

ภาคผนวก ฉ สเปกตรากการดูดกลืนแสงของ (ก) แสงฟ้าและ (ข) แสงขาว



(ก)

(ข)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายอำพล อรอินทร์

เกิดเมื่อวันที่ 10 พฤษภาคม พ.ศ. 2528 สถานที่เกิด จังหวัด อุดรธานี

จบการศึกษาระดับปริญญาตรี สาขาฟิสิกส์ จากมหาวิทยาลัยขอนแก่น เมื่อปี พ.ศ. 2550 จากนั้นเข้าศึกษาต่อทางด้านวิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาเทคโนโลยีเซรามิก ที่ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และจบการศึกษาใน พ.ศ. 2552

การนำเสนอผลงานทางวิชาการระดับชาติ

Amphol Orn-in, Nisanart Traiphol, Toemsak Srikhirin, Rakchart Traiphol. "Roles of fabrication process on morphology and optical property of conducting polymer MEH-PPV," 2nd polymer graduate conference of Thailand 2009, 21-22 May 2009, Faculty of Science, Chulalongkorn.

Amphol Orn-in, Nisanart Traiphol, Toemsak Srikhirin, Rakchart Traiphol. "Fabrication of hybrid MEH-PPV/TiO₂ thin films and its optical properties," An oral presentation, The 35th Congress on Science and Technology Thailand (STT 34), 15-17 October 2009, Chon Buri.

ศูนย์วิทยุทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย