



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การสังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่มีโครงสร้างระดับนาโนด้วยเทคนิค

Ultrasonic Spray Pyrolysis

เพื่อประยุกต์ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าสำหรับตัวเก็บประจุยิ่งยวด

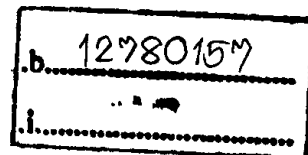
Synthesis of Nanocrystalline SnO₂ Thin Films
by Ultrasonic Spray Pyrolysis Technique
for Supercapacitor Electrode Application

นางสาว ศ.ทิพวรรณ คล้ายบุญมี

นาย วราวุฒิ เถาถัดตา

นาย ปิติพร ถนอมงาม

เลขหมู่.....
เลขทะเบียน 142664
รับเดือน.ปี 23 มี.ค. 2559



ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินงบประมาณได้ ประจำปีงบประมาณ 2558

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชื่อโครงการ	การสังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่มีโครงสร้างระดับนาโนด้วยเทคนิค Ultrasonic Spray Pyrolysis เพื่อประยุกต์ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าสำหรับตัวเก็บประจุยิ่งยวด	
แหล่งเงิน	เงินรายได้	
ประจำปีงบประมาณ	2558	จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน 200,000 บาท
ระยะเวลาทำการวิจัย	1 ปี	ตั้งแต่ ต.ค. 2557 ถึง ก.ย. 2558
หัวหน้าโครงการ	นางสาว ศ.ทิพวรรณ คล้ายบุญมี	สังกัด ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สจล.
ผู้ร่วมโครงการวิจัย	นาย วรวิทย์ เกษัตติยา	สังกัด ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สจล.
	นาย ปิติพร ถนอมงาม	สังกัด วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยี สจล.

บทคัดย่อ

โครงการวิจัยนี้เป็นการดำเนินงานวิจัยเพื่อทำการออกแบบและสร้างระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่มีโครงสร้างระดับนาโนด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิส ซึ่งได้ทำติดตั้งไว้ที่ห้องปฏิบัติการวิจัยฟิสิกส์พื้นผิวและเลเซอร์ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สจล. การสังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ด้วยระบบที่ได้ทำการสร้างและพัฒนาขึ้นจึงเป็นเป้าหมายหลักของโครงการวิจัยนี้ จากการทดสอบและปรับปรุงระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบางที่ได้ทำการสร้างขึ้น พบว่า แหล่งกำเนิดคลื่นอัลตราโซนิคซึ่งวางอยู่ในอ่างบรรจุน้ำสามารถส่งผ่านพลังงานมายังสารละลายของสแตนนิคคลอไรด์จนเป็นผลทำให้เกิดเป็นละอองหมอกของสารละลายนั้น หลังจากนั้นละอองหมอกจะเคลื่อนที่ผ่านทางท่อ นำพาด้วยการอัดแก๊สไนโตรเจนที่มีระดับความดันสูงซึ่งจะผลักดันละอองหมอกไปยังฐานรองรับที่ซึ่งวางอยู่ในรีแอกเตอร์ได้ ฐานรองรับจะถูกให้ความร้อนด้วยขดลวดความร้อนและถูกควบคุมอุณหภูมิด้วยระบบควบคุมแบบพีไอดี จากการทดลองในเบื้องต้น พบว่า ถ้า อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนมีค่า 0.05 ลิตรต่อนาที อุณหภูมิของฐานรองรับ 300 องศาเซลเซียส และ อุณหภูมิของการแอนนิล 500 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 1 องศาเซลเซียสต่อนาที จะส่งผลทำให้ฟิล์มบางที่ได้มีลักษณะการเคลือบบนฐานรองรับค่อนข้างมีความสม่ำเสมอและยึดติดบนฐานรองรับได้ดี และ จากการศึกษาลักษณะการเคลือบบนฐานรองรับ 5 ค่าด้วยกันคือ 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 and 0.30 โมลาร์ และ ใช้เวลาในการสังเคราะห์ 3 ชั่วโมง พบว่า ฟิล์มบางมีความหนาประมาณ 300 นาโนเมตร มีความโปร่งแสงในย่านตามองเห็นมากกว่า 80 เปอร์เซ็นต์ มีค่าดัชนีหักเหทางแสง 1.85 – 2.00 มีทั้งเฟสของ SnO และ SnO₂ ปะปนอยู่ในเนื้อฟิล์ม จากการวัดสมบัติทางไฟฟ้า พบว่า เมื่อความเข้มข้นของสารตั้งต้นมีค่า 0.3 โมลาร์ ฟิล์มบางจะมีค่าสภาพนำทางไฟฟ้าและความหนาแน่นของพาหะดีที่สุด ซึ่งมีค่าเป็น 17 ต่อโอห์มเซนติเมตร และ 9.5×10^{19} ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ตามลำดับ แต่อย่างไรก็ตามจากการวิเคราะห์ผลการวัดของ XPS พบว่า สมบัติการนำไฟฟ้าเกิดขึ้นจากการปะปนของคลอไรด์ที่หลงเหลืออยู่ในเนื้อฟิล์ม ซึ่งปริมาณของคลอไรด์ที่ปะปนอยู่นี้สามารถลดลงได้ถ้าอุณหภูมิของฐานรองรับมีค่าเพิ่มขึ้น

คำสำคัญ: อัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิส ดีบุกออกไซด์ เทคนิคการวัดแวนเดอร์พาวน์และฮอลล์ XPS

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้า เปรียบเทียบเท่านั้น ไม่ใช่ว่าจะเผยแพร่ข้อมูล

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และ I อ่างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Research Title Synthesis of Nanocrystalline SnO₂ Thin Films by Ultrasonic Spray Pyrolysis Technique for Supercapacitor Electrode Application

Researcher Miss S.Tipawan Khlayboonme
Department of Physics, Faculty of Science, KMITL

Co- Researcher Mr. Warawoot Thowladda
Department of Physics, Faculty of Science, KMITL
Mr. Pitiporn Thanomngam
College of Nanotechnology, KMITL

ABSTRACT

In this research title, an ultrasonic spray-pyrolysis apparatus has been designed and constructed at Surface Physics and Laser Laboratory, Department of Physics, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang. The goal of this research is to synthesis nanocrystalline tin oxide thin films from the purposed-built apparatus. Ultrasonic energy from the generator can be transmitted via water to the precursor solution became aerosols. The aerosols of the solution were conveyed by N₂ carrier gas through the transport tube to the substrate. This substrate was placed on a heating plate in the pyrolysis chamber. The substrate temperature was controlled by a PID controller. The suitable process-parameters were fine-tuned and are as follows – N₂ flow rate of 0.05 l/min, substrate temperature of 300°C and annealing temperature of 500 °C with an increasing rate for 1°C/min. These conditional parameters encouraged the better sticky of the film formation. The effect of concentration of the SnCl₄.5H₂O solution used as precursor solution was further investigated. The concentrations were 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 and 0.30 M. Thicknesses of all films were around 300 nm. The optical transmission spectra for all films revealed highly transmittance in the visible region with greater than 80%. Refractive index was between 1.85 and 2.0. XPS spectra for the Sn 3d_{5/2} and Sn 3d_{3/2} confirmed that the films were composed of SnO and SnO₂ phases. For the films deposited with 0.30 M, the better conductivity and carrier concentration were 17 Ω⁻¹cm⁻¹ and 9.5 × 10¹⁹ cm⁻³, respectively. The disagreement of relation between XPS and Hall measurement suggested the higher carrier concentration arose from incorporation of residual chlorine from the SnCl₄.5H₂O solution during deposition into the films.

Keywords: Ultrasonic aerosol pyrolysis, Tin Oxide, Hall Effect Measurement, XPS

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง โดยการวิจัยครั้งนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง จากแหล่งทุนเงินรายได้ ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2558

ศ.ทิพวรรณ คล้ายบุญมี
วราวุฒิ เถาลัดดา
ปิติพร ถนอมงาม



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา แล III ึ่งอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ	I
ABSTRACT	II
กิตติกรรมประกาศ	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญรูป	VIII
สารบัญตาราง.....	XII
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย.....	4
1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย	4
1.4 ระเบียบวิธีวิจัย.....	4
1.5 แผนการดำเนินงานโครงการวิจัย.....	6
1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	6
16.1 เิงพาณิชย์.....	6
16.2 เิงสาธารณะ.....	7
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	8
2.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	8
2.2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	9
2.1.1 ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ (Tin Oxide Thin Films).....	9
2.1.2 Ultrasonic Spray Pyrolysis	11
2.1.3 Growth mechanism	19
2.1.4 Supercapacitor.....	21

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และ IV อย่างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	25
3.1 การออกแบบและพัฒนาระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบางติบูกออกไซด์ด้วย USP	25
3.2 การเตรียมฐานรองรับ (substrate Preparation) สำหรับการเคลือบฟิล์มบาง SnO ₂	27
3.2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์สำหรับการทำความสะอาดแผ่นแก้ว	27
3.2.2 ขั้นตอนการทำความสะอาดฐานรองรับ	27
3.3 การเตรียม Precursor Solution และการสังเคราะห์ฟิล์มบาง SnO ₂	27
3.3.1 สารเคมี.....	27
3.3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมสารละลาย	27
3.3.3 การเตรียมสารละลาย SnCl ₄ .5H ₂ O ที่ความเข้มข้นต่างๆ	28
3.3.4 ขั้นตอนการใช้งานระบบเพื่อทำการสังเคราะห์ฟิล์มบาง	28
3.4 การวัดสมบัติของฟิล์มบาง (Thin Film Characterization).....	28
3.4.1 Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM)	29
3.4.2 X-ray Diffraction (XRD).....	30
3.4.3 Micro-Raman Spectroscopy	30
3.4.4 X-ray photoelectron spectroscopy, XPS	31
3.4.5 Four-point Probe Method	31
3.4.6 van der Pauw Hall Effect Measurement	32
3.4.7 UV-Vis Transmission Spectroscopy.....	32
บทที่ 4 ผลการดำเนินงานวิจัย.....	33
4.1 ระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบางด้วย Ultrasonic Spray Pyrolysis	33
4.3.1 Ultrasonic Transducer Head	35
4.3.2 Glass Water Container.....	35

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และ Vongasinggiching เจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.3.3 Precursor Solution Container	35
4.3.4 Solution Reservoir.....	35
4.3.5 Flow rate control	36
4.3.6 Pyrolysis Reactor	36
4.3.1 ชุดให้ความร้อนกับฐานรองรับ	37
4.3.2 ระบบดูดแก๊ส.....	37
4.2 ผลการทดสอบการทำงานของระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุก ออกไซด์ด้วย USP.....	37
4.2.1 ผลการถ่ายภาพพื้นผิวด้วย FE-SEM.....	39
4.2.1 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิค EDX.....	40
4.2.2 ผลการวิเคราะห์สมบัติฟิล์มด้วย XRD	41
4.2.3 ผลการวิเคราะห์สมบัติฟิล์มด้วย Raman Spectroscopy	41
4.2.4 ผลการวิเคราะห์สมบัติฟิล์มด้วย UV-Vis transmission spectroscopy.....	43
4.2.5 ผลการวิเคราะห์สมบัติฟิล์มด้วย Collinear four-point probe	44
4.3 ผลการทดสอบการทำงานของระบบสังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุก ออกไซด์ด้วย USP ที่ได้ทำการปรับปรุงระบบ - ผลของความ เข้มข้นสารละลายตั้งต้น	46
4.3.1 ผลการถ่ายภาพพื้นผิวด้วย FE-SEM.....	46
4.3.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วย XRD.....	47
4.3.3 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางแสงด้วย UV-Vis Transmission Spectroscopy.....	48
4.3.4 ผลการวิเคราะห์ Compositional and electronic properties ด้วย XPS	50
4.3.5 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าด้วย van der Pavn Hall effect measurement	51

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

บทที่ 5 สรุปการวิจัยและข้อเสนอแนะ	54
5.1 สรุปผลการวิจัย	54
5.1.1 ระบบสังเคราะห์ฟิล์มด้วยเทคนิค UPS	54
5.1.2 ฟิล์มบาง SnO ₂	55
5.2 ข้อเสนอแนะ	56
บทที่ 6 สรุปผลผลิตที่ได้จากงานวิจัย	57
6.1 รายละเอียดผลผลิตงานวิจัย – ชิ้นงาน	57
6.2 รายละเอียดผลผลิตงานวิจัย – การประชุมทางวิชาการ	57
6.3 รายละเอียดผลผลิตงานวิจัย – บทความ	57
เอกสารอ้างอิง.....	58
ภาคผนวก.....	61
ภาคผนวก ก.....	62
ภาคผนวก ข.....	64
ภาคผนวก ค.....	66
ข้อมูลประวัติคณะผู้วิจัย.....	74

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา แล VII ึ่งอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

หน้า

ภาพที่ 2.1	โครงสร้างทางผลึกของดีบุกออกไซด์มีโครงสร้างแบบ rutile.....	10
ภาพที่ 2.2	ลำดับขั้นตอนการเกิดฟองอากาศจากการที่มีคลื่นอัลตราโซนิคเข้า กระทบกับของเหลว	12
ภาพที่ 2.3	โมเลกุลสีเขียวเป็นโมเลกุลที่ถูกยึดติดไว้กับพื้นผิวฐานรองรับและไม่สามารถเคลื่อนที่ได้ แต่สำหรับโมเลกุลที่ไม่ได้อยู่ติดกับพื้นผิว ฐานรองรับสามารถที่จะเลื่อนออกไปจากตำแหน่งเดิม และสามารถ เลื่อนออกไปไกลได้มากขึ้นถ้าโมเลกุลนั้นอยู่ในตำแหน่งที่ห่างออก จากพื้นผิวมากขึ้น	13
ภาพที่ 2.4	ความถี่ของแหล่งกำเนิดคลื่นอัลตราโซนิคที่มีผลต่อขนาดของ atomized droplet และ ความหนาของ Barrier layer เมื่อถ้าใช้ แหล่งกำเนิดคลื่นที่มีความถี่ต่ำ ขนาดของฟองอากาศจะมีขนาดใหญ่ และจะหลุดออกมาจากพื้นผิวด้วยพลังงานที่สูงกว่าเมื่อเทียบกับกรณี ที่ใช้แหล่งกำเนิดคลื่นที่มีความถี่สูงกว่า.....	13
ภาพที่ 2.5	ลักษณะของ Atomized precursor droplets หลังจากเคลื่อนที่ ออกมาจากด้านบนผิวหน้าของสารละลายตั้งต้น	14
ภาพที่ 2.6	(a) ผลของอุณหภูมิของระบบการนำพามและ (b) ผลของขนาด Atomized precursor droplet เริ่มต้น ที่มีต่อการฟอร์มตัวของ ฟิล์มบนฐานรองรับ โดยก่อนที่ atomized droplet จะตกลงสู่ ฐานรองรับ droplet มีสถานะที่เปลี่ยนไปทั้งหมด 4 ขั้นตอน.....	15
ภาพที่ 2.7	ขั้นตอนการฟอร์มตัวเป็น nuclei.....	16
ภาพที่ 2.8	ความหนาแน่นของการเกิดนิวเคลียส (a) ความหนาแน่นน้อย (b) ความหนาแน่นสูง.....	17
ภาพที่ 2.9	รูปแบบของการเกิดฟิล์มบนฐานรองรับมีอยู่ด้วยกัน 3 โหมด : (a) Frank-van-der-Merwe mode, (b) Stranski-Krastanow mode และ (c) Volmer-Weber mode	18

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และ VIII อ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

หน้า

ภาพที่ 2.10	การฟอร์มตัวของฟิล์มบางในโหมด Volmer–Weber growth mode เริ่มจากโมเลกุลถูกดูดซับบนพื้นผิวและเกิด nucleation state steps (a) nucleation เคลื่อนที่เข้าหากัน (impingement) (b) เริ่มรวมตัวกัน (coalescence) (c) และ ในที่สุดเกิดการฟอร์มตัวเป็นฟิล์มบางซึ่งอาจเป็น columnar thickening (d) หรือ polycrystalline thickening (e)	19
ภาพที่ 2.11	ขั้นตอนการเกิดฟิล์มบาง SnO ₂ บนฐานรองรับ	20
ภาพที่ 2.12	โครงสร้างทั่วไปของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบ EDLC	21
ภาพที่ 2.13	โครงสร้างทั่วไปของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบ Pseudocapacitor	22
ภาพที่ 2.14	โครงสร้างทั่วไปของตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่มีขั้วไฟฟ้าทำมาจากโลหะออกไซด์ ซึ่งเกิดการสะสมประจุทั้งแบบ electrochemical double layer และ Faradic reactions จึงทำให้มีค่าความจุสูง	23
ภาพที่ 2.15	โครงสร้างของตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่จะสร้างขึ้นเพื่อทำการทดสอบ	24
ภาพที่ 3.1	ไดอะแกรมของระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบาง SnO ₂ ด้วยเทคนิค USP ที่จะทำการสร้างขึ้น	25
ภาพที่ 3.2	ระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบางด้วยเทคนิค UPS ที่ทำการออกแบบและเขียนแบบเพื่อทำการสร้าง	26
ภาพที่ 3.3	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราดของบริษัท Hitachi รุ่น 4700	29
ภาพที่ 3.4	PHILIPS X'Pert-MPD XRD Diffractometer	30
ภาพที่ 3.5	NT-MDT INTEGRA Micro-Raman spectra	30
ภาพที่ 3.6	X-ray photoemission spectroscopy	31
ภาพที่ 3.7	Four-point probe technique	31
ภาพที่ 3.8	UV-Vis Transmission Spectroscopy Setup	32
ภาพที่ 4.1	ภาพถ่ายระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบาง SnO ₂ ด้วยเทคนิค UPS ที่ได้ทำการสร้าง	33
ภาพที่ 4.2	ระบบสังเคราะห์ฟิล์มบาง SnO ₂ ด้วยเทคนิค UPS จากมุมมอง (a) ด้านหน้า และ (b) ด้านบน	34

สารบัญรูป (ต่อ)

หน้า

ภาพที่ 4.3	ระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบาง SnO ₂ ด้วยเทคนิค UPS ขณะที่แหล่งกำเนิดคลื่นอัลตราโซนิกกำลังทำให้เกิด atomization of precursor solution.....	34
ภาพที่ 4.4	Ultrasonic Transducer Head จะถูกวางไว้ใน Glass Water Container	35
ภาพที่ 4.5	(a) Glass Solution Container (b) Glass Solution Reservoir และ (c) Flow-rate Control.....	36
ภาพที่ 4.7	Pyrolysis reactor มีลักษณะเป็นโดมแก้วปลายเปิดทั้ง 2 ด้าน ด้านบนเป็นทางออกของแก๊ส ด้านข้างจะมีท่อ นำแก๊สเย็นเข้าไปภายใน และมีกรวยควบคุมทิศทางการไหลของ precursor droplet วางไว้ภายใน (a) ชั้นส่วนต่าง ๆ ได้แก่ Pyrolysis reactor กรวยควบคุมทิศทางการไหลของแก๊ส และ Transport tube (b) ชั้นส่วนทั้งสามถูกประกอบเข้าด้วยกัน.....	36
ภาพที่ 4.8	ชุดให้ความร้อนกับฐานรองรับพร้อมชุดควบคุมอุณหภูมิ	37
ภาพที่ 4.9	ระบบดูดแก๊สซึ่งสามารถควบคุมอัตราการดูดออกด้วยกล่องควบคุม	37
ภาพที่ 4.10	ภาพถ่าย FE-SEM ของฟิล์มบางที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ ultrasonic generator ที่ประสิทธิภาพในการกำเนิดคลื่นไม่สม่ำเสมอและเสื่อมอย่างรวดเร็ว ที่ SnCl ₄ molarity ที่ค่าต่าง ๆ	39
ภาพที่ 4.11	ความหนาของฟิล์มบาง SnO ₂ ที่ค่าความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้น SnCl ₄ .5H ₂ O	39
ภาพที่ 4.12	EDX spectra ของฟิล์มบาง SnO ₂	40
ภาพที่ 4.13	XRD patterns ของฐานรองรับแก้ว pyrex และ ฟิล์มบาง SnO ₂ ที่เตรียมจากความเข้มข้นของสารละลาย SnCl ₄ .5H ₂ O ค่าต่าง ๆ กัน : 0.05 M, 0.10 M, 0.15 M, 0.20 M และ 0.30 M.....	42
ภาพที่ 4.14	Raman spectra ของฐานรองรับแก้ว pyrex และ ฟิล์มบาง SnO ₂ ที่เตรียมจากความเข้มข้นของสารละลาย SnCl ₄ .5H ₂ O ค่าต่าง ๆ กัน : 0.05 M, 0.10 M, 0.15 M, 0.20 M และ 0.30 M	42
ภาพที่ 4.15	ผลของความเข้มข้นของสารละลาย SnCl ₄ .5H ₂ O ที่มีต่อความเข้ม Raman A1g mode และ Raman S1 band	42
ภาพที่ 4.16	Transmission spectra ของฟิล์มบาง SnO ₂ เมื่อความเข้มข้นของสารละลาย SnCl ₄ .5H ₂ O มีค่าเป็น 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 และ 0.30 M.....	43

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นับญาติหน้าไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และ X อ่างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

หน้า

ภาพที่ 4.17	ผลของการใช้ข้อมูลที่ได้จาก Transmission spectra ในการหา Energy gap ของฟิล์มบาง SnO ₂ เมื่อความเข้มข้นของสารละลาย SnCl ₄ .5H ₂ O มีค่าเป็น 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 และ 0.30 M.....	44
ภาพที่ 4.18	ผลของความเข้มข้นของสารละลาย SnCl ₄ .5H ₂ O ที่มีต่อ Energy gap และ ความหนาของฟิล์มที่ได้จากภาพตัดขวาง FE-SEM.....	44
ภาพที่ 4.19	ผลของความเข้มข้นของสารละลาย SnCl ₄ .5H ₂ O ที่มีต่อค่าความต้านทานทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง.....	45
ภาพที่ 4.20	ภาพถ่าย FE-SEM (top view และ cross section) ของฟิล์มบางที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ ultrasonic generator ที่ประสิทธิภาพในการกำเนิดคลื่นค่อนข้างคงที่ molarity ของ SnCl ₄ ที่ค่าต่าง ๆ เมื่อ t คือ ความหนาของฟิล์มบาง.....	47
ภาพที่ 4.21	XRD patterns ที่ค่า molarity ของ SnCl ₄ ที่ค่าต่าง ๆ.....	48
ภาพที่ 4.22	UV-Vis Transmission spectra.....	49
ภาพที่ 4.23	Energy bandgap ของฟิล์มบางที่ทำการสังเคราะห์ด้วยค่าความเข้มข้นของสารตั้งต้นค่าต่างกัน.....	49
ภาพที่ 4.24	ดัชนีหักเหเชิงแสงของฟิล์มบางที่ทำการสังเคราะห์ด้วยความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ค่าต่าง ๆ.....	50
ภาพที่ 4.25	Sn 3d XPS peaks ของฟิล์มบาง SnO ₂ ที่ค่าความเข้มข้นของ SnCl ₄ .5H ₂ O ที่ค่าต่าง ๆ : 0.05, 0.10, 0.20 และ 0.30 M.....	51
ภาพที่ 4.26	อัตราส่วนพื้นที่กราฟระหว่าง Sn ²⁺ oxidizing bonding state กับ Sn ⁴⁺ oxidizing bonding state.....	51
ภาพที่ 4.27	van der Pawn and Hall effect measurements.....	52
ภาพที่ 4.28	ผลของความเข้มข้นของ SnCl ₄ .5H ₂ O solution ที่มีต่อ carrier concentration ของฟิล์มบาง ซึ่งวัดได้จาก Hall effect measurement.....	52

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1	สมบัติทางกายภาพของทินออกไซด์.....	10
ตารางที่ 4.1	เงื่อนไขพารามิเตอร์ของกระบวนการ.....	38
ตารางที่ 4.2	องค์ประกอบธาตุของฟิล์มบาง SnO_2 ที่ค่าความเข้มข้น $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ค่าต่าง ๆ.....	40
ตารางที่ 4.3	เงื่อนไขในการสังเคราะห์ฟิล์มบางหลังจากที่มีการปรับปรุงระบบ	46



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ภาวะโลกร้อน หรือ ภาวะภูมิอากาศเปลี่ยนแปลง เป็นปัญหาใหญ่ของโลกเราในปัจจุบัน สาเหตุหลักของการเกิดภาวะโลกร้อนนี้เกิดขึ้นมาจากความต้องการใช้พลังงานของมนุษย์เพื่อความสะดวกสบายในการดำรงชีวิต โดยมีพลังงานเชื้อเพลิงฟอสซิล เช่น ถ่านหิน น้ำมัน และ ก๊าซธรรมชาติ เป็นขุมพลังงานในการขับเคลื่อนและตอบสนอง การลดการใช้เชื้อเพลิงฟอสซิลต่าง ๆ ลง จึงเป็นวิถีทางโดยตรงที่จะลดปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ทำให้เกิดสภาวะโลกร้อน ความจำเป็นในการลดการใช้เชื้อเพลิงฟอสซิล จึงเกิดขึ้นควบคู่ไปกับการพัฒนาพลังงานทดแทนในรูปของพลังงานไฟฟ้า การเปลี่ยนแปลงพลังงานในรูปต่าง ๆ ให้อยู่ในรูปของพลังงานไฟฟ้ารวมทั้งการพัฒนากระบวนการกักเก็บพลังงานไฟฟ้าที่ได้มาและสามารถจ่ายพลังงานออกมาเมื่อต้องการใช้อย่างมีประสิทธิภาพจึงเป็นเรื่องจำเป็นและเป็นความท้าทายในการพัฒนาเทคโนโลยีเทคโนโลยีสีเขียว (green technology) ที่มีประสิทธิภาพสำหรับการสร้างพลังงานทดแทน โดยสิ่งที่ต้องคำนึงถึงในการพัฒนาเทคโนโลยีสีเขียว คือ แหล่งกำเนิดพลังงานดังกล่าวต้องมาจาก ดวงอาทิตย์ หรือ ลม เป็นต้น ต้องมีต้นทุนในการผลิตที่ต่ำและสัมพันธ์กับประสิทธิภาพในการใช้งาน รวมทั้ง ต้องสามารถให้พลังงานออกมาได้ตลอดระยะเวลา 24 ชั่วโมง จึงเห็นได้ว่า ระบบการกักเก็บพลังงานจึงมีความสำคัญต่อการพัฒนาเทคโนโลยีสีเขียว โดยมีวิธีที่แตกต่างกัน 2 วิธี ได้แก่

- การกักเก็บทางอ้อม ในรูปของพลังงานเคมีโดยใช้แบตเตอรี่ปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox reaction) ระหว่างขั้วโลหะและกรดทำให้เกิดความต่างศักย์ระหว่างขั้วทั้งสองของแบตเตอรี่
- การกักเก็บทางตรง ในรูปของสนามไฟฟ้าสถิตของประจุบวกและประจุลบที่ขั้วไฟฟ้าทั้งสองของตัวเก็บประจุ (capacitor)

สืบเนื่องจากข้อดีของวัสดุนาโนที่มีอยู่หลายประการ อาทิเช่น ขนาดที่เล็ก มีพื้นที่ผิวสัมผัสสูง จึงมีผลต่อการเพิ่มศักยภาพของคุณสมบัติวัสดุอย่างเห็นได้ชัด โดยวัสดุระดับนาโนนั้นได้ถูกนำมาศึกษา และประยุกต์ใช้อย่างแพร่หลายทั้งในด้านวิศวกรรมศาสตร์ แพทยศาสตร์ วัสดุศาสตร์ วิทยาศาสตร์พื้นฐาน และวิทยาศาสตร์ประยุกต์ รวมทั้งการประยุกต์ใช้กับงานทางด้านกรกเก็บพลังงานซึ่งโดยพื้นฐานแล้วพลังงานไฟฟ้าสามารถกักเก็บได้ จึงถือได้ว่าเป็นการพัฒนาเทคโนโลยีสีเขียวที่มีประสิทธิภาพ สำหรับระบบกักเก็บพลังงานซึ่งมีความสำคัญมากขึ้นในปัจจุบันเนื่องจากประเด็นการขาดแคลนพลังงานและปัญหาสิ่งแวดล้อม จึงทำให้มีแนวโน้มสูงที่จะใช้รถขับเคลื่อนด้วยพลังงานไฟฟ้าทดแทนการใช้น้ำมันเป็นเชื้อเพลิง แต่ปัญหาของรถไฟฟ้าที่ขับเคลื่อนด้วยแบตเตอรี่คือข้อจำกัดในด้านระยะทางการชาร์จแบตเตอรี่หนึ่งครั้ง ทำให้จำเป็นต้องมีการพัฒนารถไฟฟ้าแบบไฮบริด (hybrid electric vehicles, HEVs) ขึ้นซึ่งเป็นการใช้งานร่วมกันระหว่างเครื่องยนต์ที่ใช้น้ำมันและมอเตอร์ไฟฟ้าที่ขับเคลื่อนด้วยแบตเตอรี่ แบตเตอรี่จะให้กำลังงานสำหรับการเร่งและเก็บสะสมพลังงานในขณะเบรก (regeneration braking) แต่การดิสชาร์จและชาร์จแบตเตอรี่อย่างรวดเร็วจะทำให้อายุการใช้งานและประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ลดลง และเพื่อให้แบตเตอรี่มีเอกสารเป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กำลังสูงพอในช่วงสั้น ๆ สำหรับการเร่งเพื่อออกตัวจำเป็นต้องใช้แบตเตอรี่ขนาดใหญ่กว่าที่ควรจะเป็นสำหรับการใช้งานปกติทำให้น้ำหนักเพิ่มขึ้นโดยไม่จำเป็น

ทางเลือกหนึ่ง คือ การใช้ตัวเก็บประจุยิ่งยวด (supercapacitor, SC) ร่วมกับแบตเตอรี่ ตัวเก็บประจุยิ่งยวดทำหน้าที่จ่ายกำลังให้กับระบบเมื่อระบบต้องการกำลังงานสูงในช่วงสั้น ๆ ตัวเก็บประจุยิ่งยวดคืออุปกรณ์กักเก็บพลังงาน (energy storage device) ที่มีการทำงานอยู่ระหว่างแบตเตอรี่กับตัวเก็บประจุ ตัวเก็บประจุยิ่งยวด อาจเรียกว่า ultracapacitor หรือ electrochemical capacitor มันสามารถชาร์จและดิสชาร์จได้อย่างรวดเร็วเหมือนตัวเก็บประจุแต่มีความจุมากกว่าตัวเก็บประจุธรรมดา 20-200 เท่า [1]

ตัวเก็บประจุยิ่งยวดเป็นอุปกรณ์กักเก็บพลังงานเชิงไฟฟ้าเคมี (electrochemical storage device) ที่เป็นส่วนเติมเต็มช่องว่างระหว่างแบตเตอรี่และตัวเก็บประจุแบบธรรมดา ในแง่ของความหนาแน่นพลังงานและกำลังไฟฟ้า เมื่อเปรียบเทียบกับแบตเตอรี่แล้วตัวเก็บประจุยิ่งยวดมีความสามารถในการจ่ายกำลังงานไฟฟ้าได้สูงในเวลาสั้น ๆ ในขณะที่แบตเตอรี่สามารถกักเก็บพลังงานได้มากกว่าและสามารถจ่ายกำลังไฟฟ้าได้ต่ำกว่า พฤติกรรมนี้ทำให้ตัวเก็บประจุยิ่งยวดมีแนวโน้มที่จะถูกใช้ในรถยนต์ไฮบริด เพื่อทำหน้าที่กักเก็บพลังงานที่เกิดจากการเบรกและจ่ายกำลังในขณะเร่งหรือการออกตัว [2]

มีความเป็นไปได้สูงในการประยุกต์ใช้ตัวเก็บประจุยิ่งยวดในเทคโนโลยีการเก็บสะสมพลังงาน เนื่องจากมีความหนาแน่นพลังงานสูงและมีอายุการใช้งานยาวนาน ตัวอย่างเช่น แบตเตอรี่ชนิด Lead-Acid มีความหนาแน่นพลังงานและความหนาแน่นกำลังงานที่ $25-35 \text{ Wh kg}^{-1}$ และ $75-130 \text{ W kg}^{-1}$ ตามลำดับ มี cycle life (จำนวนรอบในการอัดประจุและคายประจุที่ 80% ของค่าสูงสุด (depth of discharge)) 200 - 400 รอบ ส่วนแบตเตอรี่ชนิด Lithium-ion มีความหนาแน่นพลังงานและความหนาแน่นกำลังงานที่ $100-150 \text{ Wh kg}^{-1}$ และ $250-340 \text{ W kg}^{-1}$ ตามลำดับ มี cycle life 400 - 1200 รอบ ในขณะที่มีรายงานจากการวิจัยว่าสามารถสร้างตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่ใช้ท่อนาโนคาร์บอนแบบเรียงตัวแนวตั้งเป็นขั้วไฟฟ้า ที่มีความหนาแน่นพลังงานและความหนาแน่นกำลังงานที่ 148 Wh kg^{-1} และ 315 kW kg^{-1} ตามลำดับ โดยมี cycle life มากกว่า 10,000 โดยประสิทธิภาพในการเก็บประจุไม่ได้ลดลงเลย [3] โดยมีการรายงานเมื่อใช้ท่อนาโนคาร์บอนแบบเรียงตัวแนวตั้งเป็นขั้วไฟฟ้าและมีอิเล็กโทรไลต์เป็น ionic liquids แล้วมีค่าความจุของตัวเก็บประจุได้สูงถึง 440 F g^{-1} [4] แต่กระบวนการสร้างมีความซับซ้อนและยุ่งยาก ด้วยเหตุผลนี้จึงมีความพยายามที่ใช้ ตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่มีขั้วไฟฟ้าเป็น metal oxide จะให้กำลังสูงและมีค่าความจุระหว่าง $50 - 1100 \text{ F g}^{-1}$ [5] โดยมี cycle life มากกว่า 500,000 มีรายงานว่าตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่มีขั้วไฟฟ้าเป็น metal oxide [6,7] โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่สร้างจาก RuO_2 จะมีความจุสูงถึง 700 F g^{-1} มีค่าความหนาแน่นของพลังงานสูง แต่เนื่องจากมีราคาค่อนข้างสูง รวมถึงมีความเป็นพิษต่อสภาพแวดล้อม จึงเป็นขีดจำกัดในการสร้างและพัฒนาตัวเก็บประจุยิ่งยวดชนิดนี้ จึงได้มีกลุ่มนักวิจัยได้ให้ความสนใจในการพัฒนาตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่มีขั้วไฟฟ้าเป็น SnO_2 ซึ่งเป็น metal oxide ที่มีต้นทุนในการสร้างต่ำ เป็นมิตรกับสภาพแวดล้อม และขั้นตอนในการสร้างไม่มีความซับซ้อน ซึ่งมีความจุสูงถึง 285 F g^{-1} ที่ scan rate 10 mV s^{-1} ใน Na_2SO_4 0.1 M โดยความเข้าใจในความสัมพันธ์ระหว่างองค์ประกอบ โครงสร้าง สมบัติของวัสดุ รวมทั้งวิธีการและกระบวนการในการสังเคราะห์เพื่อให้ได้วัสดุโครงสร้างระดับนาโนแล้วนั้น จะนำพาไปสู่การพัฒนาสำหรับการใช้งานเพื่อให้เกิดประสิทธิภาพสูงสุดของตัววัสดุเอง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปัจจุบันมีการนำวิธีการต่าง ๆ อย่างมากมายมาประยุกต์ใช้ในการสังเคราะห์วัสดุในระดับนาโน รวมถึงฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกระดับนาโน เพื่อนำไปใช้ประดิษฐ์เป็นอุปกรณ์นาโนอิเล็กทรอนิกส์ โดยการสังเคราะห์นั้นสามารถทำได้หลากหลายเทคนิค ทั้งเทคนิคทางเคมี และ เทคนิคทางฟิสิกส์ เช่น เทคนิคการทำให้ระเหยกลายเป็นไอ เทคนิคการสเปตเตอร์ เทคนิคการออกซิเดชัน เทคนิค Pulsed laser deposition เทคนิค atomic layer deposition และ เทคนิคการใช้ปฏิกิริยาทางเคมี เป็นต้น ซึ่งสามารถควบคุมขนาดของผลึก โครงสร้าง และ สภาพพื้นผิวของวัสดุได้จากการควบคุมพารามิเตอร์ที่ใช้ในกระบวนการผลิต สำหรับการนำไปประยุกต์ใช้อย่างมีคุณภาพในระดับอุตสาหกรรมขนาดใหญ่นั้น กระบวนการผลิตหรือสังเคราะห์ฟิล์มบางจะต้องสามารถสังเคราะห์ฟิล์มได้อย่างมีคุณภาพและสมบัติตามต้องการ สามารถขยายระดับการผลิตจากระดับห้องปฏิบัติการไปสู่ระดับอุตสาหกรรม อีกทั้งยังต้องใช้เวลาในการสังเคราะห์น้อยและคุ่มค่ามากที่สุด โดยเทคนิคการเตรียมหรือสังเคราะห์ฟิล์มบางด้วย Spray pyrolysis นั้นเป็นที่ยอมรับกันว่าเป็นเทคนิคที่ใช้เครื่องมือพื้นฐาน ใช้เวลาน้อย รวมทั้งสามารถเพิ่มขนาดหรือพื้นผิวที่ต้องการเคลือบฟิล์มบาง และ ง่ายต่อการขยายระดับการผลิต [8] การลงทุนทางด้านเครื่องมือ อุปกรณ์ และ สารตั้งต้น นั้นมีราคาถูกกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการสังเคราะห์ฟิล์มด้วยระบบที่ต้องใช้ระบบสุญญากาศ อย่างเช่น RF magnetron sputtering Low-pressure chemical vapor deposition หรือ Pulsed laser deposition ซึ่งเทคนิคนี้ต้องมีค่าใช้จ่ายในส่วนของแหล่งกำเนิดเลเซอร์ค่อนข้างสูง นอกจากนี้กระบวนการการเกิดหรือการฟอร์มตัวของฟิล์มบางด้วยเทคนิค Spray pyrolysis ยังเป็นกระบวนการที่สนับสนุนให้ฟิล์มบางที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะพื้นผิวเป็นรูพรุนและขนาดผลึกระดับนาโน [9, 10] ซึ่งเป็นสมบัติหนึ่งที่สำคัญในการส่งเสริมประสิทธิภาพการทำงานของตัวเก็บประจุยิ่งยวด รวมทั้งกระบวนการเตรียมฐานรองรับฟิล์มไม่ยุ่งยากซับซ้อน เมื่อเปรียบเทียบกับเทคนิคที่ต้องเตรียมฟิล์มในระบบสุญญากาศ

สำหรับในประเทศไทย การสังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์นั้นสามารถทำได้โดยกลุ่มวิจัยหลายแห่งด้วยกัน อาทิเช่น ที่คณะทรัพยากรและสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตศรีราชา โดยมีจุดประสงค์เพื่อใช้เป็น หัววัดแก๊ส ขณะที่ ห้องปฏิบัติการวิจัย ฟิสิกส์ประยุกต์ ที่ ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ได้ทำการสังเคราะห์สารดีบุกออกไซด์ให้มีโครงสร้างในระดับไมโครเมตร หรือ ในระดับนาโนเมตร โดยจุดมุ่งหมายของการวิจัย คือ การพัฒนาหัวตรวจจับก๊าซเอทานอลที่มีราคาถูก เพื่อใช้เป็นเครื่องตรวจวัดปริมาณแอลกอฮอล์จากลมหายใจ และ การประดิษฐ์เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมจากเทคโนโลยีฟิล์มบาง จากข้อมูลเท่าที่ค้นคว้าได้ยังไม่พบว่ามีการศึกษาและสังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์เพื่อการประยุกต์ใช้กับขั้วไฟฟ้าของตัวเก็บประจุยิ่งยวดในประเทศไทย

โครงการวิจัยนี้เป็นการดำเนินงานวิจัยเพื่อทำการสังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่มีโครงสร้างระดับนาโนด้วยเทคนิค ultrasonic spray pyrolysis (USP) ด้วยระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบางด้วยเทคนิค USP ที่จะได้ทำการออกแบบและพัฒนาขึ้น ที่ห้องปฏิบัติการวิจัยฟิสิกส์พื้นผิวและเลเซอร์ (Surface Physics and Laser Research Laboratory) ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สจล. โดยมุ่งเน้นการศึกษาทั้งปัจจัยและพารามิเตอร์ของระบบและกระบวนการ (System and processing parameters) ที่จะส่งผลอย่างไรต่อกระบวนการเกิดและสมบัติของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ เช่น ลักษณะและรูปแบบของโครงสร้างของระบบ อุณหภูมิของฐานรองรับ อัตราการไหลของแก๊สนำพา ความเข้มข้นของสารละลาย และ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ระยะเวลาในการปลูก เป็นต้น สมบัติของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์จะถูกศึกษาและวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเบื้องต้นที่ทางห้องปฏิบัติการได้ทำการสร้างและพัฒนาขึ้นไว้แล้วเพื่อรองรับการสังเคราะห์ฟิล์มบาง ได้แก่ UV-VIS Reflection and Transmission Spectroscopy, four-point probe measurement, van der Pauw Hall effect measurements เมื่อสมบัติที่วัดได้ในเบื้องต้นได้ตามต้องการ ฟิล์มบางจึงจะถูกส่งออกไปศึกษาเชิงลึกด้วยเทคนิค FE-SEM, Raman spectroscopy, XRD และ XPS เพื่อนำไปสู่การพัฒนาฟิล์มบางดีบุกออกไซด์สำหรับการประยุกต์ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าให้กับตัวเก็บประจุยิ่งยวดต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

เพื่อสังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่มีโครงสร้างระดับนาโนและความเป็นรูพรุนบนพื้นผิวระดับนาโนด้วยเทคนิค USP

1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

- 1.3.1 ออกแบบและสร้างระบบสังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่มีโครงสร้างระดับนาโน ด้วยเทคนิค USP
- 1.3.2 ศึกษาเงื่อนไขสำหรับการสังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์เพื่อให้ได้โครงสร้างและพื้นผิวที่มีสภาพความเป็นรูพรุนระดับนาโนด้วยระบบที่พัฒนาขึ้น
- 1.3.3 ทำการสังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์โดยใช้เงื่อนไขที่เหมาะสม
- 1.3.4 ประเมินคุณภาพของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค FE-SEM, XRD, UV-Vis Transmission Spectroscopy, Four-point probe, van der Pauw Hall Effect measurements

1.4 ระเบียบวิธีวิจัย

งานวิจัยนี้ แบ่งการดำเนินงานเป็น 3 ส่วน ได้แก่

- ออกแบบและสร้างระบบสังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ด้วยเทคนิค ultrasonic spray pyrolysis รวมทั้งปรับปรุงโครงสร้างของระบบเพื่อทำให้เกิดการตกกลับของไอหรือละอองลงบนฐานรองรับในลักษณะแบบราบเรียบ (Laminar flow)
- การสังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ด้วยระบบที่ได้ทำการสร้าง
- ประเมินคุณภาพของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่ได้

14.1 ขั้นตอนการออกแบบและสร้างระบบสังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ด้วยเทคนิค ultrasonic spray pyrolysis นั้น โครงสร้างของระบบที่จะทำการสร้างเป็นดังรูปที่ 4 ระบบประกอบด้วยท่อแก้ว Pyrex ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 20 mm ความยาวของท่อ 400 mm วางในแนวนอน ปลายทั้งสองด้านโค้งลงด้วยความยาวด้านละประมาณ 50 mm ทำหน้าที่เป็น transport tube หรือเป็นทางผ่านให้กับแก๊สไนโตรเจนซึ่งทำหน้าที่เป็นแก๊สนำพา ปลายด้านหนึ่งของท่อจะถูกต่อเข้ากับ precursor solution reservoir อีกด้านหนึ่งจะต่อเข้ากับส่วนที่เรียกว่า pyrolysis reactor ส่วนที่เป็น precursor solution reservoir จะต่อไว้กับช่องทางเข้าแก๊สไนโตรเจน อัตราการไหลของแก๊สจะถูกควบคุมด้วย mass flow เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

controller โดย Solution reservoir นี้จะวางอยู่เหนือ ultrasonic transducer ระดับน้ำในอ่างเก็บน้ำ จะต้องมียกระดับความสูงที่เหมาะสม เพื่อทำให้เกิดละอองของ precursor solution ลอยออกไปเข้าสู่ transport tube สำหรับภายใน pyrolysis reactor ประกอบด้วย ชุดจับยึดฐานรองรับพร้อมด้วย ฐานรองรับ (substrate) ชุดควบคุมให้ความร้อนกับฐานรองรับ พร้อมด้วยระบบควบคุมอุณหภูมิ (PID control) อุณหภูมิถูกวัดด้วยเทอร์โมคัปเปิล และ ช่องทางออกของแก๊ส อัตราการดึงแก๊สออกจะถูกควบคุม ด้วยอัตราที่เหมาะสม

14.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ เป็นการทดลองสังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์โดยจะทำการเคลือบฟิล์มบางลงบนฐานรองรับแก้ว โดยใช้ $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ เป็นสารตั้งต้น ถูกทำละลายด้วยเอทานอล โดยศึกษาพารามิเตอร์ที่ผลต่อการสังเคราะห์ฟิล์มบาง ได้แก่ ความเข้มข้นของ $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ อัตราการไหลของแก๊สนำพา อัตราการนำแก๊สออกจากระบบ อุณหภูมิของฐานรองรับ ความถี่ของคลื่นอัลตราโซนิค เวลาที่ใช้การสังเคราะห์ เป็นต้น

14.3 ขั้นตอนประเมินคุณภาพของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ เป็นการวิเคราะห์ฟิล์มบางที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยเงื่อนไขต่าง ๆ โดยฟิล์มบางจะถูกประเมินคุณภาพในด้านต่าง ๆ ด้วยเทคนิคหลายเทคนิคด้วยกัน ได้แก่ UV-Vis Reflection-Transmission spectroscopy, Raman spectroscopy, FTIR spectroscopy, Four-point probe, Van der Pauw Hall effect measurements, Contact angle measurements, FE-SEM และ XRD โดยข้อมูลที่ได้จากการประเมินคุณภาพของฟิล์มด้วยเทคนิคต่าง ๆ มีรายละเอียดดังนี้:

- UV-Vis Reflection-Transmission Spectroscopy : เทคนิคนี้บ่งบอกสมบัติเชิงแสง ได้แก่ ดัชนีหักเหทางแสงเชิงซ้อน (Complex optical index) optical energy band gap รวมทั้งยังสามารถประเมินความหนาของแผ่นฟิล์มได้ ทั้ง ดัชนีหักเห และ optical energy band gap มีความสัมพันธ์โดยตรงกับความหนาแน่นพาหะ เป็นไปตาม Burstein-Moss effect
- Raman spectroscopy และ FTIR spectroscopy: เทคนิคนี้จะระบุ atomic-bonding structure ของฟิล์มบาง
- Four-point probe และ Van der Pauw Hall effect measurements: เทคนิคการวัดทั้งสองนี้จะบ่งบอกสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุ โดย four-point probe สามารถวัดค่าความนำไฟฟ้าของฟิล์มบางได้โดยไม่ต้องทำการเชื่อมต่อขั้วไฟฟ้าใด ๆ ลงบนชิ้นงาน ในขณะที่ Van der Pauw Hall effect measurements เป็นเทคนิคที่ใช้เพื่อระบุ electrical transport properties ของฟิล์มบาง ได้แก่ conductivity, carrier concentration, carrier mobility และ ชนิดของพาหะ ซึ่งค่าเหล่านี้ส่งผลต่อ optical energy band gap ของฟิล์มบางโดยตรง

16.2 เชิงสาธารณะ

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับในเชิงสาธารณะ ก็คือ สามารถนำไปประโยชน์/แก้ปัญหาให้กับ สังคม ชุมชน ท้องถิ่น โดยผลงานวิจัยที่ได้ดำเนินการวิจัยนี้เป็นส่วนหนึ่งที่จะนำไปสู่การพัฒนาแหล่งพลังงานทดแทนในรูปแบบของการกักเก็บพลังงาน จึงเป็นส่วนหนึ่งของการนำพาประเทศไปสู่สังคมคาร์บอนต่ำและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ซึ่งเป็นการสร้างภูมิคุ้มกันด้านการค้าจากเงื่อนไขด้านสิ่งแวดล้อม รวมทั้งช่วยแก้ปัญหาทางด้านทรัพยากรและสิ่งแวดล้อม



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

การพัฒนาและวิจัยเพื่อนำฟิล์มบางดีบุกออกไซด์มาประยุกต์ใช้กับขั้วไฟฟ้าในตัวเก็บประจุยิ่งยวด เริ่มจากในระหว่างปี 1975 และ 1980 Brian Evans Conway ได้ทำการพัฒนาตัวเก็บประจุยิ่งยวด โดยมีขั้วไฟฟ้าทำจาก ruthenium oxide โดยในปี 1991 เขาได้อธิบายความแตกต่างระหว่างพฤติกรรมในการสะสมพลังงานของตัวเก็บประจุยิ่งยวดกับแบตเตอรี่ [11] ต่อมาในปี 1999 เขาได้แสดงให้เห็นว่าความจุของตัวเก็บประจุยิ่งยวดสามารถทำให้เพิ่มขึ้นได้ด้วยการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์บนพื้นผิวของวัสดุที่ใช้ทำเป็นขั้วไฟฟ้าด้วยการถ่ายโอนประจุทั้งอิเล็กตรอนกับไอออนบวกระหว่างสารละลายอิเล็กโทรไลต์กับขั้วไฟฟ้านั้น [1,12] ถึงแม้ว่าจะมีรายงานและผลการวิจัยระบุว่า เมื่อนำ RuO_2 (ruthenium oxide) มาทำเป็นขั้วไฟฟ้าให้กับตัวเก็บประจุยิ่งยวด จะให้ความจุ (specific capacitance) สูงถึง 720 F g^{-1} [5] ก็ตาม แต่เนื่องจาก RuO_2 มีความเป็นพิษ เป็นธาตุที่ค่อนข้างหายาก และ ราคาค่อนข้างสูง จึงได้มีกลุ่มนักวิจัยหลายกลุ่มได้ทำการพัฒนาและวิจัยฟิล์มบางกลุ่มโลหะออกไซด์ เพื่อนำมาประยุกต์ใช้กับตัวเก็บประจุยิ่งยวด โดยมีนักวิจัยหลายกลุ่มด้วยกัน [5, 13, 14] ได้พบว่า ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่มีโครงสร้างระดับนาโน ไม่เป็นพิษต่อสภาพแวดล้อมและต้นทุนในการผลิตต่ำ เหมาะสมที่จะนำมาศึกษาและทำการพัฒนาเป็นขั้วไฟฟ้าสำหรับตัวเก็บประจุยิ่งยวด

กระบวนการเคลือบฟิล์มบาง SnO_2 ที่มีต้นทุนต่ำและส่งเสริมทำให้เกิดความพรุนบนเนื้อฟิล์ม ก็คือ การเคลือบฟิล์มบางด้วย Pyrolysis process ภายใต้บรรยากาศ Pyrolysis process เป็นกระบวนการที่ใช้สารละลายเกลือของโลหะ (ใช้น้ำหรือแอลกอฮอล์เป็นตัวทำละลาย) พ่นลงไปบน substrate ที่มีอุณหภูมิสูงเกิดเป็นฟิล์มของโลหะออกไซด์ขึ้น โดยที่ให้แรงเข้าไปที่หัวเข็มซึ่งจะทำให้หยดของสารละลายเกิดการแตกตัวเป็นละอองฝอยเดินทางไปยัง substrate ซึ่งเรียกกระบวนการนี้ว่า Atomization สารละลายที่เดินทางไปยัง substrate จะเกิดกระบวนการ Pyrolytic decomposition ซึ่งเป็นกระบวนการที่ดูดความร้อนจาก substrate ทำให้เกิดการสลายตัวของสารละลายและสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจนเหลือแต่องค์ประกอบของเนื้อฟิล์ม แรงที่ให้เข้าไปนั้นมีหลายประเภทจะเป็นไอน้ำความเร็วสูง อัลตราโซนิก(Ultrasonic) หรือจาก ศักย์ไฟฟ้าแรงสูง (High voltage) สามารถพิจารณาด้วยการกระจายตัวของขนาดหยดสารละลายประสิทธิภาพในการพ่น และมุมการพ่น ซึ่งการให้แรงทางไฟฟ้าจะทำให้สารละลายเกิดการแตกตัวเป็นละอองฝอย ให้ได้หยดสารละลายที่ดีและมีขนาดเท่ากัน มากกว่าเทคนิคอื่นๆ ประจุที่อยู่บนสารละลายทำให้สารละลายเดินทางไปยัง substrate มากขึ้น เนื่องจากที่ substrate มีประจุตรงข้ามกับหยดสารละลาย จึงทำให้เกิดแรงทางไฟฟ้า ซึ่งจะทำให้ประสิทธิภาพในการพ่นมากขึ้น สันฐานวิทยาของฟิล์มขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของ substrate อัตราการไหลของสารละลาย และระยะทางระหว่างเข็มกับ substrate [15]

โดยมีกลุ่มนักวิจัย Yu และ Liao [16] ได้พัฒนาแบบจำลองที่อธิบายการระเหยของหยดแอโรซอล ก่อนการฟอร์มตัวเป็นของแข็ง โดยกระบวนการสเปย์ไพโรไลซิสพบว่าหยดของสารละลายตั้งต้นที่มีขนาด

เล็กจะทำให้เกิดอนุภาคของแข็ง การเพิ่มขึ้นของจำนวนหยดจะเป็นผลให้ความเข้มข้นไอของสารละลายมากขึ้นในแก๊สพลาสมาซึ่งจะทำให้อัตราการระเหยลดลงและการตกตะกอนช้าลงตามลำดับ

นอกจากนี้ยังมีกลุ่มวิจัยของ Oh และ Kim [17] ได้ศึกษาหยดที่ระเหยในบริเวณที่อุณหภูมิต่างกัน สารละลายแอลกอฮอล์ของไทเทเนียม เตตระทอกไซด์(titanium tetraethoxide) ถูกทำให้เป็นละอองโดย ultrasonic nebulizer และไนโตรเจนถูกใช้เป็นแก๊สพลาสมา จากนั้นคำนวณการไหลของแก๊สพลาสมาและอุณหภูมิของแก๊สพลาสมา แล้วทำนายการเคลื่อนที่และการระเหยของหยดแอร์โซลการวัดประสิทธิภาพการเคลือบและการกระจายความหนาฟิล์มเปรียบเทียบกับวิถีของอนุภาค ผลจากการเปรียบเทียบพบว่า ประสิทธิภาพการเคลือบและพื้นที่ที่มีการเคลือบฟิล์มจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณการสเปรย์สารละลายและอัตราการไหลของแก๊สพลาสมาแต่ลดลงตามระยะจากหัวฉีดถึงฐานรองรับ

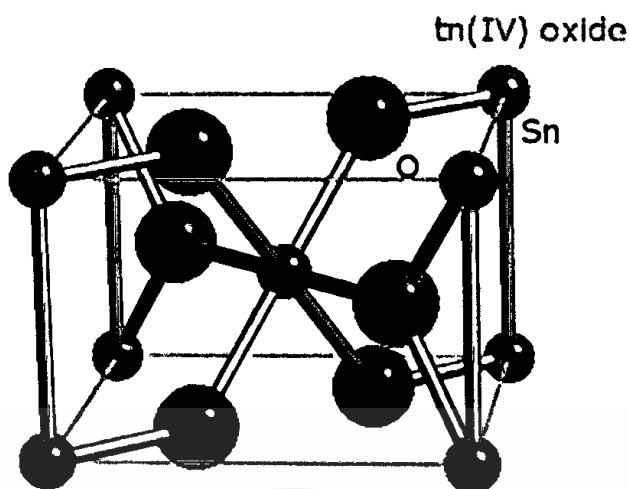
2.2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

การเคลือบฟิล์มบางเป็นกระบวนการที่มีวัตถุประสงค์เพื่อปรับปรุงหรือเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพของชิ้นงานหรือวัสดุรองรับให้มีสมบัติตามต้องการ เช่น ให้ความทนทานถาวรหรือสวยงามขึ้น ตลอดจนรวมถึงการใช้ประโยชน์ด้านอื่น วิธีการเคลือบฟิล์มบางที่มีประสิทธิภาพวิธีหนึ่งคือการเคลือบภายใต้ความเป็นสุญญากาศ ซึ่งสามารถทำได้ทั้งจากกระบวนการทางเคมี (chemical vapor deposition, CVD) หรือกระบวนการทางฟิสิกส์ (physical vapor deposition, PVD) การเคลือบฟิล์มภายใต้ความเป็นสุญญากาศด้วยกระบวนการทางฟิสิกส์แบ่งได้เป็น 2 วิธี คือ วิธีการระเหยสาร (evaporation) ทำได้โดยการให้ความร้อนกับสารที่ต้องการเคลือบจนกลายเป็นไอพุ่งเข้าจับชิ้นงานในลักษณะของฟิล์มบาง และ วิธีการสปัตเตอร์ (sputtering) ทำได้โดยการใช้อิออนพลังงานสูงวิ่งเข้าชนสารที่ต้องการเคลือบให้หลุดออกจากพื้นผิวของเป้า (target) เข้าจับชิ้นงานจนเกิดเป็นชั้นของฟิล์มบาง จากการศึกษาพบว่าการเคลือบฟิล์มด้วยวิธีการสปัตเตอร์ให้ผลการเคลือบที่ดีกว่าการระเหยสาร โดยเฉพาะอย่างยิ่งการเคลือบด้วยแมกเนตรอนสปัตเตอร์ ซึ่งมีการติดตั้งแม่เหล็กไว้ที่ด้านหลังของคาโทด ซึ่งนอกจากเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพของการเคลือบแล้วฟิล์มบางที่ได้ยังมีคุณภาพสูงกว่าอีกด้วย [18] แต่อย่างไรก็ตามการเคลือบฟิล์มบางภายใต้ระบบสุญญากาศถือได้ว่าเป็นวิธีการที่มีต้นทุนค่อนข้างสูง เนื่องจากมีต้นทุนจากระบบสุญญากาศ

ถึงแม้ว่าการกระบวนการเคลือบฟิล์มบางภายใต้สุญญากาศจะเป็นวิธีการที่ทำให้ได้ฟิล์มที่มีคุณภาพสูงรวมทั้งเนื้อฟิล์มมีลักษณะการอัดแน่นและมีความเป็นผลึกค่อนข้างสูง แต่อย่างไรก็ตามการนำฟิล์มบางไปประยุกต์ใช้งานนั้นไม่ต้องการฟิล์มบางที่มีลักษณะการอัดแน่นของเนื้อฟิล์มอีกทั้งอาจต้องการฟิล์มบางมีสมบัติของความเป็น Nano crystallinity ซึ่งกระบวนการเคลือบฟิล์มบาง SnO_2 ที่มีต้นทุนต่ำและส่งผลทำให้ได้ฟิล์มบางที่มีลักษณะเป็นรูพรุนซึ่งเหมาะสมแก่การนำไปประยุกต์ใช้เป็นชั้นไฟฟ้าของตัวเก็บประจุยิ่งยวดนั้น ได้แก่ การเคลือบฟิล์มบางภายใต้บรรยากาศด้วย Pyrolysis technique

2.1.1 ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ (Tin Oxide Thin Films)

ดีบุกออกไซด์จัดเป็นโลหะออกไซด์ชนิดหนึ่งที่มีสภาพนำไฟฟ้าสูงและโปร่งแสง โครงสร้างเชิงผลึกเป็นแบบ rutile structure [8] ดังภาพที่ 2.1 โดยมีค่า lattice constants $a = b = 4.7374 \text{ \AA}$ และ $c = 3.1864 \text{ \AA}$ อะตอมของดีบุกถูกล้อมรอบด้วยอะตอมของออกซิเจนหกตัวที่จัดเรียงตัวแบบ octahedral array ในขณะที่อะตอมของออกซิเจนถูกล้อมรอบด้วยอะตอมของดีบุกสามตัวที่จัดเรียงตัวแบบ planar array การที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 2.1 โครงสร้างทางผลึกของดีบุกออกไซด์มีโครงสร้างแบบ rutile [19]

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพของทินออกไซด์ [20]

Property	Tin(IV)oxide
Molecular Formula	SnO ₂
Crystal structure	Tetragonal, rutile
Lattice constant [Å]	a = 0.474 b = 0.319
Space group	D_{4h}^{14} or P_4 / mmm
Oxidation states	Sn ⁴⁺ , O ²⁻
Molar mass [g mol ⁻¹]	150.70
Mohs hardness [-]	6.5
Boiling point [°C]	1800-1900
Melting point [°C]	1630
Density [g cm ⁻³]	6.85
Band gap [eV]	3.6-3.8
Electrical Resistivity [Ω-cm]	$2.0 \times 10^{-3} - 6.0 \times 10^{-5}$
Transport type	N
Common extrinsic n-type dopants	Sb, F, Cl

สำหรับ SnO₂ ที่มีความบริสุทธิ์จะมีค่าช่องว่างแถบพลังงานประมาณ 3.6 eV แบบตรง และ เป็นสารกึ่งตัวนำชนิด n ซึ่งสภาพนำไฟฟ้าเกิดขึ้นเนื่องจากอะตอมของออกซิเจนเกิดเป็นที่ว่าง หรือ Oxygen deficient ดังนั้นสภาพนำไฟฟ้าของ SnO₂ บริสุทธิ์สามารถทำให้เพิ่มขึ้นด้วยการเติมด้วยธาตุ เช่น Sb, F หรือ Cl สมบัติทางกายภาพของ SnO₂ เป็นดังตารางที่ 2.1 ซึ่งทำให้ SnO₂ มีสภาพต้านทานไฟฟ้าค่อนข้างต่ำ โปร่งแสงในย่านตามองเห็นแต่จะสะท้อนแสงในช่วงอินฟราเรด มีเสถียรภาพไม่ทำปฏิกิริยาได้ง่าย และ มีความแข็งแรงค่อนข้างสูง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ฟิล์มบางกลุ่มโลหะออกไซด์ถือได้ว่าเป็นวัสดุกลุ่มหนึ่งที่มีสมบัติหลากหลายอย่างที่เหมาะสมแก่การนำไปประยุกต์ใช้ในการพัฒนาเทคโนโลยีต่าง ๆ เช่น ในปี ค.ศ. 1983 Chopra และคณะ [21] ได้ให้ความสนใจในการสังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ เนื่องจากเป็นวัสดุชนิดหนึ่งที่มีค่าความนำไฟฟ้าค่อนข้างสูงแต่โปร่งแสงในย่านตามองเห็น และ มีความเสถียรต่อสารเคมีและแรงทางกล ที่สำคัญวิธีการสังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์มีต้นทุนที่ค่อนข้างต่ำ และ ไม่เป็นพิษต่อสภาพแวดล้อม [13] ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ถูกนำไปประยุกต์ใช้กับเทคโนโลยีทางด้านอุปกรณ์นาโนอิเล็กทรอนิกส์ต่าง ๆ มากมาย อาทิเช่น อุปกรณ์ตรวจจับก๊าซ โดยอาศัยการเปลี่ยนแปลงของสมบัติบางอย่างของวัสดุที่ใช้ทำเป็นเซ็นเซอร์นั้น (เช่น สภาพการนำไฟฟ้า) เช่น แก๊สพิษจำพวกคาร์บอนไดออกไซด์ ซัสเฟออร์ หรือ เอทานอล [22] ซึ่งจากสมบัติดังกล่าวนี้จึงสามารถนำไปประยุกต์กับผู้ป่วยโรคเบาหวานได้, เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อม [23], Li-ion battery [24] หรือ สิ่งประดิษฐ์เก็บพลังงาน (energy storage) เป็นต้น

2.1.2 Ultrasonic Spray Pyrolysis

Ultrasonic spray pyrolysis (UPS) เป็นเทคนิคหนึ่งที่ยอมรับกันว่าเป็นเทคนิคที่ใช้เครื่องมือพื้นฐาน ใช้เวลาน้อย รวมทั้งสามารถเพิ่มขนาดหรือพื้นที่ผิวที่ต้องการเคลือบฟิล์มบาง และ ง่ายต่อการขยายระดับการผลิต [25] การลงทุนทางด้านเครื่องมือ อุปกรณ์ และ และ สารตั้งต้น นั้นมีราคาถูกกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการสังเคราะห์ฟิล์มบางด้วยระบบที่ต้องใช้ระบบสุญญากาศ อย่างเช่น RF magnetron sputtering หรือ Low-pressure chemical vapor deposition โดยยังคงสามารถควบคุมสมบัติและโครงสร้างระดับนาโนได้จากขั้นตอนในการสังเคราะห์ Spray pyrolysis เป็นเทคนิคการเคลือบฟิล์มบางโดยการทำให้สารตั้งต้น (precursor) ซึ่งมีสภาพเป็นได้ทั้งของแข็ง หรือ ของเหลวให้กลายเป็นละออง (nebulization) ที่มีขนาดของอนุภาคเล็กระดับไมโครจนถึงนาโน โดยมีแก๊สนำพาไปยังฐานรองรับ (substrate) ซึ่งวิธีการที่ทำให้สารตั้งต้นนั้นกลายเป็นละอองหรืออนุภาคขนาดเล็กระดับไมโครหรือนาโน มีอยู่ด้วยกันหลายวิธี เช่น การใช้ลม การให้ความร้อน หรือ การใช้กระแสไฟฟ้า แต่วิธีที่เป็นที่ยอมรับกันว่ามีประสิทธิภาพมากที่สุด คือ การสั่นด้วยคลื่นความถี่อัลตราโซนิค [25] จึงเรียกกันว่า Ultrasonic Pyrolysis เทคนิค USP เป็นเทคนิคหนึ่งที่มีหลักการเดียวกับเทคนิค Chemical vapor deposition (CVD) แต่แตกต่างกันตรงที่ เทคนิค USP มีสารตั้งต้น (Precursor) อยู่ในสถานะของเหลว ในขณะที่ เทคนิค CVD สารตั้งต้นมีสถานะเป็นแก๊ส UPS จึงเป็นเทคนิคที่ผสมผสานหลักการของทั้ง เทคนิค Spray pyrolysis กับ เทคนิค CVD เข้าไว้ด้วยกัน

2.1.2.1 Ultrasonic Nebulization and Aerosol Formation

เทคนิค USP เป็นเทคนิคที่ไม่ได้ใช้คลื่นอัลตราโซนิคในการทำให้เกิดปฏิกิริยาทางเคมี แต่มีหน้าที่ทำให้สารตั้งต้นกลายเป็นของเหลวเป็นไอหรือละอองที่มีขนาดของอนุภาคเล็ก (aerosol) ในระดับไมโครจนถึงระดับนาโน เมื่อคลื่นอัลตราโซนิคความเข้มสูงเคลื่อนที่เข้ากระแทกตัวกลางที่เป็นของเหลว เมื่อคลื่นเคลื่อนที่เข้าไปในตัวกลาง อนุภาคภายในตัวกลางจะมีการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่น ทำให้อนุภาคของของเหลวเกิดการอัดและช่วงการขยายทำให้เกิดช่วงความดันสูงและช่วงความดันต่ำเป็นจังหวะขึ้นอยู่กับความถี่ของคลื่น ในระหว่างที่เกิดช่วงความดันต่ำ คลื่นอัลตราโซนิคจะสร้างโพรงอากาศหรือฟองอากาศขึ้นภายในเนื้อของของเหลว นั้น ฟองอากาศดังกล่าวจะไม่สามารถดูดกลืน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พลังงานจากคลื่นได้เนื่องจากภายในของฟองนั้นเป็นสุญญากาศ และ จะหลุดออกจากผิวของของเหลว ในช่วงที่เกิดการอัดหรือช่วงที่เกิดความดันสูง ปรากฏการณ์นี้เรียกว่า cavitation (การสร้างโพรงอากาศโดยการใช้คลื่นความถี่สูง) ความดันในช่วงความดันสูงนี้มีค่าสูงประมาณ 2,000 atm โดยที่ฟองอากาศจะเคลื่อนที่หลุดออกมาด้วยความเร็วสูงถึง 280 m/s โดย cavitation effect ได้มีการศึกษาเป็นครั้งแรกโดย Lord Rayleigh [26] ในศตวรรษที่ 19 ลำดับขั้นตอนการเกิด aerosol จากคลื่นอัลตราโซนิค แสดงดังภาพที่ 2.2

ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของอนุภาคละออง (atomized droplet) D กับความยาวคลื่นของ Capillary waves λ (Capillary waves คือ คลื่นตามขวางที่เกิดขึ้นเนื่องจากผลของแรงตึงผิว ซึ่งมีความยาวคลื่นน้อยกว่า 2 cm มีความเร็วคลื่นอยู่ในช่วง 10-20 cm/s) มีความสัมพันธ์เป็นไปตามความสัมพันธ์ :

$$D = \alpha \lambda$$

เมื่อ α คือ ค่าคงที่

ตาม Kelvin's Formula [27] ความยาวคลื่นของ capillary wave มีค่าเป็นไปตามความสัมพันธ์

$$\lambda = \left[\frac{8\pi\gamma}{\rho f^2} \right]^{1/3}$$

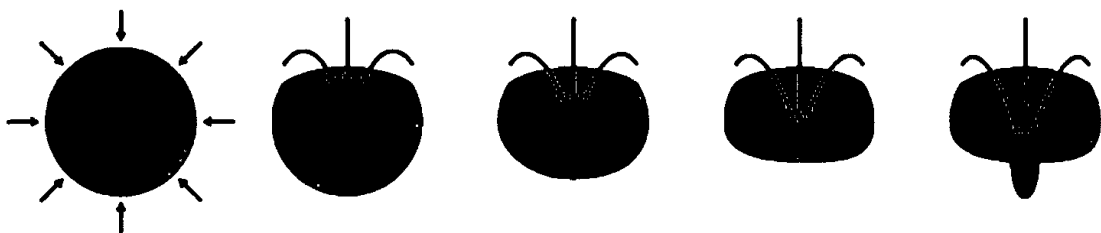
โดยที่

- γ คือ แรงตึงผิวของของเหลว (N/m)
- ρ คือ ความหนาแน่นของของเหลว (kg/m^3)
- f คือ ความถี่ของคลื่น (MHz)

ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของอนุภาคในละอองกับความถี่คลื่นอัลตราโซนิคนี้ถูกค้นพบโดย R.W. Wood และ A. L. Loomis ในปี 1927 ซึ่งต่อมาในปี 1962 Lang [12] ได้ทำการทดลองเพื่อสร้างความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของอนุภาคในละอองกับความถี่ของคลื่นซึ่งเป็นไปตามสมการดังนี้

$$D_{\text{droplet}} = 0.34 \times \left[\frac{8\pi\gamma}{\rho f^2} \right]^{1/3}$$

เมื่อ D_{droplet} คือ ขนาดของอนุภาคในละออง

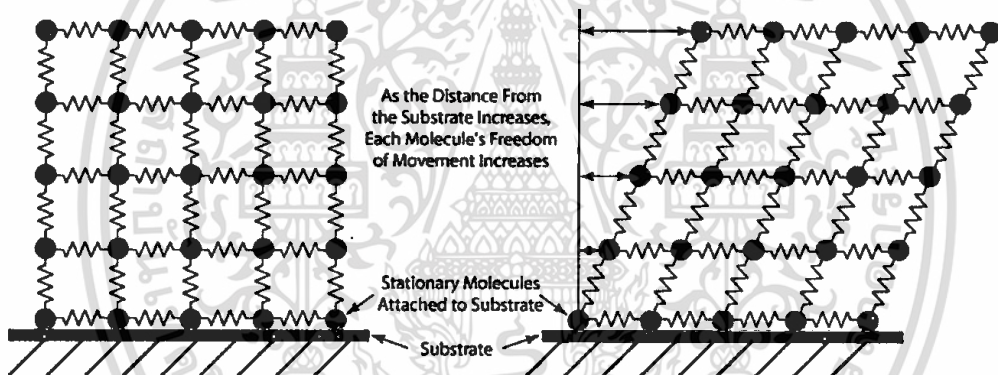


ภาพที่ 2.2 ลำดับขั้นตอนการเกิดฟองอากาศจากการที่มีคลื่นอัลตราโซนิคเข้ากระทบบกับของเหลว [28]

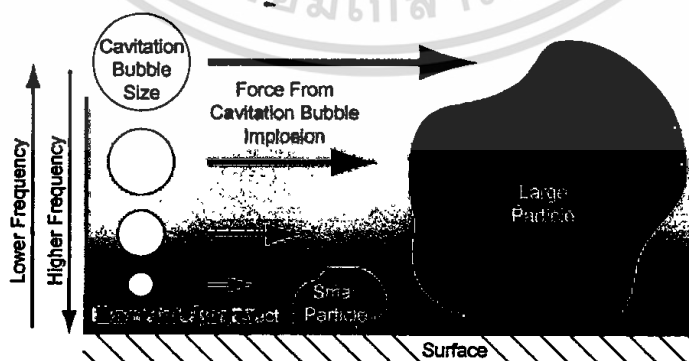
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไอหรือละอองของของเหลวเกิดขึ้นเกิดเนื่องจากมีคลื่นตามผิวหน้าของของเหลว ทำให้เกิดการถ่ายโอนโมเมนตัมระหว่างอนุภาคบนผิวหน้าของของเหลว เมื่อขนาดแอมพลิจูดมีค่าสูงพอ ส่งผลให้หยดของของเหลวที่มีขนาดเล็กหลุดออกจากผิวหน้าของของเหลวได้ ดังนั้นกำลังงานของคลื่นจึงเป็นปัจจัยที่มีผลจำนวนอนุภาคที่หลุดออกจากพื้นผิว ในขณะที่ความถี่ของคลื่นเสียงเป็นปัจจัยที่ส่งผลต่อความหนาของ barrier layer ความหนาของชั้นนี้ขนาดจะเป็นตัวกำหนดจำนวน ขนาด และ พลังงานของ atomized droplet (Barrier layer เป็นบริเวณหรือชั้นผิวหน้าของของเหลวที่ไม่เลกุลไม่สามารถเกิดเป็นฟองอากาศได้ (ultrasonic cavitation) เนื่องจากมีแรงยึดเหนี่ยวกับโมเลกุลรอบข้าง)

คลื่นอัลตราโซนิคเป็นคลื่นที่ต้องอาศัยตัวกลางในการเคลื่อนที่ การเคลื่อนที่ของคลื่นเกิดจากการสั่นไปมาของโมเลกุลหรืออะตอมของตัวกลางอยู่รอบ ๆ จุดสมดุล อย่างไรก็ตามโมเลกุลของของเหลวที่อยู่ติดกับผิวหน้าของ Piezo actuator ซึ่งเป็นของแข็ง นั้น จะถูกยึดติดและไม่สามารถเคลื่อนที่ได้ แต่ที่ระยะห่างออกไปจากรอยต่อดังกล่าว โมเลกุลของของเหลวจะสามารถเคลื่อนที่ไปมาอยู่รอบจุดสมดุล จนถึงที่ระยะห่างจากรอยต่อค่าหนึ่งจะมีโมเลกุลบางตัวที่สามารถหลุดออกจากแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลได้ ผลของ Barrier layer ที่มีต่อการยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลกับรอยต่อดังภาพที่ 2.3



ภาพที่ 2.3 โมเลกุลสีเขียวเป็นโมเลกุลที่ถูกยึดติดไว้กับพื้นผิวฐานรองรับและไม่สามารถเคลื่อนที่ได้ แต่สำหรับโมเลกุลที่ไม่ได้อยู่ติดกับพื้นผิวฐานรองรับจะเลื่อนออกไปจากตำแหน่งเดิม และสามารถเลื่อนออกไปไกลได้มากขึ้นถ้าโมเลกุลนั้นอยู่ในตำแหน่งที่ห่างออกจากพื้นผิวมากขึ้น [29]



ภาพที่ 2.4 ความถี่ของแหล่งกำเนิดคลื่นอัลตราโซนิคที่มีผลต่อขนาดของ atomized droplet และ ความหนาของ Barrier layer เมื่อถ้าใช้แหล่งกำเนิดคลื่นที่ความถี่ต่ำ ขนาดของฟองอากาศจะมีขนาดใหญ่และจะหลุดออกมาจากพื้นผิวด้วยพลังงานที่สูงกว่าเมื่อเทียบกับกรณีที่ใช้

แหล่งกำเนิดคลื่นที่มีความถี่สูงกว่า [16] ศึกษานี้เป็นเอกสารที่ตีพิมพ์ในวารสารวิชาการเกี่ยวกับเทคโนโลยีการพิมพ์ 3 มิติ ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

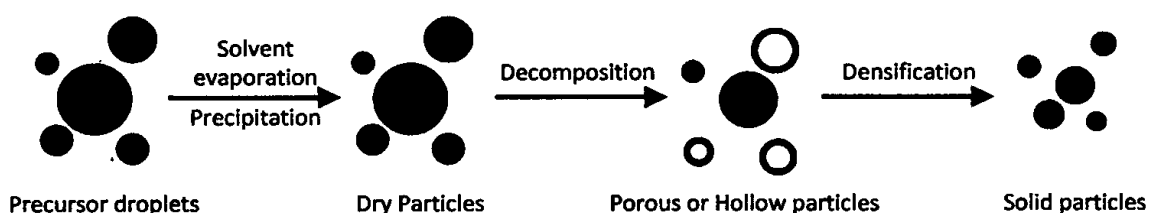
Atomized droplet จะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อโมเลกุลของของเหลวต้องมีพลังงานเพียงพอที่จะเอาชนะแรงยึดเหนี่ยวของโมเลกุลรอบข้าง ซึ่งที่มาของพลังงานเกิดจากแหล่งกำเนิดคลื่นและถูกส่งต่อผ่านทางโมเลกุลที่อยู่รอบข้าง ถ้ากำลังงานของคลื่นมีคงเดิม เมื่อความถี่ของคลื่นอัลตราโซนิคมีค่าสูงขึ้นมีผลทำให้ความหนาของ Barrier layer มีค่าลดลง Atomized droplet ที่เกิดขึ้นจะมีจำนวนมากขึ้น แต่จะมีขนาดเล็กและพลังงานต่ำกว่าในกรณีใช้คลื่นอัลตราโซนิคความถี่ต่ำกว่า ความสัมพันธ์ระหว่างความถี่กับสมบัติของ atomized droplet แสดงดังภาพที่ 2.4

2.1.2.2 Ultrasonic Spray Pyrolysis Apparatus

ระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบางด้วยเทคนิค USP จึงประกอบด้วย ทรานสดิวซ์เซอร์คลื่นอัลตราโซนิค (high frequency ultrasonic transducer) ซึ่งวางจมอยู่ในน้ำและอยู่ด้านใต้ของขวดบรรจุสารละลายตั้งต้น (Precursor solution) ซึ่งวางไว้เหนือผิวหน้า เมื่อพลังงานของคลื่นถูกส่งไปยังสารละลายโดยผ่านทางตัวกลางซึ่งอาจเป็นน้ำ จะทำให้สารละลายส่วนหนึ่งกลายเป็นละอองพุ่งออกจากผิวหน้าของสารละลาย (atomization of precursor solution) ละอองของสารละลาย (atomized precursor droplet) จะเคลื่อนที่ออกจากขวดบรรจุสารเข้าสู่ห้องนำพาและเคลื่อนที่ต่อไปยังฐานรองรับ โดยลำดับขั้นตอนของการเปลี่ยนแปลงลักษณะของ droplet แสดงดังภาพที่ 2.5 หลังจาก that precursor droplet ถูกสร้างขึ้นมาจะเคลื่อนที่ออกจากผิวหน้าของสารละลายและมีลำดับขั้นตอนหลัก ๆ ตั้งแต่การเกิดเป็น precursor droplet จนกลายเป็นฟิล์มบางดังนี้

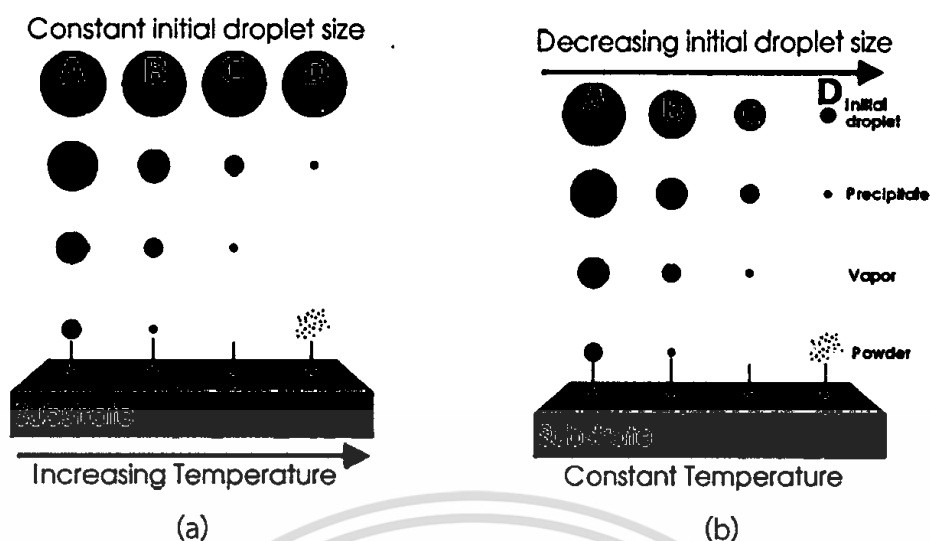
- 1) การสร้าง precursor droplet
- 2) การระเหยออกของตัวทำละลาย (Evaporation of solvents)
- 3) การแพร่ของโมเลกุลของตัวถูกทำละลาย (Diffusion of solutes)
- 4) การรวมตัวกันของโมเลกุลของตัวถูกทำละลาย (Precipitation)
- 5) การสลายองค์ประกอบของโมเลกุลส่วนเกิน (Decomposition)
- 6) Densification
- 7) การตกสะสมลงบนฐานรองรับและเกิดกระบวนการการฟอร์มตัวของฟิล์มบาง

เมื่อเกิดการตกสะสมของ precursor droplet บนพื้นผิวของฐานรองรับจะเกิด nucleation stage ต่อไป [1] แต่อย่างไรก็ตามหลังจากที่ Precursor droplets เคลื่อนที่เข้าสู่ระบบนำพาและพร้อมจะตกสะสมลงพื้นผิวของฐานรองรับนั้น droplet ของ precursor อาจจะไม่ได้อยู่ในรูปของ solid particles ทั้งหมด ทั้งนี้ยังขึ้นอยู่กับขนาดของ precursor droplet เริ่มต้น และ อุณหภูมิของระบบการนำพา โดยความสัมพันธ์ระหว่างปัจจัยทั้ง 2 ตัว กับ รูปแบบของ precursor droplet ที่จะตกสะสมลงบนฐานรองรับ แสดงดังภาพที่ 2.6



ภาพที่ 2.5 ลักษณะของ Atomized precursor droplets หลังจากเคลื่อนที่ออกมาจากด้านบนผิวหน้าของสารละลายตั้งต้น [8]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 2.6 (a) ผลของอุณหภูมิของระบบการนำพา [11] และ (b) ผลของขนาด Atomized precursor droplet เริ่มต้น [31] ที่มีต่อการฟอร์มตัวของฟิล์มบนฐานรองรับ โดยก่อนที่ atomized droplet จะตกลงสู่ฐานรองรับ droplet มีสถานะที่เปลี่ยนไปทั้งหมด 4 ขั้นตอนดังภาพที่ 2.5

จากที่กล่าวมาข้างต้น เห็นได้ ระบบสำหรับการสังเคราะห์ฟิล์มจึงประกอบด้วยส่วนสำคัญ ๆ 3 ส่วนด้วยกัน คือ

- แหล่งกำเนิดคลื่นอัลตราโซนิค ซึ่งมีหน้าที่ในการกำเนิดคลื่น โดยพลังงานคลื่นจะทำให้สารละลายตั้งต้นซึ่งมีโมเลกุลของติบูกอกอกไซด์เป็นองค์ประกอบอยู่ด้วย กลายสภาพเป็นละอองหรืออนุภาคขนาดเล็ก ซึ่งเรียกละอองขนาดเล็กนี้ว่า Atomized precursor droplet
- ระบบการนำพา Atomized precursor droplet เพื่อให้เกิดการนำพา droplet ไปยังฐานรองรับ ในส่วนของการนำพานี้ ในบางระบบได้ทำการติดตั้งขดลวดให้ความร้อนไว้กับส่วนการนำพานี้ เพื่อเป็นการระเหยองค์ประกอบที่ไม่ใช่ องค์ประกอบ (decomposition) ของฟิล์มบางออกไป ก่อนที่ atomized droplet จะเกิดการฟอร์มตัวกลายเป็นฟิล์มบางบนฐานรองรับ
- ฐานรองรับ (substrate) ซึ่งจะถูกติดตั้งไว้ใน Pyrolysis reactor หลังจาก that droplet ที่ถูก decomposition แล้วจะตกสะสมลงบนฐานรองรับเพื่อเข้าสู่กระบวนการการเกิดฟิล์มต่อไป แต่ในกรณีที่ระบบไม่ได้ทำการติดตั้งขดให้ความร้อนไว้ที่ส่วนการนำพานั้น ฐานรองรับจะถูกให้ความร้อนค่าหนึ่งเพื่อเป็นการ decomposition droplet ที่ตกลงสู่ฐานรองรับ

2.1.2.3 Kinetic of ultrasonic spray pyrolysis process

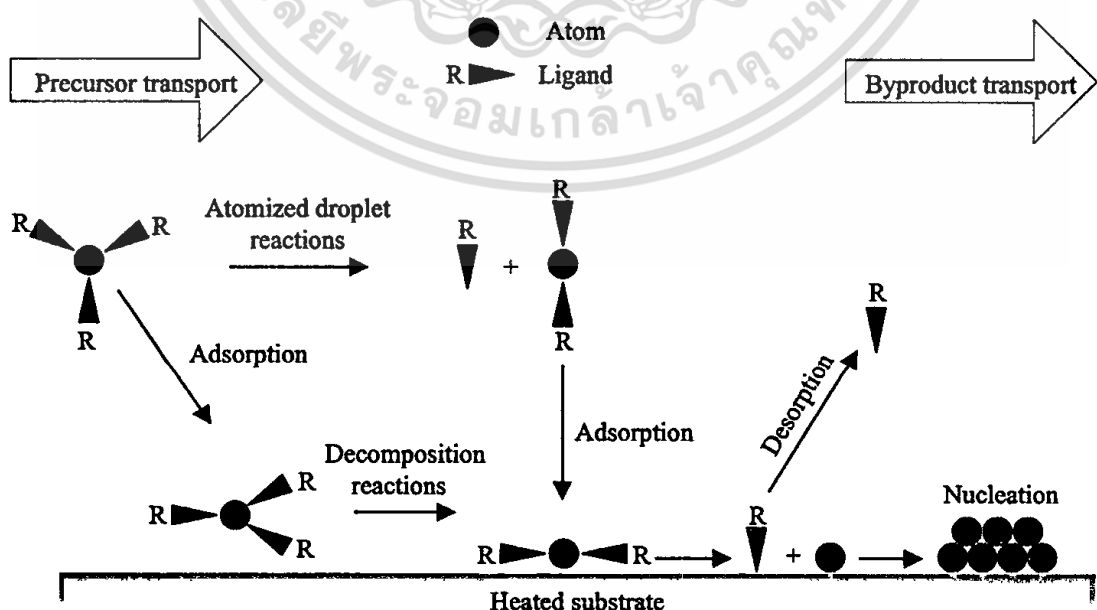
USP เป็นเทคนิคที่หนึ่งถือได้ว่าเป็นเทคนิคที่ใช้หลักการของการตกสะสมไอเชิงเคมี (Chemical Vapor Deposition, CVD) แต่ สารตั้งต้นที่ใช้นั้นอยู่ในสถานะของเหลว ไม่ใช่แก๊ส UPS จึงเป็นเทคนิคที่ผสมผสานหลักการของทั้ง เทคนิค Spray pyrolysis กับ เทคนิค CVD เข้าไว้ด้วยกัน โดยหลังจากที่สารละลายตั้งต้นถูกทำให้เป็นละอองแตกตัวออกมาด้วยคลื่นอัลตราโซนิคและถูกแก๊สนำพานำพา Precursor droplets ตกลงบนพื้นผิวของฐานรองรับ จะมีขั้นตอนที่สำคัญด้วยกัน 2 ขั้นตอน คือ

นอกจากนี้ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้สำหรับการใช้งานเท่านั้น เมื่อผู้ใช้เห็นชอบที่จะใช้เอกสารฉบับนี้ กรุณาแจ้งให้เจ้าของเอกสารทราบทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Nucleation stage and Growth stage ทั้งสองขั้นตอนมีผลต่อสมบัติของฟิล์มบาง ขั้นตอนของการก่อตัวเป็นฟิล์มบางดีบุกออกไซด์บนพื้นผิวรองรับจะเริ่มขึ้น โดยหลังจากนี้มีกระบวนการที่เกิดขึ้นได้หลายกระบวนการ เช่น การควบแน่น (condensation) การดูดซับ (adsorption) การหลุดออก (desorption) การแพร่ไปตามพื้นผิวหรือแพร่เข้าสู่ใต้พื้นผิว จนทำให้เกิดการนิวคลีเอชันของดีบุกออกไซด์ และ นิวคลีเอชันเหล่านี้จะพัฒนาตัวจนกลายเป็นฟิล์มบางต่อไป กระบวนการเหล่านี้เป็นฟังก์ชันที่ซับซ้อนกับอุณหภูมิของพื้นผิว โครงสร้างและองค์ประกอบของพื้นผิว รวมทั้งอัตราการนำพา precursor droplets ซึ่งมีค่าขึ้นอยู่กับอัตราการไหลเข้าและออกของแก๊สนำพา ซึ่งมีหลักการเช่นเดียวกัน Chemical vapor deposition (CVD) process แสดงดังภาพที่ 2.7 จากเทคนิคการสังเคราะห์ฟิล์มบางด้วยเทคนิค USP ขนาดของ nuclei ขึ้นอยู่กับปัจจัย 2 อย่างด้วยกันคือ ขนาดของ atomized droplet และ อุณหภูมิของฐานรองรับ ความสัมพันธ์ดังกล่าวแสดงดังในภาพที่ 2.6

จากผลการวิจัยเป็นที่ยอมรับกันทั่วไปว่า การควบคุมกระบวนการเกิดนิวคลีเอชันซึ่งเป็นสถานะเริ่มต้นก่อนที่จะพัฒนาต่อไปเป็นผลึกและฟิล์มบางของดีบุกออกไซด์ในที่สุดนั้น มีความสัมพันธ์โดยตรงต่อโครงสร้างผลึกพหุพันธ์ (polycrystalline film) ขนาดของเกรน (grain size) ตลอดจนการเกิดโพรงระดับนาโน ระดับไมโครและระดับแมกโครในเนื้อฟิล์ม ซึ่งมีผลโดยตรงต่อสมบัติการนำไฟฟ้าและสมบัติเชิงแสง รวมถึง โครงสร้างและลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบาง

หลังจากสิ้นสุดกระบวนการนิวคลีเอชัน จากนั้น nuclei จะค่อย ๆ เกาะกลุ่ม และ รวมตัวกัน จนเกิดเป็นกลุ่มก้อนใหญ่ขึ้นจนกลายเป็นผลึก ผลึกจะขยายขนาดใหญ่ขึ้นจนเกิดการชนกันกับผลึกรอบข้างจึงเกิดเป็น grain boundaries และ ขยายตัวต่อไปจนเกิดเป็นฟิล์มต่อเนื่องเป็นเนื้อเดียว ความหนาแน่นในการเกิดนิวคลีเอชัน จะเป็นตัวกำหนดความหนาสุดท้าย ขนาดเฉลี่ยของผลึก ความสม่ำเสมอ การยึดติดบนฐานรอง ความเป็นรูพรุนของวัสดุ และ ความเรียบของฟิล์ม โดยทั่วไปแล้ว ความหนาแน่นของนิวคลีเอชันสูงจะทำให้ขนาดของผลึกมีขนาดเล็กในระดับนาโน [32] ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นของนิวคลีเอชันกับขนาดของเม็ดผลึกแสดงดังภาพที่ 2.8



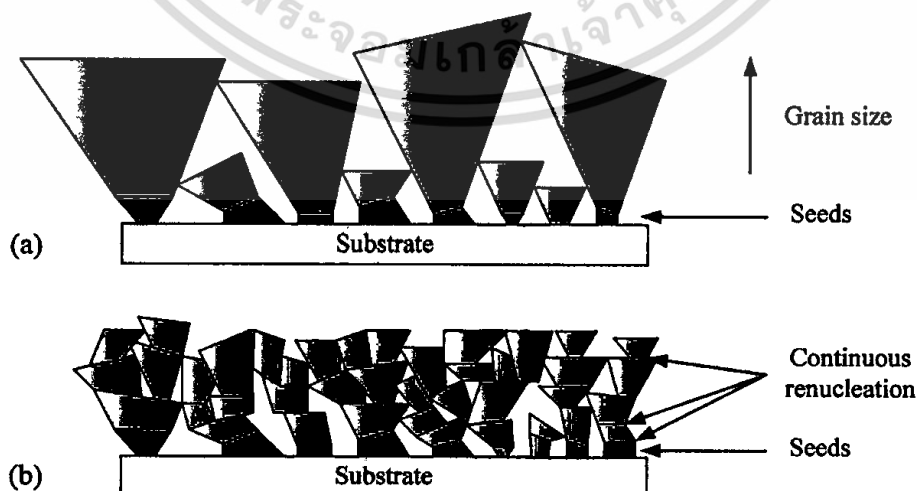
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนในภาพที่ 2.7 ขั้นตอนการฟอร์มตัวเป็น nuclei [33] ให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในระดับอะตอมหรือโมเลกุลกระบวนการเกิดการนิวเคลียสจะเกี่ยวข้องกับปรากฏการณ์ต่อไปนี้

- อะตอมหรือโมเลกุลจะเคลื่อนที่เข้าชนพื้นผิวของฐานรองและเกิดการดูดซับบนพื้นผิว
- อะตอมหรือโมเลกุลที่ถูกดูดซับอาจหลุดออกจากพื้นผิว หรืออาจเกิดการแพร่ไปตามพื้นผิวหรือแพร่เข้าไปในเนื้อของฐานรอง หรืออาจเกิดการรวมตัวทางเคมีกับอะตอมอื่นบนพื้นผิว
- เมื่อเวลาผ่านไปความหนาแน่นของอะตอมหรือโมเลกุลที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวจะมากขึ้น และ เกิดการรวมตัวกันของอะตอมรอบข้าง เกิดเป็นกลุ่มอะตอม (cluster)
- กลุ่มอะตอมหรือกลุ่มของโมเลกุลอาจโตขึ้นหรือเล็กลงขึ้นกับเสถียรภาพเชิงเทอร์โมไดนามิกส์ อัตราการดูดซับจากสถานะก๊าซ และการแพร่จากพื้นผิวรอบข้าง
- เมื่อขนาดของกลุ่มอะตอมมีค่าถึงขนาดวิกฤติ (critical size) จะเกิดสภาวะเสถียรเชิงเทอร์โมไดนามิกส์ และสามารถขยายตัวต่อไปได้เรื่อยเมื่อมีอะตอมใหม่ถูกดูดซับเข้ามา

หลังจากสิ้นสุด nucleation stage จะเริ่มเข้าสู่ Growth process ซึ่งเป็นขั้นตอนของการฟอร์มตัว nuclei ให้เกิดเป็นชั้นของฟิล์มบางขึ้น ซึ่งในขณะที่ฟอร์มตัวเป็นชั้นของฟิล์มบางนี้ สามารถเกิด nucleation stage ได้ด้วย เรียกว่า renucleation process ดังภาพที่ 2.8 โดยรูปแบบของการฟอร์มตัวขึ้นเป็นชั้นฟิล์มบาง หรือเรียกว่า Growth mode จะมีอยู่ด้วยกัน 3 โหมด คือ

- Frank – van der Merwe : Smooth layer-by-layer growth
- Volmer – Weber : Island growth
- Stranski – Krastonov : Layer plus island growth

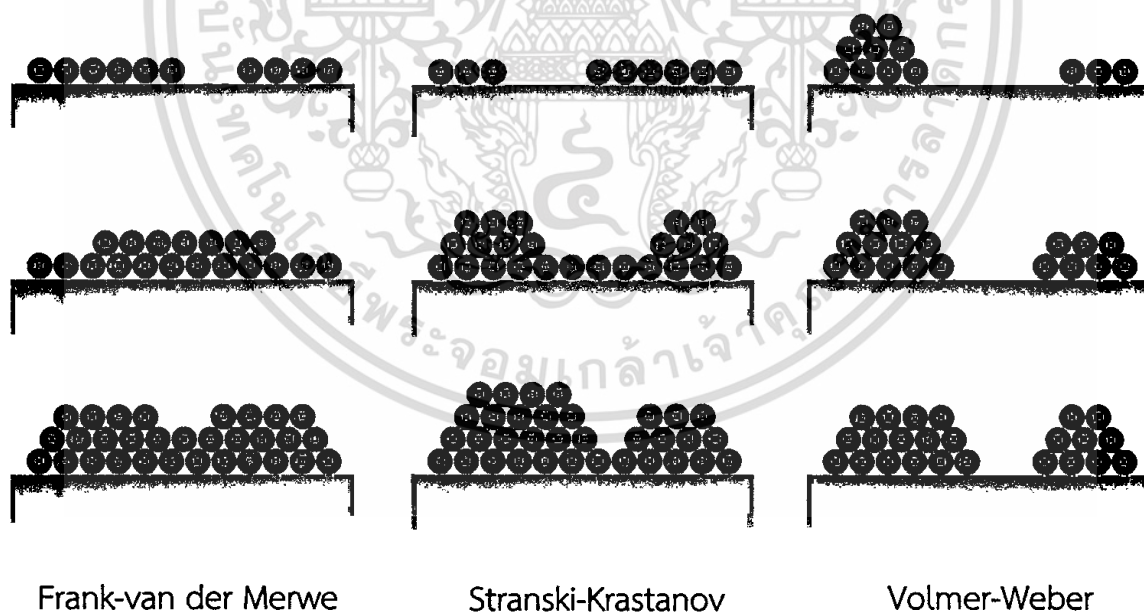


ภาพที่ 2.8 ความหนาแน่นของอัตราการเกิดนิวเคลียส เมื่อมีความหนาแน่นของจำนวนนิวเคลียสสูงจะส่งผลทำให้ขนาดของเกรนมีขนาดใหญ่ (a) ความหนาแน่นน้อย (b) ความหนาแน่นสูง [34]

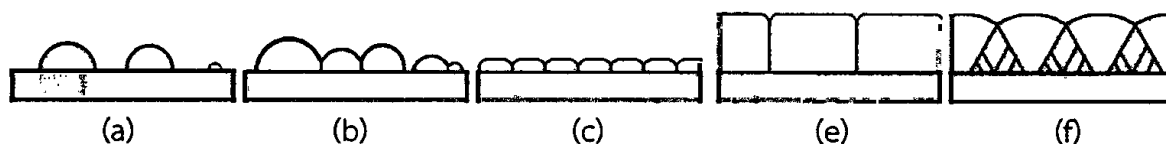
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์หรือการเข้าถึงเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ในการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การฟอร์มตัวของฟิล์มจะอยู่ในโหมดใดนั้นขึ้นอยู่กับ wettability ของโมเลกุลที่จะเคลือบลงบนฐานรองรับ ซึ่ง wettability นี้มีความสัมพันธ์โดยตรงกับ surface energy ของฐานรองรับที่สัมพันธ์กับ surface tension ของโมเลกุล โดยฟิล์มที่เกิดการฟอร์มตัวในโหมด Frank-van-der-Merwe ("layer-by-layer) ได้นั้น ฐานรองรับจะต้องมีโครงสร้างที่สมบูรณ์แบบ และ ฟิล์มที่จะทำการปลูกก็ควรจะมีการจัดเรียงตัวของอะตอมเช่นเดียวกับฐานรองรับ ฟิล์มจะฟอร์มตัวขึ้นไปทีละชั้นของระดับอะตอม โดยจะต้องเกิดความสมดุลระหว่างกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาของโมเลกุลที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวด้วยตัวเอง (adsorbate-adsorbate interaction) กับ ปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับกับพื้นผิว (adsorbate-surface interaction) ซึ่งการฟอร์มตัวของฟิล์มด้วยโหมด Frank-van-der-Merwe ถือว่าเป็นกรณีอุดมคติ

สำหรับ Stranski-Krastonov mode เป็นโหมดการฟอร์มตัวของฟิล์มบางที่เกิดขึ้นได้เมื่อ adsorbate-surface interaction มีค่ามากกว่า adsorbate-adsorbate interaction ซึ่งจะเกิดขึ้นก็ต่อเมื่อ surface energy ของพื้นผิวมีค่าสูงพอ และ โหมด Volmer-Weber mode จะเกิดขึ้นได้เมื่อ adsorbate-adsorbate interaction มีค่ามากกว่า adsorbate-surface interaction การฟอร์มตัวของฟิล์มในลักษณะนี้เกิดขึ้นเนื่องจาก surface tension ระหว่างโมเลกุลที่จะถูกดูดซับมีค่ามากและ surface energy ของพื้นผิวมีค่าไม่สูงมากนัก โหมดของการปลูกฟิล์ม [35] ทั้ง 3 โหมดแสดงดังภาพที่ 2.9 ซึ่งการเคลือบฟิล์มบางโลหะออกไซด์ลงบนฐานรองรับด้วยเทคนิค USP นี้ Growth mode จะอยู่ในโหมด Volmer - Weber ลำดับขั้นตอนตั้งแต่ Nucleation stage จนถึง Growth stage ซึ่งเกิดขึ้นบนพื้นผิวของฐานรองรับมีความเป็นไปได้ที่จะเกิดขึ้นดังภาพที่ 2.10



ภาพที่ 2.9 รูปแบบของการเกิดฟิล์มบนฐานรองรับมีอยู่ด้วยกัน 3 โหมด (a) Frank-van-der-Merwe mode, (b) Stranski-Krastanov mode และ (c) Volmer-Weber mode [35]



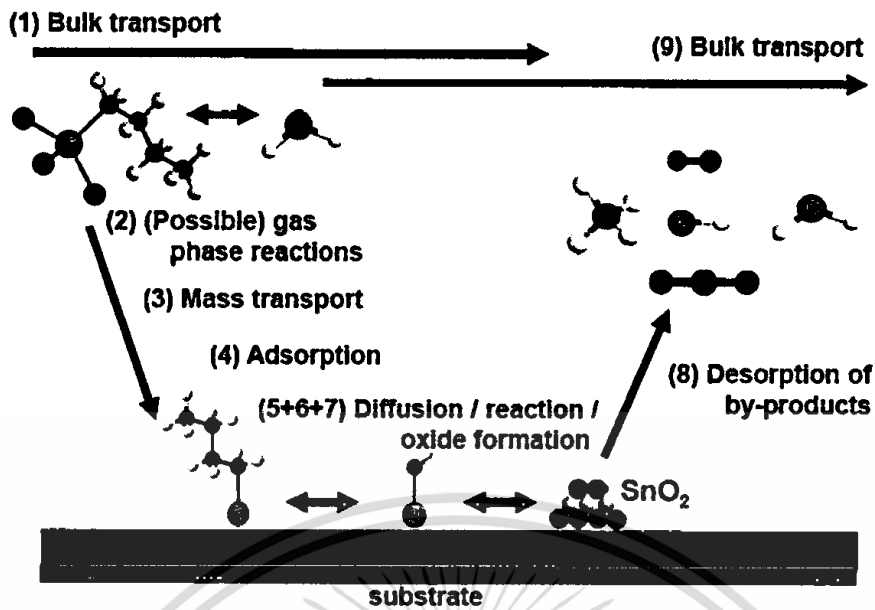
ภาพที่ 2.10 การฟอร์มตัวของฟิล์มบางในโหมด Volmer–Weber growth mode เริ่มจากโมเลกุลถูกดูดซับบนพื้นผิวและเกิด nucleation state steps (a) หลังจากนั้น nucleation เคลื่อนที่เข้าหากัน (impingement) (b) เริ่มรวมตัวกัน (coalescence) (c) และ ในที่สุดเกิดการฟอร์มตัวเป็นฟิล์มบางซึ่งอาจมีลักษณะเป็น columnar thickening (d) หรือ ฟอร์มตัวแล้วมีลักษณะเป็น polycrystalline thickening (e) [36]

2.1.3 Growth mechanism

สำหรับกระบวนการการเกิดฟิล์มบาง SnO_2 ที่เกิดจาก aerosol spray pyrolysis technique จะเกิดขึ้นได้ต้องมีองค์ประกอบ 4 ส่วนด้วยกัน ได้แก่ 1. Precursor droplet ที่มี Sn เป็นองค์ประกอบอยู่ด้วย 2. แหล่งกำเนิดของอะตอมออกซิเจน 3. แก๊สนำพา และ 4. พื้นผิวของฐานรองรับ โดยขั้นตอนตั้งแต่การกำเนิด Precursor droplet และถูกขนส่งหรือถูกนำพาเข้าสู่ระบบการนำพาจนตกกระทบบนฐานรองรับ จนในที่สุดเกิดหรือฟอร์มตัวจนกลายเป็นฟิล์มบาง SnO_2 มีขั้นตอนอยู่หลายขั้นตอนด้วยกัน โดยขั้นตอนที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการการเกิดเป็นฟิล์มบาง มีดังนี้

1. Bulk transport towards the surface
2. (Possible) gas phase reactions
3. Mass transport towards the surface
4. Adsorption at the surface
5. Diffusion of adsorbents at the surface
6. Reaction at the surface
7. Oxide formation
8. Desorption of gaseous reaction products
9. Bulk transport from the surface

กระบวนการการเกิดฟิล์มของ SnO_2 บนฐานรองรับทั้ง 9 ลำดับขั้นตอนเป็นไปตามดังภาพที่ 2.11

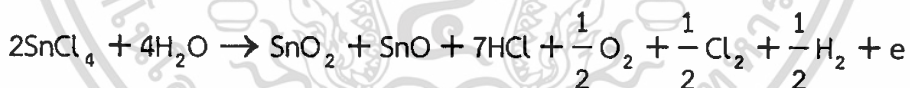


ภาพที่ 2.11 ขั้นตอนการเกิดฟิล์มบาง SnO₂ บนฐานรองรับ [37]

สำหรับ Aerosol spray pyrolysis ฟิล์มบาง SnO₂ ที่เกิดจากการเตรียมด้วยสารตั้งต้น Stannic chloride pentahydrate (SnCl₄.5H₂O) จะเป็นไปตามสมการทางเคมี [38] ดังนี้



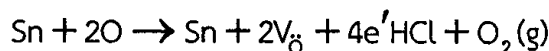
แต่อย่างไรก็ตามถ้าการเตรียมฟิล์ม SnO₂ แล้วเกิด formation of SnO₂ phase อย่างเดียว จะมีผลทำให้ฟิล์มบางมีสมบัติทางไฟฟ้าเป็นฉนวน ความนำไฟฟ้าของ SnO₂ thin film เกิดขึ้นเนื่องจากการสูญเสียสัดส่วนทางเคมี หรือ เกิด nonstoichiometric นั่นคือ จะต้องเกิด SnO phase ด้วย ซึ่งยังผลทำให้เกิด oxygen vacancy ขึ้นด้วย โดย chemical reaction ที่เกิด SnO Phase เป็นดังนี้



และ



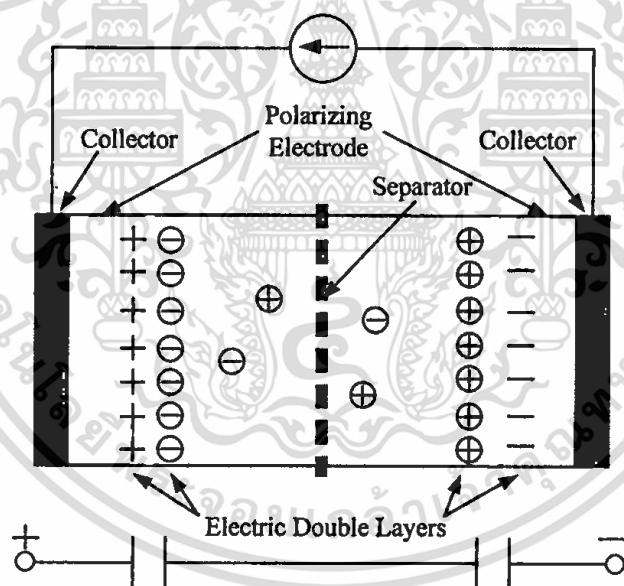
โดย defect reaction ที่ formation of oxygen vacancy สามารถเกิดขึ้นได้ เป็นไปตามสมการทางเคมี ดังนี้



ดังนั้น การเตรียมฟิล์มบาง SnO₂ นอกจากจะมี SnO₂ phase แล้ว ฟิล์มบางยังจะมี SnO_{2-x}(V_O)_xe'_{2x} เกิดขึ้นในเนื้อฟิล์มด้วย เมื่อ x คือ สัดส่วนที่ทำให้เกิด nonstoichiometry V_O คือ doubly ionized oxygen vacancy และ e'_{2x} คือ อิเล็กตรอนสำหรับ charge neutrality

2.1.4 Supercapacitor

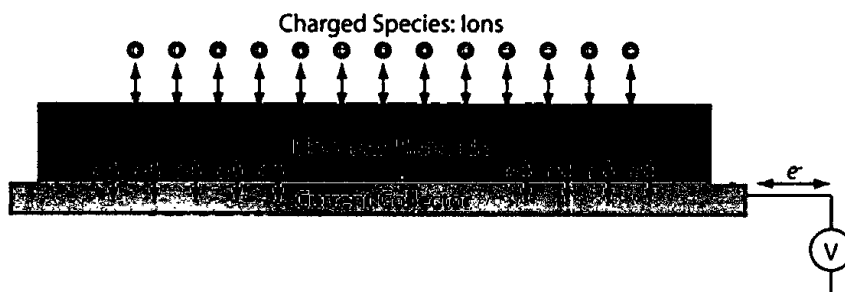
เป็นที่ทราบกันดีว่า ตัวเก็บประจุจะเก็บสะสมพลังงานไว้ในรูปของสนามไฟฟ้าสถิต ในขณะที่แบตเตอรี่เก็บสะสมพลังงานไว้ในรูปพลังงานเคมี ในขณะที่ตัวเก็บประจุยิ่งยวดเป็นอุปกรณ์เคมีเชิงไฟฟ้า ที่สามารถกักเก็บพลังงานไฟฟ้าที่มีความหนาแน่นของพลังงานไฟฟ้ามากกว่าตัวเก็บประจุแบบธรรมดา และจ่ายกำลังงานได้มากกว่าแบตเตอรี่ ตัวเก็บประจุยิ่งยวดไม่สามารถใช้ทดแทนแบตเตอรี่แต่เป็นส่วนเติมเต็มช่องว่างระหว่างแบตเตอรี่และตัวเก็บประจุแบบธรรมดา ตอบสนองความต้องการในการใช้พลังงานและกำลังงานที่หลากหลาย เช่น ใช้เป็นอุปกรณ์สำรองไฟสำหรับเครื่องใช้ไฟฟ้า อุปกรณ์หน่วยความจำ (memory) เก็บกักพลังงานไฟฟ้าจากเซลล์แสงอาทิตย์และพลังงานลม นอกจากนี้ยังทำหน้าที่เป็นอุปกรณ์เสริมกำลังให้กับรถไฟฟ้าแบบไฮบริด (hybrid electric vehicles, HEVs) ซึ่งเป็นการใช้งานร่วมกันระหว่างเครื่องยนต์ที่ใช้น้ำมันและมอเตอร์ไฟฟ้าที่ขับเคลื่อนด้วยแบตเตอรี่ แบตเตอรี่จะให้กำลังงานสำหรับการเร่งและเก็บสะสมพลังงานในขณะที่เบรก (regeneration braking) แต่การดิสชาร์จและชาร์จแบตเตอรี่อย่างรวดเร็วจะทำให้อายุการใช้งานและประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ลดลง และเพื่อให้แบตเตอรี่มีกำลังสูงพอในช่วงสั้น ๆ สำหรับการเร่งเพื่อออกตัวจำเป็นให้แบตเตอรี่ขนาดใหญ่กว่าที่ควรจะเป็นสำหรับการใช้งานปกติ ทำให้ระบบมีน้ำหนักเพิ่มขึ้นโดยไม่จำเป็น



ภาพที่ 2.12 โครงสร้างทั่วไปของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบ EDLC [12]

ตัวเก็บประจุยิ่งยวดซึ่งเป็นอุปกรณ์กักเก็บพลังงานไฟฟ้าด้วยปฏิกิริยาทางเคมีนั้น มีอยู่ด้วยกัน 2 แบบ ได้แก่ Electric/electrochemical double layer capacitor (EDLC) และ Pseudocapacitor โดยความแตกต่างของตัวเก็บประจุยิ่งยวดทั้งสองชนิดนี้ เกิดขึ้นเนื่องจากกระบวนการและกลไกในการเก็บหรือสะสมประจุไว้ใน ตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบ double-layer capacitance นั้น ประจุชนิดหนึ่งจะสะสมอยู่ที่ขั้วไฟฟ้าที่รอยต่อระหว่างขั้วไฟฟ้ากับสารอิเล็กโทรไลต์ และประจุชนิดตรงข้ามจะสะสมอยู่ในสารอิเล็กโทรไลต์ ดังภาพที่ 2.12 โดยทั่วไปแล้ววัสดุหลักที่ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าคือคาร์บอน ส่วนสารอิเล็กโทรไลต์อาจเป็น aqueous หรือ non-aqueous ก็ได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

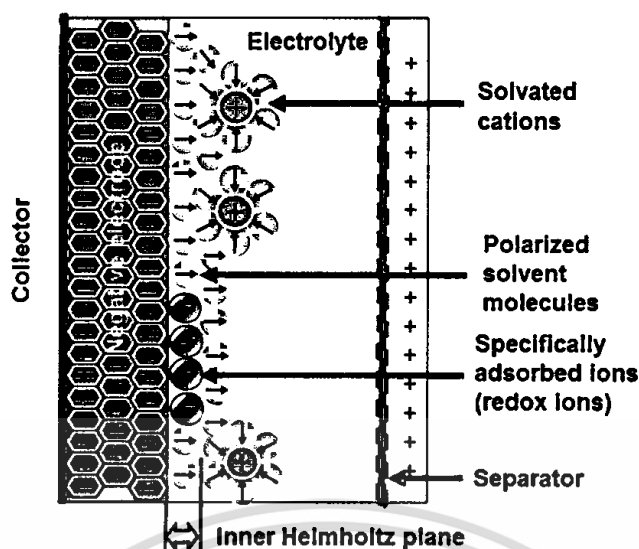


ภาพที่ 2.13 โครงสร้างทั่วไปของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบ Pseudocapacitor [39]

สำหรับตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบ Pseudocapacitor สะสมหรือเก็บประจุไว้ที่ขั้วไฟฟ้าโดยอาศัย redox reactions กระบวนการหรือกลไกการถ่ายโอนประจุโดยอาศัยปฏิกิริยาทางเคมี (Faradic charge transfer) หรือก็คือ Faradic reaction ดังภาพที่ 2.13 โดยจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วบนผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า จึงเป็นที่มาของชื่อ Pseudo-capacitor โดย redox reactions ที่เกิดขึ้นเป็นแบบย้อนกลับไม่ได้ (Irreversible process) หรือที่เรียกกันว่า electrosorption process ซึ่งเป็นกระบวนการการดูดซับไอออนหรือโมเลกุลที่ออกมาสารละลายอิเล็กโทรไลต์ไว้บนผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า ซึ่งอัตราการดูดซับนี้มีค่าขึ้นอยู่กับความต่างศักย์ระหว่างผิวหน้าของขั้วไฟฟ้ากับสารละลาย

ตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่มีรายงานจนถึงปัจจุบันแบ่งตามชนิดของขั้วไฟฟ้าได้เป็น 3 ประเภท คือ activated carbon [40, 41], metal oxide [6, 7] และ electronically conducting polymer [42, 43] ตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่มีขั้วไฟฟ้าขั้วไฟฟ้าชนิด electronically conducting polymer ขณะนี้ยังอยู่ในขั้นวิจัย ตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่มีขั้วไฟฟ้าเป็น activated carbon ได้รับการพัฒนามากที่สุด เนื่องจากมีราคาถูก มีความจุ (capacitance) สูงและมีอายุการใช้งานยืนยาว ประจุไฟฟ้าสถิตจะถูกกักเก็บที่รอยต่อระหว่าง activated carbon กับ อิเล็กโทรไลต์แบบชั้นคู่ (activated carbon/electrolyte double layer interface) โดยไม่มี faradaic reactions เกิดขึ้นระหว่างขั้วไฟฟ้ากับสารอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งต่างจากการชาร์จและดิสชาร์จของแบตเตอรี่ซึ่งมี faradaic reactions เกิดขึ้นทำให้วัสดุมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเชิงเคมี เช่น เปลี่ยน lead dioxide ไปเป็น lead sulfate และเปลี่ยน lead metal ไปเป็น lead sulfate ในการดิสชาร์จของแบตเตอรี่แบบ lead-acid

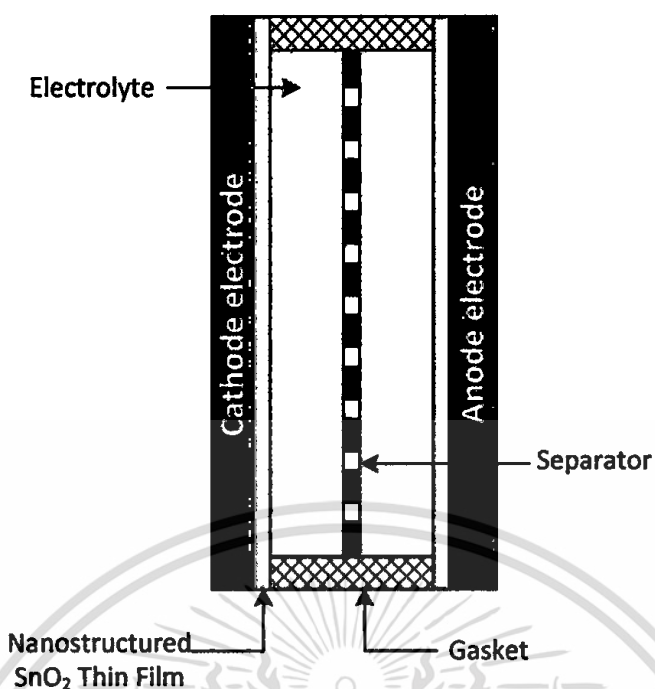
สำหรับตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่มีขั้วไฟฟ้าเป็น metal oxide จะให้กำลังงานสูง เนื่องจากการเก็บสะสมประจุจะเกิดขึ้นทั้งแบบ electrochemical double layer และ Faradic reactions โดยมีลักษณะการเก็บสะสมประจุที่ขั้วไฟฟ้าแสดงดังภาพที่ 2.14 โดยมีรายงานวิจัยว่า ตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่มีขั้วไฟฟ้าทำจากฟิล์มบางของ RuO_2 จะให้พลังงานและความจุสูง แต่เนื่องจากความเป็นพิษ จึงไม่เป็นที่นิยม ในขณะที่ SnO_2 นั้นมีราคาค่อนข้างต่ำ ผลิตและสร้างได้ง่าย รวมทั้งไม่เป็นมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม ส่วนสารอิเล็กโทรไลต์อาจเป็น aqueous หรือ non-aqueous ก็ได้



ภาพที่ 2.14 โครงสร้างทั่วไปของตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่มีขั้วไฟฟ้าทำจากโลหะออกไซด์ ซึ่งเกิดการสะสมประจุทั้งแบบ electrochemical double layer และ Faradic reactions จึงทำให้มีค่าความจุสูง [12]

ตัวเก็บประจุยิ่งยวด (supercapacitor, ultracapacitor หรือ electrochemical capacitor) เป็นอุปกรณ์กักเก็บพลังงานไฟฟ้าที่รวมข้อดีของแบตเตอรี่ที่สามารถเก็บกักพลังงานได้มากและตัวเก็บประจุที่สามารถจ่ายกำลังงานได้สูงในช่วงเวลาสั้น ๆ เข้าไว้ด้วยกัน ตัวเก็บประจุยิ่งยวดถูกพัฒนาขึ้นเพื่อตอบสนองความต้องการในการจ่ายกำลังงานสูงในช่วงเวลาสั้น ๆ เช่น การขนส่ง (รถยนต์ไฮบริด) เครื่องใช้ไฟฟ้า อุปกรณ์การแพทย์และอุปกรณ์ทางการแพทย์แบบพกพา อย่างไรก็ตาม คุณสมบัติของตัวเก็บประจุยิ่งยวด (ความหนาแน่นพลังงานและกำลัง ตลอดจนอายุการใช้งาน) ยังจำเป็นต้องปรับปรุงให้สอดคล้องกับความต้องการคุณสมบัติที่สูงขึ้นตามการใช้งานอย่างรวดเร็ว พลังงานสูงสุด (E_{max}) และกำลังงานสูงสุด (P_{max}) ของตัวเก็บประจุยิ่งยวดมีค่า $E_{max}=(CV^2)/2$ และ $P_{max}=V^2/(4R)$ ตามลำดับ (เมื่อ C คือค่าความจุของตัวเก็บประจุ U คือศักย์ไฟฟ้าของตัวเก็บประจุ และ R คือความต้านทานภายใน (total equivalent series resistance, ESR) ของตัวเก็บประจุ

โดยท้ายสุดแล้วทางผู้ดำเนินการวิจัยคาดว่าต้นแบบของตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่มีขั้วไฟฟ้าทำจากฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่ได้สังเคราะห์ขึ้นในห้องปฏิบัติการวิจัย โดยฟิล์มบางดีบุกออกไซด์จะถูกเคลือบลงบนฐานรองรับที่ทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้า เช่น แผ่นอลูมิเนียม หรือ โลหะสแตนเลส โครงสร้างตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่มีขั้วไฟฟ้าทำจากฟิล์มบางดีบุกออกไซด์แสดงดังภาพที่ 2.15 ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าที่ทำจากแผ่นอลูมิเนียมหรือโลหะสแตนเลสบางที่ถูกเคลือบด้วยฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่มีโครงสร้างระดับนาโน ตัวแยก (separator) เป็นวัสดุ Polytetra fluoroethylene (PTFE) membrane ที่มีรูพรุน และ สารอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสม เซลล์จะถูกผนึกด้วย gasket ที่เหมาะสม ซึ่งการดำเนินการสร้างต้นแบบของตัวเก็บประจุยิ่งยวดเพื่อศึกษาสมบัติในการเก็บประจุนั้นจะได้ดำเนินการสร้างในโอกาสอันเหมาะสมถัดไป



ภาพที่ 2.15 โครงสร้างของตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่จะสร้างขึ้นเพื่อทำการทดสอบ

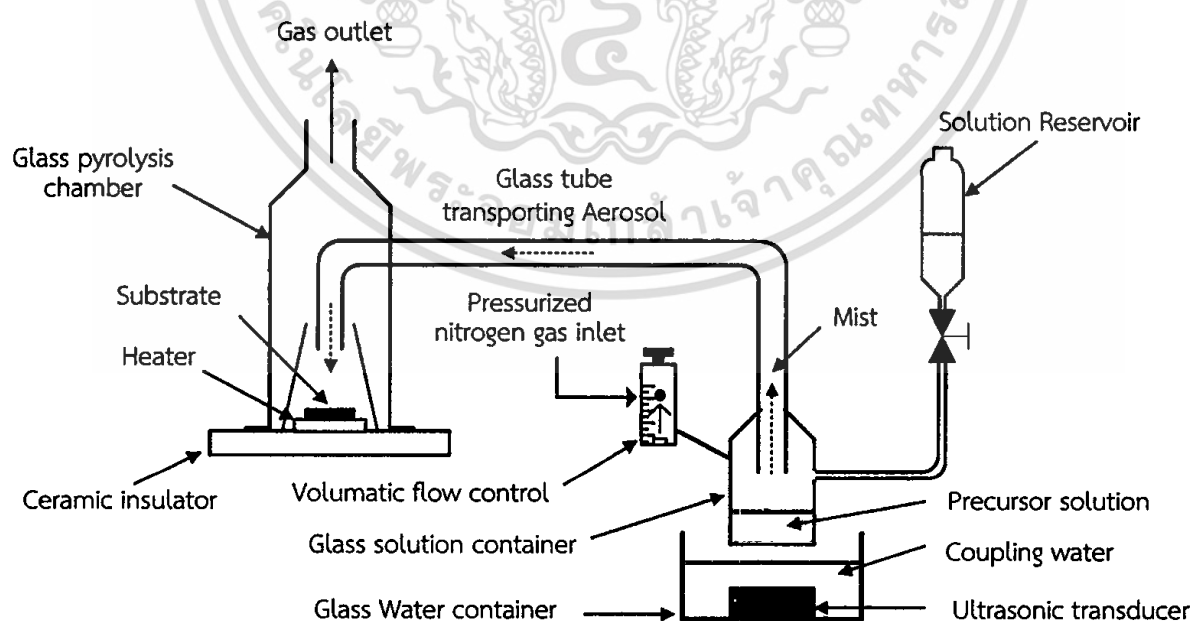
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย

การดำเนินงานวิจัยในโครงการ “การสังเคราะห์ฟิล์มบางติบูกอกไซด์ที่มีโครงสร้างระดับนาโนด้วยเทคนิค Ultrasonic Spray Pyrolysis (USP) เพื่อประยุกต์ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าสำหรับตัวเก็บประจุยิ่งยวด” ได้แบ่งออกเป็น 2 ช่วง ด้วยกัน คือ ช่วงแรกเป็นการดำเนินการออกแบบและสร้างระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบาง และ ช่วงที่สองเป็นการดำเนินการสังเคราะห์ฟิล์มบางด้วยระบบที่ได้ทำการสร้างขึ้นรวมทั้งการตรวจวิเคราะห์สมบัติของฟิล์มบางพร้อมทั้งปรับปรุงระบบเพื่อให้สามารถสังเคราะห์ฟิล์มให้มีสมบัติได้ตามต้องการ

3.1 การออกแบบและพัฒนาระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบางติบูกอกไซด์ด้วย USP

ระบบการสังเคราะห์ฟิล์มด้วยเทคนิค USP ที่ได้ทำการสร้างขึ้นประกอบด้วย แหล่งกำเนิดคลื่นอัลตราโซนิค (Ultrasonic transducer) ทำหน้าสร้างละอองหมอกของสารละลายตั้งต้น (Atomization of Precursor solution) ท่อหรือระบบนำพา สำหรับนำพาหรือขนส่ง Precursor droplets ให้ตกลงสู่ฐานรองรับ ในบางระบบได้ทำการติดตั้งขดลวดให้ความร้อนไว้กับส่วนของท่อนำพานี้ เพื่อทำการระเหยองค์ประกอบที่ไม่ใช่องค์ประกอบของฟิล์มบางออกไป ก่อนที่จะเกิดการฟอร์มตัวกลายเป็นฟิล์มบางบนฐานรองรับ สำหรับระบบที่ไม่ได้ทำติดตั้งขดลวดให้ความร้อนไว้บริเวณส่วนของท่อนำพานั้น ก็จะทำให้การติดตั้งขดลวดให้ความร้อนไว้กับฐานรองรับพร้อมกับระบบควบคุมอุณหภูมิของฐานรองรับ ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้วิธีการนี้ ระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบางที่ได้ทำการสร้างขึ้นในงานวิจัยนี้จึงมีโครงสร้างเป็นไปตามดังไดอะแกรมภาพที่ 3.1

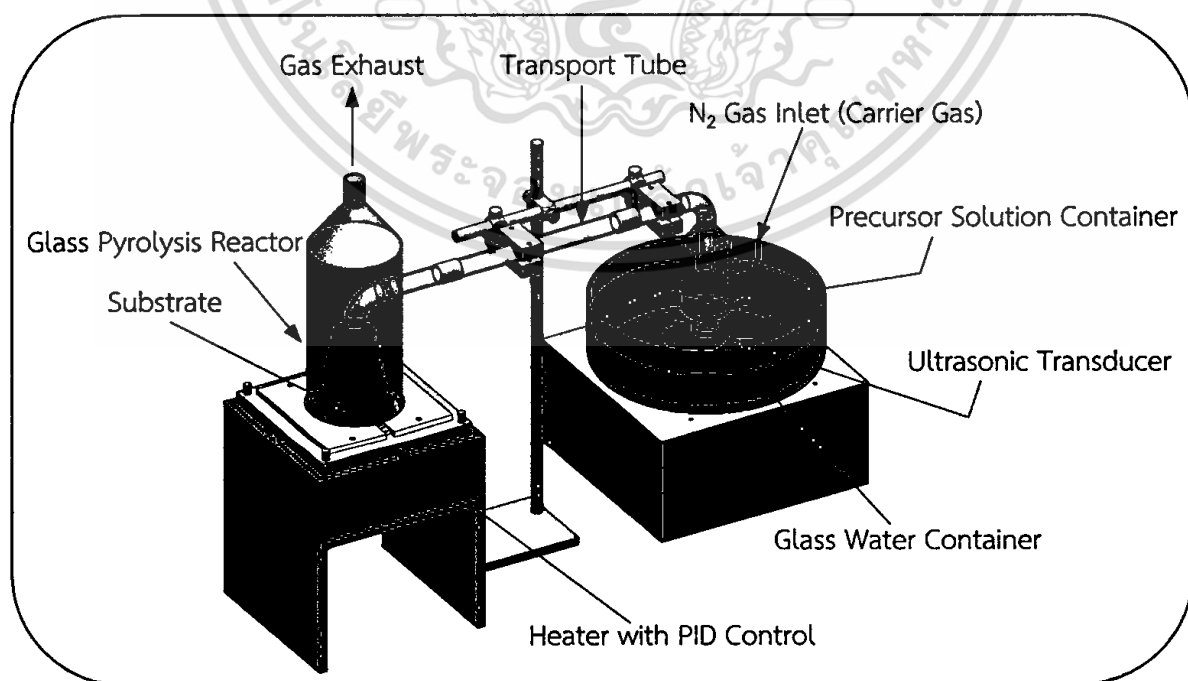


ภาพที่ 3.1 ไดอะแกรมของระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบาง SnO₂ ด้วยเทคนิค USP ที่จะทำการสร้างขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แหล่งกำเนิดคลื่นอัลตราโซนิกความถี่ 1.7 MHz จะถูกวางไว้ใต้ Precursor solution container และวางจมไว้ในน้ำที่ระดับความลึก 4 – 5 mm จากหลักการสร้างละอองหมอกด้วยคลื่นอัลตราโซนิกที่ระดับความลึกนี้จะเกิดการส่งผ่านพลังงานของคลื่นอย่างมีประสิทธิภาพสูงสุด แหล่งกำเนิดคลื่นนี้มีหน้าที่ในการทำให้สารละลายตั้งต้น (Precursor solution) บางส่วนกลายเป็นละอองหมอก (Precursor solution droplet) สารละลายตั้งต้นจะถูกบรรจุไว้ใน Precursor solution container ซึ่งวางอยู่เหนือผิวน้ำ มีลักษณะเป็นขวดแก้ว ด้านข้างทางด้านล่างของ Solution container จะถูกเชื่อมต่อเข้ากับ Solution Reservoir ด้วยท่อแก้ว \varnothing ขนาด 6 mm ปากทางออกของ Solution Reservoir มีวาล์วปิด-เปิด สารละลายใน Reservoir จะถูกเปิดให้ไหลเข้าไปใน Solution container เพื่อรักษาระดับของสารละลายให้มีค่าไม่ต่ำกว่าระดับหนึ่ง นอกจากนี้ทางด้านบนของ Solution container ยังมีช่องทางเข้าแก๊สไนโตรเจน ความบริสุทธิ์ 99.99% ซึ่งจะถูกอัดเข้ามาภายใน Solution container และถูกควบคุมอัตราการไหลด้วย Volumetric flow control แก๊สไนโตรเจนนี้ ทำหน้าที่เป็นแก๊สนำพาโดยจะนำพาละอองหมอกของสารละลายตั้งต้นให้เคลื่อนที่เข้าสู่ท่อนำพา

ท่อนำพาแก๊สทำมาจากท่อแก้วมีลักษณะเป็นท่อโค้งรูปตัว U โดยปลายด้านหนึ่งของท่อนำพานี้จะถูกต้องเชื่อมเข้ากับด้านบนของ Solution container ปลายอีกด้านของท่อนำพาจะถูกต้องเข้ากับด้านข้างของ Pyrolysis chamber โดย Precursor solution droplet จะถูกดันด้วยแก๊สนำพาให้เคลื่อนที่เข้าสู่ท่อนำพา และเมื่อเคลื่อนที่เข้าสู่ Pyrolysis chamber จะตกสะสมและเคลือบลงบนฐานรองรับ Pyrolysis chamber ทำมาจากแก้ว มีลักษณะเป็นโดมครอบปลายเปิด ปลายเปิดของ Pyrolysis chamber นี้ จะเป็นช่องทางออกของแก๊สและผลผลิตของปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นภายในระบบ ฐานรองรับพร้อมด้วยขดลวดให้ความร้อนจะถูกติดตั้งไว้ภายใน Pyrolysis chamber อุณหภูมิของฐานรองรับจะถูกควบคุมด้วย PID control ขดลวดให้ความร้อนถูกติดตั้งเข้ากับฉนวนเซรามิก ระบบพร้อมการจับยึดชิ้นส่วนต่าง ๆ เข้าด้วยมีลักษณะตามแบบดังภาพที่ 3.2



ภาพที่ 3.2 ระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบางด้วยเทคนิค UPS ที่ทำการออกแบบและเขียนแบบเพื่อทำการสร้าง

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2 การเตรียมฐานรองรับ (substrate Preparation) สำหรับการเคลือบฟิล์มบาง SnO₂

ฟิล์มบาง SnO₂ ที่สังเคราะห์ขึ้นด้วย Spray Pyrolysis System ที่ได้ทำการสร้างขึ้นจะถูกเคลือบลงบนฐานรองรับแก้ว ซึ่งเป็นแผ่นแก้ว 2 ชนิดด้วยกัน คือ Pyrex และ Quartz เป็นแผ่นแก้วที่มีความหนา 1 mm และ จะถูกตัดให้มีขนาด 25 X 25 mm²

3.2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์สำหรับการทำความสะอาดแผ่นแก้ว

- 1) Ultrasonic Cleaner Bath (Branson model 2510)
- 2) DI Water
- 3) น้ำยาล้างจาน
- 4) Acetone (VWR 99.8%)
- 5) Methanol (VWR 98%)
- 6) Isopropanol (VWR 98%)
- 7) Beaker

3.2.2 ขั้นตอนการทำความสะอาดฐานรองรับ

กระบวนการทำความสะอาดฐานรองรับ มีขั้นตอนการทำความสะอาดดังนี้

- 1) ทำการล้างด้วยน้ำยาทำความสะอาดคราบไขมัน
- 2) ล้างด้วยน้ำกลั่นด้วย Ultrasonic bath เป็นเวลา 15 นาที
- 3) ล้างด้วย Acetone ด้วย Ultrasonic bathe เป็นเวลา 15 นาที
- 4) ล้างด้วย Ethanol ด้วย Ultrasonic bathe เป็นเวลา 15 นาที
- 5) ล้างด้วย Propanol ด้วย Ultrasonic bathe เป็นเวลา 15 นาที
- 6) เป่าแห้งด้วยก๊าซไนโตรเจนความบริสุทธิ์สูง

3.3 การเตรียม Precursor Solution และ การสังเคราะห์ฟิล์มบาง SnO₂

สารตั้งต้น หรือ Precursor solution ที่ใช้ในการสังเคราะห์ฟิล์มบาง SnO₂ ในที่นี้ใช้เป็น SnO₂.5H₂O ซึ่งจะถูกละลายด้วย Ethanol ซึ่งมีสารเคมีและขั้นตอนการเตรียมดังนี้

3.3.1 สารเคมี

- 1) ทิน (IV) คลอไรด์ (SnCl₄.5H₂O) (Sigma-Aldrich, 99.8%)
- 2) กรดไฮโดรคลอริก (HCl) เข้มข้น 0.2 โมลาร์
- 3) เอทานอล (VWR เข้มข้น 99.8%)

3.3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมสารละลาย

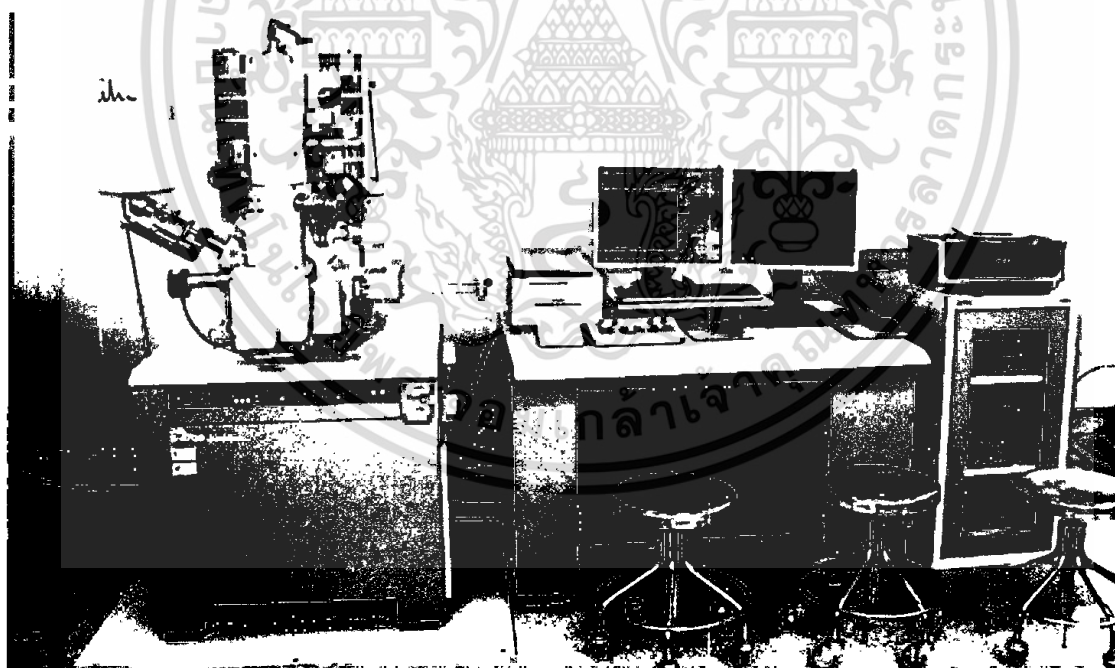
- | | | |
|---------------------------------|---|-----|
| 1) ช้อนตักสาร (Plastic Spatula) | 1 | อัน |
| 2) Dropper Tube | 1 | อัน |
| 3) Pipette ปริมาตร 2 ml | 1 | อัน |
| 4) Beaker ปริมาตร 150 ml | 2 | ใบ |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วิเคราะห์สมบัติทางแสงและทางไฟฟ้าด้วย UV-Vis spectroscopy และ four-point probe measurement ก่อนเป็นลำดับแรก ซึ่งเป็นวิธีการวิเคราะห์ที่มีอยู่ใน Surface Physics and Laser Research Laboratory ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สจล. เมื่อฟิล์มบางที่ได้ทำการสังเคราะห์ขึ้นมีค่า Light Transmission และ สภาพนำไฟฟ้า เป็นที่น่าพอใจแล้ว ต่อมาฟิล์มบางเหล่านั้นจะถูกตรวจวัดสภาพพื้นผิวและความหนาด้วย FE-SEM และ Element composition ที่มีอยู่ในฟิล์มบางด้วย EDX ตรวจวิเคราะห์ความเป็นโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD รวมทั้งจะถูกตรวจวัด Atomic-bonding structure ด้วยเทคนิค Raman Spectroscopy และ Electronic structure ด้วย X-ray Photoelectron spectroscopy นอกจากนี้ยังได้ทำการวิเคราะห์ Electronic Transport properties ด้วย van der Pauw – Hall effect Measurements

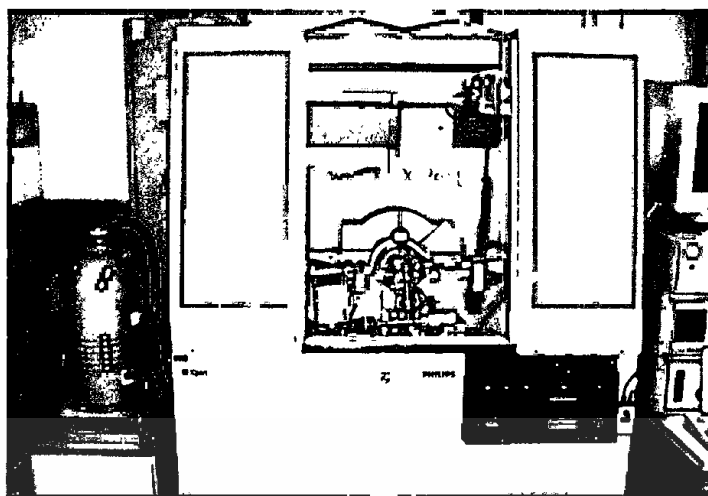
3.4.1 Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM)

สภาพพื้นผิว lateral structure และ ความหนาของฟิล์มบางจะถูกวัดและถ่ายภาพด้วย FE-SEM ติดตั้งอยู่ที่ Thai Microelectronic Center (TMEC) Thailand ซึ่งเครื่องวัดดังกล่าวเป็นของบริษัท Hitachi Model 4700 มีลักษณะเป็นดังภาพที่ 3.3 อัตราการปลูกฟิล์ม (Growth rate) จึงสามารถคำนวณได้จากความหนาที่วัดได้หารด้วยเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ นอกจากนี้ FESEM รุ่นนี้ได้มีการติดตั้งส่วนของ Energy Dispersive X-ray spectroscopy ได้ด้วย จึงทำให้สามารถวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุที่มีและปะปนอยู่ในเนื้อฟิล์ม



ภาพที่ 3.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราดของบริษัท Hitachi รุ่น 4700

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



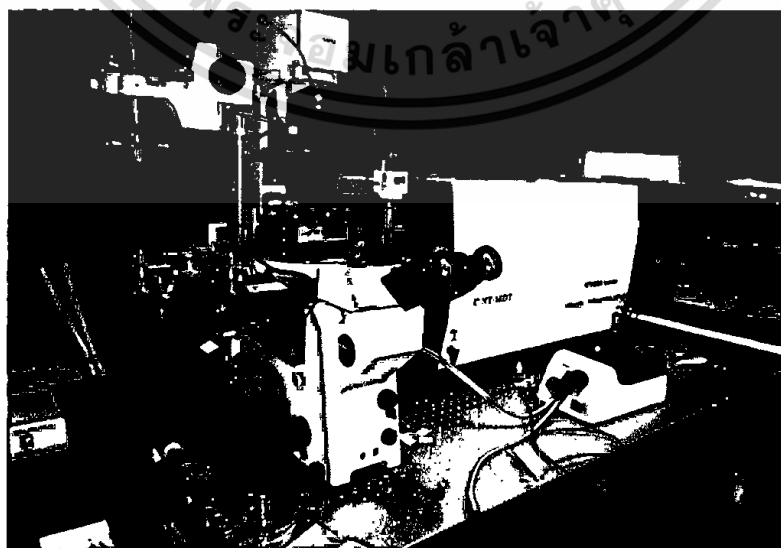
ภาพที่ 3.4 PHILIPS X'Pert-MPD XRD Diffractometer

3.4.2 X-ray Diffraction (XRD)

การตรวจสอบความเป็นโครงสร้างผลึก และ Phase identify ของฟิล์มทำโดยการวิเคราะห์จาก XRD Pattern ที่ได้จาก X-ray diffractometer ซึ่งเครื่องมือวิเคราะห์ดังกล่าวที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็นของบริษัท PHILIPS Model X'Pert-MPD มีลักษณะเป็นดังภาพที่ 3.4 ผลลัพธ์ที่ประเทศเนเธอร์แลนด์ แหล่งกำเนิด X-ray ที่ใช้คือ $\text{Cu K}\alpha_1$ มีค่าความยาวคลื่น 1.54056 \AA ติดตั้งอยู่ที่ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา โดยเปรียบเทียบ XRD patterns ที่วัดได้กับ JCPDs (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) Card file No. 21-1250

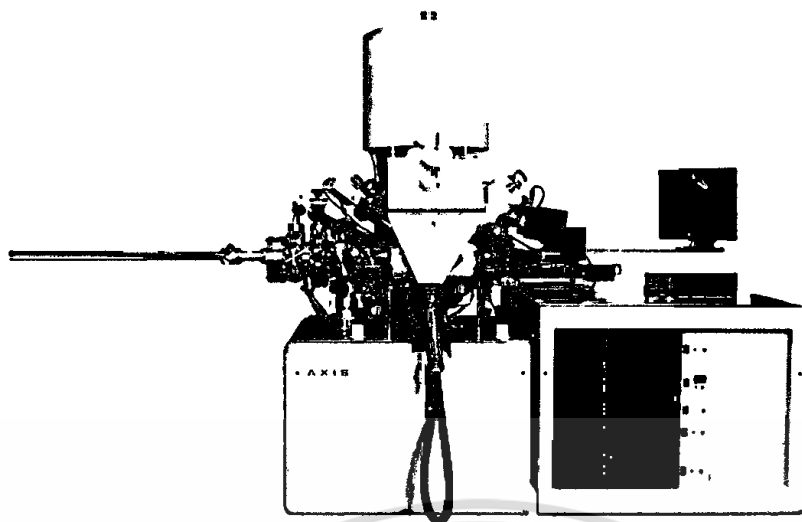
3.4.3 Micro-Raman Spectroscopy

นอกจากนี้ยังทำการวิเคราะห์ Atomic-bonding structure ของฟิล์มบางด้วย Micro-Raman spectroscopy ซึ่งเป็นของ NT-MDT INTEGRA spectra ซึ่งแหล่งกำเนิดแสงจาก Ion-Argon Laser ความยาวคลื่น 514.5 nm เครื่องมือวิเคราะห์ดังกล่าวติดตั้งอยู่ที่ NaNoTECH Thailand Science Park Khlong Luang District, Pathum Thani ดังภาพที่ 3.5



ภาพที่ 3.5 NT-MDT INTEGRA Micro-Raman spectra

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น เมื่อนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



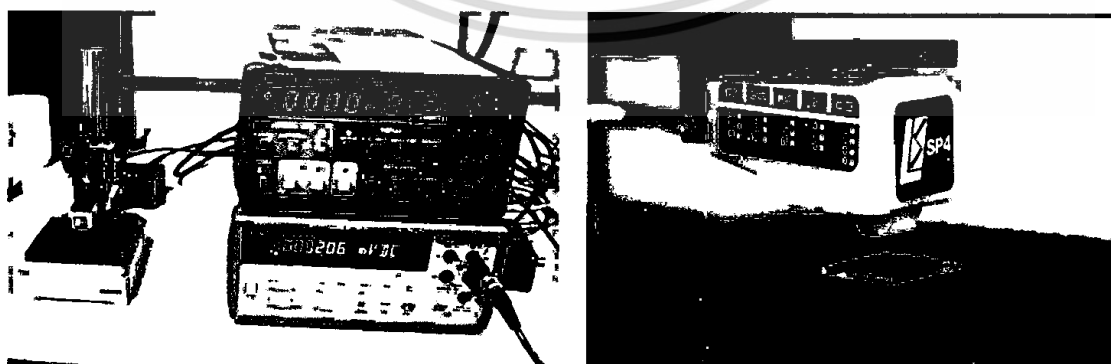
ภาพที่ 3.6 X-ray photoemission spectroscopy

3.4.4 X-ray photoelectron spectroscopy, XPS

การวิเคราะห์ฟิล์มบางด้วยเทคนิค XPS จะทำให้ทราบสมบัติทางเคมีทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ เทคนิคนี้สามารถบ่งบอกสมบัติทางเคมีของฟิล์มบางที่ระดับพื้นผิวได้อย่างด้วยกัน เช่น ชนิดและจำนวนของธาตุองค์ประกอบ โครงสร้างทางเคมี ชนิดของพันธะทางเคมี รวมทั้ง oxidation state ของอะตอม ซึ่งสมบัติเหล่านี้ส่งผลโดยตรงต่อสภาพนำไฟฟ้าและความโปร่งแสงของฟิล์มบาง เครื่องมือวิเคราะห์ดังกล่าวนี้เป็นของ บริษัท Kratos Analytical Ltd Model AXIS Ultra DLD ติดตั้งอยู่ที่ Thailand Center of Excellence in Physics, Chiang Mai University Thailand มีลักษณะเป็นดังภาพที่ 3.6

3.4.5 Four-point Probe Method

สภาพนำไฟฟ้าของฟิล์มบางจะถูกวัดด้วย Four-point probe method ซึ่งการวัดด้วยวิธีการนี้ไม่จำเป็นต้องสร้างหรือติดตั้งขั้วไฟฟ้าให้กับฟิล์มบาง ซึ่งเป็นเทคนิคที่ได้ทำการ setup ขึ้นใช้งานในห้องปฏิบัติการวิจัย ประกอบด้วย Constant Current Source ของ Keithley Model 220 Programmable Supply, Digital Multimeter ของ Hewlett Packard model 34401A และ Signatone SP4-50045TRS four point probe head ดังภาพที่ 3.7



ภาพที่ 3.7 Four-point probe technique

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

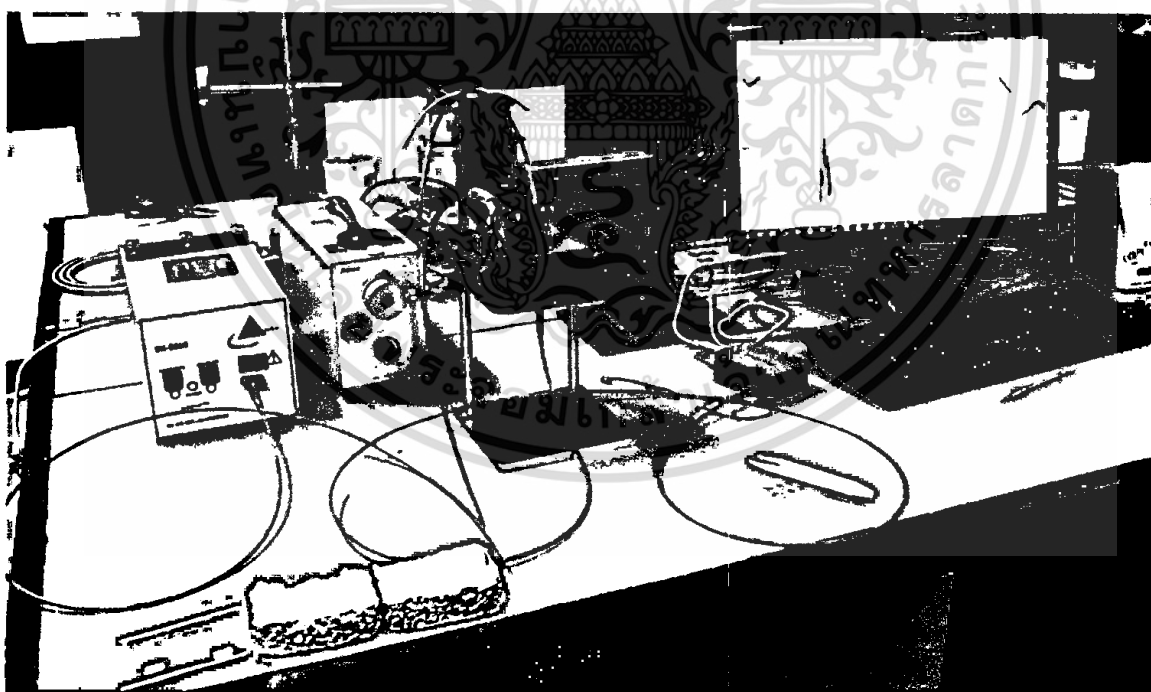
3.4.6 van der Pauw Hall Effect Measurement

นอกจากนี้สมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางยังถูกตรวจวัดด้วย van der Pauw Hall Effect Measurement ภายใต้ความเข้มสนามแม่เหล็ก 1 Tesla เพื่อทำการตรวจวัดและระบุชนิดของพาหะ สภาพความคล่องทางไฟฟ้า รวมทั้งความหนาแน่นของพาหะอีกด้วย ซึ่งทั้งลักษณะของพื้นผิว ความเป็นผลึก รวมทั้ง องค์ประกอบของธาตุและการเกิดพันธะกันระหว่าง Sn กับ O นั้นจะส่งผลต่อทั้งสภาพคล่องและความหนาแน่นของพาหะทั้งสิ้น

3.4.7 UV-Vis Transmission Spectroscopy

การตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วย UV-Vis Transmission Spectroscopy เป็นเทคนิคที่สามารถทำได้ภายในห้องปฏิบัติการได้ทันที ซึ่งเทคนิคนี้สามารถระบุความหนาและองค์ประกอบของฟิล์มบางได้อย่างคร่าว ๆ ในเบื้องต้น ซึ่งทั้งความหนาและองค์ประกอบของฟิล์มบางซึ่งมีสัมพันธ์กับค่าดัชนีหักเหเชิงแสงนั้นสามารถคำนวณได้จากข้อมูลของเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านแสงของฟิล์มบางนั้น ๆ

ระบบที่ใช้สำหรับ UV-Vis Transmission Spectroscopy เป็นระบบที่ได้ทำการ setup ขึ้นภายในห้องปฏิบัติการ เป็นดังภาพที่ 3.8 จึงทำให้สามารถทำการวัดได้ทันที ระบบดังกล่าวประกอบด้วย OcenOptics DH2000-BAL deuterium tungsten halogen light source และ an OcenOptic USB2000 spectrometer พร้อมด้วย Optical Fiber ข้อมูลที่ได้การวัดจะถูกนำไปประเมินและคำนวณเพื่อทำการหา Optical constant (Complex index) รวมทั้ง Optical energy bandgap และ ความหนาของฟิล์มบาง



ภาพที่ 3.8 UV-Vis Transmission Spectroscopy Setup

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ผลการดำเนินงานการวิจัย

การดำเนินงานวิจัยภายใต้โครงการ ผลการดำเนินงานวิจัยนั้นประกอบด้วย ระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบางด้วยเทคนิค Ultrasonic Spray Pyrolysis System และ ฟิล์มบางที่เกิดจากการสังเคราะห์ด้วยระบบที่ได้ทำการออกแบบและสร้างขึ้น เนื่องจากการดำเนินงานในโครงการวิจัยนี้ได้ทำการสร้างและออกแบบระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบาง ซึ่ง Process Parameters ของ Pyrolysis system ที่ส่งผลต่อสมบัติของฟิล์มบางมีอยู่ด้วยกันหลาย Parameter ได้แก่ Precursor solution concentration, Gas Flow rate, substrate Temperature รวมทั้ง Annealing temperature ซึ่งการจะศึกษาถึงผลกระทบของ Process Parameters ทั้งหมดที่ได้กล่าวไว้ในข้างต้น ที่มีต่อสมบัติของฟิล์มบางภายในเวลาเพียง 1 ปี นั้นไม่สามารถทำได้ทั้งหมด ทางผู้ดำเนินการวิจัยจึงได้เลือกผลของ Precursor-solution concentration มาเป็นกรณีศึกษา

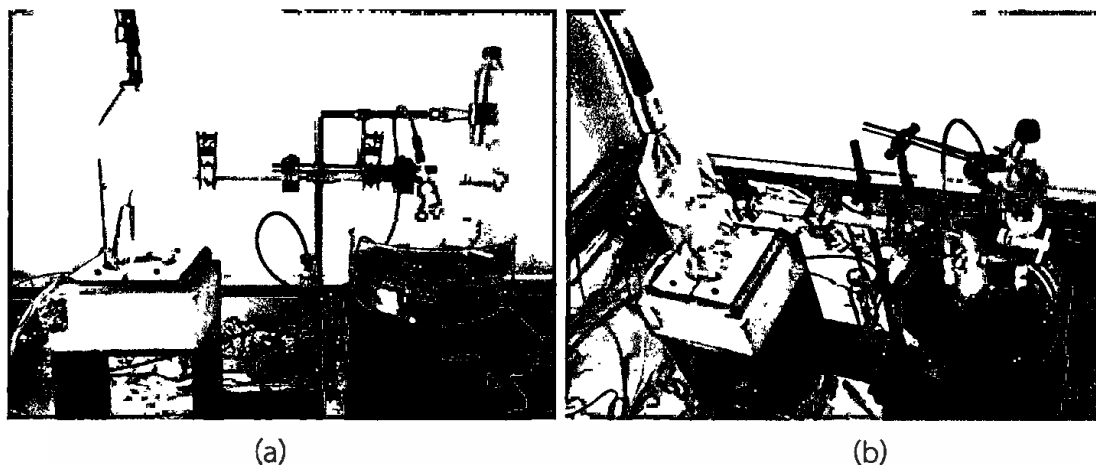
4.1 ระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบางด้วย Ultrasonic Spray Pyrolysis

ระบบที่ได้ทำการสร้างขึ้นตามแบบจากภาพที่ 3.2 ระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบางด้วยเทคนิค UPS ที่ทำการออกแบบและเขียนแบบเพื่อทำการสร้าง มีลักษณะเป็นดังภาพถ่ายดังภาพที่ 4.1 - 4.3 แหล่งกำเนิดคลื่นอัลตราโซนิกวางไว้ในอ่างแก้วขนาดใหญ่ที่มีน้ำอยู่ ขวดแก้วซึ่งบรรจุ $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ที่ถูกทำละลายด้วยเอทานอล จะถูกวางไว้ด้านบนของแหล่งกำเนิดคลื่น สารละลาย $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ถูกทำให้เป็นละอองหมอกมีลักษณะดังภาพที่ 4.3 ละอองหมอกดังกล่าว หรือ precursor droplets โดยพลังงานของคลื่นอัลตราโซนิคจะถูกส่งไปยังสารละลาย ผ่านทาง capillary wave ที่เกิดจากน้ำในอ่างแก้ว

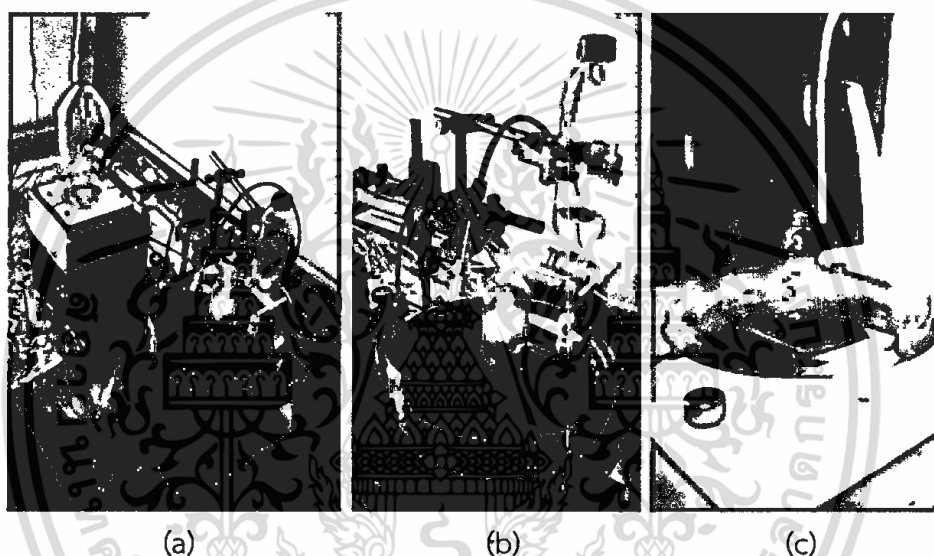


ภาพที่ 4.1 ภาพถ่ายระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบาง SnO_2 ด้วยเทคนิค UPS ที่ได้ทำการสร้าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 4.2 ระบบสังเคราะห์ฟิล์มบาง SnO_2 ด้วยเทคนิค UPS จากมุมมอง (a) ด้านหน้า และ (b) ด้านบน



ภาพที่ 4.3 ระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบาง SnO_2 ด้วยเทคนิค UPS ขณะที่แหล่งกำเนิดคลื่นอัลตราโซนิกกำลังทำให้เกิด atomization of precursor solution
 (a) ภาพโดยรวมของระบบ
 (b) Atomization of precursor solution ที่กำลังเกิดขึ้นใน Solution container
 (c) Pyrolysis chamber และ Glass substrate

หลังจากนั้น precursor droplets จะเคลื่อนที่ไปยังฐานรองด้วยการนำพาของแก๊สนำผ่านทางท่อ นำพา และ ตกลงบนฐานรองรับดังภาพที่ 4.3 (c) ซึ่งอัตราการไหลของแก๊สนำพาจะถูกควบคุมด้วยตัวควบคุมอัตราการไหลของอากาศ แก๊สที่ใช้เป็นแก๊สนำพานั้นเป็นแก๊สไนโตรเจนความบริสุทธิ์ 99.99% ฐานรองรับนั้นจะถูกให้ความร้อนด้วยขดลวดความร้อนและถูกควบคุมอุณหภูมิด้วย PID control ให้มีค่าคงที่ค่าหนึ่งและสามารถปรับเปลี่ยนได้ โดยสามารถควบคุมได้ตั้งแต่ 25°C ถึง 1000°C ในขณะที่ precursor droplets เคลื่อนที่ผ่านท่อนำพานั้น เอรานอลจะระเหยออกจาก precursor droplets ไปบางส่วน เนื่องจากเป็นสารที่มีความดันไอสูง

ระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบางด้วยเทคนิค UPS ที่ได้ทำการสร้างขึ้น ประกอบด้วยมีส่วนประกอบหลายชิ้นอยู่ด้วยกัน โดยหลัก ๆ ประกอบด้วย Ultrasonic transducer อ่างน้ำสำหรับใส่น้ำ ขวดหรือเอกซาร์นี่เป็นเอกซาร์นี่ที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกซาร์นี่ทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Solution container อีกทั้งยังมี Solution Reservoir ที่นำพาแก๊ส และ ส่วนของ Pyrolysis chamber ซึ่งรายละเอียดของแต่ละส่วนเป็นดังนี้

4.3.1 Ultrasonic Transducer Head

Ultrasonic Transducer Head ที่นำมาใช้กับงานวิจัยนี้เป็นเครื่องกำเนิดหมอกคว้นชนิดที่ใช้กับการเลี้ยงกบ มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3.7 cm สูง 2.3 cm ใช้แหล่งจ่ายไฟ 24 VAC กำเนิดคลื่นอัลตราโซนิกด้วยความถี่ 1.7 MHz ให้กำลังไฟฟ้า 30 วัตต์ มีลักษณะดังภาพที่ 4.4 Ultrasonic Transducer Head จะถูกวางไว้ใน Glass Water Container Ultrasonic Transducer Head นี้จะวางอยู่ในอ่างแก้วบรรจุน้ำ (Glass Water Container)

4.3.2 Glass Water Container

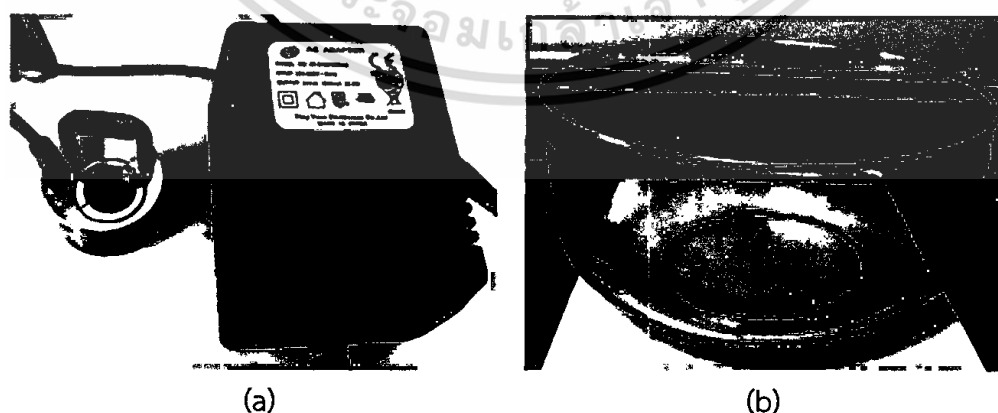
อ่างแก้วซึ่งมีลักษณะเป็นดังภาพที่ 4.4 Ultrasonic Transducer Head จะถูกวางไว้ในตู้กันของอ่างนี้ อ่างนี้มีไว้ใช้สำหรับใส่น้ำ ซึ่งน้ำในอ่างนี้จะทำหน้าที่เป็นตัว coupling ในการส่งผ่านพลังงานคลื่นไปยังสาร Precursor solution ที่บรรจุอยู่ขวดบรรจุ โดยระดับภายในอ่างจะต้องมีระดับที่เหมาะสมเพื่อที่จะทำให้เกิดประสิทธิภาพในการส่งผ่านพลังงานคลื่นอย่างสูงสุด

4.3.3 Precursor Solution Container

ขวดบรรจุ Precursor solution ทำมาจากแก้ว มีท่อแก้วอยู่ภายในขวดนี้ ท่อนี้จะทำหน้าที่เป็นทางเดินของละอองหมอก มีลักษณะเป็นดังภาพที่ 4.5(a) ขวดบรรจุนี้วางอยู่เหนือ Ultrasonic Transducer Head

4.3.4 Solution Reservoir

เนื่องจากไอหมอกที่ผลิตขึ้นจะถูกใช้ไปในการเคลือบฟิล์มบาง ดังนั้นจึงทำให้ระดับของสารละลายลดลง ซึ่ง การลดลงของสารละลายจะทำให้อัตราการผลิตหมอกไม่คงที่ การรักษาระดับสารละลาย จะช่วยทำให้อัตราการผลิตหมอกคงที่ และสม่ำเสมอตลอดเวลาที่เคลือบฟิล์ม โดยภาพขณะสำหรับบรรจุสารละลายสำรองแสดงภาพที่ 4.5(b)

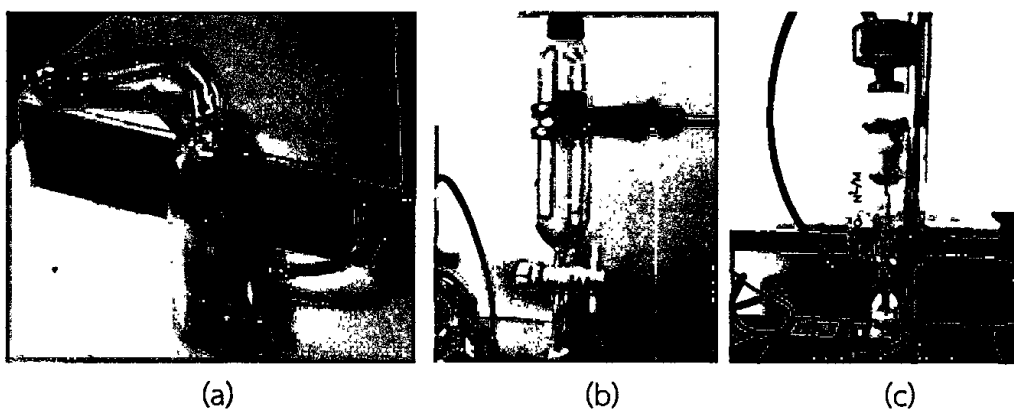


ภาพที่ 4.4 Ultrasonic Transducer Head จะถูกวางไว้ใน Glass Water Container

(a) Ultrasonic Transducer Head พร้อมด้วยแหล่งจ่ายไฟ

(b) Glass Water Container

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



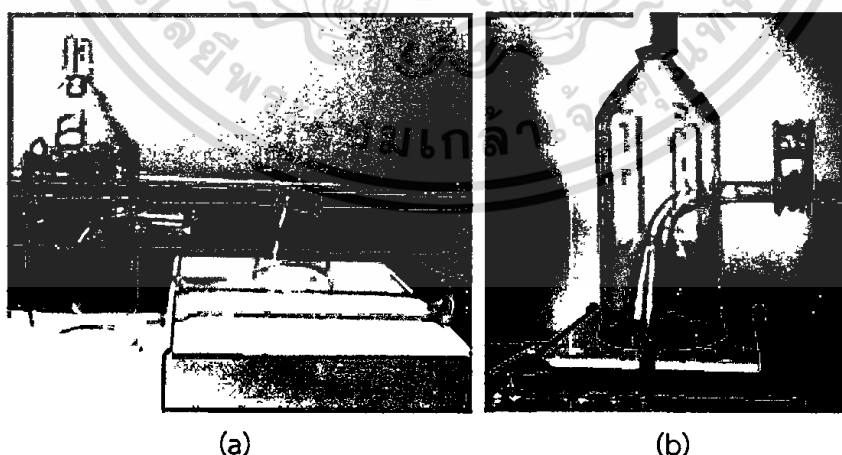
ภาพที่ 4.5 (a) Glass Solution Container (b) Glass Solution Reservoir และ (c) Flow-rate Control

4.3.5 Flow rate control

การควบคุมอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนซึ่งทำหน้าที่เป็นแก๊สนำพานั้นจะถูกควบคุมด้วย Flow rate control ดังภาพที่ 4.5(c) แก๊สไนโตรเจนจะถูกควบคุมอัตราการไหลให้เหมาะสมกับอัตราการเกิดละอองหมอก โดยถ้าอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนมีค่ามากเกินไปจะส่งผลทำให้อัตราการกำเนิดละอองหมอกมีค่าน้อยกว่าอัตราการสูญเสียละอองหมอกเนื่องจากการนำพาออกไปของแก๊สไนโตรเจน

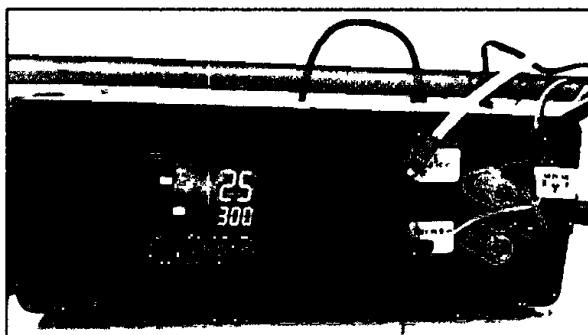
4.3.6 Pyrolysis Reactor

Pyrolysis Reactor ทำมาจากแก้วมีลักษณะเป็นโดม วางกรอบฐานรองรับ ด้านบนมีลักษณะเป็นท่อปลายเปิด ด้านข้างมีท่อต่อเชื่อมเข้ากับ Glass tube transporting aerosol และ ปลายของท่อนี้จะโค้งงอมีทิศทางพุ่งลงพื้นดังภาพที่ 4.6 โดยมีแก้วรูปทรงกรวยซึ่งวางกรอบฐานรองรับฟิล์ม ติดตั้งอยู่ภายใน Pyrolysis Reactor ทำหน้าที่ในการกำจัดขอบเขตของการกระจายตัวของละอองหมอก



ภาพที่ 4.6 Pyrolysis reactor มีลักษณะเป็นโดมแก้วปลายเปิดทั้ง 2 ด้าน ด้านบนเป็นทางออกของแก๊ส ด้านข้างจะมีท่อนำแก๊สเย็นเข้าไปภายใน และมีกรวยควบคุมทิศทางอัตราการไหลของ precursor droplet วางไว้ภายใน (a) ชั้นส่วนต่าง ๆ ได้แก่ Pyrolysis reactor กรวยควบคุมทิศทางอัตราการไหลของแก๊ส และ Transport tube (b) ชั้นส่วนทั้งสามถูกประกอบเข้าด้วยกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 4.7 ชุดให้ความร้อนกับฐานรองรับพร้อมชุดควบคุมอุณหภูมิ



ภาพที่ 4.8 ระบบดูดแก๊สซึ่งสามารถควบคุมอัตราการดูดออกด้วยกล่องควบคุม

4.3.1 ชุดให้ความร้อนกับฐานรองรับ

ฐานรองรับถูกให้ความร้อนด้วยขดลวดที่ฝังไว้ภายในแผ่นให้ความร้อน มีขนาด $5 \times 5 \text{ cm}^2$ ทำมาจากโลหะอลูมิเนียม อุณหภูมิของฐานรองรับจะถูกวัดด้วย K-type Thermocouple และถูกควบคุมด้วย PID control ของ OMRON model E5CN ด้วย accuracy $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ดังภาพที่ 4.7

4.3.2 ระบบดูดแก๊ส

ระบบดูดแก๊สหน้าที่ดูดแก๊สส่วนเกินออกจากระบบ ทำมาจากพัดลมหอยโข่ง มีท่อสายยางต่อเข้ากับปลายเปิดด้านบนของ Pyrolysis reactor อัตราการดูดออกจะถูกควบคุมให้มีความสอดคล้องกับการเกิดแก๊สของระบบแสดงดังภาพที่ 4.8

4.2 ผลการทดสอบการทำงานของระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ด้วย USP

เพื่อเป็นการทดสอบระบบที่ได้ทำการสร้างและพัฒนาขึ้นในเบื้องต้นได้ทำการสังเคราะห์ฟิล์มบาง SnO_2 ขึ้น ด้วยเงื่อนไขของพารามิเตอร์ (Process Parameters) แสดงดังตารางที่ 4.1 โดยฟิล์มบางจะถูกเคลือบลงบน Pyrex glass substrate ก่อนนำไปใช้งาน ฐานรองรับนี้จะถูกทำความสะอาดด้วยสบู่เหลว (Soap clean) เพื่อเป็นการขจัดคราบไขมัน หลังจากนั้นจะทำการล้างออกด้วยน้ำกลั่น และ ตามด้วยการเขย่าในอ่างอัลตราโซนิกด้วย DI Water เป็นเวลา 15 นาที หลังจากนั้นนำไปเขย่าต่อในอ่างอัลตราโซนิกด้วยสารเคมีดังต่อไปนี้ : Acetone, Methanol และ DI Water ขึ้นตอนละ 15 นาที แล้วจึงเป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจนความบริสุทธิ์สูง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.1 เงื่อนไขพารามิเตอร์ของกระบวนการ

Process parameter	Experimental condition
Precursor solution concentration	0.05, 0.10, 0.15, 0.20 และ 0.30 M
Substrate Materials	Pyrex
Carrier gas flow rate	0.05 L/min
Substrate temperature	300 °C
Deposition time	3 h
Annealing temperature	500 °C
Annealing time	30 min

Stannic chloride pentahydrate ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Sigma-aldrich, 99.8%) จะถูกนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับเป็นแหล่งกำเนิด Sn นั้น ซึ่งจะถูกละลายด้วยเอทานอลที่ความเข้มข้น 5 ค่าด้วยกันคือ 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 และ 0.30 M สารละลาย สารละลาย $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ นี้จะถูกนำไปกวนด้วย magnetic stirrer ที่อุณหภูมิ 60 °C จนเป็นสารละลายสีใส แล้วจึงทำการเติม HCl ความเข้มข้น 0.2 M จำนวน 4 ml กวนต่อด้วย magnetic stirrer อีกเป็นเวลา 10 นาที จึงสามารถนำไปใช้งานได้ สารละลาย $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ พร้อมด้วย HCl จะถูกเติมลงใน Precursor Solution Container และถูกทำให้เป็นละอองหมอก ด้วยคลื่นอัลตราโซนิค ไลน์จะถูกนำไปตกลงบนฐานรองรับด้วยแก๊สไนโตรเจนที่มีอัตราการไหลของแก๊ส 0.05 L/min ในขณะที่ทำการสังเคราะห์ฟิล์ม ฐานรองรับนั้นถูกให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 300 °C ฐานรองรับที่ใช้งานนี้เป็นแผ่นแก้วควอทซ์ เวลาที่ใช้ในการปลูกฟิล์ม (deposition time) 3 h หลังจากทีกระบวนการสังเคราะห์ฟิล์มเสร็จสิ้น ฟิล์มซึ่งอยู่บนฐานรองรับจะถูกนำไปผ่านกระบวนการแอนนิลต่อด้วยอุณหภูมิ 500 °C ด้วยอัตราเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ 1 °C/min และทิ้งไว้ที่ 500 °C เป็นเวลา 30 นาที

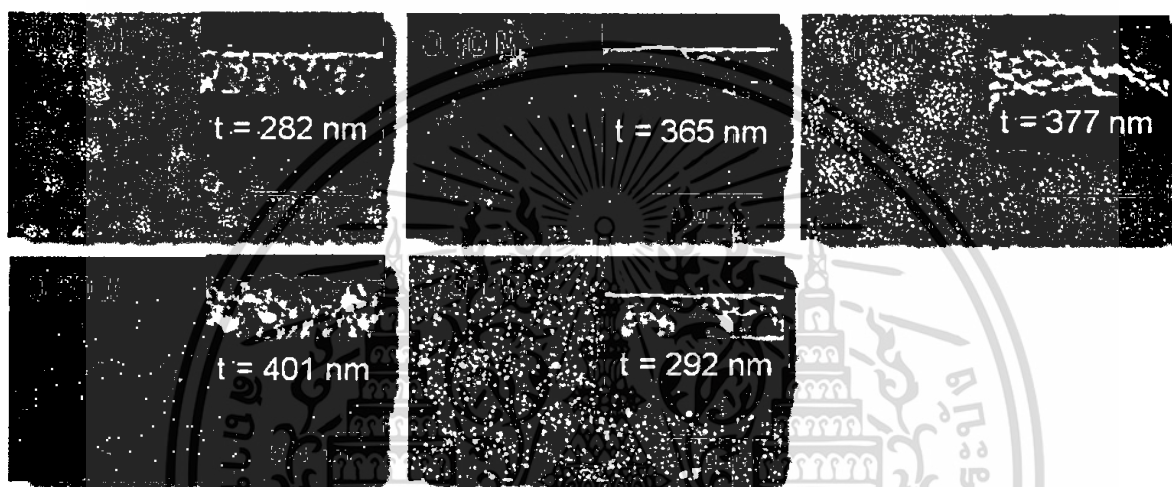
หลังจากนั้นฟิล์มจะถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่าง ๆ ดังนี้

- X-ray diffraction XRD : a PHILIPS X'Pert-MPD diffractometer using the $\text{Cu-K}\alpha$ radiation (1.5406 Å)
- Raman Spectroscopy : a NT-MDT NTEGRA spectra Raman system with He-Ne laser excitation wavelength of 632.8 nm
- FE-SEM with EDX : a Hitachi S-4700 FE-SEM
- UV-Vis Transmission spectroscopy : a system setup that consists of an OcenOptics DH2000-BAL deuterium tungsten halogen light source and an OcenOptic USB4000 Fiber Optic spectrometer
- Four-point probe : a Signatone SP4-50045TRS four point probe head at 25 °C
- van der Pauw and Hall effect measurement under a magnetic field of 5000 G

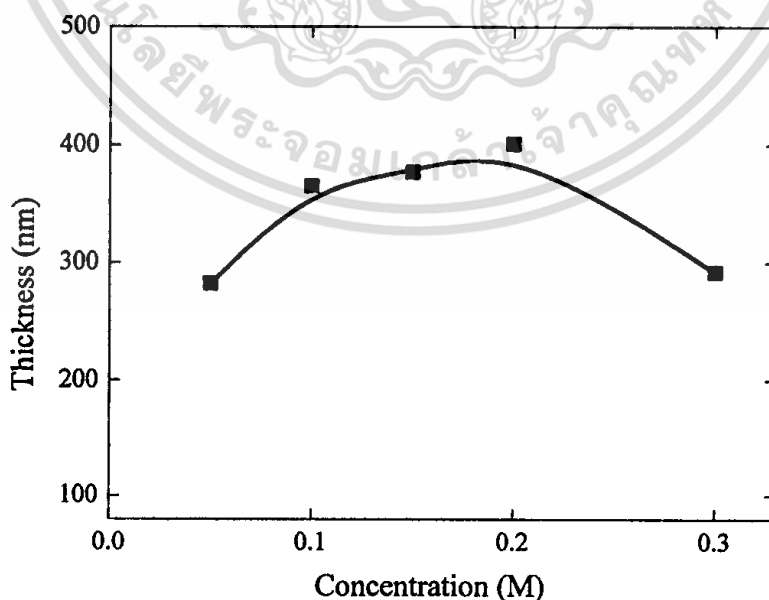
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.1 ผลการถ่ายภาพพื้นผิวด้วย FE-SEM

ในเบื้องต้นผู้ทำการวิจัยได้เริ่มทำการศึกษาความเข้มข้นของ SnCl_4 precursor ซึ่งเป็น process parameters หนึ่งที่สำคัญที่มีผลต่อสมบัติฟิล์มบางเป็นอย่างมาก โดย topography และ cross-section view ของฟิล์มที่ได้จากการถ่ายภาพ FESEM เป็นดังภาพที่ 4.9 ซึ่งจะเห็นได้ พื้นผิวของฐานรองถูกเคลือบด้วยฟิล์มบาง และเป็นการยากที่จะระบุความสัมพันธ์ระหว่างลักษณะพื้นผิวกับความเข้มข้นของ SnCl_4 precursor รวมทั้งลักษณะการฟอร์มตัวของฟิล์มที่มองจากด้านข้าง โดยความหนาของฟิล์มได้ทำการวัดจากภาพด้านข้างของภาพถ่าย FESEM ซึ่งความหนาของฟิล์มที่เปลี่ยนไปตามความเข้มข้นแสดงดังกราฟในภาพที่ 4.10



ภาพที่ 4.9 ภาพถ่าย FE-SEM ของฟิล์มบางที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ ultrasonic generator ที่ประสิทธิภาพในการกำเนิดคลื่นไม่สม่ำเสมอและเสื่อมอย่างรวดเร็ว ที่ molarity ของ SnCl_4 ที่ค่าต่าง ๆ

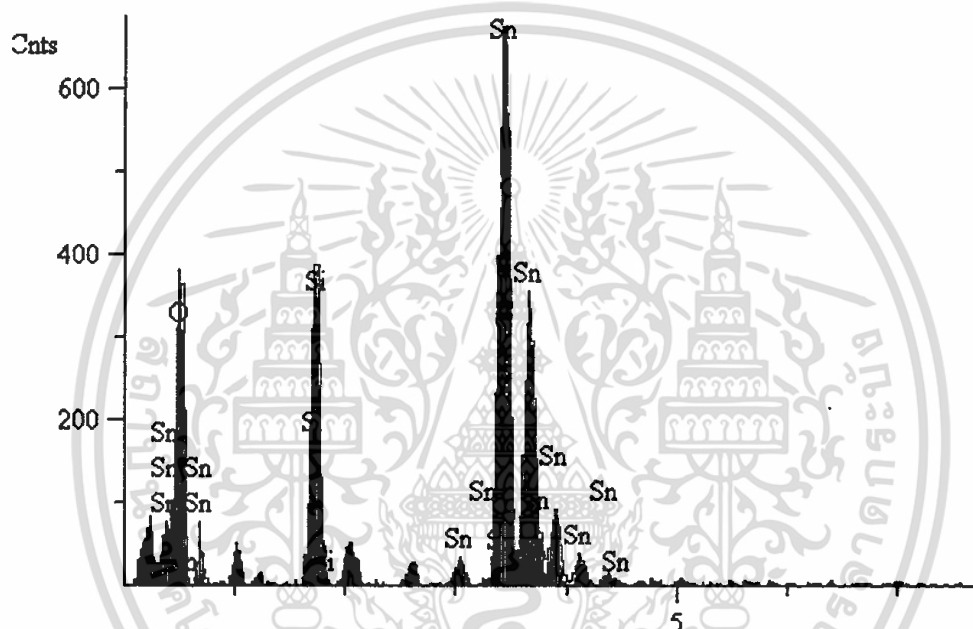


ภาพที่ 4.10 ความหนาของฟิล์มบาง SnO_2 ที่ค่าความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้น $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ค่าต่าง ๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.1 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิค EDX

จากการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิค EDX พบว่ามี Sn, O และ Si เป็นองค์ประกอบของฟิล์มบาง ดังภาพที่ 4.11 โดย Si เกิดจากองค์ประกอบของฐานรองรับซึ่งเป็นแก้ว และ เมื่อนำมาหา at% พบว่ามีอัตราส่วนระหว่าง Sn กับ O ใกล้เคียงกับ 1 : 1 ดังแสดงในตารางที่ 4.2 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางที่ได้ อาจจะมี SnO phase อยู่บนพื้นผิว หรือ อาจเกิดขึ้นเนื่องจากภายในฟิล์มเกิด Point defect แบบ Oxygen vacancy ทำให้ อัตราส่วนทางเคมีระหว่าง Sn กับ O มีค่าใกล้เคียงกันมาก แต่อย่างไรก็ตามการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วย EDX สามารถบ่งบอกได้เพียงแต่ว่าสารตัวอย่างประกอบด้วยธาตุหรือองค์ประกอบใดบ้าง รวมทั้งสิ่งเจือปนที่อยู่บนพื้นผิวของสารตัวอย่าง แต่ไม่สามารถบ่งบอกได้ว่า ธาตุที่ปรากฏอยู่ในเนื้อฟิล์มนั้นมีพันธะเคมีกันอย่างไร



ภาพที่ 4.11 EDX spectra ของฟิล์มบาง SnO₂

ตารางที่ 4.2 อัตราส่วนเชิงอะตอมของ Sn และ O ที่มีอยู่ในฟิล์มบาง SnO₂ ที่ค่าความเข้มข้นของ SnCl₄·5H₂O ค่าต่าง ๆ

SnCl ₄ ·5H ₂ O Concentration [M]	at%	
	Sn	O
0.05	44.50	46.92
0.10	41.77	49.86
0.15	50.47	46.55
0.20	49.80	45.84
0.30	45.80	45.60

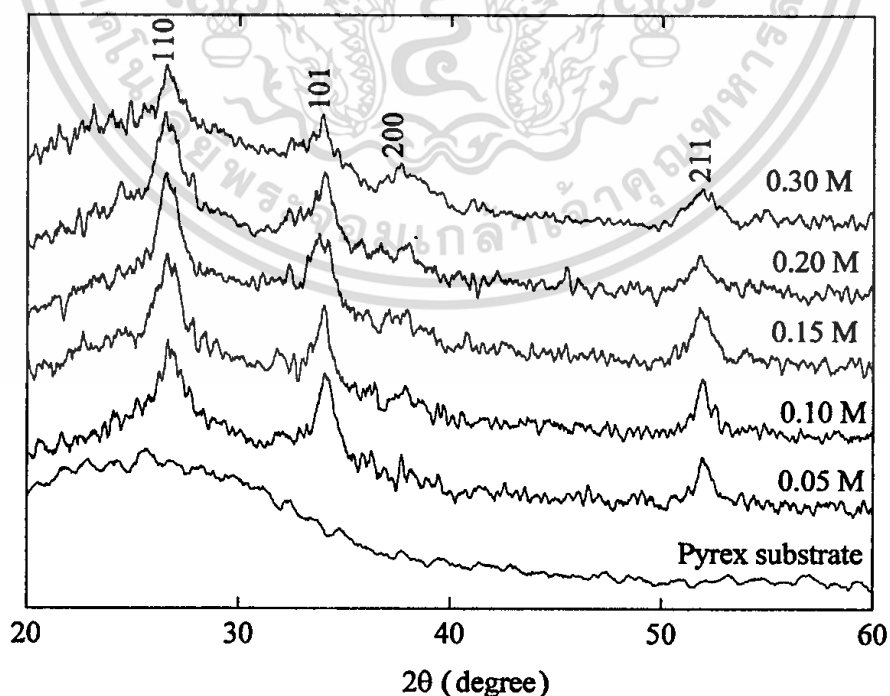
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.2 ผลการวิเคราะห์สมบัติฟิล์มด้วย XRD

จากผลการวิเคราะห์ Phase และ ระนาบโครงผลึก (crystalline planes) ของฟิล์มบางที่ได้ทำการสังเคราะห์ขึ้น พบว่า XRD patterns เกิด peak มุม 2θ ที่ตำแหน่ง 26.5° , 33.8° , 37.1° and 51.7° ซึ่งสอดคล้องกับระนาบผลึก (110), (101), (200) และ (211) ซึ่งเป็นตำแหน่งระนาบผลึกของฟิล์มบาง SnO_2 ที่มีโครงผลึกแบบ tetragonal rutile (อ้างอิงตาม JCPDS Card No. 041-1445) XRD patterns ของฟิล์มบางที่ความเข้มข้นของ Precursor solution ที่ค่าต่าง ๆ และ ของฐานรองรับ แสดงดังภาพที่ 4.12 จากรูปเห็นได้ว่า XRD patterns ไม่แสดงตำแหน่งพีคของโลหะ Sn และ SnO phase แต่อย่างไรก็ตาม FWHM ของพีคแต่ละพีคค่อนข้างกว้าง (broaden) ซึ่งแสดงว่าขนาดของเม็ดผลึกค่อนข้างเล็กจนถึงได้ว่าฟิล์มบางที่ได้ทำการปลูกขึ้นมีนั้นเป็น Nanocrystalline structure

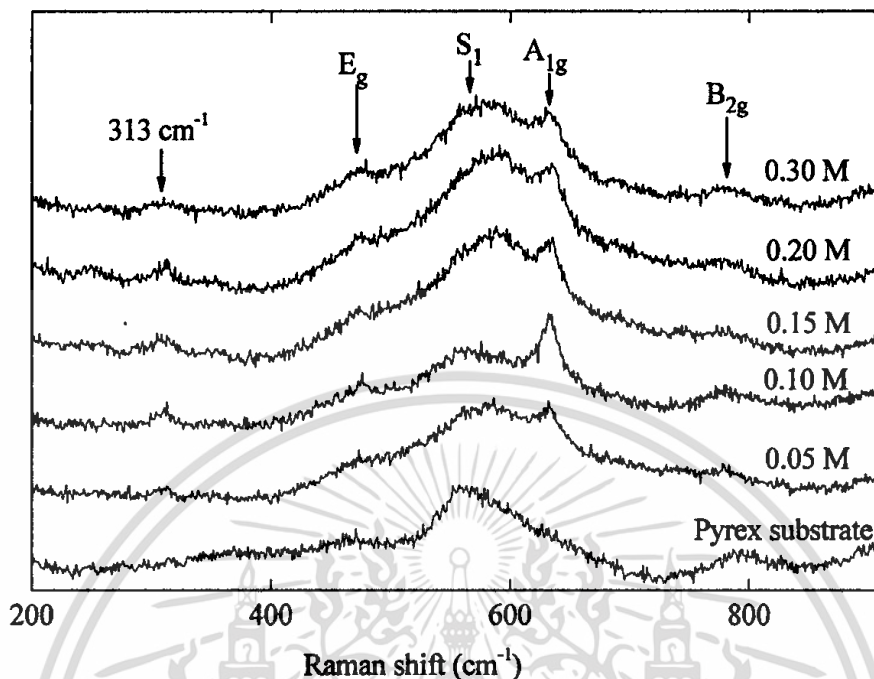
4.2.3 ผลการวิเคราะห์สมบัติฟิล์มด้วย Raman Spectroscopy

Raman spectroscopy เป็นเทคนิคที่สามารถบ่งบอกได้ว่าฟิล์มที่ได้ทำการสังเคราะห์เป็นฟิล์มบางของ SnO_2 หรือมี Atomic-bonding ในลักษณะใด สำหรับฟิล์มบางที่มีโครงสร้างเป็น SnO_2 แบบ rutile phase จะต้องเกิด Active Raman modes E_g , A_{1g} และ B_{2g} ที่ตำแหน่ง ~ 471 , ~ 633 และ $\sim 773 \text{ cm}^{-1}$ ตามลำดับ ผลการวัด atomic-bonding ของฟิล์มบางที่ได้ทำการสังเคราะห์แสดงดังภาพที่ 4.13 จากรูปเห็นได้ว่า Raman spectra ของฟิล์มบางแสดงแถบที่มีความกว้าง (broad band) โดยมีกึ่งกลางของแถบอยู่ที่ตำแหน่ง Raman shift ~ 313 , ~ 473 , ~ 574 และ $\sim 775 \text{ cm}^{-1}$ และมีเพียงพีคเดียวที่ตำแหน่ง 633 cm^{-1} ที่เกิดขึ้นเป็นพีคอย่างค่อนข้างชัดเจน แสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางที่สังเคราะห์ได้เป็นฟิล์มบางที่มีองค์ประกอบของ SnO_2 และมีโครงสร้างแบบ rutile แต่อย่างไรก็ตามพีคของ Raman shift ที่เป็นแถบกว้างแสดงให้เห็นว่าภายในเนื้อฟิล์มนั้นยังคงมีองค์ประกอบหรือ impurity phase ปะปนอยู่ด้วย

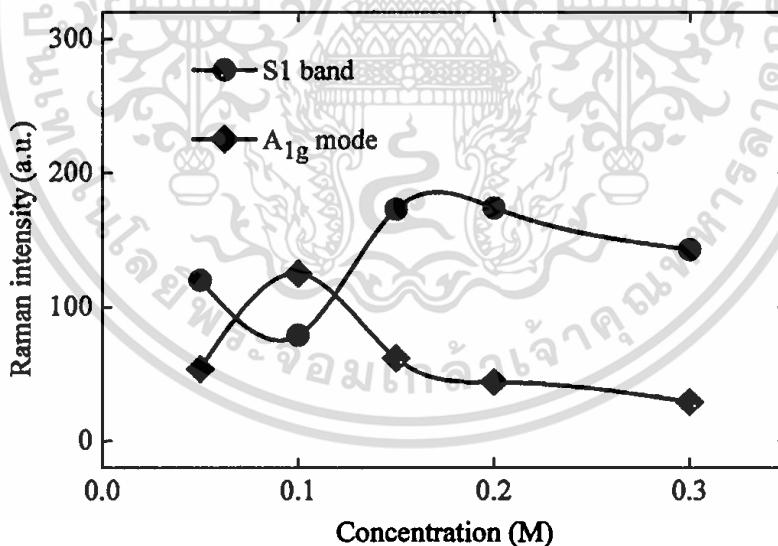


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาพที่ 4.12 XRD patterns ของฐานรองรับแก้วและฟิล์มบาง SnO₂ ที่เตรียมจากความเข้มข้นของสารละลาย SnCl₄·5H₂O ค่าต่าง ๆ กัน : 0.05 M, 0.10 M, 0.15 M, 0.20 M และ 0.30 M.



ภาพที่ 4.13 Raman spectra ของฐานรองรับ และฟิล์มบาง SnO₂ ที่เตรียมจากความเข้มข้นของสารละลาย SnCl₄·5H₂O ค่าต่าง ๆ กัน : 0.05 M, 0.10 M, 0.15 M, 0.20 M และ 0.30 M



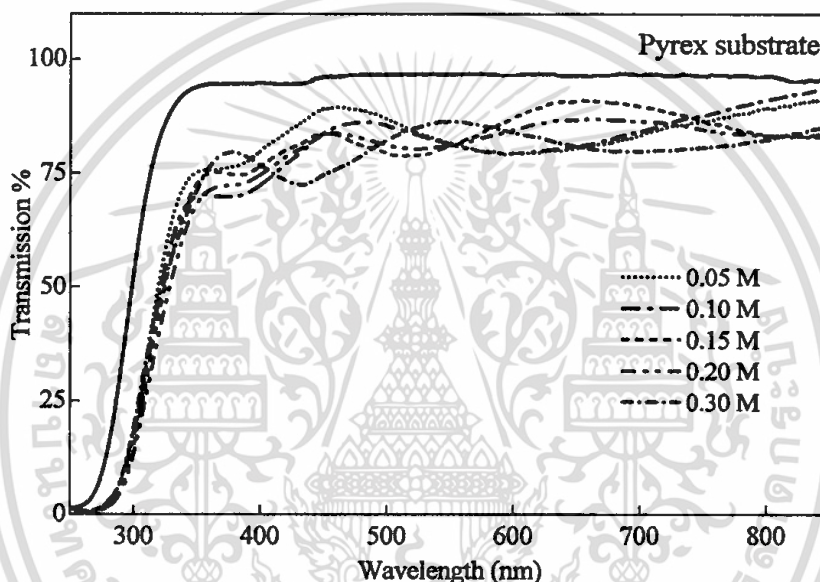
ภาพที่ 4.14 ผลความเข้มข้น SnCl₄·5H₂O solution ที่มีต่อ Raman A_{1g} mode และ S1 band

นอกจากนี้ Raman spectra ยังแสดงให้เห็นว่า ความเข้มข้นของสารตั้งต้น SnCl₄·5H₂O มีผลต่อความสูงของพีค Raman A_{1g} mode (~633 cm⁻¹) และ Raman band (S1) ที่ตำแหน่งกึ่งแถบ 575 cm⁻¹ ดังแสดงดังกราฟภาพที่ 4.14 โดยความสูงของพีคที่ตำแหน่งของ Raman A_{1g} mode มีความสัมพันธ์โดยตรงกับขนาดของเม็ดผลึก (Crystallite size) ส่วนความสูงกึ่งกลางแถบ S1 มีความสัมพันธ์กับ in-plane oxygen vacancy (V_o) จากกราฟเห็นได้ว่า เมื่อทำการสังเคราะห์ฟิล์มบางด้วยสารตั้งต้นที่มีความเข้มข้นเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

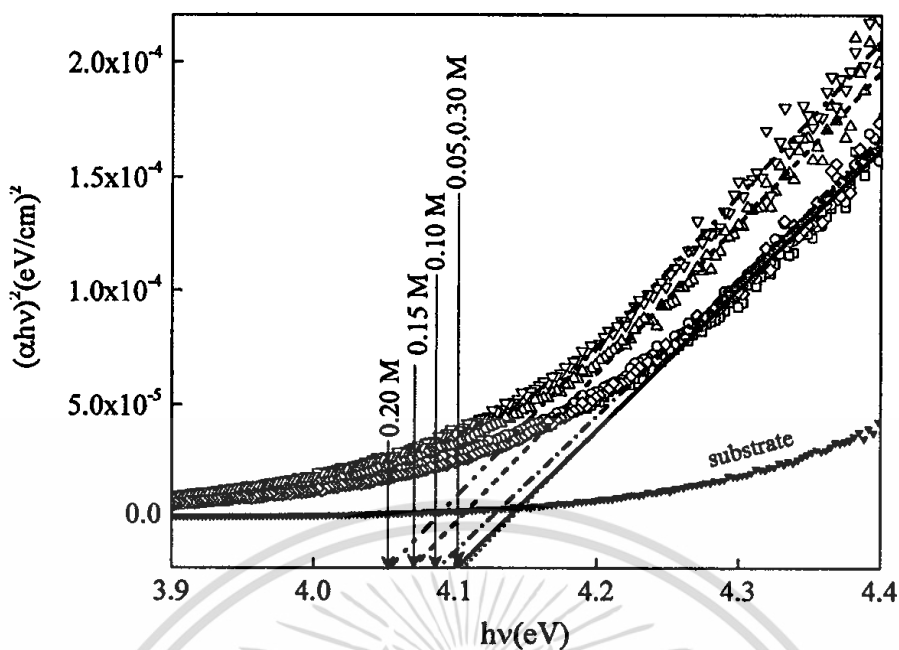
0.10 M จะส่งผลทำให้ Raman A1g mode มีความเข้มสูงสุด นั่นหมายความว่า ฟิล์มบางที่ความเข้มข้น 0.10 M มี crystallite size ขนาดใหญ่ที่สุด ซึ่งผลการวิเคราะห์ตรงกับผลที่ได้จาก XRD patterns ในภาพที่ 4.12 นอกจากนี้การสังเคราะห์ฟิล์มบางด้วยความเข้มข้น 0.10 M ยังเป็นผลทำให้เกิด oxygen vacancy น้อยกว่ากรณีอื่น ๆ นั่นหมายความว่า ฟิล์มบางที่ได้จาก 0.10 M อาจจะมีความสามารถในการนำไฟฟ้าค่อนข้างต่ำหรือมีสภาพต้านทานทางไฟฟ้าค่อนข้างสูงเมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มบางที่เตรียมด้วยเงื่อนไขอื่น ๆ และฟิล์มที่สังเคราะห์ด้วยความเข้มข้นของสารละลาย 0.30 M จะมีสภาพต้านทานทางไฟฟ้าน้อยสุด

4.2.4 ผลการวิเคราะห์สมบัติฟิล์มด้วย UV-Vis transmission spectroscopy

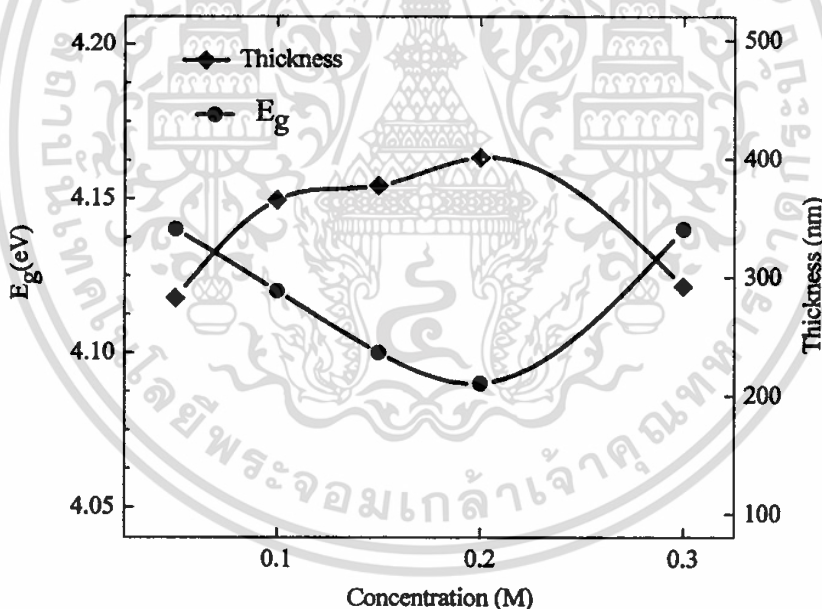
จากการวัดสมบัติทางแสงของฟิล์มบางด้วย UV-Vis Transmission spectroscopy พบว่า ฟิล์มบางมีเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านแสงประมาณ 80% ในช่วงย่านตามองเห็นดังภาพที่ 4.15



ภาพที่ 4.15 Transmission spectra ของฟิล์มบาง SnO_2 ที่ค่าความเข้มข้น $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ solution มีค่าเป็น 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 และ 0.30 M



ภาพที่ 4.16 Energy gap ของฟิล์มบาง SnO₂ เมื่อความเข้มข้นของสารละลาย SnCl₄·5H₂O มีค่าเป็น 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 และ 0.30 M



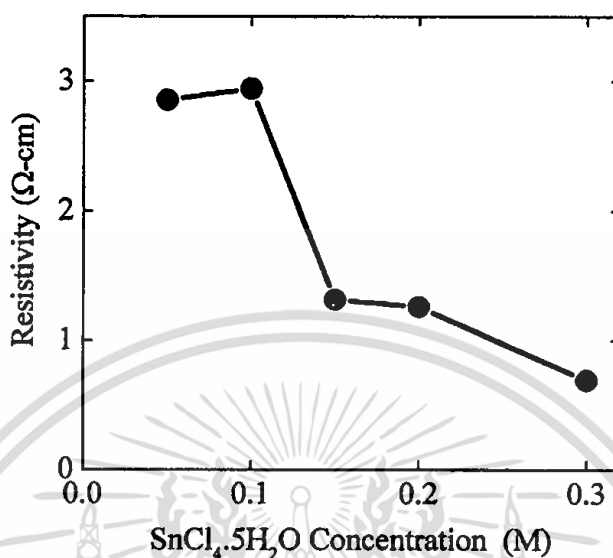
ภาพที่ 4.17 ผลของความเข้มข้นของสารละลาย SnCl₄·5H₂O ที่มีต่อ Energy gap และ ความหนาของฟิล์มที่ได้จากภาพตัดขวาง FE-SEM

จากการวิเคราะห์ Transmission spectrum พบว่า Energy gap ของฟิล์มบางมีค่าอยู่ระหว่าง 4.09 - 4.14 eV ดังภาพที่ 4.16 โดยความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับ Energy gap แสดงดังภาพที่ 4.17

4.2.5 ผลการวิเคราะห์สมบัติฟิล์มด้วย Collinear four-point probe

สำหรับการวัดสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มด้วย four-point probe technique พบว่า ค่าสภาพความต้านทานทางไฟฟ้าของฟิล์มบางมีความสัมพันธ์กับค่าความเข้มข้นของสารละลาย SnCl₄·5H₂O ดังกราฟภาพที่ 4.18 โดยจากการทดลองพบว่าเมื่อความเข้มข้นของสารละลายมีค่าเป็น 0.05 และ 0.10 M จะไม่ว่องจรใด ๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทำให้มีฟิล์มบางมีค่าสภาพความต้านทานใกล้เคียงกันที่ค่า $3.0 \Omega\text{-cm}$ และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายเป็น 0.30 M สภาพความต้านทานทางไฟฟ้าของฟิล์มบางจะมีค่าลดลงเหลือ $0.5 \Omega\text{-cm}$ ซึ่งผลการวัดสมบัติทางไฟฟ้าสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ความเข้มของ Raman S1 band



ภาพที่ 4.18 ผลของความเข้มข้นของ SnCl₄.5H₂O solution ที่มีต่อสภาพต้านทานทางไฟฟ้าของฟิล์ม

จากผลการวัดสมบัติของฟิล์มบางด้วยเทคนิคต่าง ๆ เมื่อนำผลของ XRD มาเชื่อมโยงกับผลการวัดที่ได้จาก four-point probe พบว่า ยังมีความขัดแย้งกันอยู่ ทั้งนี้เนื่องจากเมื่อเพิ่มความเข้มข้นจนถึง 0.30 M พบว่าฟิล์มบางมีความเป็นผลึกน้อยลงหรือกล่าวได้อีกนัยหนึ่งว่า ฟิล์มบางที่ปลูกด้วยความเข้มข้นมี grain boundary มากกว่าทุกกรณี ซึ่ง grain boundary จะส่งผลทำให้สภาพต้านทานทางไฟฟ้ามีค่าสูง แต่เมื่อทำการวัดด้วยเทคนิค four-point probe กลับพบว่า ฟิล์มบางที่ความเข้มข้น 0.30 M มีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าน้อยสุด ซึ่งสาเหตุดังกล่าวจะได้กล่าวถึงต่อไป

หลังจากนั้นได้ทำการสังเคราะห์ฟิล์มบางด้วยเงื่อนไขเดียวกันซ้ำกัน 4 ครั้ง โดยทำการวิเคราะห์เฉพาะ optical properties และ electrical properties ซึ่งใช้ UV-Vis transmission spectroscopy และ four-point probe ซึ่งเป็นเทคนิคที่วัดได้ภายในห้องปฏิบัติการ โดย optical thin-film thickness และ electrical resistivity มีค่าที่ค่อนข้าง ยังพบอีกว่า แนวโน้มของความสัมพันธ์ระหว่าง optical thin-film thickness และ Resistivity กับความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้นนั้นเปลี่ยนแปลงไป หรือ กล่าวอีกนัยหนึ่งว่า ไม่สามารถทำการทดลองซ้ำได้

จากการวิเคราะห์ปัญหาดังกล่าว คาดว่าน่าจะเกิดขึ้นเนื่องจากความสม่ำเสมอของอัตราการสร้างหมอก หรือ atomized precursor droplet ของหัวกำเนิดคลื่นอัลตราโซนิคในแต่ละครั้งที่ไม่เหมือนกัน ปริมาณหรือความหนาแน่นของหมอก หรือ atomized precursor droplet มีค่าที่ไม่คงที่มากบ้างน้อยบ้าง ซึ่งคาดว่าเกิดขึ้นเนื่องจากประสิทธิภาพการทำงานของหัวกำเนิดคลื่นอัลตราโซนิค และนอกจากนี้ยังพบอีกว่า อัตราการไหลเข้าของแก๊สนำพา และ อัตราการไหลออกยังไม่สมดุลกัน โดย อัตราการกำเนิดหมอกนั้น น้อยกว่าอัตราการสูญเสีย จึงยังต้องทำการปรับปรุงระบบเพื่อให้อัตราการไหลเข้าของแก๊สสมดุลกับอัตราการดูดออก เนื่องจากอัตราทั้งสองนี้มีความสัมพันธ์โดยตรงกับอัตราการเกิดฟิล์มบาง ซึ่งจากการคำนวณโดยใช้ข้อมูลจาก Transmission spectroscopy ทำให้ทราบว่าความหนาของฟิล์มบางมีค่าอยู่ในช่วง 200 nm - ค่าไม่ต่างกันใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

400 nm โดยฟิล์มที่ได้จากความเข้มข้นของสารละลาย 0.2 M มีค่าสูงสุด ซึ่งจากเวลาที่ใช้ในการปลูก 3 ชั่วโมง รวมทั้งยังไม่สามารถควบคุมสมบัติของฟิล์มได้อย่างคงที่ เช่น ความหนา (ซึ่งได้จากการคำนวณ)

สำหรับการแก้ปัญหาในข้างต้นนั้น ผู้ทำวิจัยได้พบว่า ส่วนหนึ่งของปัญหาเกิดขึ้นเนื่องจากแหล่งกำเนิดคลื่นอัลตราโซนิก โดยประสิทธิภาพการกำเนิดคลื่นของแหล่งกำเนิดลดลงอย่างรวดเร็ว จึงได้ทำการเปลี่ยนแหล่งกำเนิดใหม่ รวมทั้งสร้างและติดตั้งชุดควบคุมความเร็วให้กับระบบดูดแก๊ส หลังจากนั้นได้ทำการทดลองสังเคราะห์ฟิล์มบางด้วยเงื่อนไขเดียวกันซ้ำกัน 3 ครั้ง พบว่าสามารถควบคุมความหนาของฟิล์มบาง โดยมีค่าความไม่แน่นอน 20 nm ซึ่งผลการทดลองสังเคราะห์ฟิล์มบางที่มีการเปลี่ยนหัวกำเนิดคลื่นอัลตราโซนิกและลดอัตราการดูดออกของแก๊สเป็นดังในหัวข้อถัดไป

4.3 ผลการทดสอบการทำงานของระบบสังเคราะห์ฟิล์มบางตีบุกออกไซด์ด้วย USP ที่ได้ทำการปรับปรุงระบบ – ผลของความเข้มข้นสารละลายตั้งต้น

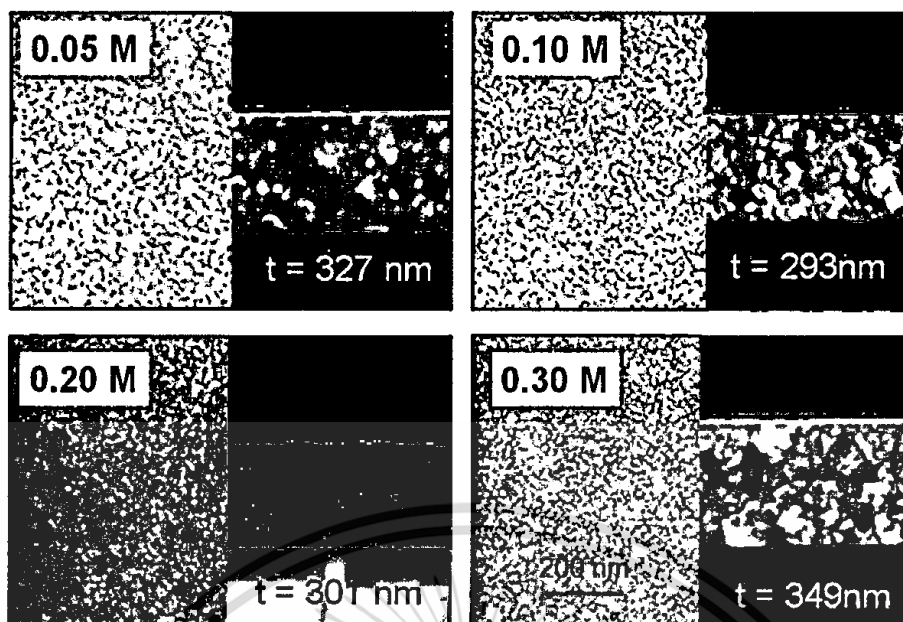
เงื่อนไขในการทดลองการสังเคราะห์ฟิล์มบางแสดงดังตารางที่ 4.3 ซึ่งฟิล์มบางจะถูกเคลือบอยู่บนฐานรองรับ Quartz โดยยังคงใช้ค่าความเข้มข้นของ SnCl_4 Solution มีค่าเป็น 0.05, 0.10, 0.20 และ 0.30 M

ตารางที่ 4.3 เงื่อนไขในการสังเคราะห์ฟิล์มบางหลังจากที่มีการปรับปรุงระบบ

Process parameter	Experimental condition
Precursor solution concentration	0.05, 0.10, 0.20 และ 0.30 M
Substrate Materials	Quartz
Carrier gas flow rate	0.05 L/min
Substrate temperature	300 °C
Deposition time	3 h
Annealing temperature	500 °C
Annealing time	30 min

4.3.1 ผลการถ่ายภาพพื้นผิวด้วย FE-SEM

Surface morphology และ cross – section view ของฟิล์มบางที่ได้รับการสังเคราะห์ฟิล์มหลังจากที่มีการเปลี่ยน ultrasonic generator เป็นรุ่นและยี่ห้อใหม่ แสดงดังภาพที่ 4.19 และ เมื่อทำการทดลองซ้ำซึ่งพบว่าเมื่อทำการทดลองสังเคราะห์ฟิล์มที่มีความเข้มข้นของ SnCl_4 มีค่า 0.20 M ได้ค่าความหนาฟิล์มบางที่ 304 ± 25 nm รวมทั้งการเคลือบของฟิล์มบางลงบนฐานรองรับมีความสม่ำเสมอมากขึ้นอย่างเห็นได้ชัด



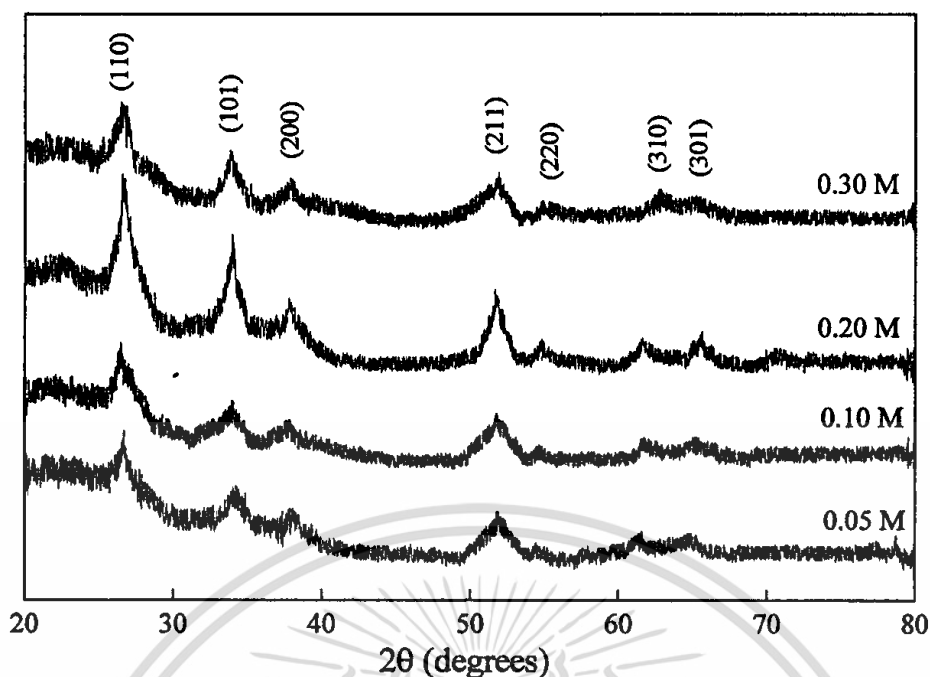
ภาพที่ 4.19 ภาพถ่าย FE-SEM (top view และ cross section) ของฟิล์มบางที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ ultrasonic generator ที่ประสิทธิภาพในการกำเนิดคลื่นค่อนข้างคงที่ molarity ของ SnCl_4 ที่ค่าต่าง ๆ เมื่อ t คือ ความหนาของฟิล์มบาง

เมื่อความเข้มข้นของ $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0.05 M เป็น 0.20 M ความหนาของฟิล์มบางมีค่าลดลง แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นอีกเป็น 0.30 M ความหนาของฟิล์มบางกลับมีเพิ่มขึ้นอีก ทั้งนี้อาจเกิดขึ้นเนื่องจากระดับ impurity และ defect ที่เกิดขึ้นในเนื้อฟิล์ม เมื่อระดับความเข้มข้นของ $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ต่ำนั้นจะส่งเสริมทำให้เกิด formation of SnO phase ทั้งนี้เนื่องจากปริมาณ available oxygen มีอยู่มาก เมื่อความเข้มข้น $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ เพิ่มขึ้น Sn^{4+} จะมีปริมาณมากขึ้นเมื่อเทียบกับ oxygen ส่งเสริมทำให้เกิด formation of SnO_2 phase formation มากขึ้น และ formation of SnO phase น้อยลง เนื่องจาก available oxygen ที่สามารถเกิดเป็น SnO phase น้อยลงไป แต่ถ้า ความเข้มข้น $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ มีค่าเพิ่มขึ้นอีก จะส่งผลทำให้ Precursor droplet ที่ตกลงสู่ฐานรองรับไม่สามารถ decomposition ได้ทั้งหมดเนื่องพลังงานหรือปริมาณความร้อนจากฐานรองรับไม่เพียงพอต่อปริมาณของ droplet ที่ตกลงสู่ฐานรองรับที่มี Sn มีองค์ประกอบ ผลทำให้เกิด impurity มากขึ้น ซึ่ง impurity ดังกล่าวมีผลต่อ nucleation density และ growth rate

4.3.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างด้วย XRD

XRD patterns ของฟิล์มบางที่ได้ทำการสังเคราะห์ที่ความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้น 0.05, 0.10, 0.20 และ 0.30 M แสดงดังภาพที่ 4.20 จากรูป แสดงให้เห็นว่าฟิล์มบาง SnO_2 ที่ได้มีโครงสร้างแบบ tetragonal rutile (JCPDS card file no. 41-1445) โดยมีระนาบเด่นเกิดที่ (110) plane และยังประกอบด้วยระนาบต่าง ๆ ดังนี้ (101), (200), (211), (220), (310) และ (301) จาก XRD patterns โดยฟิล์มบางที่เตรียมด้วยความเข้มข้น 0.20 M มีความเป็นผลึก (crystallinity) สูงสุด เมื่อทำการเพิ่มความเข้มข้นจาก 0.05 M จนถึง 0.20 M ความเข้มของ XRD peak ของทุกระนาบมีค่ามากขึ้น แต่ถ้าทำการเพิ่มความเข้มข้นขึ้นอีกเป็น 0.30 M ส่งผลทำให้ ความเข้มของ XRD peak มีค่าลดลง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 4.20 XRD patterns ที่ค่า molarity ของ SnCl_4 ที่ค่าต่าง ๆ

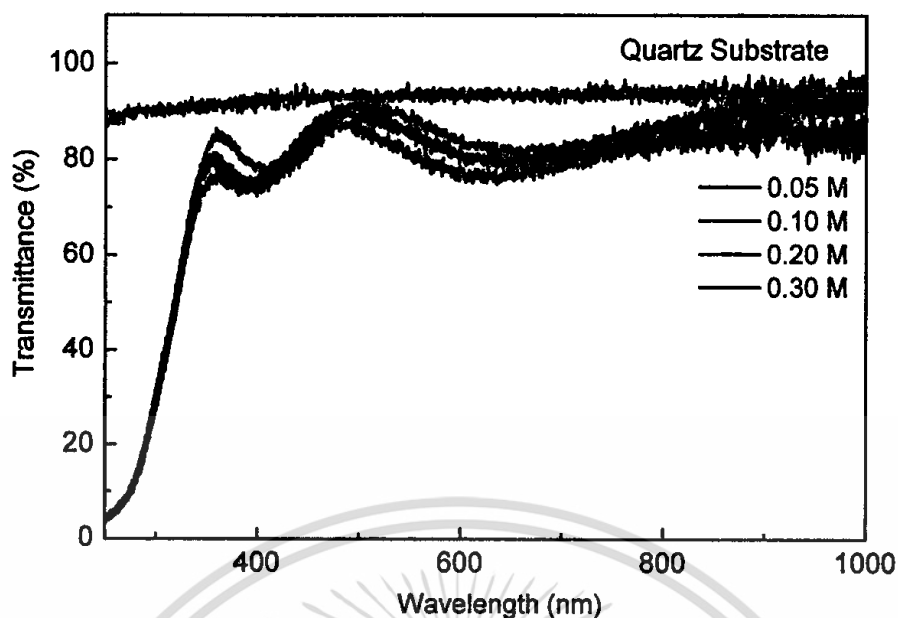
จากการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ พบว่าความเข้มข้นของ $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารตั้งต้นในช่วง 0.05 ถึง 0.30 M นั้นไม่มีผลต่อโครงสร้างของโครงผลึกอย่างเด่นชัดแต่มีผล composition ที่เกิดขึ้นในเนื้อฟิล์มบาง ดังที่กล่าวไว้ในข้างต้นแล้วว่า เมื่อ ความเข้มข้นของ $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ไม่เหมาะสมต่อเงื่อนไขหรือพารามิเตอร์ที่ใช้เตรียมฟิล์มบางจะส่งผลให้เกิด impurity และ defect ขึ้นในเนื้อฟิล์มบาง ซึ่ง impurity และ defect ดังกล่าวนี้อาจทำให้ crystallite size มีขนาดลดลง

4.3.3 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางแสงด้วย UV-Vis Transmission Spectroscopy

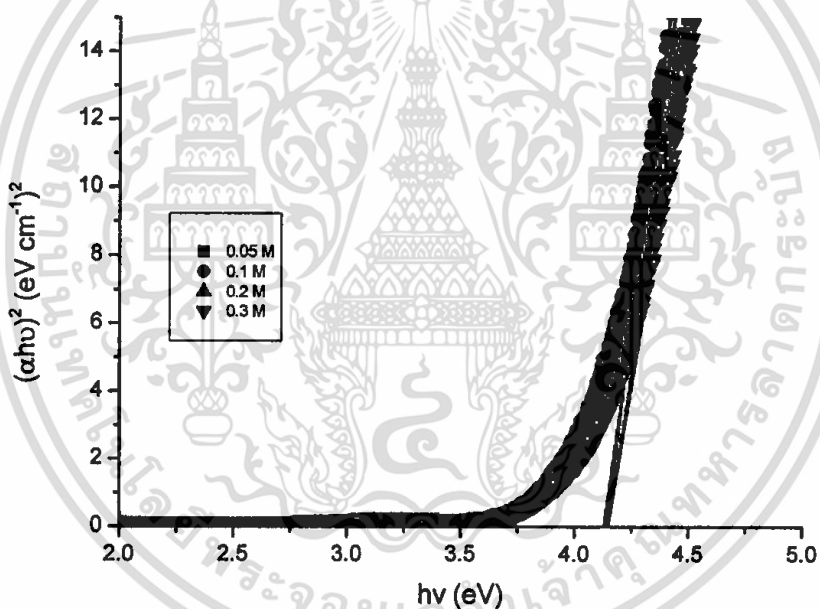
Transmission spectra ของฟิล์มบาง SnO_2 ที่ค่าความเข้มข้นของ $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 4 ค่าด้วยกัน ได้แก่ 0.05, 0.10, 0.20 และ 0.30 M แสดงดังภาพที่ 4.21 จากรูปเห็นได้ว่า ฟิล์มบางมีเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านแสงในย่านตามองเห็นมากกว่า 80% และ เมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มบางที่ได้จากการเตรียมกับระบบที่ยังไม่ได้ทำการปรับปรุงนั้น จะพบว่า ฟิล์มบางที่ได้หลังจากที่ได้ทำการปรับปรุงระบบการเตรียมฟิล์มบางมี Percentage of transmission สูงขึ้น และจาก Transmission spectra โดยอาศัย Beer-Lambert's Law [44] สามารถนำไปใช้วิเคราะห์เพื่อคำนวณหาค่า Optical energy bandgap (E_g), optical thin film thickness และ refractive index ของฟิล์มบางได้ซึ่งมีผลการคำนวณดังภาพที่ 4.22 และ ภาพที่ 4.23 ตามลำดับ

จากการคำนวณ พบว่า E_g ของฟิล์มบางทั้งหมดอยู่ในช่วง 4.13-4.15 eV และ ค่าดัชนีหักเหเชิงแสงมีค่าอยู่ในช่วง 1.85-2.03 ในช่วงความยาวคลื่น 400-1000 nm ฟิล์มบางมีค่าดัชนีน้อยกว่า 2.0 นั้นแสดงว่าฟิล์มบาง SnO_2 ไม่ได้มีเพียง SnO_2 Phase เป็นองค์ประกอบของเนื้อฟิล์มเพียงเดี่ยวนั้น แต่อาจจะมี SnO phase และ impurity อื่นๆ ปะปนอยู่ด้วย ซึ่งจากรายงานวิจัยพบว่า ที่ความยาวคลื่น 550 nm SnO มี optical refractive index $n \sim 1.8$ [45] และ SnO_2 มี optical refractive index $n \sim 2.0$ [46]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

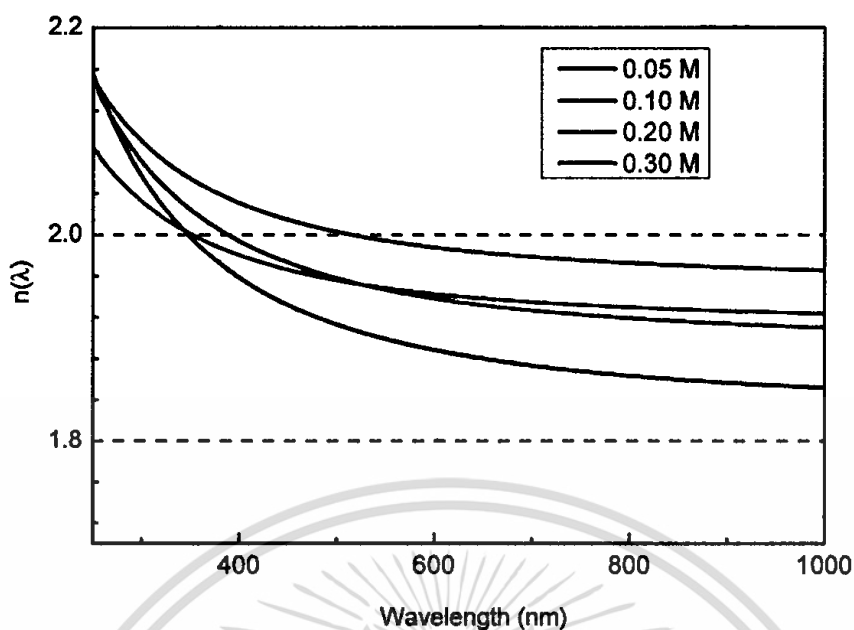


ภาพที่ 4.21 UV-Vis Transmission spectra



ภาพที่ 4.22 Optical energy bandgap ของฟิล์มบางที่ทำการสังเคราะห์ด้วยค่าความเข้มข้นของสารตั้งต้นค่าต่างกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



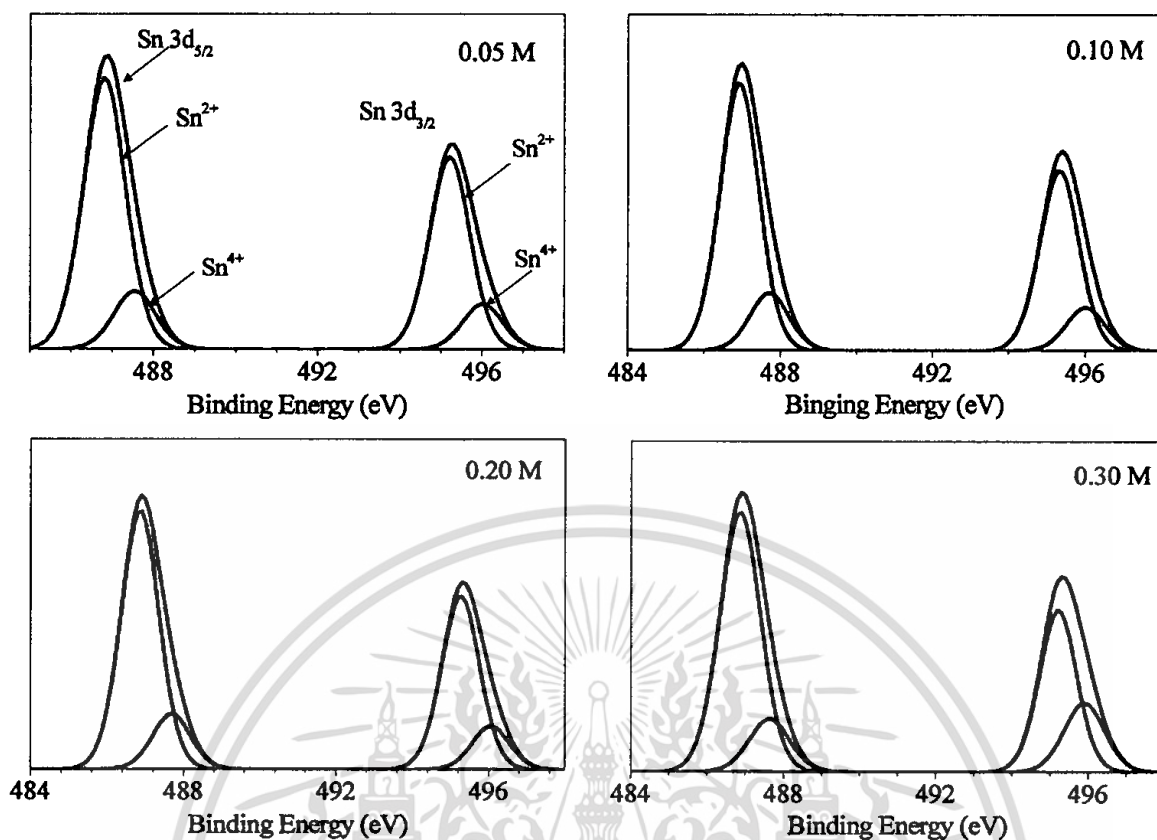
ภาพที่ 4.23 ดัชนีหักเหเชิงแสงของฟิล์มบางที่ทำการสังเคราะห์ด้วยความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ค่าต่าง ๆ

4.3.4 ผลการวิเคราะห์ Compositional and electronic properties ด้วย XPS

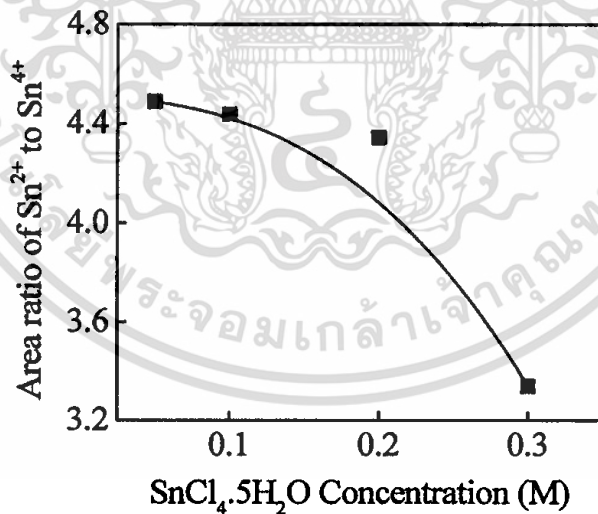
เนื่องจากองค์ประกอบของธาตุ (Elemental composition) และลักษณะการเกิดพันธะทางเคมีของธาตุ (Chemical bonding) ที่มีอยู่ในเนื้อฟิล์มนั้นจะส่งผลโดยตรงสมบัติการนำไฟฟ้า โดยเฉพาะฟิล์มบาง SnO_2 การนำไฟฟ้าเกิดขึ้นได้เนื่องจากการสูญเสียสัดส่วนทางเคมี หรือพูดอีกนัยหนึ่งก็คือ ฟิล์มบาง SnO_2 จะนำไฟฟ้าได้ก็ต่อเมื่อภายในเนื้อฟิล์มนั้นจะต้องมีองค์ประกอบทั้ง SnO_2 phase และ SnO phase รวมอยู่ด้วยกัน ซึ่งเทคนิคการวิเคราะห์ที่จะสามารถบอกได้ก็คือ XPS ซึ่งสามารถระบุได้ว่า Sn ที่เกิดพันธะทางเคมีกับ O นั้น อยู่ในสถานะ Sn^{4+} oxidizing bonding state หรือ Sn^{2+} oxidizing bonding state โดยผลการวิเคราะห์ Oxidizing bonding state ของ $\text{Sn } 3d_{5/2}$ ซึ่งประกอบด้วย Sn^{2+} ที่ตำแหน่ง binding energy 494.5 eV และ Sn^{4+} binding energy 495.0 eV และ $\text{Sn } 3d_{3/2}$ ประกอบด้วย Sn^{2+} binding energy 485.9 eV และ Sn^{4+} binding energy 486.6 eV [47] ฟิล์มบาง SnO_2 ที่ได้ทำการเตรียมขึ้นที่ความเข้มข้นของ $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ที่ค่าต่าง ๆ ด้วย เทคนิค XPS แสดงดังภาพที่ 4.24 โดยเมื่อนำอัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟระหว่าง Sn^{2+} oxidizing bonding state กับ Sn^{4+} oxidizing bonding state มาพล็อตมากราฟกับความเข้มข้นของ $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ที่ค่าต่าง ๆ จะได้ความสัมพันธ์เป็นดังภาพที่ 4.25

จากรูปจะเห็นได้ว่า เมื่อความเข้มข้นของ $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ มีค่ามากขึ้นจนถึง 0.30 M อัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟระหว่าง Sn^{2+} oxidizing bonding state กับ Sn^{4+} oxidizing bonding state มีค่าลดลงอย่างรวดเร็ว นั้นหมายความว่า เมื่อความเข้มข้นของ $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ มีค่ามากขึ้นจะเป็นผลทำให้เกิด SnO_2 หรือ oxygen เกิดพันธะทางเคมีกับ Sn^{4+} oxidizing bonding state ซึ่งจะเป็นผลทำให้ฟิล์มบางมีค่าความนำไฟฟ้าน้อยลง ซึ่งนั่นคือทำให้ ค่าความหนาแน่นของพาหะมีค่าน้อยลง ทั้งนี้เนื่องจากเมื่อมี oxygen ที่เกิดพันธะทางเคมีกับ Sn^{4+} oxidizing bonding state มากขึ้น เป็นผลทำให้ oxygen vacancy มีจำนวนน้อยลง ซึ่งผลของความหนาแน่นของพาหะสามารถยืนยันได้จากการวัดสมบัติของฟิล์มบางด้วย Hall effect measurement

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 4.24 Sn 3d XPS peaks ของฟิล์มบาง SnO_2 ที่ค่าความเข้มข้นของ $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ที่ค่าต่าง ๆ : 0.05, 0.10, 0.20 และ 0.30 M

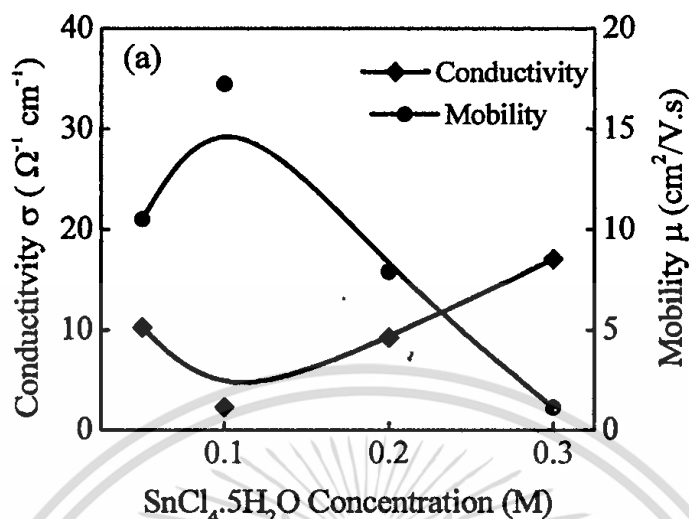


ภาพที่ 4.25 อัตราส่วนพื้นที่กราฟระหว่าง Sn^{2+} oxidizing bonding state กับ Sn^{4+} oxidizing bonding state

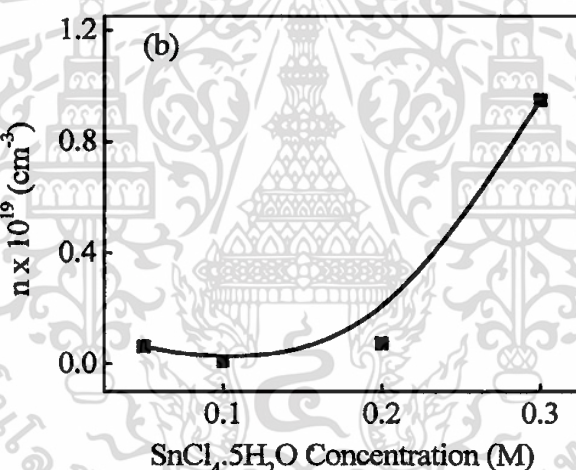
4.3.5 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าด้วย van der Pavn Hall effect measurement

นอกจากนี้ทางผู้ทำวิจัยยังได้ทำการสมบัติทางไฟฟ้าด้วย van der Pavn and Hall effect measurement ซึ่งเทคนิคนี้เป็นเทคนิคที่สามารถระบุได้ว่า ฟิล์มนั้น เป็น n- หรือ p-type รวมทั้งเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สามารถบ่งบอกสภาพต้านทานทางไฟฟ้าและสภาพคล่องของพาหะได้ โดยผลการวัดแสดงดังภาพที่ 4.26 และ ภาพที่ 4.27



ภาพที่ 4.26 van der Pauw and Hall effect measurements



ภาพที่ 4.27 ผลของความเข้มข้นของ SnCl₄.5H₂O solution ที่มีต่อ carrier concentration ของฟิล์มบาง ซึ่งวัดได้จาก Hall effect measurement

จากภาพที่ 4.26 เห็นได้ว่า เมื่อความเข้มข้นของ SnCl₄.5H₂O มีค่า 0.10 M มีผลทำให้ mobility มีค่าสูงสุด แต่ในทางกลับกัน ที่ความเข้มข้นนี้ ค่าสภาพนำไฟฟ้ากลับมีที่ต่ำสุด โดยทั่วไปเป็นที่ทราบกันดีว่า mobility ของพาหะนั้นมีค่าขึ้นอยู่กับปัจจัย 2 อย่างด้วยกัน คือ ค่าความหนาแน่นของพาหะ และ ความเป็นผลึกของฟิล์มบาง

สำหรับผลการวัดความหนาแน่นของพาหะที่เป็นฟังก์ชันกับความเข้มข้นของ SnCl₄.5H₂O แสดงดังภาพที่ 4.27 เห็นได้ว่า เมื่อความเข้มข้นของ มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเจน ถ้าพิจารณาถึง phase ที่มีอยู่เหนือฟิล์มบาง นั้นแสดงให้เห็นว่า เมื่อ ความเข้มข้นของ SnCl₄.5H₂O จะมีผลทำให้ SnO phase มีค่ามากขึ้น ซึ่งจะมีผลทำให้เกิด oxygen nonstoichiometric composition มากขึ้น แต่อย่างไรก็ตามผลการวัด carrier concentration จาก Hall effect measurement นี้ขัดแย้งกับผลการวิเคราะห์ SnO phase

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

impurity ที่เกิดขึ้นในเนื้อฟิล์มอย่างเห็นได้ชัดเจน โดยผลจากการวิเคราะห์ด้วย XPS บ่งชี้ว่า เมื่อ ความเข้มข้นของ $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ มีค่ามากขึ้นจะเป็นผลทำให้ SnO phase มีค่าลดลง

จากผลการวิเคราะห์ที่ขัดแย้ง ทั้งนี้เกิดขึ้นเนื่องจาก เมื่อความเข้มข้นของ $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ เพิ่มขึ้นจะมีผลทำให้ available oxygen ที่จะฟอร์มตัวเกิดเป็น SnO phase หรือ ทำให้เกิด oxygen nonstoichiometric composition น้อยลงจริง แต่อย่างไรก็ตาม ในขณะที่ ความเข้มข้นของ $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ เพิ่มขึ้น มีผลทำให้ มี Precursor droplet ที่มีองค์ประกอบของ SnCl_4 ตกลงบนพื้นผิวรองรับเป็นจำนวนมากขึ้น ซึ่งการแยกตัวหรือ decomposition ของ Cl ออกจาก SnCl_4 ต้องอาศัยพลังงานจากความร้อนที่พื้นผิวรองรับได้รับซึ่งในที่ $300\text{ }^\circ\text{C}$ เมื่อมี Precursor droplet มากขึ้นมีผลทำให้พลังงานจากฐานรองรับมีค่าไม่เพียงพอต่อจำนวนของ Precursor droplet ที่จะทำให้พันธะทางเคมีระหว่าง Sn กับ Cl ใน $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ แยกออกจากกันได้ ทำให้มี Cl บางส่วนปะปนอยู่ในเนื้อฟิล์มได้ Cl impurity มีผลทำให้ carrier concentration มีค่าเพิ่มขึ้น และ ทำให้ carrier mobility มีค่าลดลง ถึงแม้ฟิล์มนั้นมีความเป็นผลึกหรือมี grain size ที่ใหญ่ขึ้นก็ตาม



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปการวิจัยและข้อเสนอแนะ

การดำเนินงานวิจัยภายใต้โครงการวิจัย “การสังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่มีโครงสร้างระดับนาโนด้วยเทคนิค Ultrasonic Spray Pyrolysis เพื่อประยุกต์ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าสำหรับตัวเก็บประจุยิ่งยวด (Synthesis of Nanocrystalline SnO₂ Thin Films by Ultrasonic Spray Pyrolysis Technique for Supercapacitor Electrode Application) นั้นมีจุดประสงค์ เพื่อสังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่มีโครงสร้างระดับนาโนและความเป็นรูพรุนบนพื้นผิวระดับนาโนด้วยเทคนิค USP โดยมีขอบเขตดังนี้ คือ ออกแบบและสร้างระบบสังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่มีโครงสร้างระดับนาโนด้วยเทคนิค USP พร้อมทั้งศึกษาเงื่อนไขสำหรับการสังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์เพื่อให้ได้โครงสร้างและพื้นผิวที่มีสภาพความเป็นรูพรุนระดับนาโนด้วยระบบที่พัฒนาขึ้น หลังจากนั้นจะทำการสังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์โดยใช้เงื่อนไขที่เหมาะสม และ ประเมินคุณภาพของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค FE-SEM, XRD, UV-Vis Transmission Spectroscopy, Four-point probe, van der Pauw Hall Effect measurements ซึ่งมีการแบ่งการดำเนินงานออกเป็น 3 ส่วน ได้แก่

- ออกแบบและสร้างระบบสังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ด้วยเทคนิค ultrasonic spray pyrolysis รวมทั้งปรับปรุงโครงสร้างของระบบเพื่อทำให้เกิดการตกกลับของไอหรือละอองลงบนฐานรองรับในลักษณะแบบราบเรียบ (Laminar flow)
- การสังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ด้วยระบบที่ได้ทำการสร้าง
- ประเมินคุณภาพของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่ได้

ซึ่งมีผลสรุปการวิจัยและข้อเสนอแนะดังนี้

5.1 สรุปผลการวิจัย

5.1.1 ระบบสังเคราะห์ฟิล์มด้วยเทคนิค UPS

โครงการวิจัยนี้เป็นการดำเนินงานวิจัยเพื่อทำการออกแบบและสร้างระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่มีโครงสร้างระดับนาโนด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปร์รี่ไพโรไลซิส ระบบดังกล่าวได้ทำการสร้างขึ้นไว้ที่ห้องปฏิบัติการวิจัยฟิสิกส์พื้นผิวและเลเซอร์ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สจล. ระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบางด้วยเทคนิค UPS ที่ได้ทำการสร้างขึ้น ประกอบด้วย แหล่งกำเนิดคลื่นอัลตราโซนิควางไว้ในอ่างแก้วขนาดใหญ่ที่มีน้ำอยู่ ขวดแก้วซึ่งบรรจุ SnCl₄.5H₂O ที่ถูกทำละลายด้วย Ethanol จะถูกวางไว้ด้านบนของแหล่งกำเนิดคลื่น สารละลาย SnCl₄.5H₂O ถูกทำให้เป็นละอองหมอก (precursor droplets) พลังงานของคลื่นอัลตราโซนิคจะถูกส่งไปยังสารละลาย ผ่านทาง capillary wave ที่เกิดจากน้ำในอ่างแก้ว หลังจากนั้น precursor droplets จะเคลื่อนที่ไปยังฐานรองด้วยการนำพาของแก๊ส นำผ่านทางท่อนำพา และ ตกลงบนฐานรองรับซึ่งทำมาจากแก้ว ในขณะที่ precursor droplets เคลื่อนที่ผ่านท่อนำพานั้น Ethanol จะระเหยออกจาก precursor droplets ไปบางส่วน เนื่องจาก Ethanol เป็น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารที่มีความดันไอสูง Precursor droplets จะถูกนำพาไปยังฐานรองรับด้วยการอัดแก๊สนำพาความดันสูง เข้าไปยัง Solution container อัตราการไหลของแก๊สนำพาจะถูกควบคุมด้วยตัวควบคุมอัตราการไหลเชิงปริมาตร (Volumetric Gas-Flow Rate) แก๊สที่ใช้เป็นแก๊สนำพานั้นเป็นแก๊สไนโตรเจนความบริสุทธิ์ 99.99% ฐานรองรับจะถูกให้ความร้อนด้วยขดลวดความร้อนและถูกควบคุมอุณหภูมิด้วย PID control ให้มีค่าคงที่ค่าหนึ่งและสามารถปรับเปลี่ยนได้ โดยสามารถควบคุมได้ตั้งแต่ 25°C ถึง 1000°C และมีความเที่ยงตรง (accuracy) $\pm 1^\circ\text{C}$

จากการทดสอบและปรับปรุงระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบางที่ได้ทำการสร้างขึ้น พบว่า แหล่งกำเนิดคลื่นอัลตราโซนิคซึ่งวางอยู่ในอ่างบรรจุน้ำสามารถส่งผ่านพลังงานมายัง Precursor solution จนเป็นผลทำให้เกิดเป็นละอองหมอกของสารละลายนั้น หลังจากนั้นละอองหมอกจะเคลื่อนที่ผ่านทางท่อ นำพาด้วยการอัดแก๊สไนโตรเจนที่ความดันสูงไปยังฐานรองรับที่ซึ่งวางอยู่ใน Pyrolysis reactor ฐานรองรับ โดยพารามิเตอร์ของกระบวนการสังเคราะห์ฟิล์มบางที่มีต่อสมบัติของฟิล์มบาง ซึ่งได้แก่ ความเข้มข้นของสารละลาย อัตราการไหลของแก๊สนำพา และ อุณหภูมิของฐานรองรับ รวมทั้งอุณหภูมิของการแอนนีส ในการดำเนินงานวิจัยทางผู้ดำเนินการวิจัยได้เลือกที่จะศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลาย โดยได้ทำการทดลองอย่างคร่าว ๆ และสังเกตจากความสม่ำเสมอและการยึดติดบนฐานรองรับ พบว่า ถ้า อัตราการไหลของแก๊สมีค่า 0.05 l/s อุณหภูมิของฐานรองรับ 300 °C และ ทำการอบด้วยอุณหภูมิ 500 °C ที่มีอัตราเพิ่มขึ้น 1 °C/min จะส่งผลทำให้ฟิล์มบางที่ได้มีลักษณะการเคลือบบนฐานรองรับค่อนข้างมีความสม่ำเสมอและยึดติดบนฐานรองรับได้ดี

5.1.2 ฟิล์มบาง SnO₂

ฟิล์มบางที่ได้ทำการสังเคราะห์จะถูกวัดและวิเคราะห์สมบัติของผลึกระดับนาโนทางด้านพื้นผิวและโครงสร้างทางเคมีด้วย FE-SEM microscopy, X-ray diffractometer, UV-Vis transmission spectroscopy, Raman spectroscopy, Four-point probe technique, van der Pawn Hall Effect measurement และ X-ray Photoelectron Spectroscopy

จากการศึกษา Process parameters ที่มีผลต่อการกระบวนการสังเคราะห์และสมบัติของฟิล์มบาง พบว่า ถ้าจากการทดลองในเบื้องต้น พบว่า ถ้า อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนมีค่า 0.05 ลิตรต่ออนาที อุณหภูมิของฐานรองรับ 300 องศาเซลเซียส และ อุณหภูมิของการแอนนีส 500 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 1 องศาเซลเซียสต่ออนาที จะส่งผลทำให้ฟิล์มบางที่ได้มีลักษณะการเคลือบบนฐานรองรับค่อนข้างมีความสม่ำเสมอและยึดติดบนฐานรองรับได้ดี และ จากการศึกษาค่าผลของความเข้มข้นของสารละลาย 5 ค่าด้วยกันคือ 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 and 0.30 โมลาร์ และ ใช้เวลาในการสังเคราะห์ 3 ชั่วโมงพบว่า ฟิล์มบางมีความหนาประมาณ 300 นาโนเมตร มีความโปร่งแสงในย่านตามองเห็นมากกว่า 80 เปอร์เซ็นต์ ฟิล์มบางมีค่าดัชนีหักเหทางแสง 1.85 – 2.00 มีทั้งเฟสของ SnO และ SnO₂ ปะปนอยู่ในเนื้อฟิล์ม จากการวัดสมบัติทางไฟฟ้าพบว่าที่ความเข้มข้น 0.3 โมลาร์ ฟิล์มบางจะมีค่าสภาพนำทางไฟฟ้าและความหนาแน่นของพาหะดีที่สุด ซึ่งมีค่าเป็น 17 ต่อโอห์มเซนติเมตร และ 9.5×10^{19} ต่อหน่วยลูกบาศก์เซนติเมตร ตามลำดับ แต่อย่างไรก็ตามจากนำผลของ XPS มาวิเคราะห์ พบว่า สมบัติการนำไฟฟ้าเกิดขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากการปะปนของคลอไรด์ที่หลงเหลืออยู่ในเนื้อฟิล์ม ซึ่งปริมาณของคลอไรด์ที่ปะปนอยู่นี้สามารถลดลงได้ ถ้าอุณหภูมิของฐานรองรับมีค่าเพิ่มขึ้น

5.2 ข้อเสนอแนะ

จากการศึกษาเพิ่มเติมยังพบอีกว่า SnO_2 thin films ที่มีการเติมธาตุบางชนิดลงไป เช่น อะตอมโลหะทองแดง สามารถนำไปประยุกต์ใช้กับการตรวจวัดแก๊ส เช่น Methane gas และ Alcohols ซึ่งได้มีการศึกษากันว่าบุคคลที่มีระดับน้ำตาลในเลือดสูง ลมหายใจของบุคคลเหล่านั้นจะมี alcohols gas ปะปนออกมาอีกด้วย ซึ่งเป็นอีกหัวข้อหนึ่งของงานวิจัยที่น่าจะเกิดการพัฒนาต่อไป



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 6

สรุปผลผลิตที่ได้จากงานวิจัย

6.1 รายละเอียดผลผลิตงานวิจัย – ชิ้นงาน

จากแหล่งเงินทุนของการดำเนินงานภายใต้โครงการวิจัยนี้ทำให้ผู้วิจัยได้ทำการสร้างชุดเครื่องมือซึ่งก็คือระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบางด้วยเทคนิค Ultrasonic spray pyrolysis ซึ่งเทคนิคนี้เหมาะกับการสร้างชั้นฟิล์มบางที่มีความเป็นรูพรุนสูง (Highly Sensitive Surface) ระบบมีลักษณะตามแบบและภาพถ่ายดังภาคผนวก ก

6.2 รายละเอียดผลผลิตงานวิจัย – การประชุมทางวิชาการ

จากผลงานวิจัยได้นำผลงานเข้าร่วมการประชุมทางวิชาการระดับนานาชาติ “International Conference on Traditional and Advanced Ceramics 2015” September 9-10, 2015 at EH106, BITEC Bangna, Bangkok Thailand โดยแสดงผลงานแบบ Poster Presentations ดังรายละเอียดในภาคผนวก ก

6.3 รายละเอียดผลผลิตงานวิจัย – บทความ

จากผลงานวิจัยได้ทำการส่ง Full Paper และได้รับเลือกให้ตีพิมพ์ใน Key Engineering Materials ซึ่งตอนนี้อยู่ในระหว่างขั้นตอนตอนการพิมพ์ รายละเอียดดังในภาคผนวก ค

- [20] K. Ellmer, Resistivity of polycrystalline zinc oxide films: current status and physical limit, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 34 (2001) 3097.
- [21] K. L. Chopra, S. Major and D. K. Pandya, *Thin Solid Films* 102(1983)1-46.
- [22] A. Johari, V. Rana and M. C. Bhatnagar, *Nanomater. nanotechnol.* 1(2011) 49-54.
- [23] R.S. Mane, J. Chang, D. Hama, B.N. Pawar, T. Ganesh, B.W. Cho, J. Lee, S. Han, *Curr. Appl. Phys.* 9(2009) 87-91.
- [24] Y. Zhang, Y. Liu, M. Liu, *Chem. Mater.* 18(2006), 4643-4646.
- [25] Ho Bang, Y. T. Didenko, R.J. Helmich, and K. S. Suslick, *Material Matters* 7(2012) 15-18.
- [26] Rayleigh, Lord (1917). "VIII. On the pressure developed in a liquid during the collapse of a spherical cavity". *Philosophical Magazine Series 6* 34 (200): 94–98
- [27] Dale Ensminger, Leonard J. Bond Hardback , *Ultrasonics: Fundamentals, Technologies, and Applications*, Third Edition CRC Press (2011)
- [28] <http://www.armadawater.com/innovation/high-shear-reactor/>
- [29] <http://www.ctgclean.com/tech-blog/2011/12/ultrasonics-frequency-barrier-layer/>
- [30] <http://www.ctgclean.com/tech-blog/2011/12/ultrasonics-effect-of-frequency-removing-particles/>
- [31] W. Siefert, "Properties of thin In₂O₃ and SnO₂ films prepared by corona spray pyrolysis, and a discussion of the spray pyrolysis process," *Thin Solid Films*, vol. 120, no. 4, pp. 275–282, 1984.
- [32] B.R. Stoner, B.E. Williams, S.D. Wolter, K. Nishimura, J.T. Glass. *J. Mater. Res.* 7(1992) 257-260
- [33] Masaryk University Information System. "Chemical Vapor Deposition." [Online]. Available: http://is.muni.cz/el/1431/podzim2007/C7780/um/L24_CVD.pdf. 2007.
- [34] Williams O.A., Nesladek M., Daenen M., Michaelson S., Hoffman A., Osawa E., Haenen K. and Jackman R.B. "Growth, Electronic Properties and Applications of Nanodiamond" *Diamond Relat. Mater.* vol.17, 2008. Pp. 1080-1088.
- [35] Milton Ohring, "Materials Science of Thin films: Deposition and Structure", Academic Press, 2002.
- [36] Lado Filipovic and Siegfried Selberherr, *Sensors*, 15(2015) 7206-7227.
- [37] Gilbère J. A. Mannie "Surface chemistry and morphology of tin oxide thin films grown by chemical vapor deposition" Eindhoven University of Technology, The Netherlands, 2013
- [38] Saji Chacko, Ninan Sajeeth Philip and V.K. Vaidyan, *Phys. Stat. Sol (a)* 204, No. 10, (2007) 3305-3315
- [39] Dr. Ayusman Sen's group at the Penn State University
<http://research.chem.psu.edu/axsgroup/Ran/research/energystorage.html>, 2011.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [40] J. amby, P.L. Taberna, P. Simon, J.F. Fauvarque, M. Chesneau, *J. Power Sources* 101(2001) 109–116.
- [41] T. Morimoto, K. Hiratsuka, Y. Sanada, K. Kurihara, *J. Power Sources* 60(1996) 239–247.
- [42] W. C. Chen, T. C. Wen, H. Teng, *Electrochem. Acta* 48(2003) 641–649.
- [43] M. Mastragostino, C. Arbizzani, F. Soavi, *Solid State Ionics* 148(2002) 493–498.
- [44] B N. Joshi, H Yoon, Sam S. Yoon, Structural, optical and electrical properties of tin oxide thin films by electrostatic spray deposition, *J. Electrostat.* 71(2013) 48-52.
- [45] E. Çetinörgü, S. Goldsmithm, Yu Rosenberg, R.L. Boxman, Influence of annealing on the physical properties of filtered vacuum arc deposited tin oxide thin films, *J.Non-Crystalline Solids.* 353 (2007) 2595–2602.
- [46] J.P. Chatelon, C. Terrier, J.A. Roger, Electrical and optical property enhancement in multilayered sol-gel-deposited SnO₂ films, *Semicond. Sci. Technol.*14 (1999) 642-647.
- [47] <http://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx> , NIST database.



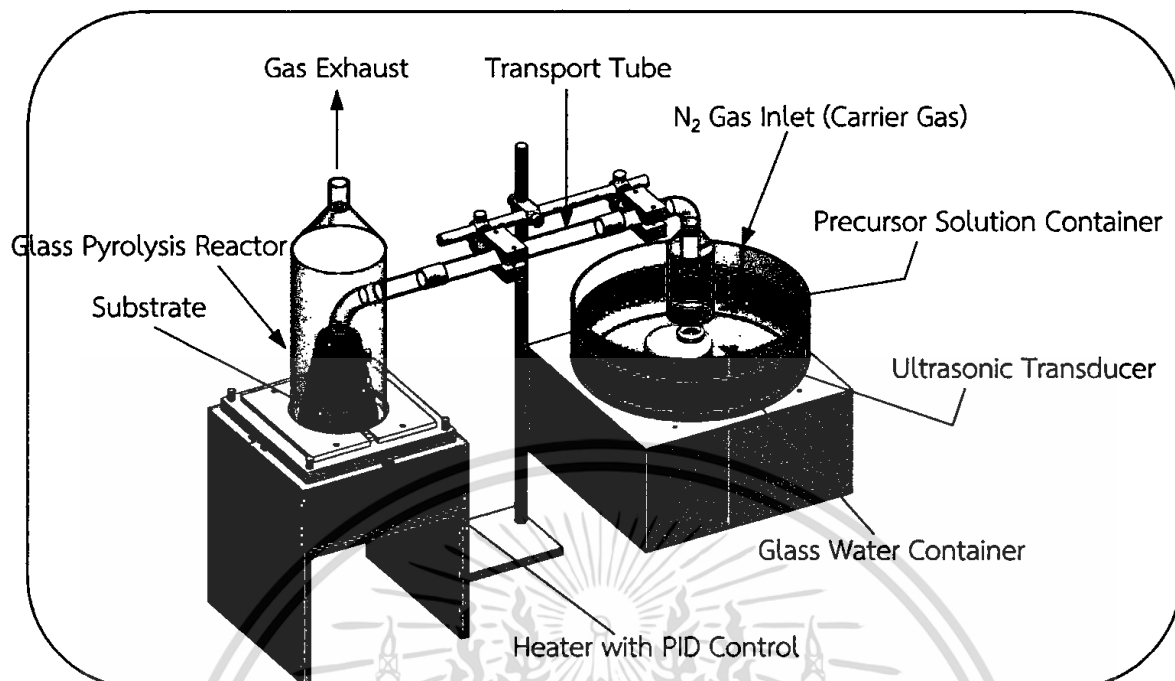
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบางด้วยเทคนิค UPS ที่ทำการออกแบบและเขียนแบบเพื่อทำการสร้าง



ภาพถ่ายระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบาง SnO_2 ด้วยเทคนิค UPS ที่ได้ทำการสร้าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



Effect of SnCl_4 Concentration on Transparent and Conducting Undoped Tin Oxide Thin Films

S.Tipawan Khlayboonme^{a*}, Pitiporn Thanomngam^b and Warawoot Thowladda^a

^aSurface Physics and Laser Research Laboratory, Department of Physics, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

^bCollege of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand
*kktipawa@kmitl.ac.th

Abstract

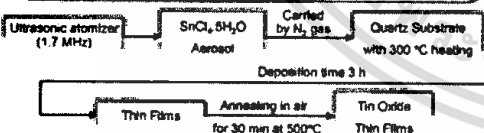
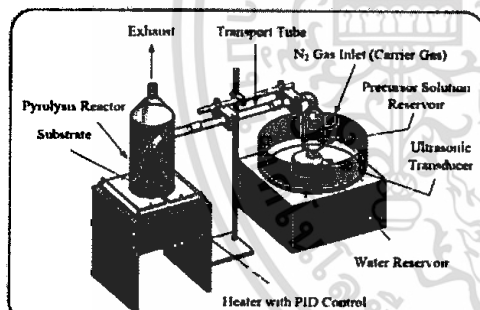
Ultrasonic aerosol pyrolysis technique has been successfully used for deposition of highly transparent undoped tin oxide thin films. The morphological, structural, optical and electrical properties as well as electronic structures of the films for different concentrations of SnCl_4 used as the precursor were investigated. FE-SEM displayed the substrate surfaces were uniformly covered with the film. XRD analysis showed that the films were textured nanocrystalline films in the tetragonal phase and present random orientation. The optical transmission spectra of all films revealed highly transmittance in the visible region. Refractive index of the films was between 1.85 and 2.0. The resistivity lied in the range 0.06 to 0.4 $\Omega \cdot \text{cm}$. Undoped tin oxide films with the lowest resistivity of 0.06 $\Omega \cdot \text{cm}$ and the high carrier concentration of $9.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ were achieved at 0.3 M SnCl_4 . The XPS spectra for the $\text{Sn}3d_{5/2}$ and $\text{Sn}3d_{3/2}$ demonstrated that the structure of the films were composed of SnO and SnO_2 phases. The analysis of XPS spectra for C1s with the binding energy of 286.5 eV assigned as C-C bonding reveal that the further addition of SnCl_4 to 0.3 M induced incomplete decomposition of SnCl_4 . These defects are considered to be electron donors.

INTRODUCTION

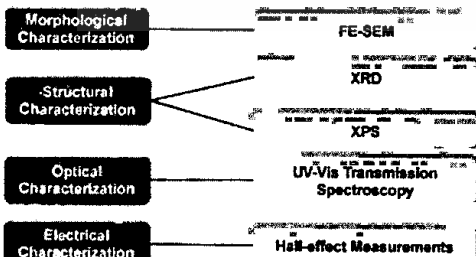
- Nanostructured tin oxide has recently attracted considerable attention due to both scientific interests and potential applications
- The tin oxide films have been widely synthesized by the pyrolysis method based on solution spray or aerosol produced by ultrasonic atomization
- This method provides a simple route in synthesis of these films because of its simplicity, ability to deposit large uniform area, low deposition temperature as well as low cost equipment and raw materials.
- The precursor concentration is the most important process parameter controlling structural properties, which determine the electrical properties.
- This present study focuses on the effect of precursor concentration on the properties of undoped SnO_2 thin films.

EXPERIMENTAL

□ Aerosol Pyrolysis System Setup and Thin Film Preparation



□ Thin Film Characterization

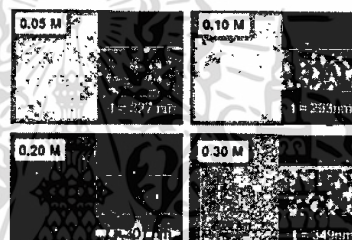


REFERENCES

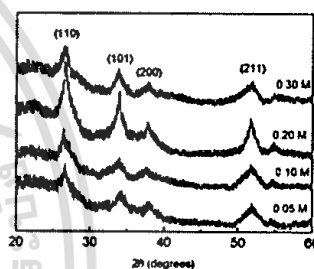
- [1] L.A. Pfall, M.D. Shinde, A.R. Ban, V.V. Desai. Synthesis of SnO_2 hollow microspheres from ultrasonic atomization and their role in hydrogen sensing. *Mater. Sci. Eng. B* 178 (2011) 579–587.
- [2] E. Fortunato, R. Barco, P. Barquinia, V. Figueredo, S.H. Yoo, Park, Ch.S. Hwang, P. Mariani. Transparent SnO_2 thin film transistors produced by reactive rf magnetron sputtering followed by low temperature annealing. *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010) 052105.
- [3] K. Li, X. Wang, J. Liu, D. Gong, Y. Zhang, M. Bana, Y. L. R. Li, M. Cam. Verbeughe, X. A. Sun. Tin oxide with controlled morphology and crystallinity by atomic layer deposition onto graphene nanosheets for enhanced lithium storage. *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 9547–9554.

RESULTS

□ FE-SEM



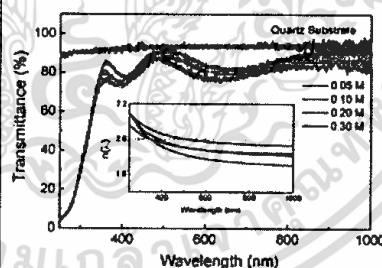
□ XRD Patterns



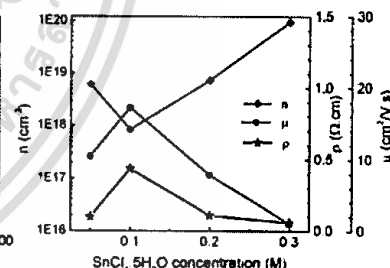
The films were found to have uniform thickness. The SnCl_4 concentration are not significant for the film thickness.

These results showed that the concentration of SnCl_4 precursor affected the crystallinity.

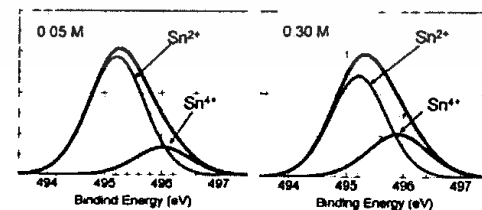
□ UV-Vis Transmission Spectroscopy



□ Hall Effect Measurements



□ XPS



XPS $\text{Sn}3d_{5/2}$ and decomposed components of the films with 0.05 and 0.3 M SnCl_4 . Although the increase in SnCl_4 concentration leads to more SnO_2 phase formation, the higher concentration results in incomplete decomposition of SnCl_4 . This promotes defect in the films.

CONCLUSIONS

- Tin oxide thin films were prepared by a low cost aerosol-pyrolysis technique based on ultrasonic atomization for the precursor solution.
- The increase in $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ concentration upto 0.2 M induced more crystallinity
- UV-Vis transmission spectra results indicated highly transparency with refractive index in the range 1.85 to 2.0 in the visible light.
- Hall effect measurements suggested that the undoped SnO_2 thin films were the n-type semiconductor.
- The XPS spectra for the $\text{Sn}3d_{5/2}$ and $\text{Sn}3d_{3/2}$ demonstrated that the structure of the films were composed of SnO and SnO_2 phases. The analysis of XPS spectra for C1s with the binding energy of 286.5 eV that assigned as C-C bonding reveals that the further addition of SnCl_4 to 0.3 M induced incomplete decomposition of SnCl_4 . These defects are considered to be electron donors.



ภาคผนวก ค
ผลงานวิจัยได้ทำการส่ง Full Paper และได้รับเลือกให้ตีพิมพ์ใน Key Engineering Materials
ซึ่งตอนนี้อยู่ในระหว่างขั้นตอนตอนการพิมพ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Effect of SnCl_4 Concentration on Transparent and Conducting Undoped Tin Oxide Thin Films

S.TIPAWAN Khlayboonme^{1,a*}, PITIPORN Thanomngam^{2,b} and WARAWOOT Thowladda^{1,c}

¹Surface Physics and Laser Research Laboratory, Department of Physics, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

²College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

*kkipawa@gmail.com, ^bktpitipo@kmitl.ac.th, ^cktwarawo@kmitl.ac.th

Keywords: Tin oxide, Ultrasonic aerosol pyrolysis, Hall effect measurement, XPS

Abstract. The purpose-built pyrolysis system based on an ultrasonically generated aerosol has been successfully used for deposition of highly transparent and conductive undoped tin (IV) oxide thin films. The morphological, structural, optical and electrical properties as well as electronic structures of the films for different concentrations of $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ used as the starting precursor were investigated. FE-SEM displayed the substrate surfaces were uniformly covered with the film. The film thickness varied with the precursor concentration. XRD patterns showed the deposited films were a tetragonal phase and presented random orientations. The optical transmission spectra of all films revealed highly transmittance in the visible region. Refractive index of the films was between 1.85 and 2.0. XPS spectra for the Sn $3d_{5/2}$ and Sn $3d_{3/2}$ confirmed that the films were composed of SnO and SnO₂ phases. The non-stoichiometric composition decreased with increasing concentration of the precursor. The films deposited with 0.30 M showed the highest conductivity and carrier concentration of $17 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ and $9.5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, respectively. The disagreement of relation between XPS and Hall measurement suggested the higher carrier concentration arose from incorporation of residual chlorine from the solution precursor during deposition into the films. The interstitially incorporated chlorine considerably influenced the electrical properties of the films.

Introduction

Transparent conducting oxides (TCOs) are semiconductor materials possessing high electrical conductivity combined with high optical transparency in the visible light. TCOs are the most important functional materials used in many applications as examples of transparent electrodes for optoelectronic devices [1] and transparent electronics for thin-film field-effect transistors [2]. Indium tin oxide (ITO) is one of the most commonly known TCOs. ITO has a better optical transmission and a higher charge carrier concentration [3]. It is currently used as the industrial standard material for optoelectronic devices. However, ITO is expensive and indium is a scarce commodity. SnO₂ instead of ITO seems to be more appropriate because of its good optical and electrical properties. SnO₂ thin films can be deposited by a variety of techniques. The pyrolysis technique is one of the promising techniques for the thin film deposition because of its simple and low cost system set up. It allows obtaining films with high optical transparency and conductivity.

The electrical conductivity of non-stoichiometric undoped SnO₂ thin films is attributed to their native defects of oxygen vacancies and tin interstitials. This property of the films deposited by chemical method considerably depends on the precursor solution used. In this present, a simple pyrolysis system of aerosol generated by an ultrasonic atomizing transducer has been designed for deposition of the SnO₂ thin films. The SnO₂ thin films were deposited with different concentration of $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ used as a starting precursor. They were examined structural, morphological, optical and electrical properties as well as chemical bonding states.

Experimental

Aerosol Pyrolysis System Setup. Thin film of tin oxide was synthesized by a pyrolysis technique with aerosols generated by ultrasonic atomization. Fig. 1 shows the aerosol pyrolysis systematic setup mainly consisting of two parts, linked by a transport glass tube, an aerosol generator and a pyrolysis glass chamber. Precursor solution for generating aerosols was contained in a solution glass container. This container was fitted at the bottom by an ultrasonic transducer with working frequency of 1700 ± 50 kHz. Water was used as a coupling agent for the transmission of ultrasonic energy to the solution. The atomized solution was transported by pressurized N_2 carrier gas with a purity of 99.98% through the transport tube to a quartz substrate. The substrate was placed on a heating plate located in the pyrolysis chamber.

Precursor Solution and Thin Film Preparation. Stannic chloride pentahydrate ($SnCl_4 \cdot 5H_2O$, Sigma-Aldrich, 99.8% purity) used as a starting precursor was dissolved in absolute ethanol with a fixed of 80 ml according to desired molar concentrations: 0.05, 0.10, 0.20 and 0.30 M and then magnetically stirred at $60^\circ C$ until leading clear solution to form. The hydrochloric acid with 0.2 M of 4 ml was added to the precursor solution for increasing in the solubility in all the cases. The solution with hydrochloric acid was continued stirring for 10 min. After it was atomized by the ultrasonic transducer, it was carried by N_2 gas with a flow rate of 0.05 L/min and then deposited on the ultrasonically cleaned substrate. The substrate was heated during the deposition to sustain its temperature of $300^\circ C$. The substrate temperature was controlled by a PID temperature controller with accuracy of $\pm 1^\circ C$ and measured by a chromel-alumel thermocouple. Deposition time was 3 h. As-grown films were annealed at $500^\circ C$ for 30 min under ambient air condition. The annealing temperature was increased with a rate of $1^\circ C/min$.

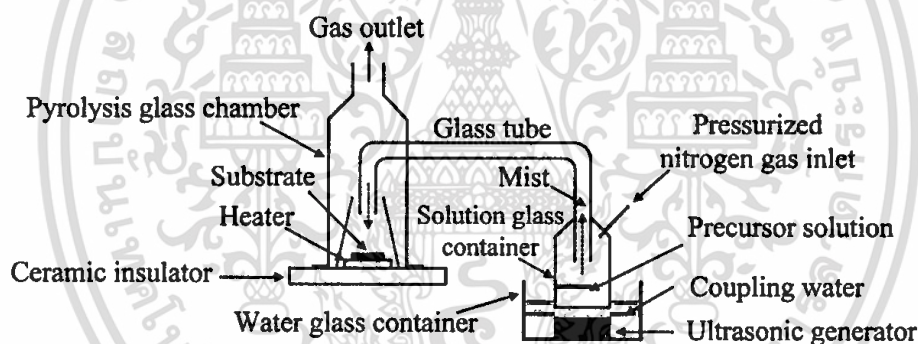


Fig.1. Schematic diagram of ultrasonic aerosol pyrolysis set up

Thin Film Characterization. Phase identification of the films was examined by X-ray diffraction (XRD, PHILIPS X'Pert-MPD diffractometer with $Cu-K\alpha$ radiation, $\lambda=1.5406$ Å). Morphology thickness of the films was observed by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM, Hitachi S-4700 FE-SEM). UV-Vis transmission spectra were obtained by a system set up that consists of an OcenOptics DH2000-BAL deuterium tungsten halogen light source and an OcenOptic USB4000 Fiber Optic spectrometer. The electrical properties were evaluated from Hall Effect measurement set up in van der Pauw configuration with a magnetic field of 1 Tesla. The chemical composition and surface electronic structures of the films were analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, Kratos Analytical AXIS Ultra DLD).

Results and Discussion

Structural Properties. Fig. 2 shows XRD patterns in the 2θ range of $20^\circ - 80^\circ$ for thin films deposited with different molar concentrations of precursor solution. The XRD patterns confirm that all thin films are of SnO_2 with the tetragonal rutile phase (JCPDS card file no. 41-1445). All XRD patterns also show the preferred orientation along the plane (110). The presence of other orientations (101), (200), (211), (220), (310) and (301) was also observed. The bump appearing on

the XRD patterns in the range of $20^\circ - 35^\circ$ was due to the quartz substrate. The precursor concentration did not affect the structural changes in the SnO_2 films. Therefore, the changing in the intensity of the XRD was probably due to a change in the composition of the films.

From the XRD patterns, as the concentration increased from 0.05 M to 0.20 M, the intensity of XRD peaks increased, suggesting the formation of crystallinity to better. This result may be due to the increase in Sn^{4+} ion relative to oxygen in the solution. The available oxygen for the formation of SnO phase impurity was decreased. The formation of SnO_2 phase was enhanced. For the pyrolysis method, the films of SnO_2 are formed by the reactions as shown in the literature [4]. The reactions show that the lowering of the concentration has enhanced the formation of SnO phase. However, the concentration was further increased to 0.3 M, the XRD peak intensity decreased, suggesting the lowering of crystallinity. This result indicates that the higher concentration induced incomplete decomposition of aerosol droplets due to insufficient thermal energy (at substrate temperature of 300°C). That energy was required to decompose and recrystallize perfectly. For the too low temperature, other impurities besides SnO phase can be also incorporated into the SnO_2 films [5].

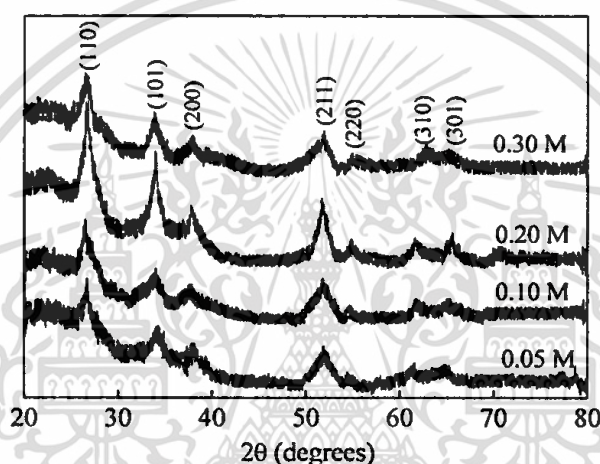


Fig. 2. XRD patterns of SnO_2 films deposited with different concentrations of $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

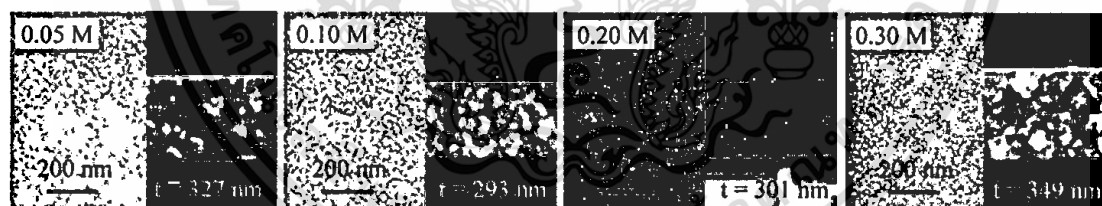


Fig. 3. Surface morphology, cross-section view and thickness (t) of the thin films deposited with different concentrations of $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ solution.

Surface Morphology. Fig. 3 shows the FE-SEM images of thin films at different concentrations of the $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ solution. These FE-SEM images reveal that grains were closely packed and found to be no voids between the grains. The thickness (t) of all films was measured from the cross-section of the FE-SEM images. The thicknesses of these films were uniform. From the result in Fig. 3, the variation in film thickness has two trends for the thickness observed. It was in inverse manner with those for the XRD peak intensity as shown in Fig. 2. The variation in thickness of the films might be due to level of the impurities and defects incorporated into the films, influencing the nucleation and growth rate of the films deposited. According to David S. Albin, *et al.* [6], the lowering of the impurity level has decreased the growth rate of films.

Optical Properties. Fig. 4 shows optical transmission spectra of the films in the wavelength of 200-1000 nm. All films exhibited highly optical transparency to visible light. The optical bandgap

E_g was calculated from the transmission spectra using the Beer-Lambert's law [7], $\alpha = (1/d) \ln(1/T)$, where α is the absorption coefficient, d is the film thickness and T is transmittance of the films. The absorption coefficient and bandgap are related by the expression $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2}$, where A is a constant. The bandgap of the SnO_2 films was in the 4.13 - 4.15 eV range. In the present work, the solution concentration appears to have undefined relation to the optical bandgap.

The transmission spectra were also used to evaluate the refractive index $n(\lambda)$ for the thin films. The calculation procedure of refractive index dispersion is based on determination of the phase thickness [8]. The $n(\lambda)$ of the SnO_2 thin films as a function of the solution concentrations is shown in Fig. 5. The values of n were in the range of 1.85 - 2.03 for the 400 - 1000 nm wavelength range. Our results are consistent with those of Çetinörgü *et al* [9]. The values of n at 550 nm for the deposited SnO_2 films are all lower than those for the stoichiometric SnO_2 ($n \sim 2.0$) [10] and greater than those for the stoichiometric SnO ($n \sim 1.8$) [9]. The evaluated refractive index indicates that the SnO_2 thin films deposited in this work was composed of SnO_2 and SnO phases.

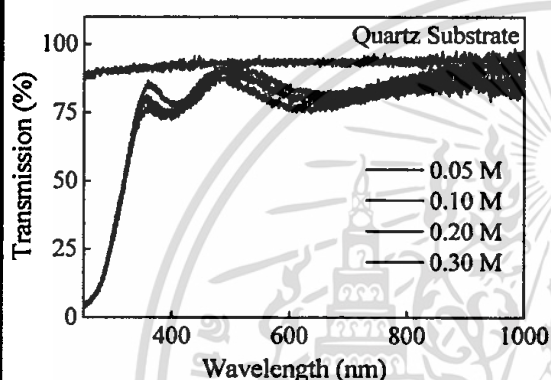


Fig. 4 Transmission spectra of SnO_2 thin films at different solution concentrations.

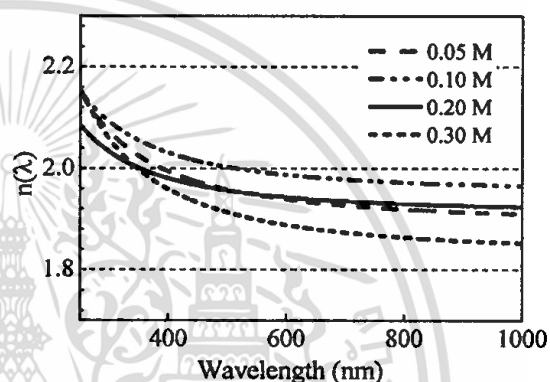


Fig. 5 Refractive index $n(\lambda)$ of SnO_2 thin films at different solution concentrations.

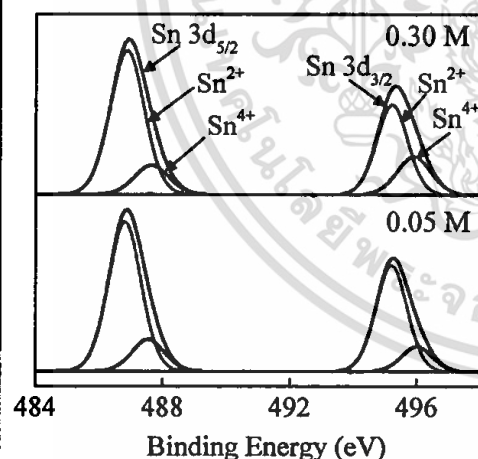


Fig. 6 XPS spectra of the Sn 3d state with the curve fitting results for the SnO_2 films deposited with 0.05 M and 0.30 M.

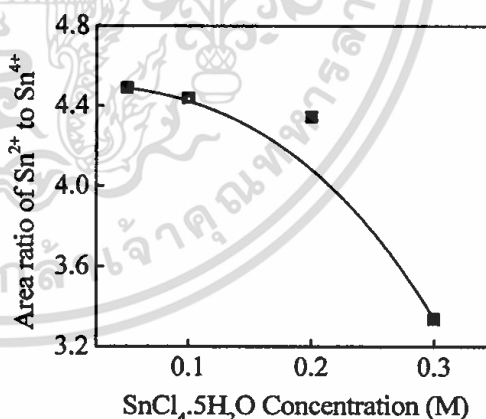


Fig. 7 Integrated area ratio of Sn^{2+} to Sn^{4+} as a function of the $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ concentration.

Compositional and electronic properties. Fig. 6 shows narrow scan XPS spectra of Sn 3d state for the Sn $3d_{5/2}$ and Sn $3d_{3/2}$ peaks of the SnO_2 thin films deposited with 0.05 M and 0.30 M. It also shows the obtained curve-fitting results. The XPS spectra of the Sn $3d_{5/2}$ and Sn $3d_{3/2}$ peaks for the films deposited with 0.10 M and 0.20 M were found to be identical to those for the film with 0.05 M. Both Sn $3d_{5/2}$ and Sn $3d_{3/2}$ spectra can be fitted well with only two curves corresponding to the

Sn^{+4} and Sn^{+2} oxidizing bonding states. No evidence for the presence of bonding state of interstitial Sn atoms, which can produce a donor level inside the conduction band thus enhance carrier concentration in the films. The two bonding states agree with the following binding energy value: Sn^{+2} (485.9 eV) and Sn^{+4} (486.6 eV) for Sn $3d_{5/2}$ line and Sn^{+2} (494.5 eV) and Sn^{+4} (495.0 eV) for Sn $3d_{3/2}$ line, as taken from NIST data base [11]. The Sn 3d XPS spectra corroborate that the films co-existed with SnO and SnO₂ phases.

Fig. 7 shows the integrated area ratio of Sn^{+2} to Sn^{+4} peaks as a function of the solution concentration. Further increase in the concentration up to 0.30 M decreased the area ratio of $\text{Sn}^{+2}/\text{Sn}^{+4}$. This may be attributed to that the film deposited at 0.30 M had a more oxygen stoichiometric composition [12], which discouraged the carrier concentration but encouraged the mobility of the deposited films.

Electrical Properties. Fig. 8(a) shows electrical conductivity σ and mobility μ and Fig 8(b) shows carrier concentration n as a function of solution concentration. The Hall effect measurements confirm that the films were n-type. The conductivity of the films was in the 10 - 20 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ range. This conductivity range is higher than those reported in other literatures, in the 0.01 - 1 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ range [13]. The decrease in conductivity was observed in the 0.05 - 0.10 M range. This implies that the addition of minute amount of the starting solution induced more SnO₂ phase to form, corresponding to the area ratio of $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ as shown in Fig. 7. After that, the further increase in the solution concentration caused the electrical conductivity and carrier concentration to increase. It means that the further increase in the solution enhanced doubly ionized oxygen vacancies predominate in SnO₂, which had more oxygen non-stoichiometric composition. These results are in evident contradiction to the XPS analysis of the peak area ratio of $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ depicted in Fig. 7.

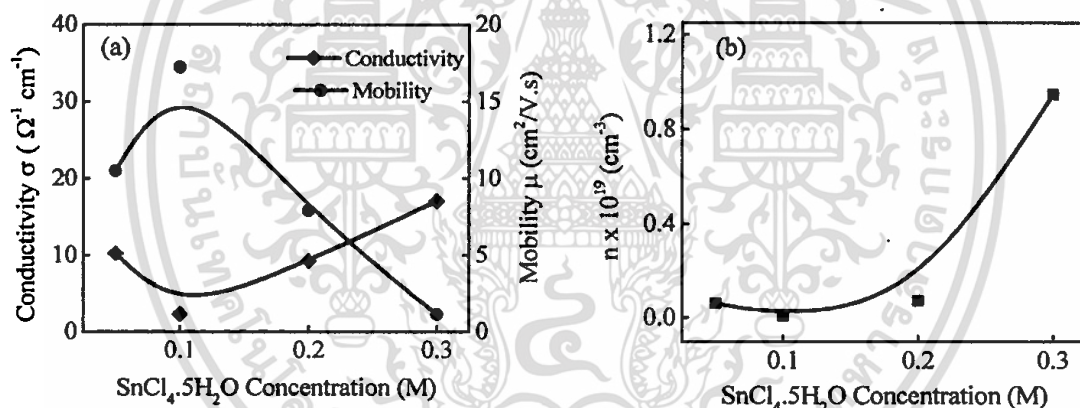


Fig. 8. Variation of electrical conductivity σ , mobility μ (a) and carrier concentration n (b) for undoped SnO₂ thin films at different concentrations of the $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ solution.

In this present case, the evident contradiction between XPS analysis and Hall effect measurements is due to the chlorine contamination. The formation of SnO₂ films by $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ precursor can be contaminated by chlorine. The chlorine impurity has also enhanced conductivity of the undoped SnO₂ thin films. This impurity results from incomplete thermal decomposition of the precursor aerosol droplets because of insufficient thermal energy (at 300 °C substrate temperature during deposition) that required for perfect decomposition. Inclusion of residual chlorine through the solution precursor has been also reported by other literature [11]. The chlorine can be more incorporated and ionized became ion impurity into the films as the solution concentration is further increased when pyrolysis temperature is used too low. In addition, for the films prepared by pyrolysis technique, grain boundary and impurity ion scattering are the possible dominant mechanism limiting the carrier mobility so the corporation of the more residual chloride enhances a sharp decrease in the mobility.

Summary

We have successfully obtained undoped SnO₂ thin films with high transparency and high conductivity by the purpose-built apparatus for an aerosol pyrolysis system. The effect of solution concentration of SnCl₄·5H₂O used as a starting precursor on the film properties was investigated. The solution concentrations were 0.05, 0.10, 0.20 and 0.30 M. The undoped SnO₂ thin films were formed only the tetragonal phase. The concentration impacted on the changes in film composition, resulting in changing in optical, electronic-structure and electrical-conductive properties as well as the competition in the growth rate among SnO₂ phase, SnO₂ phase and impurity composition that were incorporated into the films. The further increasing the concentration also induced the more chlorine to incorporate and then ionize became ion impurity into the films.

References

- [1] H. Liu, V. Avrutin, N. Izyumskaya, Ü. Özgür, H. Morkoç, Transparent conducting oxides for electrode applications in light emitting and absorbing devices, *Superlattices Microstruct.* 48 (2010) 458–484.
- [2] G. Huang, L. Duan, G. Dong, D. Zhang, Y. Qiu, High-mobility solution-processed tin oxide thin-film transistors with high-κ alumina dielectric working in enhancement mode, *Appl. Mater. Interfaces.* 6 (2014) 20786–20794.
- [3] S.T. Khlayboonme and W. Thowladda, Comparative study of non-annealing and annealing on properties of ITO deposited by RF magnetron sputtering, *Key Engineering Materials.* 659 (2015) 615-619.
- [4] S. Chacko, N. S. Philip, V. K. Vaidyan, Effect of substrate temperature on structural, optical and electrical properties of spray pyrolytically grown nanocrystalline SnO₂ thin films, *Phys. Stat. Sol. (a).* 204 (2007) 3305-3315.
- [5] C. Agashe, J. Hüpkes, G. Schöpe, M. Berginski, Physical properties of highly oriented spray-deposited fluorine-doped tin dioxide films as transparent conductor, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 93 (2009) 1256-1262.
- [6] D. S. Albin, Subhash H. Risbud, Nucleation and growth characteristics of spray- pyrolyzed CdS thin films, *Thin Solid Films.* 147 (1987) 203-212.
- [7] B N. Joshi, H Yoon, Sam S. Yoon, Structural, optical and electrical properties of tin oxide thin films by electrostatic spray deposition, *J. Electrostat.* 71(2013) 48-52.
- [8] M. R. Nenkov, T. G. Pencheva, Determination of thin film refractive index and thickness by means of film phase thickness, *Cent. Eur. J. Phys.* 6 (2008) 332-343.
- [9] E. Çetinörgü, S. Goldsmith, Yu Rosenberg, R.L. Boxman, Influence of annealing on the physical properties of filtered vacuum arc deposited tin oxide thin films, *J.Non-Crystalline Solids.* 353 (2007) 2595–2602.
- [10] J.P. Chatelon, C. Terrier, J.A. Roger, Electrical and optical property enhancement in multilayered sol-gel-deposited SnO₂ films, *Semicond. Sci. Technol.* 14 (1999) 642-647.
- [11] <http://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx> , NIST database.
- [12] M. S. Huh, B. S. Yanga, J. Lee, *et al.*, Improved electrical properties of tin-oxide films by using ultralow-pressure sputtering process, *Thin Solid Films.* 518 (2009) 1170–1173.
- [13] T.R. Giraldi, A.J.C. Lanfredi, E.R. Leite, *et al.*, Electrical characterization of SnO₂:Sb ultrathin films obtained by controlled thickness deposition, *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 034312.

ข้อมูลประวัติคณะผู้วิจัย



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวหน้าโครงการวิจัย

1. ชื่อ - นามสกุล (ภาษาไทย) นางสาว ศ.ทิพวรรณ คล้ายบุญมี
ชื่อ - นามสกุล (ภาษาอังกฤษ) Miss S.Tipawan Khlayboonme
2. เลขหมายบัตรประจำตัวประชาชน 3-1011-00042-23-1
ที่อยู่ 21/138 ถ.สารีบุตร-ทับยาว แขวงทับยาว เขตลาดกระบัง กรุงเทพฯ 10520
3. ตำแหน่งปัจจุบัน อาจารย์ ระดับ 6
4. หน่วยงานที่สังกัด ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ที่อยู่ เลขที่ 3 ถนนฉลองกรุง เขตลาดกระบัง กทม. 10520
โทรศัพท์ 02-326-4111 ต่อ 6197
โทรศัพท์มือถือ 081-269-2134
โทรสาร 02-326-4413
E-mail s.tipawan.kh@kmitl.ac.th



5. ประวัติการศึกษา

ปี	ระดับ	วุฒิ	สถาบัน	ประเทศ
2540	ปริญญาตรี	วท.บ (ฟิสิกส์ประยุกต์-โซลิตสเดท	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง	ไทย
2544	ปริญญาโท	อิเล็กทรอนิกส์	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง	ไทย
2556	ปริญญาเอก	วท.ม (ฟิสิกส์ประยุกต์) ปร.ด (ฟิสิกส์ประยุกต์)	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง	ไทย

6. ประสบการณ์งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง และ/หรือที่ผ่านมา ทั้งภายในและภายนอกประเทศ โดยระบุสถานภาพในการทำวิจัยว่าเป็นผู้อำนวยการแผนงานวิจัย หัวหน้าโครงการวิจัย หรือผู้ร่วมวิจัยในแต่ละข้อเสนอการวิจัย

6.1 การพัฒนาเทคนิคโฟกัสลำไอออนเพื่อประยุกต์ในการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ชนิด “คลับแซนวิช” Phase 1A

ตำแหน่ง ผู้ช่วยนักวิจัย
แหล่งทุนสนับสนุน สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ปี พ.ศ. 2541-2544
งบประมาณ 5,104,960.00 บาท

6.2 การพัฒนาเทคนิคโฟกัสลำไอออนเพื่อประยุกต์ในการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ชนิด “คลับแซนวิช” Phase 1B

ตำแหน่ง ผู้ช่วยนักวิจัย
แหล่งทุนสนับสนุน สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ปี พ.ศ. 2544-2546
งบประมาณ 2,701,496.00 บาท

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพียงครั้งเดียวเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 6.3 การพัฒนาเทคนิคฟ็อกส์ลำไอออนเพื่อประยุกต์ในการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ชนิด “คลับแซนวิช” Phase 2
- | | |
|------------------|---|
| ตำแหน่ง | ผู้ร่วมวิจัย |
| แหล่งทุนสนับสนุน | สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ปี พ.ศ. 2546-2548 |
| งบประมาณ | 3,815,350.00 บาท |
- 6.4 การพัฒนาอุปกรณ์ชุด Secondary Ion Mass Spectroscopy และการใช้งาน
- | | |
|------------------|---|
| ตำแหน่ง | ผู้ร่วมวิจัย |
| แหล่งทุนสนับสนุน | ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) ปี พ.ศ. 2546-2548 |
| งบประมาณ | 4,069,109.00 บาท |
- 6.5 การพัฒนาแหล่งกำเนิดไอออนแบบรวมลำไอออนและระบบฟ็อกส์เพื่อการประยุกต์ใช้ในการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ชนิด “คลับแซนวิช”
- | | |
|------------------|---|
| ตำแหน่ง | ผู้ร่วมวิจัย |
| แหล่งทุนสนับสนุน | สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ปี พ.ศ. 2548-2550 |
| งบประมาณ | 9,986,000.00 บาท |

ผลงานตีพิมพ์

1. S.Tipawan Khlayboonme, Pitiporn Thanomngam and Warawoot Thowladda, Effect of SnCl₄ Concentration on Transparent and Conducting Undoped Tin Oxide Thin Films Key Engineering Materials, to be published.
2. S.Tipawan Khlayboonme and Warawoot Thowladda, Comparative Study of Non-Annealing and Annealing on Properties of ITO Deposited by RF Magnetron Sputtering, Key Engineering Materials Vol. 659, 615-619 (2015).
3. S. Suriyasirikune, S.T. Khlayboonme, W. Thowladda, Phase-Shifting Interferometry for Surface Roughness Measurement on Glass Substrates, to be published in Advanced Materials Research
4. S.T. Khlayboonme and W. Thowladda, Plasma Impedance Tuning Effect on Nanostructure of Diamond Films , Applied Mechanics and Materials Vol. 394, 32-37 (2013)
5. S.T. Khlayboonme and W. Thowladda, Nanocrystalline Diamond Films Deposited by Two-step Approach from CH₄/H₂ Microwave Plasma: The Influence of Reactor Pressure, Applied Mechanics and Materials Vol. 339, 657-664 (2013)
6. S.Tipawan Khlayboonme, Wichan Wicharn Techitdheera and Warawoot Thowladda, Effect of Two-step Deposition Process on Morphology and Optical Properties of Nanostructured Diamond Films, Advanced Materials Research Vol. 651, 148-153 (2013)
7. Piti Sinnuntasen, S.Tipawan Khlayboonme, and Warawoot Thowladda, Effect of low-pressure DC plasma cleaning on leadframe surface: contact angle, wire pull and stitch

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

pull strength studies, Proceeding of The 7th Annual Conference of The Thai Physics Society, SIAM PHYSICS CONGRESS 2012.

8. Piti Sinnuntasen, S.Tipawan Khlayboonme, and Warawoot Thowladda, Effect of low-pressure DC plasma cleaning on leadframe surface, 1st Mae Fah Luang University International Conference 2012.

รางวัลที่เคยได้รับ: Best Poster Award in the 8th International Conference on Materials Science and Technology for the presentation in Surface Engineering and Heat Treatment Session entitled Comparative Study of Non-Annealing and Annealing on the Properties of ITO Deposited by RF Magnetron Sputtering



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผู้ร่วมวิจัย

1. ชื่อ - นามสกุล (ภาษาไทย) นาย วรวุฒิ เถาลัดดา
ชื่อ - นามสกุล (ภาษาอังกฤษ) Mr. Warawoot Thowladda
2. เลขหมายบัตรประจำตัวประชาชน 3 1022 00181 95 1
3. ตำแหน่งปัจจุบัน รองศาสตราจารย์ ระดับ 9
4. หน่วยงานที่สังกัด สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์



- ที่อยู่ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
เลขที่ 3 ถนนฉลองกรุง เขตลาดกระบัง กทม. 10520
- โทรศัพท์ 02-326-4111 ต่อ 6197
- โทรศัพท์มือถือ 081-927-9570
- โทรสาร 02-326-4413
- E-mail ktwarawoo@kmitl.ac.th

5. ประวัติการศึกษา

ปี	ระดับ	วุฒิ	สถาบัน	ประเทศ
2522	ปริญญาตรี	วท.บ (ฟิสิกส์) เกียรตินิยม	รามคำแหง	ไทย
2525	ปริญญาโท	วท.ม (ฟิสิกส์การแพทย์)	มหิดล	ไทย
2535	ปริญญาเอก	Dr.rer.nat (Surface Analysis)	Free University of Berlin	เยอรมัน

6. ประสบการณ์งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง และ/หรือที่ผ่านมา ทั้งภายในและภายนอกประเทศ โดยระบุสถานภาพในการทำวิจัยว่าเป็นผู้อำนวยการแผนงานวิจัย หัวหน้าโครงการวิจัย หรือผู้ร่วมวิจัยในแต่ละข้อเสนอการวิจัย

- 6.1 การพัฒนาเทคนิคโฟกัสลำไอออนเพื่อประยุกต์ในการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ชนิด “คลับแซนวิช” Phase 1A
ตำแหน่ง ผู้ร่วมวิจัย
แหล่งทุนสนับสนุน สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ปี พ.ศ. 2541-2544
งบประมาณ 5,104,960.00 บาท
- 6.2 การพัฒนาเทคนิคโฟกัสลำไอออนเพื่อประยุกต์ในการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ชนิด “คลับแซนวิช” Phase 1B
ตำแหน่ง หัวหน้าโครงการ
แหล่งทุนสนับสนุน สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ปี พ.ศ. 2544-2546
งบประมาณ 2,701,496.00 บาท

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 6.3 การพัฒนาเทคนิคพ็อกส์ลำไอออนเพื่อประยุกต์ในการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ชนิด “คลัสแซนวิช”
Phase 2
ตำแหน่ง หัวหน้าโครงการ
แหล่งทุนสนับสนุน สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ปี พ.ศ. 2546-2548
งบประมาณ 3,815,350.00 บาท
- 6.4 การพัฒนาอุปกรณ์ชุด Secondary Ion Mass Spectroscopy และการใช้งาน
ตำแหน่ง หัวหน้าโครงการ
แหล่งทุนสนับสนุน ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) ปี พ.ศ. 2546-2548
งบประมาณ 4,069,109.00 บาท
- 6.5 การพัฒนาแหล่งกำเนิดไอออนแบบรวมลำไอออนและระบบพ็อกส์เพื่อการประยุกต์ใช้ในการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ชนิด “คลัสแซนวิช”
ตำแหน่ง หัวหน้าโครงการ
แหล่งทุนสนับสนุน สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ปี พ.ศ. 2548-2550
งบประมาณ 9,986,000.00 บาท

ผลงานตีพิมพ์

1. S.Tipawan Khlayboonme, Pitiporn Thanomngam and Warawoot Thowladda, Effect of SnCl_4 Concentration on Transparent and Conducting Undoped Tin Oxide Thin Films Key Engineering Materials, to be published.
2. S.Tipawan Khlayboonme and Warawoot Thowladda, Comparative Study of Non-Annealing and Annealing on Properties of ITO Deposited by RF Magnetron Sputtering, Key Engineering Materials Vol. 659, 615-619 (2015).
3. S. Suriyasirikune, S.T. Khlayboonme, W. Thowladda, Phase-Shifting Interferometry for Surface Roughness Measurement on Glass Substrates, Advanced Materials Research, vol. 979, 463-466 (2014)
4. S.T. Khlayboonme and W. Thowladda, Plasma Impedance Tuning Effect on Nanostructure of Diamond Films , Applied Mechanics and Materials Vol. 394, 32-37 (2013)
5. S.T. Khlayboonme and W. Thowladda, Nanocrystalline Diamond Films Deposited by Two-step Approach from CH_4/H_2 Microwave Plasma: The Influence of Reactor Pressure, Applied Mechanics and Materials Vol. 339, 657-664 (2013)
6. Amorn Thedsakhulwong, Kitsakorn Locharoenrat and Warawoot Thowladda, Nitrogen Concentrations on Structural and Optical Properties of Aluminum Nitride Films Deposited by Reactive RF-Magnetron Sputtering, Advanced Materials Research Vols. 631-632, 186-191 (2013)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

7. S.Tipawan Khlayboonme, Wichan Wicharn Techitdheera and Warawoot Thowladda, Effect of Two-step Deposition Process on Morphology and Optical Properties of Nanostructured Diamond Films, *Advanced Materials Research* Vol. 651, 148-153 (2013)
8. Amorn Thedsakhulwong, Kitsakorn Locharoenrat and Warawoot Thowladda, Structure and Piezoelectric Properties of Aluminum Nitride Thin films on Quartz Substrates deposited by Reactive RF-Magnetron Sputtering, *Advanced Materials Research* Vol. 699, 308-313 (2013)
9. Chesta Ruttanapun, Aree Wichainchai, Yuttana Hongaromkid, Warawoot Thowladda, High temperature thermoelectric and optical properties of mixed half B-trivalent $\text{CuFe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_2$ delafosite-oxides, *J. Solid State Chem.*, 2012
10. Piti Sinnuntasen, S.Tipawan Khlayboonme, and Warawoot Thowladda, Effect of low-pressure DC plasma cleaning on leadframe surface: contact angle, wire pull and stitch pull strength studies, *Proceeding of The 7th Annual Conference of The Thai Physics Society, SIAM PHYSICS CONGRESS 2012.*
11. A. Thedsakhulwong and W. Thowladda, Structural and Optical Characteristics of Aluminum Nitride Thin Films Deposited by Reactive RF Magnetron Sputtering, *Proceeding of The 6th Annual Conference of The Thai Physics Society, SIAM PHYSICS CONGRESS 2011.*
12. Pattareeya Kittidachachan, Warawoot Thowladda, Use of Organic Dyes to Modify Solar Spectrum, *6th International Symposium on Advance Material in Asia-Pacific Rim*, 139-143, 2009
13. S.T. Khlayboonme and W. Thowladda, Effect of Abrasion Methods on Nucleation Density for Growing of Diamond Thin Films by Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, *SIAM PHYSICS CONGRESS 2009.*
14. S. Saejia, A. Thedsakhulwong and W. Thowladda, Finite Element Modeling of Magnetic Field Profile for Magnetron Sputtering Cathode, *SIAM PHYSICS CONGRESS 2009.*
15. A.Thedsakhulwong and W. Thowladda, Removal of Carbon Contamination on Silicon Wafer Surfaces by Microwave Oxygen Plasma, *J. Met. Mater. Miner. Vol.18(2) (Special issue MSAT 5) 2008*
16. S.T. Khlayboonme and W. Thowladda, Determination of Silicon Isotope Abundance on Boron Dope P-Type Silicon Wafer Surface Using Static SIMS, *THAI JOURNAL OF PHYSICS, SERIES 4*, 134-137 (2009).
17. S. Tochoer and W. Thowladda, Optical Flat Calibration Using Laser Interferometer Method, *30th conference of Electrical Engineering, KMITT*, 1225-1228, 2007.
18. M. Pakkratok and W. Thowladda, Laser Doppler Interferometer for Small Angle Measurement, *26th conference of Electrical Engineering, KMITN*, 859-864, 2003.
19. P. Kuanpraekaew and W. Thowladda, Interferogram Evaluation using Zernike Polynomial, *24th conference of Electrical Engineering, KMITL*, 637-642, 2001.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

20. S. Pulthep and W. Thowladda, Light Spectrum Measurement Using Photodiode Array, 24th conference of Electrical Engineering, KMITL, 671-675, 2001.
21. H.B. Nielsen and W. Thowladda, Position and line width of the K-induced 4s resonance on Ag (100) : a two-photon photoemission study, Surf.Sci.Lett.,284, L426-L429, 1993.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผู้ร่วมวิจัยภายนอก

1. ชื่อ - นามสกุล (ภาษาไทย) นาย ปิติพร ถนอมงาม
ชื่อ - นามสกุล (ภาษาอังกฤษ) Mr. Pitiporn Thamongom
2. เลขหมายบัตรประจำตัวประชาชน 3101100422211
3. ตำแหน่งปัจจุบัน อาจารย์ ระดับ 7
4. หน่วยงานที่สังกัด วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง



ที่อยู่ เลขที่ 1 ถนนฉลองกรุง เขตลาดกระบัง กทม. 10520
โทรศัพท์ 02-329-8000 ต่อ 3081
โทรศัพท์มือถือ 085-810-0626
โทรสาร 02-329-8265
E-mail ktpitipo@kmitl.ac.th

5. ประวัติการศึกษา

ปี	ระดับ	วุฒิ	สถาบัน	ประเทศ
2540	ปริญญาตรี	วท.บ (ฟิสิกส์ประยุกต์-โซลิตสเตรท	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง	ไทย
2543	ปริญญาโท	อิเล็กทรอนิกส์	University of News South Wales	ออสเตรเลีย
2547	ปริญญาเอก	Engineering Doctor of Philosophy	Royal Melbourne Institute of Technology	ออสเตรเลีย

6. ประสบการณ์งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง และ/หรือที่ผ่านมา ทั้งภายในและภายนอกประเทศ โดยระบุสถานภาพในการทำวิจัยว่าเป็นผู้อำนวยการแผนงานวิจัย หัวหน้าโครงการวิจัย หรือผู้ร่วมวิจัยในแต่ละข้อเสนอการวิจัย

- 6.1 โครงการพัฒนาเซลล์แสงแดดไทย (โครงการย่อยการศึกษาอันตรกิริยาแบบ 3 เส้นของอิเล็กทรอนิกส์, โฟนอน, โฟตอน)
ตำแหน่ง หัวหน้าโครงการ
แหล่งทุนสนับสนุน สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ปี พ.ศ. 2547-2549
งบประมาณ 849,000 บาท
- 6.2 โครงการ การวิเคราะห์โครงสร้างและคุณสมบัติการส่งผ่านแสงของฟิล์มบางผลึกนาโน
ตำแหน่ง หัวหน้าโครงการ
แหล่งทุนสนับสนุน ศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์ ปี พ.ศ. 2552-2554
งบประมาณ 1,525,205 บาท

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 6.3 โครงการ การเตรียมวัสดุใหม่โครงสร้างนาโนจากสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ตระกูลโลหะพทาโลไฮยาไนท์ ที่เจือด้วยโลหะ In, Mg และ Sn และการวิเคราะห์เชิงโครงสร้างด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ และการคำนวณแบบ first principle
 ตำแหน่ง ผู้ร่วมวิจัย
 แหล่งทุนสนับสนุน ศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์ ปี พ.ศ. 2554-2555
 งบประมาณ 1,060,000 บาท
- 6.4 โครงการ การสร้างอุปกรณ์พลาสติกอิเล็กทรอนิกส์โดยวัสดุใหม่โครงสร้างนาโนจากสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ตระกูลโลหะ พทาโลไฮยาไนท์ที่เจือด้วยโลหะ In, Mg และ Sn
 ตำแหน่ง ผู้ร่วมวิจัย
 แหล่งทุนสนับสนุน ศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์ ปี พ.ศ. 2554-2555
 งบประมาณ 1,502,160 บาท
- 6.5 โครงการ การศึกษาสมบัติของสารเพียโซอิเล็กทริกแบบไร้สารตะกั่วในสารประกอบบีสมัทอะลูมิเนียมและบีสมัทแกลเลต จากการศึกษาแบบเฟิร์สพริ้นซิเปิล
 ตำแหน่ง ผู้ร่วมวิจัย
 แหล่งทุนสนับสนุน สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.) ปี พ.ศ. 2554-2555
 งบประมาณ 200,000 บาท
- 6.6 โครงการ ศูนย์ความเป็นเลิศนาโนเทค – สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง ด้านอุปกรณ์นาโนอิเล็กทรอนิกส์
 ตำแหน่ง ผู้ร่วมวิจัย
 แหล่งทุนสนับสนุน ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ (Nanotec) และ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง ปี พ.ศ. 2555-2560
 งบประมาณ 30,000,000 บาท

ผลงานตีพิมพ์

1. P. Thanomngam and P. N. Johnston, 2004. Compton scattering from the K-shell electrons of Ta and Pb. *Radiation Physics and Chemistry*. 71, 681–682.
2. P. Thanomngam and P. N. Johnston, 2004. Monte-Carlo Simulation of Bremsstrahlung Interference due to K-shell Photoelectrons in Compton Scattering Experiments. *Radiation Physics and Chemistry*. 71, 637–641.
3. W. Techitdheera, P. Thanomngam, W. Pecharapa and J. Nukeaw, 2006. Al_{0.3}Ga_{0.7}As/GaAs Single Quantum Well Transition Energy Calculations. *Siam Physics Congress 2006*.
4. C. Saributr, P. Thanomngam and S. Pratontep, 2007. A Calculation of Electronic Properties of AlN in Zinc - Blende Structure. *11th Annual Symposium on Computational Science and Engineering (ANSCSE 11)*, 179-181.
5. C. Saributr, P. Thanomngam and S. Pratontep, 2007. First-Principles Calculations of Lattice Constant and Energy gap of AlN in Zinc-Blende Structure. *International Conference on Engineering, Applied Science and Technology (ICEAST'2007)*, 63-64.
6. Amnuyswat, K., Thanomngam, P., Sopitpan, S., Sungthong, A., Porntheeraphat, S., Nukeaw, J. Local structure investigation of indium oxynitride thin films by X-ray absorption fine structure (2010) *INEC 2010 - 2010 3rd International Nanoelectronics Conference, Proceedings*, art. no. 5424773, pp. 590-591.
7. Saributr, C., Mekprasat, W., Thanomngam, P., Pacharapa, W. Local structure characterization of CuPc/TiO₂ nanocomposites (2010) *INEC 2010 - 2010 3rd International Nanoelectronics Conference, Proceedings*, art. no. 5424586, pp. 144-145.
8. Saributr, C., Makprasat, W., Thanomngam, P., Pecharapa, W. Investigation of structural properties of CuPc/TiO₂ nanocomposites (2010) *Advanced Materials Research*, 93-94, pp. 687-690.
9. Amnuyswat, K., Thanomngam, P., Sopitpan, S., Sungthong, A., Porntheerapat, S., Nukeaw, J. Investigation of oxygen contamination in indium nitride thin film by x-ray absorption fine structure (2010) *Advanced Materials Research*, 93-94, pp. 493-496.
10. Jiramongkolsiri, U., Thanomngam, P., Pankiew, A., Porntheerapat, S., Nukeaw, J. Surface morphology and structural investigation of TiN nanocrystal thin films grown with different N₂ concentration (2013) *Advanced Materials Research*, 651, pp. 91-96.
11. Amnuyswat, K., Saributr, C., Thanomngam, P., Sungthong, A., Porntheeraphat, S., Sopitpan, S., Nukeaw, J. XAFS analysis of indium oxynitride thin films grown on silicon substrates (2013) *X-Ray Spectrometry*, 42 (2), pp. 87-92.
- 12.

รางวัลที่เคยได้รับ: 4th Prize Student Presentation Award in the 9th International Symposium in Radiation Physics (Topic: Monte-Carlo simulation of bremsstrahlung interference due to K-shell photoelectrons in Compton scattering experiments)