



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การศึกษากระบวนการปรับปรุงสมบัติไฮโดรฟิลิกของท่อนาโน TiO_2 ด้วยวิธี
พลาสมาที่รีทเม้นท์

Process improvement of hydrophilic property of TiO_2 nanotube by
plasma treatment

ราชศักดิ์ ศักดานุภาพ

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินรายได้ ประจำปีงบประมาณ 2561
วิทยาลัยนวัตกรรมการจัดการผลิตขั้นสูง
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชื่อโครงการ (ภาษาไทย)// การศึกษากระบวนการปรับปรุงสมบัติไฮโดรฟิลิกของท่อนาโน TiO_2 ด้วยวิธีพลาสมาทริทเม้นท์
 แหล่งเงิน// โครงการวิจัยเงินรายได้ วิทยาลัยนวัตกรรมการผลิตขั้นสูง
 ประจำปีงบประมาณ 2561 จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน 175,000 บาท
 ระยะเวลาทำการวิจัย 1 ปี ตั้งแต่ 1 ตุลาคม 2560 ถึง 30 กันยายน 2561
 ชื่อ-สกุล หัวหน้าโครงการ และผู้ร่วมโครงการวิจัย พร้อมระบุ หน่วยงานต้นสังกัด
 นายราชศักดิ์ ศักดานุภาพ (หัวหน้าโครงการ) สังกัดวิทยาลัยนวัตกรรมการผลิตขั้นสูง สถาบัน
 เทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยวิธีการอโนไดเซชันสำหรับใช้เป็นขั้วแม่แบบซึ่งในกระบวนการสังเคราะห์จะใช้แผ่นไทเทเนียมไดออกไซด์และแท่งแกรไฟต์เป็นขั้วแอโนดและแคโทด ตามลำดับโดย สารละลายอิเล็กโทรไลต์ประกอบด้วย ethylene glycol, ammonium fluoride และน้ำปราศจากไอออน โดยจะทำการเปลี่ยนค่าความต่างศักย์ระหว่าง 20, 25 และ 30 โวลต์ และค่ากระแสไฟฟ้าจะถูกบันทึกข้อมูลลงใน NI ที่ได้มาในระหว่างช่วงกระบวนการสังเคราะห์ ผลกระทบจากค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าในการอโนไดเซชัน ส่งผลโดยตรงต่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความยาวของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ ตลอดจนค่ามุมสัมผัส ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดได้แสดงการวิเคราะห์ค่าความต่างศักย์ที่เพิ่มขึ้นซึ่งส่งผลให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ เปลี่ยนไปจาก 30 ถึง 70 nm และความยาวท่อเปลี่ยนไปจาก 1.3 – 2.4 μm และค่ามุมของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ลดลง จาก 110° เป็น 92° อย่างไรก็ตามจะพบปัญหาในการจัดเรียงตัวที่ไม่เป็นระเบียบที่พบในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งไม่สามารถนำไปใช้เป็นขั้วแม่แบบได้ เราจึงเสนอแนะแนวทางโดยการทำพื้นผิวตั้งต้นให้มีความเรียบเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการเรียงตัวให้มีความที่เป็นระเบียบมากยิ่งขึ้น

คำสำคัญ : ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์อนุภาคนาโน, พลาสมาทริทเม้นท์

Research Title: Process improvement of hydrophilic property of TiO₂ nanotube by plasma treatment.....

Researcher: Mr.Rachsak Sakdanuphab

College of Advanced Manufacturing Innovation, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang.....

ABSTRACT

In this project, TiO₂ nanotubes were fabricated by anodization technique for a template of bit pattern media. For fabrication process, titanium sheet and graphite electrode were used as anode and cathode, respectively. An electrolyte contains ethylene glycol, ammonium fluoride and de-ion water. Anodization voltages are varied between 20, 25, and 30 V and current was recorded by NI data acquisition during fabrication process. The effects of anodization voltage on TiO₂ nanotube diameter and length, as well as contact angle were investigated. The scanning electron microscope images show that increasing voltage enhances TiO₂ nanotube diameter from 30 to 70 nm and length from 1.3 to 2.4 μm. And, the contact angle of TiO₂ nanotube decreases with the anodization voltage from 110° to 92°. However, a problem of uniformity was found on the TiO₂ nanotube which could not be used for the template of bit pattern media. We suggest to replace substrate with smoother substrate for increasing the uniformity.

Keywords : TiO₂ nanotubes, plasma treatment

กิตติกรรมประกาศ

ผู้เขียนขอขอบพระคุณ วิทยาลัยนวัตกรรมการผลิตขั้นสูง ที่สนับสนุนทุนวิจัย จนทำให้รายงานฉบับนี้สมบูรณ์ และหวังเป็นอย่างยิ่งว่างานวิจัยนี้จะเป็นประโยชน์ต่อผู้ที่ได้อ่านและผู้ที่เกี่ยวข้องโดยทั่วไป หากมีข้อผิดพลาดประการใดผู้เขียนขอน้อมรับเพื่อนำไปปรับปรุงแก้ไขต่อไป

นายราชศักดิ์ ศักดานุภาพ



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	II
กิตติกรรมประกาศ	III
สารบัญ	IV
สารบัญตาราง	VIII
สารบัญรูปภาพ	IX
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ	1
1.2 วัตถุประสงค์	1
1.3 ขอบเขต	1
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	1
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	2
2.1 กระบวนการแอนโนไดเซชัน	2
2.2 กลไกการเกิดท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO ₂ Nanotube)	3
2.3 คุณสมบัติของไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide Property)	6
2.4 เครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์ผล	8
2.5 โปรแกรม Labview	16
2.6 Bit pattern media	21
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	22
3.1 กำหนดการและระยะเวลาในการดำเนินงาน	22
3.2 ผลที่คาดว่าจะได้รับ	22
3.3 ส่วนของการทดลอง	23
3.4 หลักการและวิธีการดำเนินงาน	24
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล	31
4.1 แสดงความสัมพันธ์ของกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการทดลองโดยใช้เวลา 105 นาที	31
4.2 พื้นผิวของชิ้นงานก่อนและหลังอโนไดซ์ด้วยกล้องไมโครสโคป	33
4.3 ภาพแสดงลักษณะการเกิดท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ บนพื้นผิวด้วยเครื่อง AFM	35
4.4 แสดงภาพการเกิดท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์บนพื้นผิว ชิ้นงานด้วยเครื่อง FESEM	37

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.5 แสดงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ ของชิ้นงาน จากเครื่อง FESEM	38
4.6 แสดงความยาวของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์จากเครื่อง SEM	40
4.7 แสดงมุมของน้ำบนพื้นผิวชิ้นงานเพื่อทดสอบคุณสมบัติความเป็นไฮโดรโฟบิก	43
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	46
5.1 สรุปผลการทดลอง	46
5.2 ข้อเสนอแนะ	47
เอกสารอ้างอิง	48



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ

ในปัจจุบันฮาร์ดดิสก์ไดรฟ์มีความต้องการความจุและพื้นที่ของการเก็บบันทึกข้อมูล เพิ่มมากขึ้น และต้องการรูปทรงขนาดของฮาร์ดดิสก์ไดรฟ์ที่กะทัดรัดและสะดวกในการพกพา ผู้จัดทำจึงสนใจที่จะเพิ่มความจำเป็นระเบียบของการเรียงตัวของชั้นฟิล์มแม่เหล็กในฮาร์ดดิสก์ไดรฟ์ โดยอาศัยแม่แบบที่แน่นอน เพื่อให้ฮาร์ดดิสก์ไดรฟ์มีรูปทรงเท่าเดิม ด้วยการสร้างบิตแม่แบบจากการสังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ เพื่อใช้เป็นแม่แบบสำหรับกระบวนการเคลือบฟิล์มแม่เหล็กและเพิ่มพื้นที่ต่อการจัดเก็บข้อมูล เก็บข้อมูลสูงสุด

1.2 วัตถุประสงค์

1. เพื่อออกแบบระบบที่ใช้ในการทำAnodizationให้มีประสิทธิภาพ
2. เพื่อเขียน Software ในการเก็บบันทึกผลการทดลองแทนการจดบันทึกด้วยมือเปล่า
3. เพื่อสังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์บนแผ่นฟิล์มบางไทเทเนียม สำหรับใช้เป็นบิตแม่แบบในฮาร์ดดิสก์ไดรฟ์

1.3 ขอบข่ายการทำงาน

ทำการสร้างอุปกรณ์Hardwareและเขียน Software ขึ้นเพื่อทำการเตรียมการทำ Anodize เพื่อทำการศึกษาเงื่อนไขในการทดลอง เช่น ความต่างศักย์ไฟฟ้า ความเข้มข้นของสารละลาย อุณหภูมิของสารละลาย ที่ส่งผลต่อสมบัติของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ ทำการวิเคราะห์สมบัติของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยกล้องทำอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope :SEM) และส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic Force Microscope : AFM) เพื่อวิเคราะห์ลักษณะของรูพรุนที่เกิดขึ้นบนชิ้นงาน

1.4 ผลที่คาดหวังว่าจะได้รับ

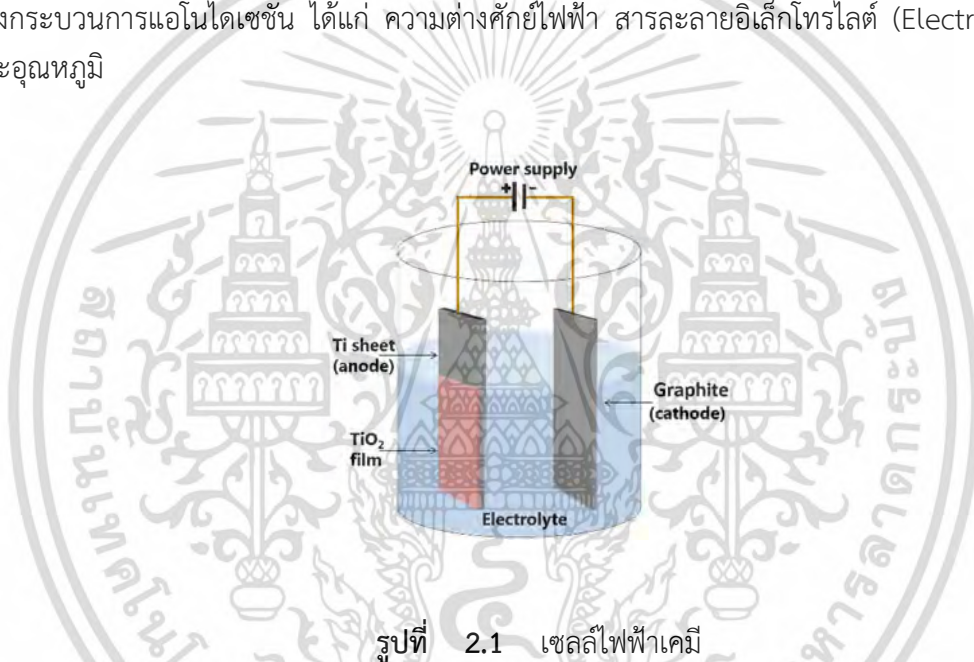
สามารถสร้างระบบ anodization Hardware และ Software เพื่อให้การทดลองและสามารถสังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์สำหรับใช้เป็นบิตแม่แบบในฮาร์ดดิสก์ไดรฟ์

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 กระบวนการแอนโนไดเซชัน (Anodization process)

กระบวนการแอนโนไดเซชัน (Anodization process) เป็นกระบวนการทางไฟฟ้าเคมีที่ใช้หลักการอิเล็กโทรลิซิส (Electrolysis) โดยจะทำการผ่านไฟฟ้ากระแสตรงเข้าไปในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) จะทำให้เกิดการสังเคราะห์ฟิล์มออกไซด์ (Oxide film) ขึ้นที่บริเวณพื้นผิวของโลหะ เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) อะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) ซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) เพื่อป้องกันการผุกร่อนและปรับสภาพผิวหน้าของโลหะ โดยชั้นฟิล์มออกไซด์จะมีความหนาแน่นมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับตัวแปรของกระบวนการแอนโนไดเซชัน ได้แก่ ความต่างศักย์ไฟฟ้า สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) เวลา และอุณหภูมิ



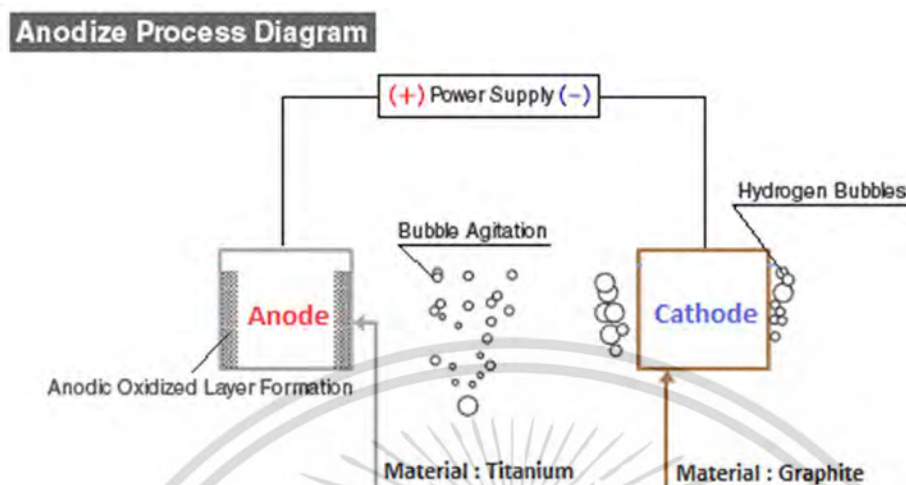
รูปที่ 2.1 เซลล์ไฟฟ้าเคมี

เซลล์ไฟฟ้าเคมีที่ใช้ในกระบวนการแอนโนไดเซชันประกอบด้วยแหล่งกำเนิดไฟฟ้ากระแสตรง (dc power supply) โดยมีขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว ได้แก่ ขั้วบวกเชื่อมกับโลหะไทเทเนียม (Ti) กระทำตัวเป็นขั้วแอโนด (Anode) ส่วนขั้วลบเชื่อมกับแกรไฟต์ (Graphite) กระทำตัวเป็นขั้วแคโทด (Cathode) ตามรูปประกอบที่ 2.1 โดยทั้ง 2 ขั้วแช่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ที่มีการให้ความต่างศักย์ที่เหมาะสม ส่งผลให้เกิดสนามไฟฟ้าเกิดขึ้นภายในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ จึงทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของไอออนบวกและไอออนลบ โดยที่ไอออนบวก (H^+) เคลื่อนที่จากขั้วแอโนดไปยังขั้วแคโทดและไอออนลบ (O^-) เคลื่อนที่ไปจากขั้วแคโทดไปยังขั้วแอโนดและที่ผิวโลหะจะพบว่า มีไอออนของออกซิเจน (O^-) ที่สูญเสียอิเล็กตรอนให้กับอะตอมโลหะ และ ส่งผลให้เกิดการสร้างพันธะกับโลหะกลายเป็น ชั้นฟิล์มออกไซด์

อิเล็กตรอนที่สูญเสียไปจะเคลื่อนที่ผ่านแหล่งกำเนิดไฟฟ้ากระแสตรงไปยังขั้วลบ และ ทำปฏิกิริยากับไอออนของไฮโดรเจน (H^+) ก่อให้เกิดฟองก๊าซไฮโดรเจนบริเวณขั้วแคโทด ตามรูปประกอบ

2.2

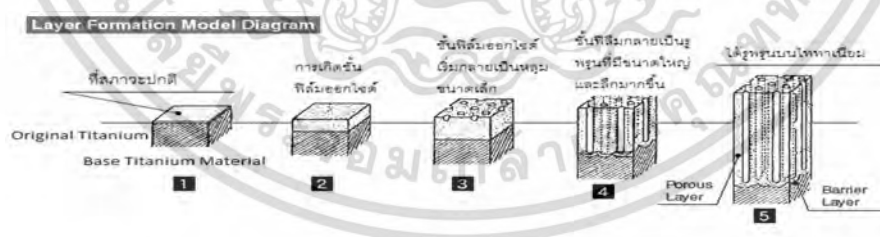
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.2 ปฏิกริยาต่างๆที่เกิดขึ้นในขั้วแอโนดและขั้วแคโทด

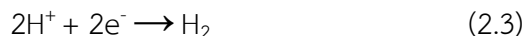
ลักษณะของฟิล์มออกไซด์ที่เกิดขึ้นอาจมีลักษณะเป็นรูพรุนหรือชั้นฟิล์มบาง (Barrier layer) เป็นผลมาจากองค์ประกอบของอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ในกระบวนการแอโนไดซ์เซชัน ถ้าอิเล็กโทรไลต์มีสมบัติ เป็นกลาง ชั้นฟิล์มออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จะมีลักษณะเป็นชั้นฟิล์มบาง แต่ถ้าใช้อิเล็กโทรไลต์ที่มี ความเป็นกรด ฟิล์มออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จะมีลักษณะเป็นรูพรุนหรือท่อนาโนโดยเฉพาะอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วยไอออนของฟลูออไรด์ (F) หรือคลอไรด์ (Cl) โดยไอออนเหล่านี้ ส่งผลให้ชั้นฟิล์มออกไซด์เกิดเป็นโครงสร้างของท่อนาโนที่จัดเรียงเป็นแถว

2.2 กลไกการเกิดท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO₂ Nanotube)



รูปที่ 2.3 กลไกการเกิดท่อไทเทเนียมไดออกไซด์

2.2.1 การโตของชั้นฟิล์มออกไซด์ที่พื้นผิวโลหะ เนื่องจากโลหะทำปฏิกิริยากับ ไอออนของออกซิเจน (O²⁻) หลังจากชั้นฟิล์มออกไซด์ชั้นแรกก่อตัวขึ้น ไอออนเหล่านี้จะเคลื่อนจากชั้นออกไซด์ไปยังรอยต่อระหว่างโลหะกับออกไซด์เพื่อที่จะทำปฏิกิริยากับโลหะ ชั้นตอนของการเกิดชั้นฟิล์มออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นฟิล์มติดแน่นบนผิว (Compact film) เป็นไปตามรูปประกอบที่ 2.4 และเป็นไปตามสมการต่อไปนี้



ดังนั้นปฏิกิริยาทั้งหมดที่ก่อตัวเป็นฟิล์มออกไซด์ ตามสมการ



รูปที่ 2.4 การก่อตัวของชั้นฟิล์มออกไซด์

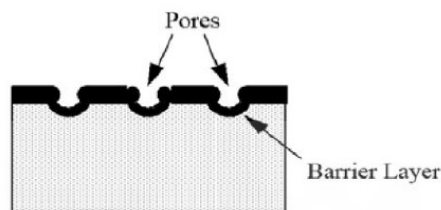
2.2.2 ภายใต้สนามไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในชั้นฟิล์มออกไซด์ ไอออนของฟลูออไรด์ (F^-) เริ่มมีการเคลื่อนที่ภายในชั้นฟิล์มออกไซด์ โดยไอออนของฟลูออไรด์จะทำปฏิกิริยากับไอออนของโลหะ (Ti^{4+}) ดังสมการที่ 5 ในขั้นตอนนี้การสลายตัวเนื่องจากสนามไฟฟ้าส่งผลต่อการสลายตัวของฟิล์มออกไซด์หลังจากนั้นจะเริ่มมีหลุมขนาดเล็กก่อตัวขึ้นเนื่องจากการสลายตัวเฉพาะที่ของฟิล์มตามรูป ประกอบที่ 2.5 และเป็นไปตามสมการต่อไปนี้



รูปที่ 2.5 เกิดหลุมขนาดเล็กบนชั้นฟิล์มออกไซด์

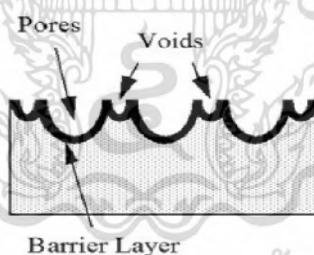
2.2.3 สนามไฟฟ้าที่เกิดขึ้นนี้จะช่วยให้เกิดการสลายตัวของออกไซด์ที่รอยต่อระหว่างออกไซด์กับ อิเล็กโทรไลต์ ในขณะที่เดียวกันไอออนของออกซิเจนอิสระ (O^{2-}) จะเคลื่อนที่ไปยังรอยต่อระหว่างโลหะกับออกไซด์เพื่อทำปฏิกิริยากับโลหะทำให้หลุมขนาดเล็กเกิดการเพิ่มขนาดขึ้น กลายเป็นรูพรุนขนาดใหญ่และความ

หนาแน่นของรูพรุนเพิ่มขึ้นผลจากการที่มีสนามไฟฟ้าเคลื่อนที่บริเวณกันของรูพรุนนั้นทำให้ความหนาของชั้นฟิล์มบางตามรูปประกอบที่ 2.6



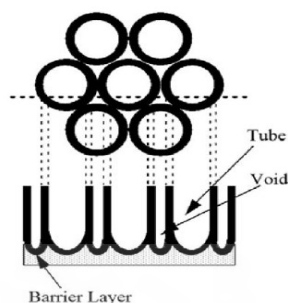
รูปที่ 2.6 การขยายตัวของรูพรุน

2.2.4 การสลายตัวทางเคมีของโลหะหรือออกไซด์โดยอิเล็กโทรไลต์ชนิดกรดซึ่งการสลายตัวทางเคมีของไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ในกรดไฮโดรฟลูออริก (HF) ส่งผลให้ฟิล์มออกไซด์เกิดเป็นท่อขนาดนาโนได้ดีกว่าการเกิดเป็นโครงสร้างรูพรุนขนาดนาโน และ เมื่ออัตราการโตของออกไซด์ที่รอยต่อระหว่างโลหะกับออกไซด์ และอัตราการสลายตัวของออกไซด์ที่รอยต่อบริเวณกันของรูพรุนกับอิเล็กโทรไลต์ที่อัตราที่เท่ากัน ภายหลังจากนั้นความหนาของชั้นฟิล์มบางจะไม่มีการเปลี่ยนแปลงใดๆเกิดขึ้น ถึงแม้ว่าไอออนอิสระจะเคลื่อนที่ไปยังโลหะทำให้ความลึกของรูพรุนเพิ่มขึ้นก็ตาม บริเวณโลหะที่รูพรุนออกมานั้นจะมีสนามไฟฟ้าเพิ่มสูงขึ้นส่งผลให้การสลายตัวของออกไซด์ และการโตของออกไซด์เพิ่มขึ้นในเวลาเดียวกันกับบริเวณรอบๆรูพรุนจะเกิดช่องว่างขึ้นมาตามรูปประกอบที่ 2.7



รูปที่ 2.7 การเกิดช่องระหว่างรูพรุน

2.2.5 ภายหลังจากนั้นเมื่อช่องว่างและท่อเกิดขึ้นอย่างสมดุลจนกลายเป็นโครงสร้างท่อขนาดนาโนความยาวของท่อจะเพิ่มขึ้นจนกระทั่งอัตราของการกัดกร่อน ทางเคมีไฟฟ้า มีค่าเท่ากับอัตรา การสลายตัวทางเคมี ตามรูปประกอบที่ 2.8 [1]



รูปที่ 2.8 การเกิดเป็นท่ออย่างสมบูรณ์

2.3 คุณสมบัติของไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide Property)

ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide: TiO_2) เป็นสารประกอบออกไซด์ของโลหะไทเทเนียม ที่ถูกนำมาใช้มากในอุตสาหกรรมด้านต่างๆ เนื่องจากมีความเสถียรสูง ไม่เป็นพิษ และราคาถูก มีชื่อทางการค้า คือ ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide) ไททานิกแอนไฮไดรด์ (Titanic anhydride) และไททานีย (Titania) ไทเทเนียมเป็นแร่ที่ถูกค้นพบครั้งแรกเมื่อ ค.ศ. 1791 ในเหมืองแร่ เหมืองคอร์นวอลล์ ประเทศอังกฤษ โดยนักธรณีวิทยาชื่อ William Gregor ใช้สัญลักษณ์แทนคือ Ti มีเลขอะตอม 22 มีคุณสมบัติแข็งแรง ทนต่อสภาพกัดกร่อนของคลอไรด์ น้ำทะเล และกรด-ด่าง ได้ดี ไทเทเนียมไดออกไซด์โดยธรรมชาติจะพบน้อยมาก ส่วนใหญ่อยู่ในรูปของแร่ิลเมนไนต์ (ilmenite) หรือ ลิวโซซีน (leucocene) โดยทำให้บริสุทธิ์ได้โดยวิธี rutile beach sand

2.3.1 คุณสมบัติเฉพาะ

- มวลโมเลกุล 79.9 กรัม/โมล
- ความหนาแน่น 3.84-4.26 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร
- จุดเดือด 2,500 องศาเซลเซียส
- จุดหลอมเหลว 1,850 องศาเซลเซียส
- ไม่ละลายน้ำ

2.3.2 คุณสมบัติทางกายภาพ และเชิงกล

- สถานะภาพเป็นของแข็งสีขาว
- พื้นที่ผิว 50 ตารางเมตร/กรัม
- ขนาดอนุภาคเฉลี่ย 20 นาโนเมตร
- ความหนาแน่น 130 กรัม/ลิตร
- ความถ่วงจำเพาะ 0.7 กรัม/ลูกบาศก์เดซิเมตร
- กำลังแรงกด 680 MPa
- Poisson's Ratio 0.27
- Shear Modulus 90 GPa

2.3.3 ด้านความปลอดภัย

- การกินจากอุบัติเหตุ (Ingestion) มีความเป็นอันตรายต่ำ
- การสูดดม (Inhalation) ทำให้เกิดอาการคัน และอันตรายต่อระบบทางเดินหายใจในระยะยาว
- การสัมผัสผิวหนัง (Skin) มีความเป็นอันตรายต่ำ สามารถล้างออกได้
- การสัมผัสส่นัยน์ตา (Eyes) มีความเป็นอันตรายต่ำ มีอาการแสบ คันเล็กน้อย สามารถล้างออกได้

2.3.4 ประโยชน์ไทเทเนียมไดออกไซด์

ปัจจุบันไทเทเนียมไดออกไซด์ที่นิยมนำมาใช้ประโยชน์มาก มักใช้ในรูปของผลึกแบบรูไทล์ (rutile) ที่เกี่ยวข้องกับอุตสาหกรรมในด้านต่างๆ ซึ่งพบมากในธรรมชาติ ส่วนชนิด อนาเทส (anatase) นิยมใช้ในกระบวนการใช้แสงชั้นสูงการนำมาใช้ประโยชน์เกี่ยวข้องกับด้านต่างๆได้แก่

2.3.4.1 ใช้สำหรับสารให้สี

อุตสาหกรรมสีที่เกี่ยวข้อง มักใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นส่วนผสมของสีทาบ้าน ด้วยคุณสมบัติให้สารสีขาว สามารถดูกลืน และหักเหช่วงแสงที่ตามนุษย์มองเห็นได้สูง ขนาดอนุภาคเล็ก มีความยืดหยุ่นสูงทำให้ปกปิดรอยร้าว รอยตำหนิได้ดี และทนต่อสภาพความเป็นกรด-ด่าง ทนต่อแสง และความร้อน รวมถึงใช้เป็นส่วนผสมของสีสำหรับงานพิมพ์งานศิลปะเนื่องจากมีคุณสมบัติให้สีขาวสว่าง

2.3.4.2 ใช้เป็นสารเคลือบผลิตภัณฑ์

มักใช้เป็นสารเคลือบในอุตสาหกรรมต่างๆ อาทิ อุตสาหกรรมพลาสติก อุตสาหกรรมแก้ว-กระจก และอุตสาหกรรมผลิตภัณฑ์เครื่องปั้น การผลิตสุขภัณฑ์ การผลิตเซรามิก อุตสาหกรรมโลหะสำหรับการเคลือบผิวโลหะ อุตสาหกรรมกระดาษสำหรับการเคลือบกระดาษเพื่อลดการทะลุผ่านของแสง ด้วยคุณสมบัติที่สามารถยึดเกาะ และเคลือบติดผิวได้ง่าย มีความทนทานต่อการกัดกร่อน รวมถึงคุณสมบัติที่กล่าวในข้างต้น นอกจากนี้ การใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์สำหรับเคลือบผิวผลิตภัณฑ์สามารถช่วยลดต้นทุนการผลิตและลดน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ได้อีกทาง

2.3.4.3 เป็นสารกึ่งตัวนำผลิตกระแสไฟฟ้า

การผลิตเซลล์แสงอาทิตย์นิยมใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นส่วนประกอบเพื่อทำหน้าที่เปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้า เรียกว่า เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดไวสี้อม (Dye sensitive solar cell)

2.3.4.4 ใช้ในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์

อุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ที่เกี่ยวข้องกับวงจรไฟฟ้ามักจะใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อทำหน้าที่เป็นตัวเก็บประจุไฟฟ้าด้วยคุณสมบัติที่มีค่าคงที่ทางไฟฟ้าและค่าความต้านทานไฟฟ้าที่สูง

2.3.4.5 ใช้เป็นส่วนผสมในเครื่องสำอาง

เครื่องสำอางบางยี่ห้อมีการใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นส่วนผสมสำหรับทำหน้าที่ให้ผงละเอียดสีขาว มีคุณสมบัติทึบแสง สามารถสะท้อน และหักเหแสงได้สูง และสะท้อนรังสียูวีได้ดี ไม่เป็นอันตรายต่อผิว ผลิตภัณฑ์ที่พบใช้เป็นส่วนผสมมาก ได้แก่ ครีมบำรุงผิว ครีมกันแดด แป้งรองพื้น และทาตัม เป็นต้น

2.3.4.6 ใช้ในด้านการบำบัดมลพิษ

- ใช้เป็นสารดูดซับ โดยใช้งานในด้านการบำบัดมลพิษทางอากาศ และมลพิษทางน้ำ ทำหน้าที่เป็นสารตัวดูดซับมลพิษ

-ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสังเคราะห์แสงไทเทเนียมไดออกไซด์เมื่อได้รับแสง และความร้อน จะแตกตัวให้สารและรังสีที่มีคุณสมบัติหลายประการที่สามารถกำจัดของเสียหรือมลพิษในน้ำ และอากาศ รวมถึงการกำจัดและต้านเชื้อจุลินทรีย์

2.3.5 ชนิดไทเทเนียมไดออกไซด์แบ่งตามโครงสร้างของผลึก ได้แก่

2.3.5.1 รูไทล์ (rutile) มีโครงสร้างผลึกแบบเทตระโกนัล (tetragonal) ซึ่งเป็นชนิดที่พบมากที่สุด ในธรรมชาติมีความคงทนและเสถียรต่อการเปลี่ยนแปลงต่ออุณหภูมิที่สูง

2.3.5.2 อนาเทส (anatase) โครงสร้างแบบเทตระโกนัล (tetragonal) เป็นชนิดที่พบในธรรมชาติปานกลาง ที่ความร้อนสูงกว่า 915 องศาเซลเซียส จะเปลี่ยนโครงสร้างผลึกเป็นแบบรูไทล์

2.3.5.3 บรูคไคท์ (brookite) มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก (orthorhombic) เป็นชนิดที่พบน้อยในธรรมชาติ มีความเสถียรต่ออุณหภูมิต่ำ หากได้รับความร้อนมากกว่า 750 องศาเซลเซียส จะเปลี่ยนโครงสร้างผลึกเป็นแบบรูไทล์ ตามรูปประกอบที่ 2.9 [2]



รูปที่ 2.9 ชนิดของไทเทเนียม

2.4.เครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์ผล

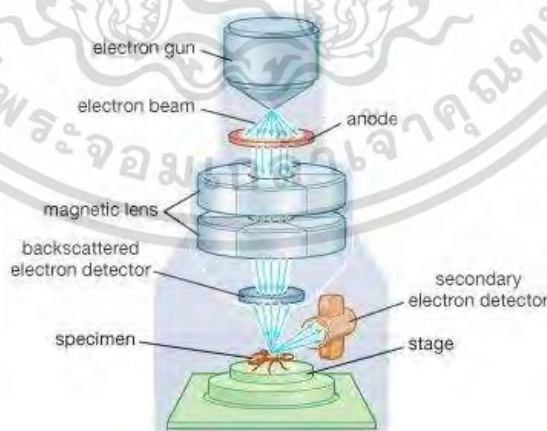
2.4.1. Scanning Electron Microscope (กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกน)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนเป็นเครื่องมือวิทยาศาสตร์ช่วยสายตาประเภทกล้องจุลทรรศน์ ที่ใช้ลำแสงอิเล็กตรอน ฉายหรือส่องกราดไปบนผิวของตัวอย่างที่ต้องการตรวจสอบให้ได้ข้อมูลของลักษณะพื้นผิวปรากฏเป็นภาพขยายที่สามารถมองเห็น ได้ด้วยตาเปล่าหรืออาจบันทึกภาพที่บนแผ่นฟิล์มได้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนมีชื่อ "ภาษาอังกฤษ" คำเต็มว่า SCANNING ELECTRON MICROSCOPE และโดยทั่วไปแล้วผู้ที่คุ้นเคยกับอุปกรณ์ชนิดนี้มักจะเรียกชื่อย่อเป็น"ภาษาอังกฤษว่า"SEM"(ออกเสียงว่า เอสอีเอ็ม)

2.4.1.1 ส่วนประกอบพื้นฐาน

- Electron gun (แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน) อยู่ด้านปลายบนสุดของ Column ซึ่งต่อกับสายไฟฟ้าแรงสูงที่ต่อจากถังแปลงไฟฟ้าแรงสูงซึ่งแปลงจาก 110 volts หรือ 220 volts เป็นไฟฟ้าที่มีความดันไฟฟ้าสูงคือระหว่าง 1-30 KV ซึ่งเพียงพอสำหรับ SEM

- Electromagnetic lens (เลนส์ควบคุมลำแสงอิเล็กตรอน) ใช้ควบคุมทิศทางการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน
- Scan coil (ขดลวดควบคุมการเคลื่อนของลำแสงอิเล็กตรอน) เป็นชุดอุปกรณ์ที่ทำงานร่วมกันทำหน้าที่รวบรวมอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้เป็นลำแสงรูปกรวยที่เล็กที่สุดเท่าที่จะเป็นได้ลำแสงดังกล่าวไปตกกระทบบนผิวตัวอย่างและจะใช้สนามแม่เหล็กขั้วหรือผลักให้ลำแสงอิเล็กตรอนปฐมภูมิเคลื่อนไปบนผิวตัวอย่างในแนวที่ต้องการ
- Specimen Chamber (ช่องใส่ตัวอย่าง) เป็นช่องว่างใต้เลนส์สุดท้ายส่วนที่สำคัญของช่องใส่ตัวอย่างคือฐานวางตัวอย่างและปุ่มควบคุมโดยใช้เฟืองขนาดต่างๆ เพื่อเลื่อนฐานนี้ให้เลื่อนไปมาภายในช่องตัวอย่างได้อย่างน้อย 6 ทิศทางฐานวางตัวอย่างที่มีส่วนประกอบและคุณสมบัติเหล่านี้เรียกว่าgoniometer stage
- Collector & scintillator (อุปกรณ์รวบรวมสัญญาณ) เป็นแท่งแก้วใสมีปลายมนทำด้วยพลาสติกฉาบผิวด้วยอลูมิเนียมและส่วนปลายของแท่งนี้ล้อมด้วยตาข่ายโลหะที่ต่อกับวงจรไฟฟ้าประจุ+ขนาด 30-250 โวลต์เพื่อดึงดูดประจุอิเล็กตรอนทุติยภูมิอันเกิดจากปฏิกิริยา ระหว่างประจุอิเล็กตรอนปฐมภูมิกระทบกับผิวของตัวอย่าง
- Imaging photographic devices (อุปกรณ์สร้างภาพและถ่ายภาพ) ทำหน้าที่เปลี่ยนแปลงสัญญาณที่ได้รับเป็นภาพและ ภาพที่ปรากฏบนจอ CRT ก็พร้อมที่จะทำการบันทึกอุปกรณ์สร้างภาพประกอบด้วยท่อ นำแสงและเครื่องขยายและเปลี่ยนสัญญาณอิเล็กตรอน ให้เป็นแสงไฟฟ้าการสร้างภาพเริ่มจากประจุอิเล็กตรอนทุติยภูมิซึ่งประจุอิเล็กตรอนชุดนี้จะถูกจับและรวบรวมไว้แล้วนำสู่แท่งแก้วใสประเภท ท่อนำแสงในลักษณะของแสงแสงที่ผ่านท่อแท่งแก้วนี้จะเคลื่อนไปสู่เครื่องขยายแสง (photomultiplier) ซึ่งจะเปลี่ยนแสงชนิด photons นี้ไป อิเล็กตรอนอีกครั้งหนึ่งอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจะผ่านเครื่องขยายให้เป็นสัญญาณไฟฟ้าให้ปรากฏในจอภาพ (CRT) ที่ติดตั้งไว้บน console unit ตามรูปประกอบที่ 2.10

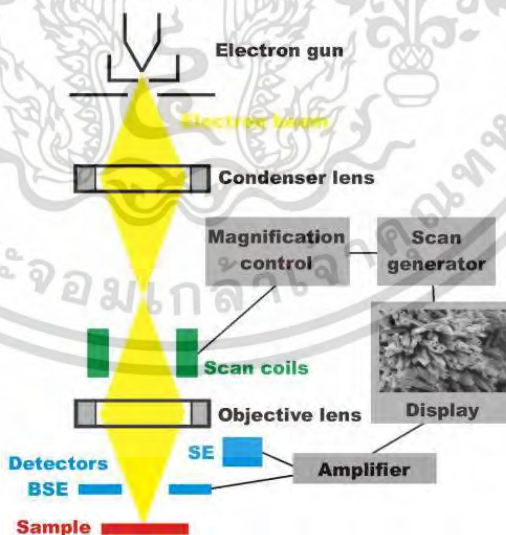


รูปที่ 2.10 ส่วนประกอบของเครื่อง SEM

2.4.1.2 หลักการทำงาน

ลำอิเล็กตรอนจากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งให้เคลื่อนที่ลงมาตามคอลัมน์ซึ่งมีสภาพเป็นสุญญากาศ โดยทิศทางการเคลื่อนที่จะถูกควบคุมด้วยเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic lens) 2 ชุดหรือมากกว่า และปริมาณของอิเล็กตรอนจะถูกควบคุมด้วยแอปเพอร์เจอร์หรือช่องเปิดซึ่งมีขนาดต่างๆกันตามลักษณะการใช้งาน โดยเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้าชุดแรกเรียกว่า เลนส์คอนเดนเซอร์ (Condenser lens) จะทำหน้าที่บีบอิเล็กตรอนที่วิ่งลงมาจากแหล่งกำเนิดให้เป็นลำที่มีขนาดพื้นที่หน้าตัดเล็กลงส่วนเลนส์วัตถุ (Objective lens) ซึ่งเป็นเลนส์สุดท้ายจะทำหน้าที่โฟกัสลำอิเล็กตรอน (Electron beam) ให้ไปตกบนผิวของตัวอย่าง โดยมีสแกนคอยล์ (Scan coil) ทำหน้าที่กวาดอิเล็กตรอนให้ไปบนผิวของตัวอย่างภายในกรอบพื้นที่ที่สเลียมเล็กๆ ซึ่งพื้นผิวของตัวอย่างที่ถูกยิงด้วยลำอิเล็กตรอนนี้ จะเกิดสัญญาณต่างๆขึ้นหลายชนิดในเวลาเดียวกัน และ SEM จะมีอุปกรณ์สำหรับตรวจจับสัญญาณ (Detector) ชนิดต่างๆเหล่านั้น แล้วส่งไปประมวลผลเป็นภาพบนจอภาพต่อไป ตัวอย่างสัญญาณที่เกิดขึ้นได้แก่

- สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron Image: SEI) เป็นกลุ่มอิเล็กตรอนที่มีระดับพลังงานต่ำ 3 ถึง 5 อิเล็กตรอนโวลต์ เกิดที่พื้นผิวระดับไมล์ิกไม่เกิน 10 นาโนเมตร โดยเกิดกับธาตุที่มีแรงยึดเหนี่ยวอิเล็กตรอนที่ผิวต่ำ
- สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนที่กระเจิงกลับ (Backscattered Electron Image: BEI) หรือกลุ่มอิเล็กตรอนที่สูญเสียพลังงานให้กับอะตอมในชิ้นงานเพียงบางส่วน และการกระเจิงกลับออกมาซึ่งมีพลังงานสูงกว่าอิเล็กตรอนทุติยภูมิ เกิดที่พื้นผิวระดับลึกกว่า 10 นาโนเมตร โดยเกิดได้ดีกับธาตุที่มีเลขอะตอมสูง ตามรูปประกอบที่ 2.11 [3]



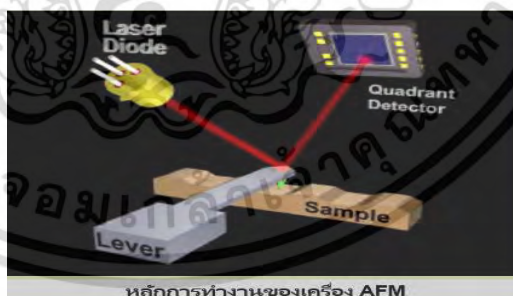
รูปที่ 2.11 การทำงานของเครื่อง SEM

2.4.2 Atomic Force Microscope (กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม)

กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม เป็นกล้องจุลทรรศน์แบบหัวสแกน หรือ SPM ประเภทหนึ่งที่สามารถใช้ในการถ่ายภาพวัตถุที่มีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร หรือถ่ายภาพอะตอมของสสารได้ โดยที่กล้อง AFM จะมีลักษณะการทำงานที่พิเศษเฉพาะตัวคือจะใช้หัววัดขนาดเล็กวัดแรงผลึกและแรงดูดที่เกิดขึ้นระหว่างหัวเข็มกับพื้นผิววัตถุ เพื่อมาสร้างเป็นภาพของพื้นผิวของวัตถุนั้นได้ โดยที่กล้อง AFM สามารถนำมาใช้ในการถ่ายภาพขยายในระดับนาโนเมตรของวัตถุที่นำไฟฟ้าและวัตถุที่ไม่นำไฟฟ้า ลักษณะชิ้นงานที่ใช้ในการทดสอบ ได้แก่ แผ่นฟิล์มบางคอลลอยด์ อนุภาคนาโนในเครื่องสำอาง เซลล์แบคทีเรีย ชิ้นงานที่เป็นผงระดับนาโนในเครื่องสำอาง เซลล์แบคทีเรีย ชิ้นงานที่เป็นผงระดับนาโนโดยสามารถบอกความสูง-ต่ำของพื้นผิวในรูปแบบ 2 มิติ หรือ 3 มิติ

2.4.2.1 หลักการทำงาน

การผ่านแสงเลเซอร์ไปให้กับส่วนปลายแหลม (tip) ของคานยื่นที่มีขนาดระดับอะตอมในระยะใกล้ ซึ่งส่วนปลายแหลมของคานนั้นจะไปสัมผัสแบบกระดกในทิศทางขึ้นและลงกับพื้นผิวของวัตถุ และเมื่อเครื่อง AFM ลากส่วนปลายแหลมผ่านโครงสร้างระดับนาโน แรงปฏิกิริยาที่กระทำในแนวตั้งฉากที่เกิดขึ้นระหว่างอะตอมของพื้นผิวกับปลายแหลมจะดึงคาน ทำให้คานโก่งงอตัว ทำให้สามารถตรวจวัดขนาดของแรงเชิงปฏิกิริสัมพันธ์ ระหว่างความสัมพันธ์เชิงตำแหน่งของส่วนปลายแหลมและพื้นผิวของวัตถุ (ทำให้สามารถทราบถึงระดับพลังงานที่เกิดขึ้นได้) ซึ่งจะถูกนำมาแปรสัญญาณร่วมกันเพื่อนำมาสร้างเป็นภาพพื้นผิวที่เป็นลักษณะเชิงโครงสร้างระดับอะตอม ที่มีกำลังการขยายสูงไปแสดงบนจอภาพที่เป็นมอนิเตอร์ เช่นเดียวกับกับเครื่อง STM (และโดยหลักการเดียวกันนี้ก็สามารถที่ใช้ปลายแหลมของคานนี้ในการสร้างแรงผลึก เพื่อเคลื่อนย้ายอะตอมแต่ละตัวของโครงสร้างวัสดุได้เช่นเดียวกันอีกด้วย) ตามรูปประกอบที่ 2.12



รูปที่ 2.12 การทำงานของเครื่อง AFM

2.4.2.2 การประยุกต์ใช้

วิธีการทำงานของเครื่อง AFM ที่นำมาใช้งานทางด้านวิทยาศาสตร์ระดับนาโน สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 วิธี ได้แก่

- การสัมผัสแบบต่อเนื่อง เป็นการสัมผัสพื้นผิวพร้อมกับการลากปลายแหลมไปบนพื้นผิวนั้นๆ

ตลอดเวลา ข้อเสียของวิธีนี้คือ จะทำให้เกิดแรงต้านในแนวของการเคลื่อนที่ซึ่งขนานกับพื้นผิวชั้น อันอาจทำให้คานของโพรบที่ใช้วัดเกิดการโค้งงอตัวหรือเกิดบิดเบี้ยวไป โดยที่มิได้เกิดจากแรงดึงดูดที่ปลายเนื่องจากแรงในแนวตั้งฉากเพียงอย่างเดียว จึงทำให้ข้อมูลความสูงของพื้นผิวที่วัดได้นั้นอาจผิดไปจากความสูงที่แท้จริง

- การสัมผัสแบบไม่ต่อเนื่อง เป็นการสัมผัสพื้นผิวโดยให้ปลายแหลมสัมผัสกับพื้นผิวเป็นระยะเวลาสั้นๆ ในแนวตั้งฉากกับพื้นผิว (คล้ายกับการใช้ปลายนิ้วเคาะโต๊ะเป็นจังหวะๆ นั่นเอง) ด้วยลักษณะการสัมผัสแบบนี้แรงต้านในแนวตั้งฉากจะไม่เกิดขึ้น แต่เนื่องจากปลายแหลมสัมผัสพื้นผิวเป็นระยะสั้นๆ จึงทำให้เกิดการสั่นของคาน ซึ่งจะส่งผลให้ค่าสัญญาณที่ตรวจวัดได้นั้นไม่คงที่หรือไม่แม่นยำได้ [4]

2.4.3 การทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction :XRD)

เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction; XRD) เป็นเทคนิคหนึ่งที่ใช้ในการศึกษาวิเคราะห์โครงสร้างผลึกที่ไม่ทำลายชิ้นงานตัวอย่าง ที่นิยมใช้อย่างแพร่หลายในงานด้านเคมีและเคมีชีวภาพ โดยใช้ในการตรวจวัดโครงสร้างของโมเลกุลต่างๆ ไม่ว่าจะเป็นสารประกอบอินทรีย์ ดีเอ็นเอ โปรตีนที่มีอยู่ตามธรรมชาติ รวมถึงวัสดุที่สังเคราะห์ขึ้น ผู้ผลิตได้พัฒนาเครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในเทคนิคนี้ให้มีความสามารถมากยิ่งขึ้นและใช้งานได้ง่ายขึ้น ทำให้เอื้อประโยชน์สำหรับนักวิทยาศาสตร์ที่จะนำไปใช้ปรับปรุง พัฒนา หรือยกระดับการวิเคราะห์ วิจัย หรือตรวจสอบในระดับสูงขึ้นไป

2.4.3.1 หลักการพื้นฐาน

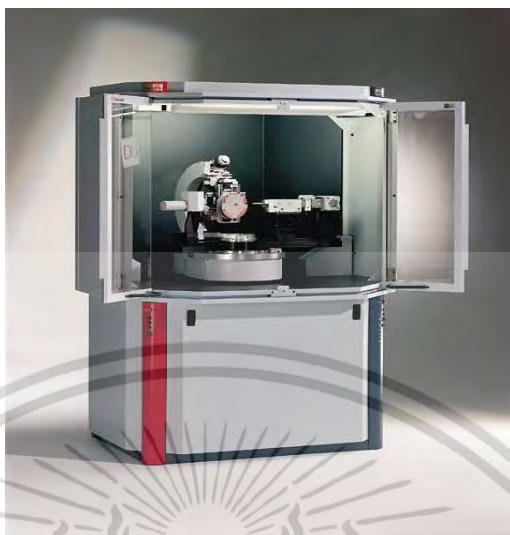
การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD นั้นจะใช้คุณสมบัติการเลี้ยวเบนรังสีของโครงสร้างผลึก ซึ่งเป็นไปตามสมการของ Bragg

$$n\lambda = 2d\sin \theta \quad (2.6)$$

โดยที่ $n = 1, 2, 3, \dots, \lambda$ คือ ค่าความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์,

d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบผลึก และ θ คือ มุมตกกระทบของรังสีเอ็กซ์กับระนาบผลึก

ในขั้นตอนแรกนั้นต้องทำการปลูกผลึกที่สนใจแล้วนำผลึกที่ได้ไปแช่ในโตรเจนเหลว ผลึกที่แช่แข็งนี้จะไปลด radiation damage ซึ่งเกิดขึ้นในระหว่างการเก็บรวบรวมข้อมูลและลดการเคลื่อนไหวของอุณหภูมิกภายในผลึก ผลึกจะถูกวางในเครื่อง diffractometer แล้วฉายด้วยรังสีเอ็กซ์ รังสีที่เกิดการเลี้ยวเบนจะถูกบันทึกลงบนแผ่นฟิล์มหรือคอมพิวเตอร์ ข้อมูลที่ได้จะถูกรวบรวมแล้วนำมาสร้างเป็นแผนผังของความหนาแน่นอิเล็กตรอนของโมเลกุล หลังจากนั้นอะตอมจะถูกปรับค่าตัวแปรต่างๆ เช่น ตำแหน่ง เทียบกับผังความหนาแน่นเพื่อให้ได้ค่าที่เหมาะสมที่สุด ค่าความเข้มที่มุมต่างๆ จะถูกนำมาพล็อตจนได้กราฟที่เรียกว่า diffractogram ซึ่งแต่ละพีคที่เกิดขึ้นจะเป็นลักษณะเฉพาะของธาตุแต่ละชนิดด้วยหลักการการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ทำให้เราได้ทราบถึงข้อมูลของวัสดุที่ต้องการศึกษาทั้งทางด้านกายภาพ เคมี และคุณสมบัติเชิงกลอย่างมากมาย



รูปที่ 2.13 ตัวอย่างเครื่องที่ใช้หลักการของ XRD

2.4.3.2 เทคนิคที่ใช้หลักการการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์นี้สามารถแบ่งได้เป็น 2 เทคนิค ได้แก่

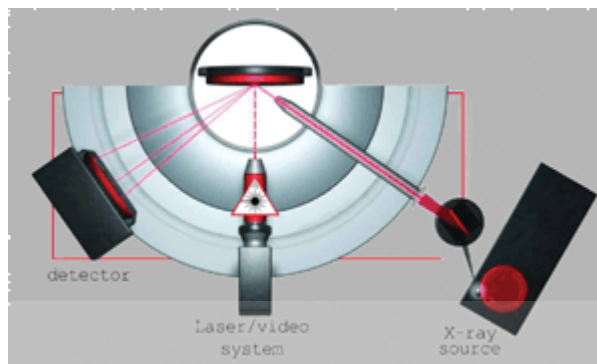
- Single-Crystal Methods

โดยหลักแล้วเทคนิคนี้ใช้ในการตรวจวัดโครงสร้างอะตอม (ความสมมาตร ตำแหน่ง ช่องว่าง เป็นต้น) ซึ่งวิธีการดั้งเดิมนั้น (Laue method) จะใช้ผลึกติดอยู่กับที่และทำการเปลี่ยนแปลงค่าความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ เมื่อฉายลำรังสีให้ตกลงบนผลึกเดี่ยว จะทำการบันทึกผลการเลี้ยวเบนลงบนแผ่น Photographic plate ซึ่งใช้ในการบันทึกค่าความเข้มและตำแหน่งของรังสีที่เกิดการเลี้ยวเบน แต่ในปัจจุบันนั้นจะทำให้ผลึกเกิดการหมุนและอาศัยความก้าวหน้าของเทคโนโลยีของกล้องก้าวข้ามขีดจำกัดของการตรวจวัด

ปริมาณของรังสีที่เลี้ยวเบนจากวิธีการดั้งเดิม วิธีการนี้จะใช้รังสีเอ็กซ์ที่มีความยาวคลื่นค่าเดียวแต่อาศัยการเปลี่ยนมุม θ โดยการเคลื่อนที่ของผลึกซึ่งอยู่บนแท่นหมุน แล้วใช้ diffractometer และคอมพิวเตอร์ในการเก็บรวบรวมและจัดการข้อมูล ซึ่งจะให้ผลที่มีความแม่นยำมากกว่า

- Powder Methods

เบื้องต้นแล้ววิธีการนี้จะใช้ในการระบุแร่ธาตุ โดยจะใช้บอกร่องประกอบและตรวจวัดความสัมพันธ์ของธาตุที่มีอยู่ในสารผสม เช่นเดียวกับ Single-Crystal Methods คือ แต่เดิมนั้นจะใช้เทคนิคของการถ่ายภาพในการบันทึกข้อมูลการเลี้ยวเบน แต่ในปัจจุบันจะใช้เครื่องมือที่เรียกว่า X-ray Powder Diffractometer และยังสามารถช่วยแก้ปัญหาที่เกิดขึ้นในการเตรียมตัวอย่างผลึกแล้วไม่สามารถใช้วิธีการแรกในการตรวจวัดได้ [5]



รูปที่ 2.14 การทำงานของ XRD

2.4.4 Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM)

Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM) เป็นเครื่องมือที่มีประโยชน์ในการศึกษาโครงสร้างขนาดเล็กระดับจุลภาค และเป็นอุปกรณ์ที่ใช้กันอย่างแพร่หลายทั้งในการวิจัย และการผลิตภาคอุตสาหกรรม FESEM เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายสูงถึงระดับ 1,000,000 เท่า ทำให้สามารถศึกษาโครงสร้างขนาดเล็กระดับไมโคร หรือ นาโนได้ FESEM ยังสามารถเชื่อมต่อกับอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer ; EDS) ซึ่งช่วยในการศึกษา ชนิด ปริมาณ และการกระจายขององค์ประกอบธาตุของวัสดุที่ศึกษาได้ อีกทั้ง FESEM ยังสามารถเชื่อมต่อกับอุปกรณ์หรือหัววัดอื่นๆเพื่อใช้ศึกษาวิเคราะห์ตามวัตถุประสงค์ที่ต่างกันออกไป เช่น เชื่อมต่อกับอุปกรณ์วิเคราะห์การเรียงตัวของผลึกโดยใช้สัญญาณจากการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Electron Backscatter Diffraction; EBSD) นอกจากนี้ FESEM ยังสามารถประยุกต์โดยเชื่อมต่อกับชุดอุปกรณ์ควบคุมลำอิเล็กตรอนเพื่อใช้เขียนลวดลายขนาดเล็กลงบนชิ้นงาน (Electron Beam Lithography) จะเห็นได้ว่า FESEM เป็นเครื่องมือที่มีความจำเป็นต่อการศึกษาวิจัย ด้วยกำลังขยายที่สูง และสามารถประยุกต์ใช้งานได้หลากหลายและครอบคลุมการศึกษาวิจัยในระดับจุลภาค

2.4.4.1 คุณสมบัติ

Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่มีแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนแบบ Schottky type field-emission (T-FE) มี resolution สูงถึง 1.2 nm ที่ 30 kV เหมาะสำหรับงานทางวิทยาศาสตร์กายภาพ ศักย์เร่งอิเล็กตรอนปรับเปลี่ยนได้ในช่วง 0.5-30 kV ง่ายต่อการใช้งานเพราะควบคุมการทำงานด้วยคอมพิวเตอร์ ระบบสุญญากาศในระบบลำอิเล็กตรอนใช้ sputter-ion pump ส่วนห้องชิ้นงาน (sample chamber) ใช้ diffusion pump หัววัดหลักสำหรับการวิเคราะห์ด้วยภาพถ่ายของระบบซึ่งประกอบด้วย 3 หัววัด

2.4.4.2 ประเภทของหัววัด

สัญญาณภาพที่ได้จาก FESEM แบ่งออกเป็น 3 ประเภท ตามลักษณะของภาพที่ได้ จากหัววัดที่ต่างกันได้แก่

- Secondary Electron Image (SEI)

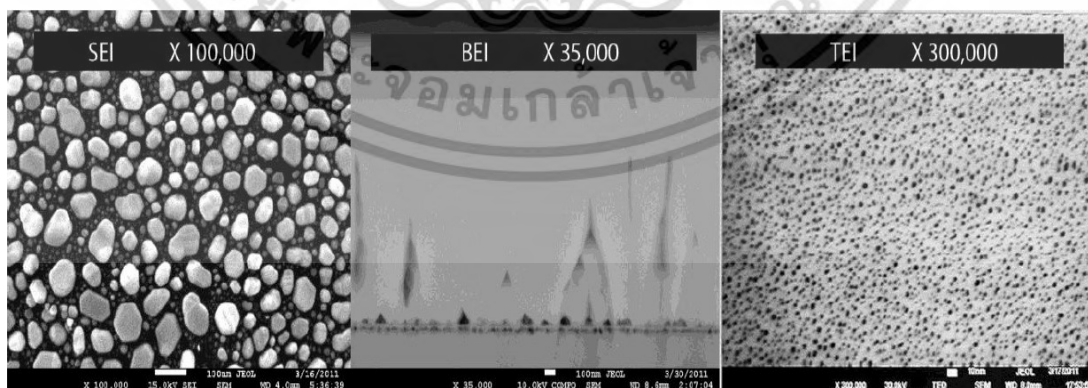
- Backscattered Electron Image (BEI)

- Transmission Electron Image (TEI)

- Secondary Electron Image (SEI) เป็นสัญญาณภาพที่ได้จาก Secondary Electron Detector (SED) ที่รับเอาพลังงานจาก secondary electron ที่หลุดออกมาจากพื้นผิวของชิ้นงานเมื่อถูกลำอิเล็กตรอนชนมาประมวลผล ภาพที่ได้แสดงให้เห็นลักษณะของพื้นผิวของตำแหน่งที่สนใจบนชิ้นงาน (Morphology) ศักย์เร่งอิเล็กตรอนปรับเปลี่ยนได้ในช่วง 0.5-30 kV ตามประเภทของชิ้นงาน สามารถเพิ่มกำลังขยายได้สูงถึงประมาณ 1,000,000 เท่า ภายใต้สภาวะการใช้งานที่เหมาะสม โดยทั่วไปการใช้งานปกติมักจะได้กำลังขยายถึงประมาณ 300,000 เท่า และยังสามารถเลือกโหมดป้องกันการสะสมของประจุบนชิ้นงานโดยใส่ความต่างศักย์ไปยังชิ้นงาน เพื่อไล่ประจุสะสม

- Backscattered Electron Image (BEI) เป็นสัญญาณภาพที่ได้จาก Backscattered Electron Detector (BED) ที่รับเอาพลังงานจาก Backscattered Electron ที่สะท้อนจากพื้นผิวของชิ้นงานมาประมวลผล โดยสัญญาณที่ได้ในแต่ละบริเวณจะแปรตามเลขอะตอม (atomic number, Z) ในเนื้อสารบริเวณนั้นๆ ภาพที่ได้ จึงมีความสว่าง เข้มหรืออ่อนตามเลขอะตอมของธาตุที่เป็นส่วนประกอบของเนื้อสาร (atomic contrast) BEI จึงสามารถแสดงภาพที่แยกแยะความแตกต่างของแต่ละบริเวณที่มีธาตุหรือสารประกอบต่างชนิดกันได้ หัววัด BED เป็นแบบ retractable สั่งการให้เลื่อนเข้าไปยังตำแหน่งเหนือชิ้นงานในระหว่างใช้งานและเลื่อนออกเมื่อไม่ได้ใช้งานได้เพื่อความปลอดภัยของหัววัด

- Transmission Electron Image (TEI) เป็นสัญญาณภาพที่ได้จาก Transmission Electron Detector (TED) อาศัยหลักการของ Transmission Electron Microscope (TEM) ประยุกต์ติดตั้งในระบบของ FESEM โดย TED จะอยู่ในตำแหน่งใต้ชิ้นงานเพื่อรับพลังงานจาก transmission electron ที่ทะลุผ่านชิ้นงาน ศักย์เร่งอิเล็กตรอนที่ตั้งไว้สำหรับระบบนี้เป็นค่าสูงสุดคือ 30 kV และชิ้นงานจะต้องเตรียมด้วยเครื่องมือเฉพาะเพื่อให้ ชิ้นงานมีขนาดบางเพื่อให้อิเล็กตรอนสามารถทะลุผ่านไปยัง TED ได้ ภาพที่ได้จะแสดงถึงรูปร่างโครงสร้าง ภายในของชิ้นงาน สามารถเพิ่มกำลังขยายได้ถึงประมาณ 300,000 เท่า [6]



รูปที่ 2.15 ภาพที่ได้จากหัววัดแบบต่างๆ

2.5 โปรแกรม Labview

LabVIEW ย่อมาจาก Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench โปรแกรมที่พัฒนาขึ้นโดยใช้ LABVIEW จะเรียกว่า Virtual Instrument หรือจะเรียกย่อๆ ว่า VI ซึ่งหมายถึงเครื่องมือวัดเสมือนดังตัวอย่าง จากรูปนี้เป็น Oscilloscope ที่ได้ทำการสร้างขึ้นบนหน้าจอกอมพิวเตอร์โปรแกรม LabVIEW เป็นโปรแกรมที่สร้างเพื่อนามาใช้ในด้านกรวัดและเครื่องมือวัดสำหรับงานทางวิศวกรรม LabVIEW ย่อมาจาก Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench ซึ่งหมายความว่า เป็นโปรแกรมที่สร้าง เครื่องมือวัดเสมือนจริงในห้องปฏิบัติการทางวิศวกรรม ดังนั้นจุดประสงค์หลักของการทำงานของโปรแกรมนี้ก็คือการจัดการในด้านการวัดและเครื่องมือวัด อย่างมีประสิทธิภาพ และในตัวของโปรแกรมจะประกอบไปด้วยฟังก์ชันที่ช่วยในการวัดมากมายและแม่นยำที่สุด โปรแกรมนี้จะมีประโยชน์อย่างสูงเมื่อใช้ร่วมกับเครื่องมือวัดทางวิศวกรรมต่างๆ

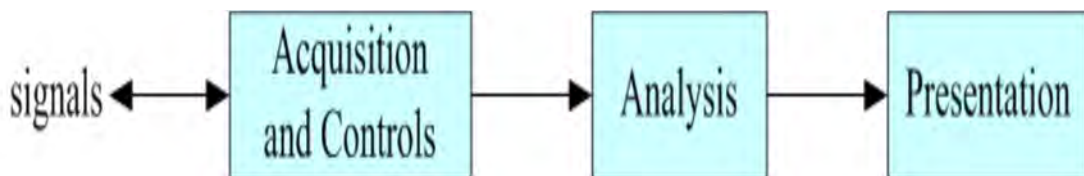
2.5.1 ข้อดี

2.5.1.1 โปรแกรม LabVIEW นี้เป็นโปรแกรมประเภท GUI (Graphic User Interface) โดยสมบูรณ์ นั่นคือไม่จำเป็นต้องเขียน code หรือคำสั่งใดๆ ทั้งสิ้น และที่สำคัญลักษณะภาษาที่ใช้ในโปรแกรมนี้เราจะเรียกว่าเป็นภาษารูปภาพหรือเรียกอีกอย่างว่าภาษา G (Graphical Language) ซึ่งจะแทนการเขียนโปรแกรมเป็นบรรทัดอย่างที่เราค้นเคยกับภาษาพื้นฐาน เช่น C, BASIC หรือ FORTRAN ด้วยรูปภาพหรือสัญลักษณ์ทั้งหมด ซึ่งแม้ว่าในเบื้องต้นอาจจะสับสนอยู่บ้าง แต่เมื่อคุ้นเคยกับการใช้โปรแกรมนี้แล้วเราจะพบว่า LabVIEW นี้มีความสะดวกและสามารถลดเวลาในการเขียนโปรแกรมลงไปได้มาก โดยเฉพาะในงานเขียนโปรแกรมคอมพิวเตอร์เพื่อเชื่อมต่อกับอุปกรณ์อื่นๆ เพื่อใช้ในการวัดและการควบคุม

2.5.1.2 ทำให้เครื่องคอมพิวเตอร์ของเราเมื่อรวมกับ LabVIEW และ อุปกรณ์เชื่อมต่อเพื่อการเก็บข้อมูล (Data Acquisition Card) แล้วสามารถเปลี่ยนเครื่องคอมพิวเตอร์ส่วนบุคคลของเราให้กลายเป็นเครื่องมือวัดในหลายรูปแบบ ไม่ว่าจะเป็น Oscilloscope, Multi-meter, Function Generator, Strain meter Thermometer หรือเครื่องมือวัดอื่นๆ ตามที่เราต้องการ ทำให้สามารถใช้คอมพิวเตอร์ในการทำการวัดและเครื่องมือวัดได้อย่างกว้างขวาง ซึ่งจุดนี้เองที่เป็นที่มาของชื่อ เครื่องมือวัดเสมือนจริง (Virtual Instrument)

2.5.2 หลักการเขียนแบบ DATA FLOW

เนื่องจาก LabVIEW ใช้ลักษณะการเขียนแบบ Block Diagram ซึ่งวิศวกรส่วนใหญ่มีความคุ้นเคยอยู่แล้ว จึงเป็นการง่ายที่จะทำความเข้าใจและนำไปพัฒนาใช้ต่อไปได้ และถ้าหากเราจำได้ถึงขั้นตอนการเขียนโปรแกรมว่าก่อนที่จะเขียนโปรแกรม จะต้องเขียน Flow Chart ให้เสร็จสิ้นก่อน หลังจากตรวจสอบ Flow Chart เรียบร้อยแล้วเราจึงนำไปเขียนโปรแกรม ซึ่งจะมีความสะดวกมากขึ้น LabVIEW อาศัยหลักการการทำงานของเครื่องมือวัดหรือการวัดคุมทำให้ผู้ใช้สามารถออกแบบตามที่ต้องการ หลักการดังกล่าวแบ่งออกเป็น 3 ส่วนใหญ่ๆ คือ



รูปที่ 2.16 Block Diagram เครื่องมือวัดที่สร้างจาก LabVIEW

2.5.2.1 Acquisition ซึ่งเป็นส่วนที่รับข้อมูล (Input) จากสิ่งแวดล้อมภายนอกเข้าสู่ระบบในที่นี้คือคอมพิวเตอร์ โดยข้อมูลที่เข้าสู่ระบบนี้อาจมาจากการ์ด DAQ (สำหรับสัญญาณทางไฟฟ้า)

2.5.2.2 Analysis หลังจากที่ได้รับข้อมูลแล้วอาจจะผ่านฟังก์ชันในการวิเคราะห์ข้อมูล ซึ่งจะแสดงผลในรูปแบบที่สื่อความหมายในสิ่งที่ผู้ใช้งานสามารถนำไปแสดงแทนสื่อที่วัดได้และใช้งานได้

2.5.2.3 Presentation คือ การแสดงผลในรูปแบบที่เป็นประโยชน์ต่อผู้ใช้งาน โดยอาจแสดงบนหน้าจอคอมพิวเตอร์ เช่น DMM (Digital Multimeter) แสดงผลเฉพาะที่วัดได้โดยไม่จำเป็นต้องรู้ความสำคัญกับเวลา หรือ Spectrum Analysis จะแสดงสัญญาณในรูปความถี่หรือการพิมพ์ออกมาเป็นรายงานหรือเก็บข้อมูลในฮาร์ดดิสก์

2.5.3 ส่วนประกอบต่างๆ ใน LabVIEW

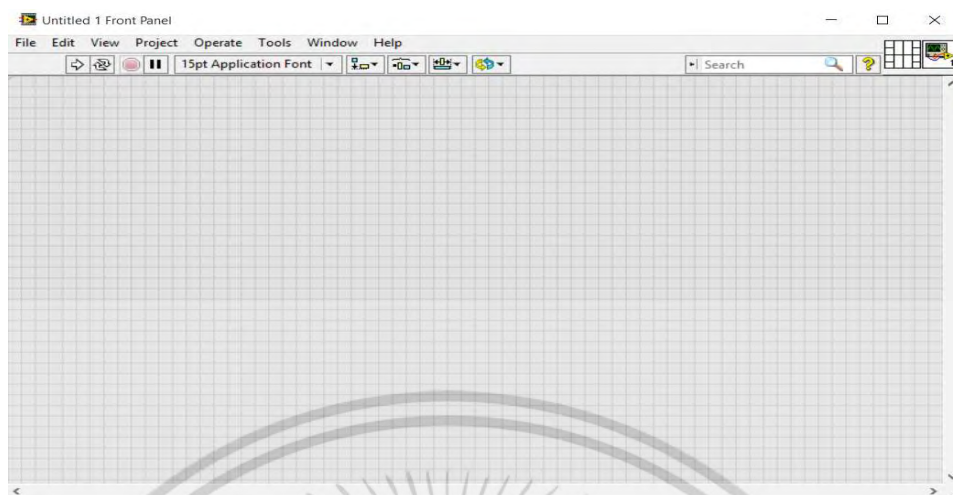
โปรแกรมที่เขียนขึ้นมาโดย LabVIEW เราจะเรียกว่า Virtual Instrument (VI) เพราะลักษณะที่ปรากฏทางจอภาพเมื่อผู้ใช้งานจะเหมือนกับเครื่องมือหรืออุปกรณ์ทางวิศวกรรม ในขณะที่เดียวกันหลังฉากของอุปกรณ์เสมือนจริงเหล่านั้นจะเป็นการทำงานของ ฟังก์ชัน, Subroutines และโปรแกรมหลักเหมือนกับภาษาทั่วไป สำหรับ VI หนึ่งๆ จะประกอบด้วยส่วนประกอบ 2 ส่วนคือ

- Front Panel

- Block Diagram

ทั้งสองส่วนนี้จะประกอบกันขึ้นมาเป็นอุปกรณ์เสมือนจริง ลักษณะและหน้าที่ของส่วนประกอบทั้งสองมีดังต่อไปนี้

2.5.3.1 Front Panel หรือหน้าปัทม์ จะเป็นส่วนที่ใช้สื่อความกันระหว่างผู้ใช้กับโปรแกรม (หรือที่นิยมเรียก User Interface) โดยทั่วไปจะมีลักษณะเหมือนกับหน้าปัทม์ของของเครื่องมือหรืออุปกรณ์ที่ใช้งานด้านการวัดต่างๆ ไป โดยทั่วไปจะประกอบด้วย สวิตซ์ปิดเปิด, ปุ่มบิด, ปุ่มกด จอแสดงผลหรือแม้แต่ค่าที่ผู้ใช้สามารถกำหนด สำหรับผู้ที่คุ้นเคยกับการเขียนโปรแกรมประเภท Visual ทั้งหลายคงจะเข้าใจกันดีว่า Front Panel นี้จะเปรียบเสมือนเป็น GUI ของโปรแกรมหรือ VI นั้นเอง ตามรูปประกอบที่ 2.17

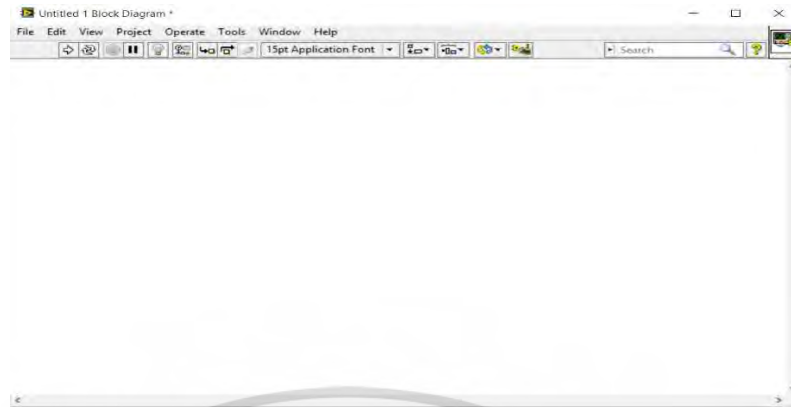


รูปที่ 2.17 Front Panel ของ Labview

Object ที่อยู่บน Front Panel จะมีอยู่สามประเภท คือ

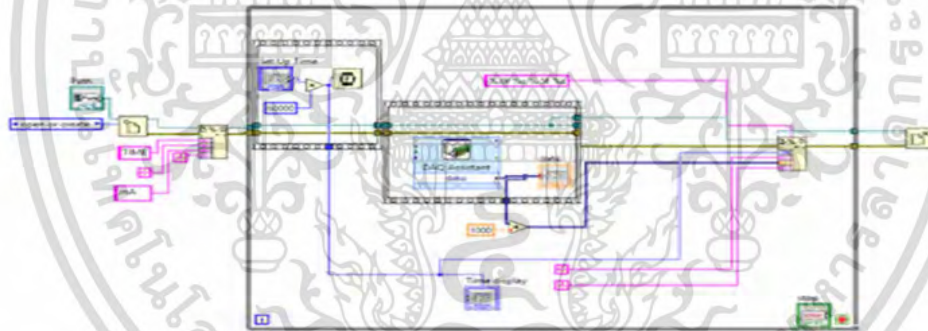
- Control คือประเภทที่รับค่าจากผู้ใช้ (Input) ซึ่งผู้ใช้สามารถพิมพ์ค่าลงไป หรือใช้เมาส์คลิกเพื่อเปลี่ยนแปลงค่าได้ เช่น ปุ่มหมุน ปุ่มเลื่อน สวิตช์ เป็นต้น
- Indicators คือประเภทที่ใช้แสดงค่าต่างๆเท่านั้น (Output) ผู้ใช้ไม่สามารถแก้ไขได้ เช่น กราฟ มิเตอร์ LED
- Decorations เป็น Object ที่ไม่เกี่ยวข้องกับโปรแกรมและcode บน Block Diagram เลยแต่มีไว้เพื่อความสวยงามเป็นระเบียบของ Front panel เท่านั้นนั่นเอง ลักษณะของ Front Panel แสดงดังรูปต่อไป

2.5.3.2 Block Diagram เพื่อให้เกิดความเข้าใจง่ายขึ้น เราอาจมอง Block Diagram นี้เป็นเสมือนกับ Source Code หรือโปรแกรมของ LabVIEW ซึ่งปรากฏว่าอยู่ในรูปของภาษา G ซึ่ง Block Diagram นี้ถือว่าเป็น Executable Program คือสามารถที่จะทำงานได้ทันทีและข้อดีอีกประการหนึ่งก็คือ LabVIEW จะมีการตรวจสอบความผิดพลาดของโปรแกรมตลอดเวลา ทำให้โปรแกรมจะทำงานได้ก็ต่อเมื่อไม่มีข้อผิดพลาดในโปรแกรมเท่านั้นโดยผู้ใช้สามารถที่จะดูรายละเอียดของความผิดพลาดแสดงให้เห็นได้ตลอดเวลาทำให้การเขียนโปรแกรมนั้นง่ายขึ้นมาก ตามรูปประกอบที่ 2.18



รูปที่ 2.18 Block Diagram ของ Labview

ส่วนประกอบภายใน Block Diagram นี้จะประกอบด้วย ฟังก์ชัน ค่าคงที่ โปรแกรมควบคุมการทำงาน หรือโครงสร้าง จากนั้นในแต่ละส่วนเหล่านี้ ซึ่งจะปรากฏในรูปของ Block เราจะได้รับการต่อสาย (Wire) สำหรับ Block ที่เหมาะสมเข้าด้วยกัน เพื่อกำหนดลักษณะการไหลของข้อมูลระหว่าง Block เหล่านั้น ทำให้ข้อมูลได้รับการประมวลผลตามที่ต้องการและแสดงผลออกมาให้แก่ผู้ใช้ต่อไป

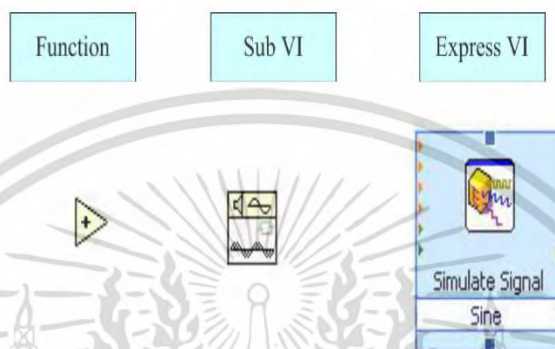


รูปที่ 2.19 Block Diagram ของ Labview ที่มีการทำงานจริง

Block Diagram Node

- Node คือรูป Icon ที่อยู่บน Block Diagram ซึ่งมี Input และ/หรือ Output และจะทำงานตามหน้าที่ เมื่อมีการรันโปรแกรม โดนแบ่งเป็นสามชนิดหลัก
- Function คือ Node ที่มีหน้าที่พื้นฐานของคอมพิวเตอร์ ซึ่งเราไม่สามารถที่จะเจาะเข้าไปดู รายละเอียดภายในได้อีก เช่น การบวก การคูณ
- SubVIs หรือในภาษาทางซอฟต์แวร์อาจจะเรียกว่า Subroutine หรือ Subprogram คือโปรแกรมย่อย ที่ถูกเขียนขึ้นมาเพื่อถูกนำมาเรียกใช้ในอีกโปรแกรมหนึ่ง เราสามารถเปิดเข้าไปดู front panel และ block diagram ได้เมื่อ double click ที่ Icon ของมัน
- Express VIs เป็น subVIs ประเภทพิเศษคือเมื่อเราเลือก Express VI มาวางบน Block Diagram มันจะ

ปรากฏหน้าต่าง Configuration ขึ้นมาเพื่อให้เราเข้าไปป้อนค่า Parameters ต่าง ตามต้องการและเมื่อเราป้อนค่าเสร็จ มันก็จะสร้างโค้ดไว้ภายในอัตโนมัติตามที่เราได้ตั้งค่าไว้ ซึ่งความสามารถของ Express VI นี้ทำให้เราแทบไม่จำเป็นต้องต่อสาย Input เลยเพราะ Parameter ทั้งหมดได้ถูกสร้างขึ้นมาแล้วถูกเก็บไว้ในเรียบริ้อยแล้ว จึงทำให้การเขียน LabVIEW ง่ายและเร็วขึ้นมาก สิ่งต่างๆ Express VI จะมี Icon ขนาดใหญ่ที่มีพื้นหลังเป็นสีฟ้า ตามรูปประกอบที่ 2.20



รูปที่ 2.20 ตัวอย่าง Block Diagram Node

2.5.4 ระบบ DAQ บน PC

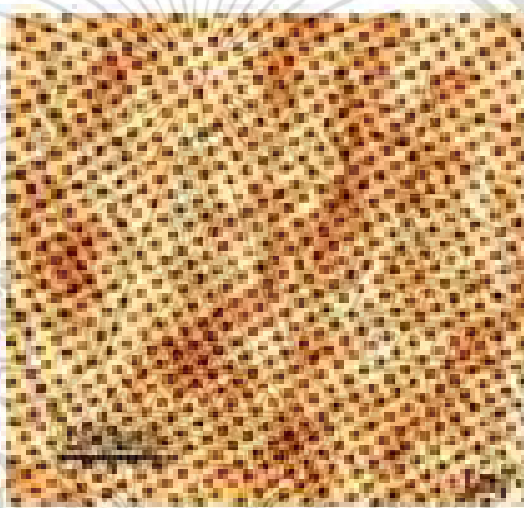
ระบบ DAQ บน PC คือกระบวนการในการอ่านค่าสัญญาณทางไฟฟ้าแล้วนำไปเก็บไว้ในหน่วยความจำบน PC เพื่อการวัดวิเคราะห์ จัดเก็บ หรือแสดงผลต่อไป ขึ้นอยู่กับวัตถุประสงค์ในการ สร้าง VI ของแต่ละแอปพลิเคชัน ซึ่งระบบ PC จะมีส่วนประกอบอยู่ 4 ส่วนด้วยกัน คือ ส่วนของแหล่งสัญญาณ ส่วนฮาร์ดแวร์ , Signal , Conditioning ส่วนอุปกรณ์ ของซอฟต์แวร์ PC ตามรูปประกอบที่ 2.21



รูปที่ 2.21 ส่วนประกอบของระบบ DAQ

สัญญาณที่เราจะวัดอาจเป็นสัญญาณอนาล็อก (+หรือ-10V หรือ 4-20 mA.) หรือสัญญาณดิจิทัลหรือ อาจจะมาจกเซ็นเซอร์ ซึ่งสัญญาณเหล่านี้จะถูกต่อสายเข้าไปในส่วนฮาร์ดแวร์อิเล็กทรอนิกส์ที่เรียกว่า Signal conditioning ซึ่งจะทำหน้าที่ในการปรับปรุงสัญญาณให้เหมาะสมก่อนที่จะวัดด้วยฮาร์ดแวร์DAQ ต่อไป เช่น ถ้ามีสัญญาณมีขนาดเล็กเกินไป ก็จะต้องขยายให้ใหญ่ขึ้น หรือสัญญาณเข้ามาใหญ่เกินไปก็ต้องลดทอนสัญญาณให้เล็กลง เป็นต้น (ถ้าสัญญาณมีลักษณะเหมาะสมแล้วเราก็ไม่จำเป็นต้องนำ Signal conditioning มาใช้ทุกครั้งเสมอไป) สำหรับฮาร์ดแวร์DAQ แบบพื้นฐานจะสามารถวัดสัญญาณแรงดันไฟฟ้าอยู่ในช่วง +หรือ-10V เท่านั้น ซึ่งฮาร์ดแวร์นี้จะถูกติดตั้งบน PC ที่มีไดร์ฟเวอร์และมีแอปพลิเคชันที่เขียนด้วยซอฟต์แวร์สำหรับพัฒนาระบบเช่น LABVIEW [7]

2.6 Bit pattern media



รูปที่ 2.22 แสดงอัตราส่วนระยะห่างระหว่างท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์

จากภาพที่2.22 แสดงอัตราส่วนของ hole บนแผ่น platter จากอัตราส่วนตามรูปภาพที่ขนาดพื้นที่ 200 nm จะมี hole อยู่จำนวน 5 hole ซึ่งจากข้อมูลนี้สามารถนำมาหาค่าเส้นผ่านศูนย์กลางโดยเฉลี่ยของ hole แต่ละจุดได้ ซึ่งจะช่วยให้เราสามารถหาค่าที่ได้มาประมาณค่าของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีขนาดเหมาะสมในการประยุกต์ใช้กับฮาร์ดดิสก์ได้ โดยเราสามารถหาค่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางได้จากการเทียบสัดส่วนจากสเกลตามรูปภาพ โดยจากรูปภาพ ที่ขนาดความยาว 200 nm มี hole เกิดขึ้นจำนวน 5 hole เมื่อเราทำการวิเคราะห์ค่าตามสเกลโดยอาศัยการประมาณค่า จะได้ค่าของช่องว่างระหว่าง hole แต่ละ hole เท่ากับ 40 nm จากข้อมูลเบื้องต้นเหล่านี้สามารถนำมาใช้ในการประมาณขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางตามสเกลที่ได้จากรูปจะสามารถบอกขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางโดยประมาณที่เหมาะสมกับการนำมาใช้อ้างอิงการศึกษาการสังเคราะห์ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่นำมาใช้เป็นบิตแม่แบบในฮาร์ดดิสก์ได้เพื่อให้มีขนาดที่ใกล้เคียงกับการนำมาประยุกต์ใช้งานจริงมากที่สุด [8]

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยวิธีการอโนโดซิสเซชันสำหรับใช้เป็นขั้วแม่แบบ เพื่อศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อลักษณะสัญญาณของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO₂)

3.1 กำหนดการและระยะเวลาในการดำเนินงาน

ตารางที่ 3.1 แสดงกำหนดการและระยะเวลาที่ใช้ในการดำเนินการวิจัยทั้งหมดจนแล้วเสร็จ

รายละเอียดกิจกรรม
1. การเตรียมงานวิจัย/การศึกษาเอกสาร
2. กำหนดแผนการ/วิธีการดำเนินงาน
3. ดำเนินงานวิจัย/เก็บข้อมูล
4. การวิเคราะห์ต่างๆ
5. จัดทำรายงานและเผยแพร่

3.2 ผลที่คาดว่าจะได้รับ

แบ่งออกเป็น 2 ส่วน คือ ส่วนของการออกแบบ และ ส่วนของการทดลอง

3.2.1 ส่วนของการออกแบบ

3.2.1.1 ส่วน Hardware จะออกแบบเพื่อความเสถียรและความสะดวกในการทดลอง โดยทำฝาครอบปิกเกอร์ เพื่อให้ปิกเกอร์เป็นระบบปิดและมีแหล่งของปากจระเข้ 2 แห่งเพื่อความสะดวกในการหนีบชิ้นงานและกำหนดระยะห่างระหว่างกันไว้คงที่ เพื่อทำให้การแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้งสองมีความเสถียร

3.2.1.2 ส่วนของ Software เลือกใช้โปรแกรม Labview ในการรับค่าจากกระแสจากเครื่อง Daq Multimeter และ บันทึกค่ากระแสจากการทดลอง ในเวลาต่างๆ เพื่อนำมาใช้ในการวิเคราะห์แผนการนั่งจดบันทึกค่าเอง

3.2.2 ส่วนของการทดลอง

การเพิ่มความจุของ Hard Disk Drive โดยสร้าง pattern ให้กับตัวงานแม่เหล็ก ซึ่ง Bit ปกติจะเรียงต่อกันอย่างไม่เป็นระเบียบ ซึ่งทำให้ใช้พื้นที่เยอะ จึงทำให้ความจุน้อย เราจึงทำการสร้าง Template เพื่อใช้สำหรับกำหนดรูปร่างของสารที่ใช้เคลือบให้เป็นระเบียบเพื่อลดพื้นที่ในการเรียงตัวลง ซึ่งจะทำให้ Hard

Disk Drive มีความจุเพิ่มขึ้นตามไปด้วย

3.3 เครื่องมือ/เทคโนโลยีที่ใช้ในการทำวิจัย

3.3.1 เครื่องมือที่ใช้ในการทำวิจัย

3.3.1.1 ปีกเกอร์ขนาด 250 ml

3.3.1.2 ปีกเกอร์ขนาด 50 ml

3.3.1.3 ขวดแก้วรูปชมพูนขนาด

3.3.1.4 ครอบบอขวด 10 ml

3.3.1.5 ครอบบอขวด 100 ml

3.3.1.6 ขวดบีบน้ำ 2 ขวด

3.3.1.7 แท่งแก้วคนสาร

3.3.1.8 ซ้อนตักสาร

3.3.1.9 Power supply

3.3.1.10 ปากจระเข้

3.3.1.11 แท่งแกรไฟต์

3.3.1.12 แผ่นไทเทเนียม



รูปที่ 3.23 แสดงเครื่องมือที่ใช้ในการทำวิจัย

3.3.2 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

3.3.2.1 Ethylene glycol

3.3.2.2 Acetone

3.3.2.3 Ammonium Fluoride

3.3.2.4 De-ionized Water



รูปที่ 3.24 แสดงสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

3.3.3 เทคโนโลยีที่ใช้ในการทำวิจัย

3.3.3.1 ชุด DAQ Multimeter

3.3.3.2 โปรแกรม Labview

3.3.3.3 โปรแกรม Solidwork



รูปที่ 3.25 เทคโนโลยีที่ใช้ในการทำวิจัย

3.3.4 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ในงานวิจัย

3.3.4.1 Scanning Electron Microscope (กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกน)

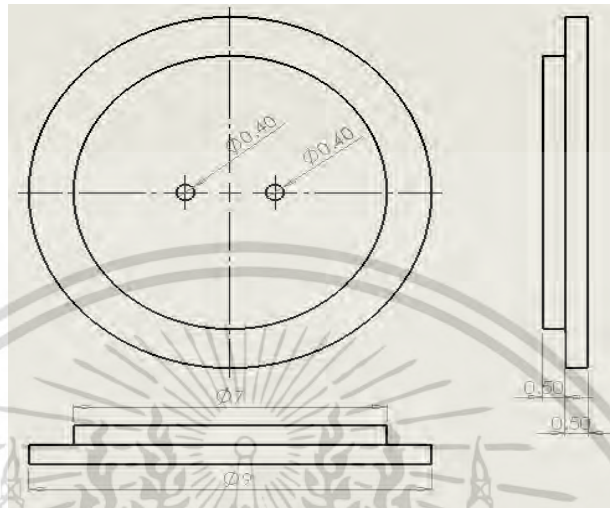
3.3.4.2 Atomic Force Microscope (กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม)

3.4 หลักการและวิธีการดำเนินงานวิจัย

3.4.1 ทำการออกแบบฝาครอบปีกเกอร์

3.4.1.1 ทำการวัดขนาดของปีกเกอร์ เพื่อทำการกำหนดขนาดต่างๆ

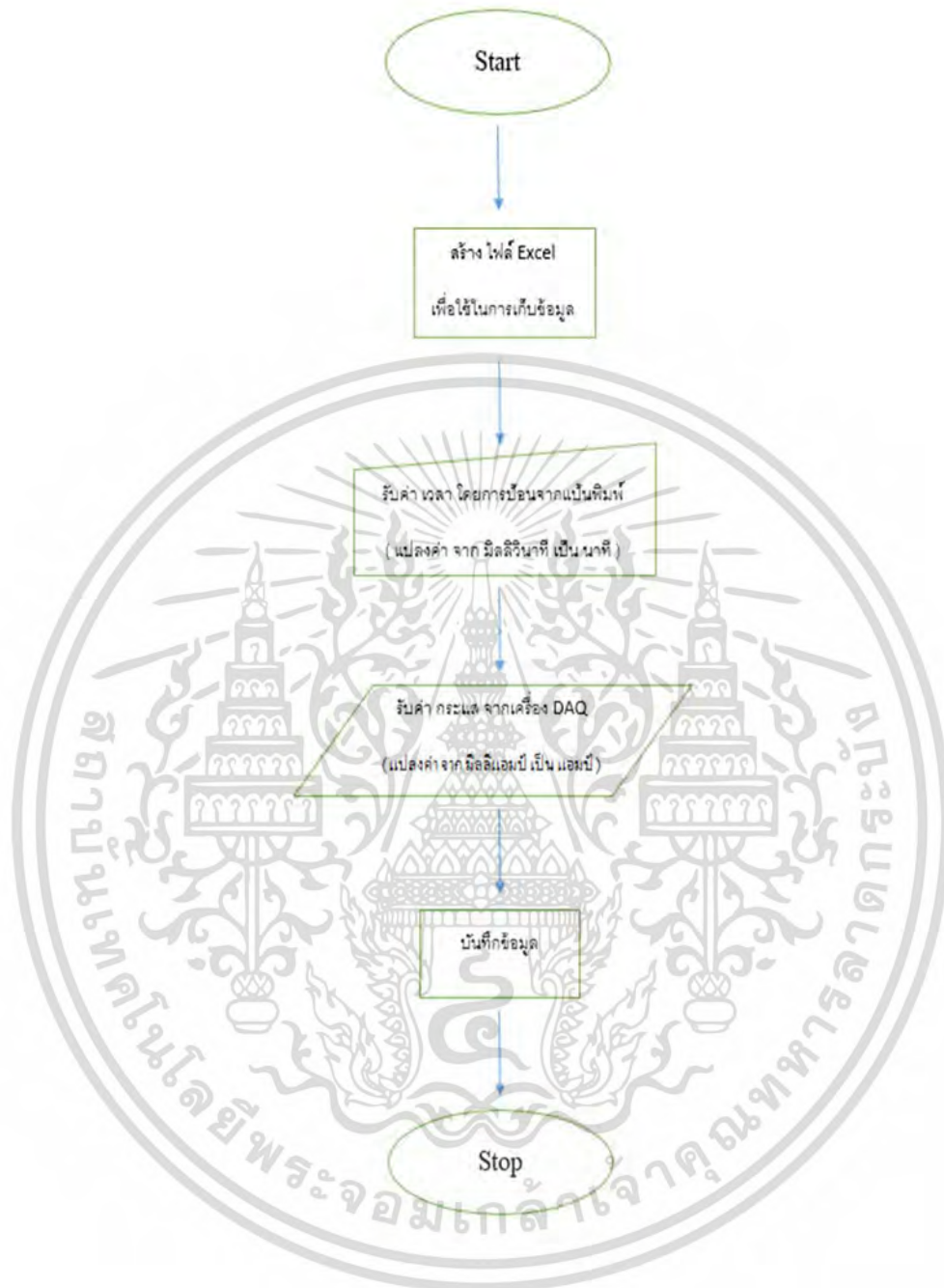
3.4.1.2 ทำการออกแบบและจำลองภาพชิ้นงานในรูปแบบ 3 มิติ จากขนาดที่วัดจริงโดยใช้โปรแกรม Solidwork



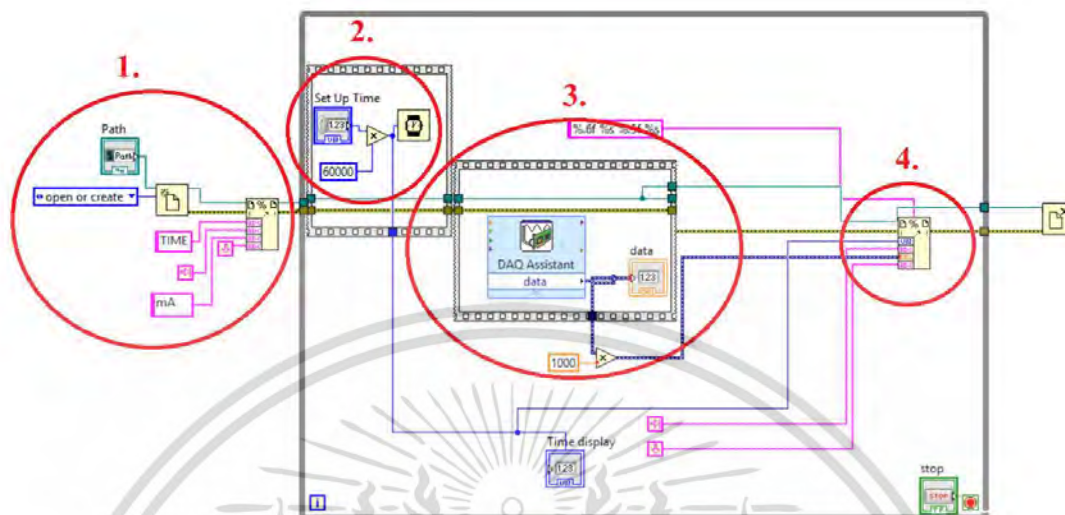
รูปที่ 3.26 แบบร่างหน้าตาของฝาครอบปีกเกียร์

3.4.2 ทำการออกแบบและสร้างโปรแกรมสำหรับอ่านและบันทึกค่ากระแส

3.4.2.1 ออกแบบแผนผังความคิด (flow chart)



รูปที่ 3.27 แสดงแผนผังความคิด (flow chart) การออกแบบและสร้างโปรแกรม



รูปที่ 3.28 หลักการทำงานของโปรแกรม

3.4.2.2 เขียนโปรแกรมบันทึกค่ากระแสโดยใช้โปรแกรม Labview

หลักการทำงานของโปรแกรมในรูปที่ 3.28 เป็นดังนี้

- วงกลมที่ 1. ส่วนของการเลือกโฟลเดอร์ที่ใช้เก็บข้อมูล/สร้างไฟล์เพื่อเก็บข้อมูล ในส่วนของ TIME จะเป็นการกำหนดว่าจะเก็บข้อมูลกี่วินาที ส่วนของ mA จะเป็นการกำหนดว่าจะเก็บข้อมูลกี่ครั้ง
- วงกลมที่ 2. ส่วนของการกำหนดค่า เวลา จากแป้นพิมพ์ ซึ่งเวลาในที่นี้จะบ่งบอกถึงระยะห่างระหว่างการบันทึกค่าในแต่ละครั้ง โดยในการบันทึกค่าเราจะทำการแปลงหน่วยจาก มิลลิวินาที เป็นนาฬิกา
- วงกลมที่ 3. ส่วนของการรับค่ากระแสที่วัดได้ จากเครื่อง DAQ Multimeter เราจะทำการดึงเอาข้อมูลของกระแสไฟฟ้าที่วัดได้ในแต่ละเวลา มาแสดงค่าและเตรียมทำการบันทึกต่อไป โดยเราจะต้องทำการแปลงหน่วยของกระแส จาก แอมป์ เป็น มิลลิแอมป์
- วงกลมที่ 4. ส่วนของการบันทึกค่า เราจะทำการนำข้อมูลที่รับจากเครื่อง DAQ Multimeter มาทำการบันทึกลงในไฟล์และโฟลเดอร์ ตามที่ถูกระบุไว้ในวงกลมที่ 1 และเราสามารถนำข้อมูลนี้ไปใช้ต่อไปได้

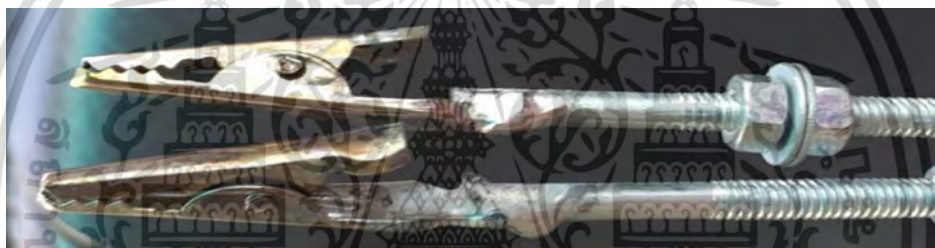
3.4.3 สร้างฝาคกรอบปีกเกอร์ตามแบบที่ทำการออกแบบไว้

3.4.3.1 สร้างส่วนของฝาคกรอบปีกเกอร์และทำการเจาะรู



รูปที่ 3.29 ฝาครอบ

3.4.3.2 สร้างส่วนของด้ามจับชิ้นงานจากน็อตตัวผู้ ขนาด 4 มิลลิเมตร



รูปที่ 3.30 ด้ามจับชิ้นงาน

3.4.3.3 นำด้ามจับชิ้นงานมาประกอบเข้ากับฝาครอบจะได้ฝาครอบบีกเกอร์ออกมา



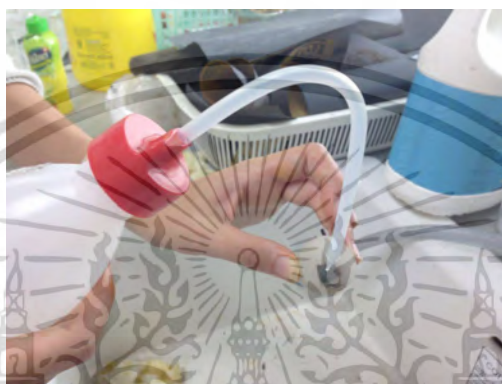
รูปที่ 3.31 ชิ้นงานหลังประกอบเสร็จ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4.4 วิธีการสังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์โดยวิธีการอโนไดเซชัน

การสังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์โดยวิธีการอโนไดเซชันที่ความต่างศักย์ไฟฟ้า 20, 25 และ 30 โวลต์ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 45 นาที โดยมีรายละเอียดในการสังเคราะห์ดังนี้

3.4.4.1 ทำความสะอาดชิ้นงานด้วยอะซิโตน แล้วล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนเพื่อกำจัดชั้นออกไซด์ที่เกิดขึ้นเองโดยธรรมชาติ จากนั้นทำการเป่าให้แห้ง



รูปที่ 3.32 ทำความสะอาดชิ้นงานด้วยอะซิโตน

3.4.4.2 ทำการอโนไดซ์ชิ้นงานโดยให้ไทเทเนียมต่อเข้ากับขั้วบวก (Anode) และต่อแกรไฟต์เข้ากับขั้วลบ (Cathode) ของแหล่งกำเนิดไฟฟ้ากระแสตรงที่ความต่างศักย์ไฟฟ้า 20, 25 และ 30 โวลต์ ตามลำดับ แล้วแช่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีอัตราส่วนต่างๆกัน



รูปที่ 3.33 การต่อวงจรเพื่อทำอโนไดซ์ชิ้นงาน

3.4.4.3 นำชิ้นงานออกจากบีกเกอร์แล้วทำความสะอาดด้วยน้ำปราศจากไอออน แล้วทำการเป่าให้แห้ง



รูปที่ 3.34 ทำความสะอาดชิ้นงานด้วยน้ำเปล่า

3.4.5 นำชิ้นงานไปตรวจสอบการเกิดท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์

โดยเครื่องมือที่ใช้ทำการตรวจสอบมี 2 ประเภทดังนี้

- 1.Scanning Electron Microscopy (กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกน)
- 2.Atomic Force Microscope (กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม)
- 3.Field Emission Scanning Electron Microscope

3.4.6 สรุปผลการทดลอง

บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

จากการศึกษาและวิจัยการสังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยวิธีการอนิโตซิสเซชัน สำหรับใช้เป็นขั้วแคโทด เพื่อศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อลักษณะสัณฐานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ที่เกิดขึ้น ซึ่งได้ทำการเปลี่ยนค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการทดลอง ซึ่งได้ผลการทดลอง ดังนี้

ผลการทดลอง

4.1. แสดงความสัมพันธ์ของกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการทดลองโดยใช้เวลา 105 นาที

กราฟแสดงความสัมพันธ์ของค่ากระแสไฟฟ้าที่ได้จากทำอนิโตซิสเซชันโดยการจ่ายความต่างศักย์ไฟฟ้าที่กำลังไฟฟ้า 20 , 25 , และ 30 โวลต์ให้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยชิ้นงานคือแผ่นไทเทเนียมอยู่ที่ขั้วบวกกระทำตัวเป็นขั้วแอโนด และ แท่งแกรไฟต์อยู่ที่ขั้วลบกระทำตัวเป็นขั้วแคโทด

4.1.1 ค่าความต่างศักย์ที่ 20 โวลต์



รูปที่ 4.35 กราฟแสดงความสัมพันธ์ของกระแสไฟฟ้าที่ค่าความต่างศักย์ที่ 20 โวลต์

จากกราฟรูปที่ 4.30 จะได้ค่ากระแสไฟฟ้าสูงสุดที่เวลาเริ่มต้น มีค่าเท่ากับ 97.83 mA และ ค่ากระแสไฟฟ้าต่ำที่สุดมีค่าเท่ากับ - 0.37929 mA ที่เวลา 32 นาที

4.1.2 ค่าความต่างศักย์ที่ 25 โวลต์



รูปที่ 4.36 กราฟแสดงความสัมพันธ์ของกระแสไฟฟ้าที่ค่าความต่างศักย์ที่ 25 โวลต์

จากกราฟรูปที่ 4.31 จะได้ค่ากระแสไฟฟ้าสูงสุดที่เวลาเริ่มต้น มีค่าเท่ากับ 122.38 mA และ ค่ากระแสไฟฟ้าต่ำที่สุดมีค่าเท่ากับ - 0.37929 mA ที่เวลา 43 นาที

4.1.3 ค่าความต่างศักย์ที่ 30 โวลต์



รูปที่ 4.37 กราฟแสดงความสัมพันธ์ของกระแสไฟฟ้าที่ค่าความต่างศักย์ที่ 30 โวลต์

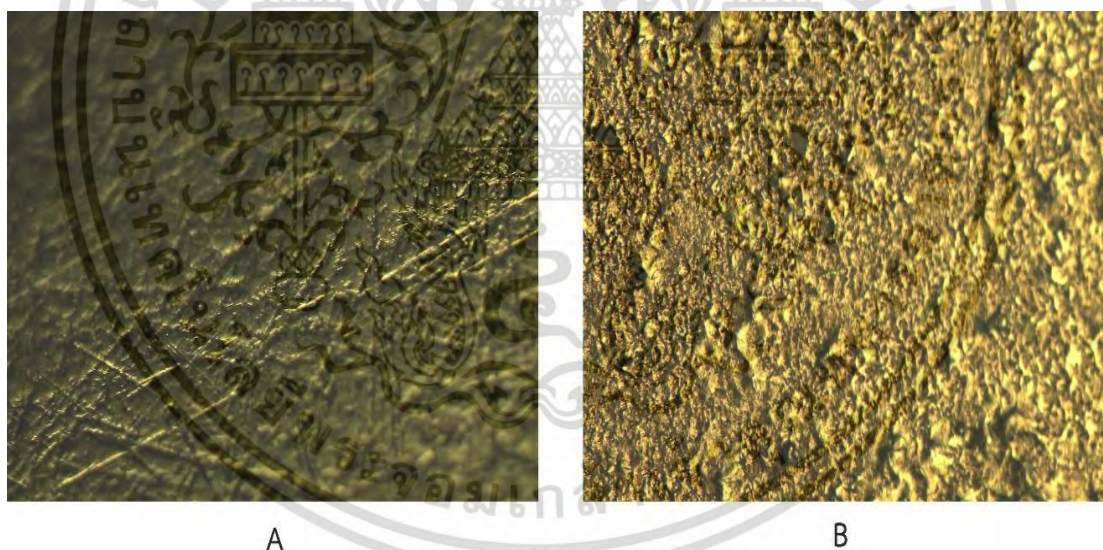
จากกราฟรูปที่ 4.32 จะได้ค่ากระแสไฟฟ้าสูงสุดที่เวลาเริ่มต้น มีค่าเท่ากับ 184.88 mA และ ค่ากระแสไฟฟ้าต่ำที่สุดมีค่าเท่ากับ - 0.37929 mA ที่เวลา 50 นาที

จากการทำการวัดค่ากระแสไฟฟ้าที่เปลี่ยนไปเทียบกับเวลาในการทำการอโนไดซ์เซชันแล้วจะพบว่าที่วินาทีแรกของการทำงานกระแสไฟฟ้าที่ขึ้นงานได้รับจากแหล่งจ่ายนั้นจะมีค่าสูงมาก คือ 97.83 mA , 122.38 mA และ 184.88 mA ตามลำดับ และหลังจากเวลาผ่านไปเพียงไม่กี่นาทีที่ค่ากระแสนั้นก็จะลดลงอย่างรวดเร็วและต่อเนื่องจนกระทั่งถึงจุดจุดหนึ่งที่กระแสไฟฟ้านั้นมีการขยับเพิ่มสูงขึ้นและลดลงสลับกันไปเป็นคลื่นเราจะสามารถบอกได้ว่าที่จุดที่กระแสไฟฟ้าลดลงและขยับเพิ่มขึ้นนี้เองจะเป็นจุดที่มีโอกาสที่จะเกิดท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ขึ้นบนพื้นผิวของชิ้นงาน

4.2 พื้นผิวของชิ้นงานก่อนและหลังอโนไดซ์ด้วยกล้องไมโครสโคป

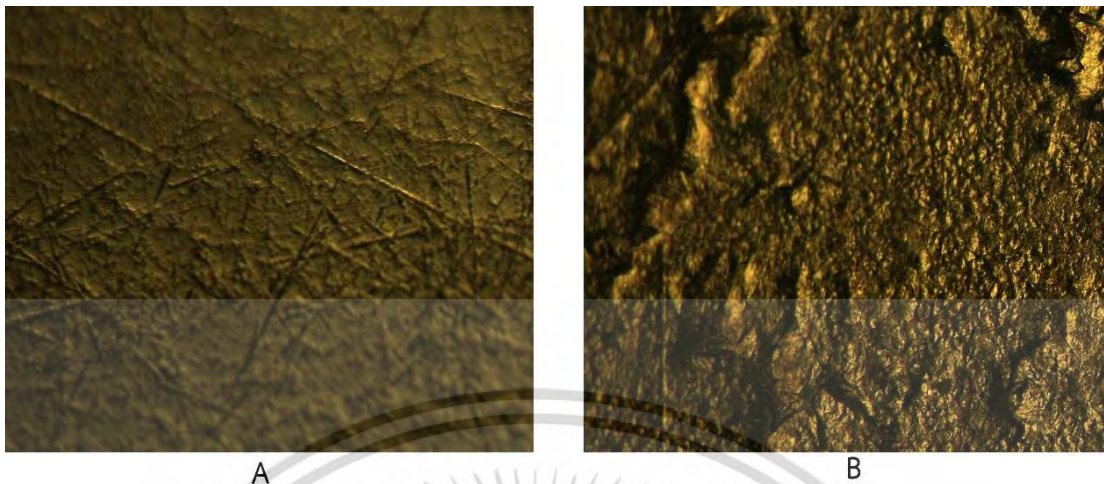
เนื่องจากพื้นผิวดั้งเดิมของแผ่นไทเทเนียมที่จะใช้ในการอโนไดซ์ที่ค่าความต่างศักย์ 20, 25 และ 30 โวลต์ มีผลต่อลักษณะการเกิดท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) จึงนำชิ้นงานมาส่องเพื่อดูลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องไมโครสโคปที่กำลังขยาย 100 เท่า ก่อนการทำอโนไดซ์เพื่อทำการตรวจสอบความเรียบบนผิวชิ้นงานและตรวจสอบพื้นผิวของชิ้นงานหลังการทำอโนไดซ์ เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงของพื้นผิวชิ้นงานก่อนและหลังการทำอโนไดซ์

4.2.1 ค่าความต่างศักย์ที่ 20 โวลต์



รูปที่4.38 แสดงพื้นผิวของชิ้นงานก่อนและหลังอโนไดซ์ของชิ้นงานที่ค่าความต่างศักย์ที่ 20 โวลต์

4.2.2 ค่าความต่างศักย์ที่ 25 โวลต์



รูปที่4.39 แสดงพื้นผิวของชิ้นงานก่อนและหลังโอโนไดซ์ของชิ้นงานที่ค่าความต่างศักย์ที่ 25 โวลต์

4.2.3 ค่าความต่างศักย์ที่ 30 โวลต์



รูปที่4.40 แสดงพื้นผิวของชิ้นงานก่อนและหลังโอโนไดซ์ของชิ้นงานที่ค่าความต่างศักย์ที่30โวลต์

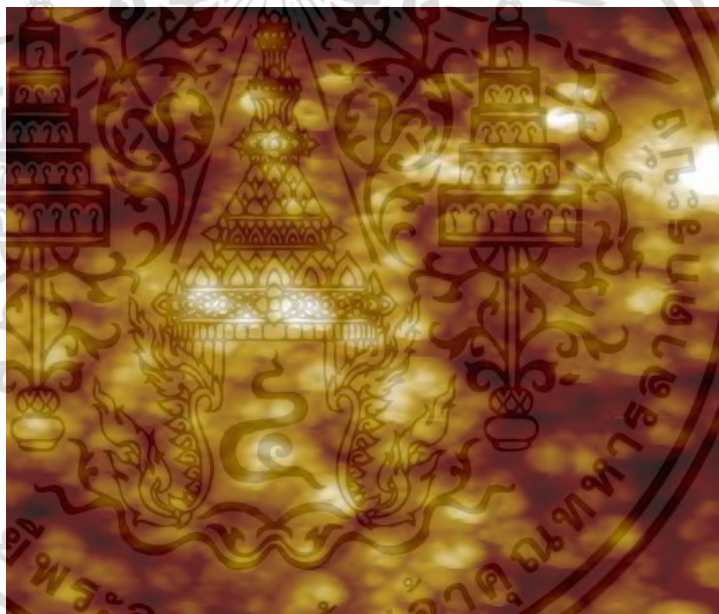
จากการนำชิ้นงานไปส่องด้วยกล้องไมโครสโคป จะเห็นได้ว่าลักษณะของพื้นผิวของแผ่นไทเทเนียมมีการเปลี่ยนแปลงไปหลังการทำโอโนไดซ์ โดยแผ่นไทเทเนียมก่อนการทำโอโนไดซ์จะมีลักษณะพื้นผิวที่ค่อนข้างเรียบและไม่ขรุขระ แต่เมื่อนำแผ่นไทเทเนียมไปทำการโอโนไดซ์จะพบว่าแผ่นไทเทเนียมมีพื้นผิวที่ขรุขระมากขึ้นและพื้นผิวมีความหยาบ ไม่สม่ำเสมอซึ่งอาจจะเกิดมาจากการทำปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมีที่เกิดขึ้นระหว่างการทดลองซึ่งส่งผลให้พื้นผิวของชิ้นงานนั้นแตกต่างไปจากเดิมซึ่งก็หมายความว่าในขั้นตอนของการเตรียมพื้นผิวของชิ้นงานก่อนทำการทดลองนั้นเป็นสิ่งที่จะต้องคำนึงในการสังเคราะห์ก่อนนำไทเทเนียมไดออกไซด์เนื่องจากถ้าพื้นผิวของชิ้นงานตั้งต้นมีความเรียบมากและไม่ขรุขระเมื่อนำชิ้นงานไปทำการโอโน

ไต่อซ์แล้วชิ้นงานภายหลังจากการทำไอน์โดซ์นั้นจะยังคงมีความเรียบมากพอที่จะทำให้การจัดเรียงตัวของท่ออยู่ในระดับที่น่าพอใจ ในทางตรงกันข้ามถ้าชิ้นงานตั้งต้นมีพื้นผิวที่ไม่เรียบและขรุขระมาก ภายหลังจากการทำไอน์โดซ์ชิ้นงานจะยังมีความขรุขระมากยิ่งขึ้นและจะทำให้การจัดเรียงตัวของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เกิดขึ้นอย่างไม่สมบูรณ์และไม่เป็นระเบียบเท่าที่ควร

4.3 ภาพแสดงลักษณะการเกิดท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์บนพื้นผิวด้วยเครื่อง AFM

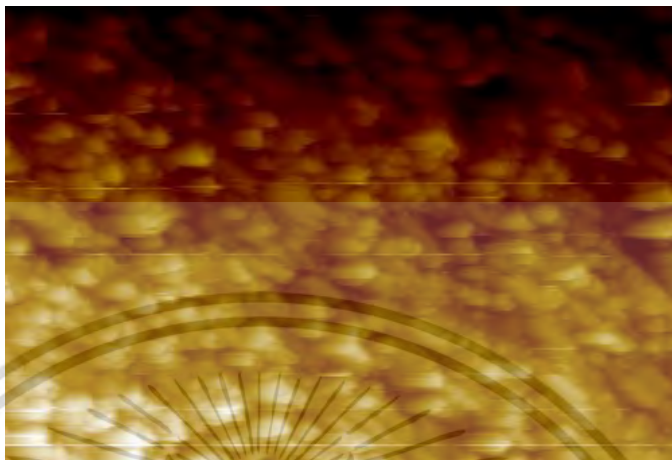
เนื่องจากท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์นั้นมีระดับที่เล็กมากและไม่สามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่า ดังนั้นในการตรวจสอบผลของการสังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์นั้นจึงต้องใช้กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (AFM) ในการตรวจสอบลักษณะการเกิดของชิ้นงานที่ความต่างศักย์ 20 โวลต์, 25 โวลต์ และ 30 โวลต์

4.3.1 ค่าความต่างศักย์ที่ 20 โวลต์



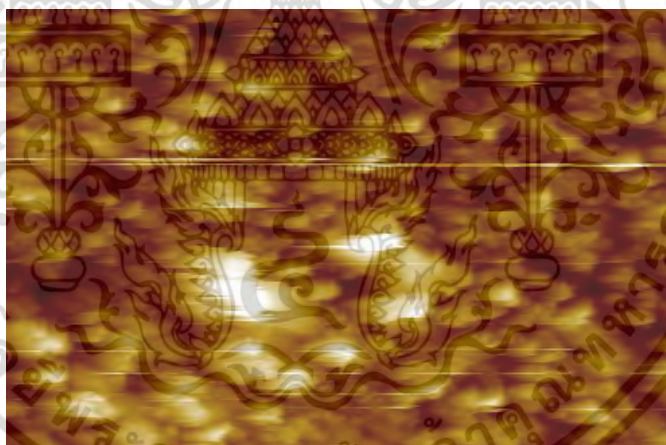
รูปที่ 4.41 แสดงลักษณะการเกิดท่อนาโน TiO_2 บนพื้นผิวด้วยเครื่อง AFM ที่ความต่างศักย์ 20 โวลต์

4.3.2 ค่าความต่างศักย์ที่ 25 โวลต์



รูปที่ 4.42 แสดงลักษณะการเกิดท่อนาโนTiO₂บนพื้นผิวด้วยเครื่องAFMที่ความต่างศักย์25โวลต์

4.3.3 ค่าความต่างศักย์ที่ 30 โวลต์



รูปที่ 4.43 แสดงลักษณะการเกิดท่อนาโนTiO₂บนพื้นผิวด้วยเครื่องAFMที่ความต่างศักย์30โวลต์

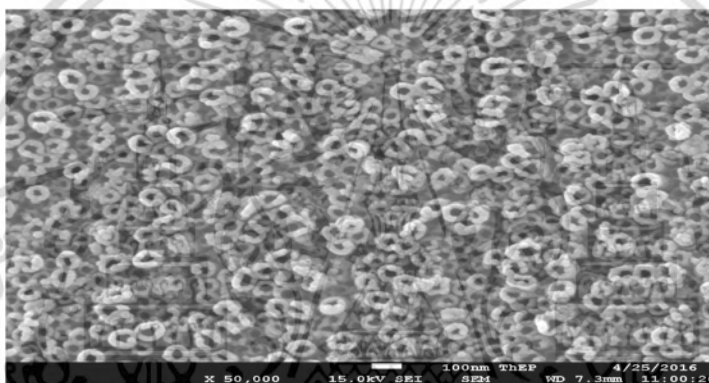
จากการนำชิ้นงานไปส่องดูลักษณะการเกิดของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ ด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (AFM) จากภาพจะเห็นได้ว่ามีส่วนที่มีลักษณะคล้ายท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เกิดขึ้นบนชิ้นงานที่ค่าความต่างศักย์ 20 โวลต์ 25 โวลต์ และ 30 โวลต์ แสดงว่าชิ้นงานมีการเกิดท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เกิดขึ้น แต่การส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (AFM) จะเป็นการส่องบนพื้นผิวของชิ้นงานแบบเบื้องต้นเพื่อจะตรวจสอบว่าชิ้นงานนั้นมีการเกิดขึ้นของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ขึ้นจริงก่อนที่จะนำชิ้นงานไปส่องด้วยกล้อง Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM) อีกครั้งหนึ่ง

เพื่อวัดขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนไทเทเนียมที่เกิดขึ้นและวัดขนาดความยาวของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยกล้อง Scanning Electron Microscope (SEM) ต่อไป

4.4 แสดงภาพการเกิดท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์บนพื้นผิวชิ้นงานด้วยเครื่อง SEM

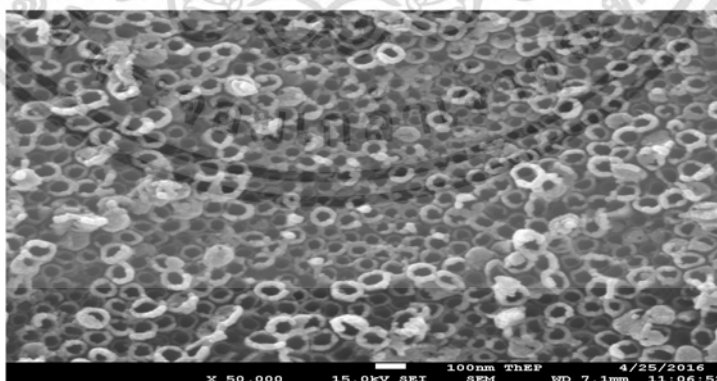
จากการนำชิ้นงานมาส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (AFM) เพื่อเป็นตรวจสอบเบื้องต้นว่าชิ้นงานเกิดท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์หรือไม่ จากภาพที่ส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (AFM) จะเห็นได้ว่ามีการเกิดของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ เราจึงนำชิ้นงานมาส่องแบบละเอียดอีกครั้งหนึ่ง เพื่อให้เห็นภาพรวมของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ชัดเจนขึ้นด้วยกล้อง Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM) ที่กำลังขยาย 50000 เท่า

4.4.1 ค่าความต่างศักย์ที่ 20 โวลต์



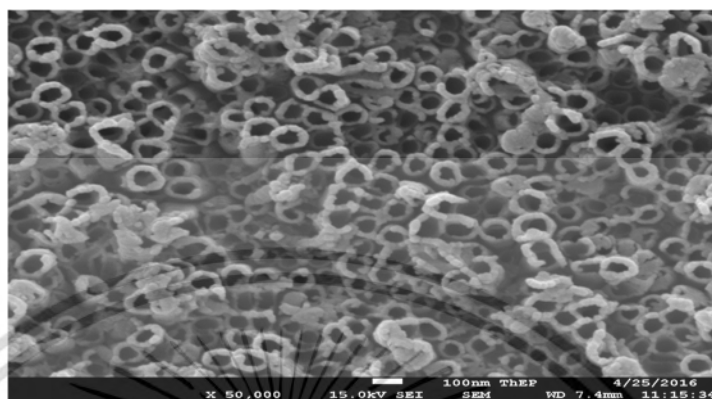
รูปที่ 4.44 แสดงลักษณะการเกิดท่อไทเทเนียมไดออกไซด์บนพื้นผิวด้วย กล้อง FESEM ของชิ้นงานที่ค่าความต่างศักย์ 20 โวลต์

4.4.2 ค่าความต่างศักย์ที่ 25 โวลต์



รูปที่ 4.45 แสดงลักษณะการเกิดท่อไทเทเนียมไดออกไซด์บนพื้นผิวด้วยกล้อง FESEM ของชิ้นงานที่ค่าความต่างศักย์ 25 โวลต์

4.4.3 ค่าความต่างศักย์ที่ 30 โวลต์

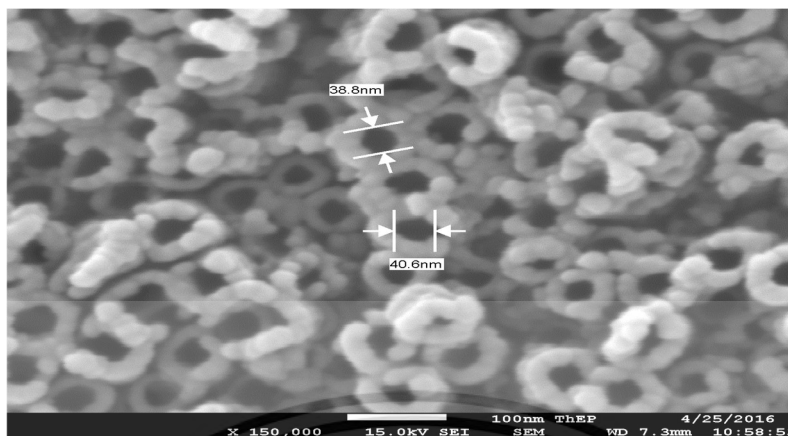


รูปที่ 4.46 แสดงลักษณะการเกิดท่อไทเทเนียมไดออกไซด์บนพื้นผิวด้วยกล้อง FESEM ของชิ้นงานที่ค่าความต่างศักย์ 30 โวลต์

จากการนำชิ้นงานไปส่องด้วยกล้อง Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM) ที่กำลังขยาย 50000 เท่า จะพบว่าภาพโดยรวมของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้มีความชัดเจนและสามารถมองเห็นลักษณะสัณฐานและการจัดเรียงตัวของท่อนาโนไทเทเนียมได้ชัดเจนกว่าการส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (AFM)

4.5 แสดงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อไทเทเนียมไดออกไซด์ของชิ้นงาน จากเครื่อง FESEM
เมื่อนำชิ้นงานที่ได้ไปส่องด้วยกล้อง Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM) ที่กำลังขยาย 50000 เท่า ภาพที่ได้มีความชัดเจนมากและสามารถนำมาวิเคราะห์หาขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของท่อที่เกิดขึ้นบนชิ้นงานที่ค่าความต่างศักย์ 20 โวลต์, 25 โวลต์ และ 30 โวลต์

4.5.1 ค่าความต่างศักย์ที่ 20 โวลต์



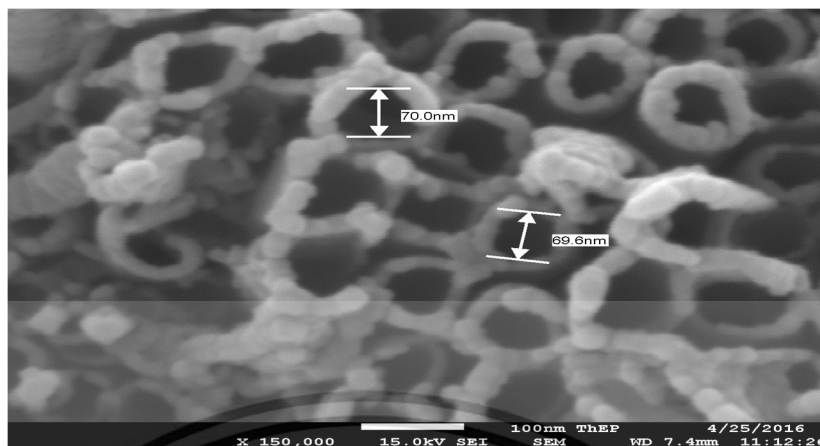
รูปที่ 4.47 แสดงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อที่เกิดขึ้นซึ่งค่าที่ได้อยู่ระหว่าง 30nm – 40nm

4.5.2 ค่าความต่างศักย์ที่ 25 โวลต์



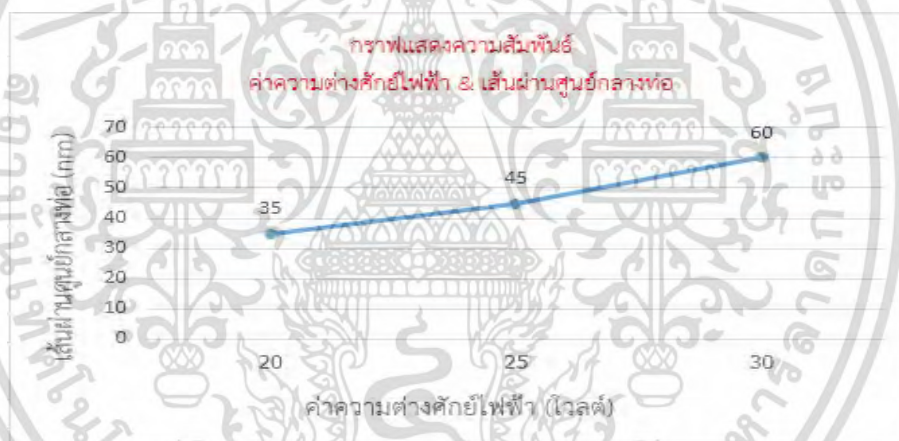
รูปที่ 4.48 แสดงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อที่เกิดขึ้นซึ่งค่าที่ได้อยู่ระหว่าง 40nm–50nm

4.5.3 ค่าความต่างศักย์ที่ 30 โวลต์



รูปที่ 4.49 แสดงเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อที่เกิดขึ้นซึ่งค่าที่ได้อยู่ระหว่าง 50nm – 70nm

4.5.4 แสดงความสัมพันธ์ของค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าและเส้นผ่านศูนย์กลาง



รูปที่ 4.50 แสดงกราฟความสัมพันธ์ของค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าและเส้นผ่านศูนย์กลาง

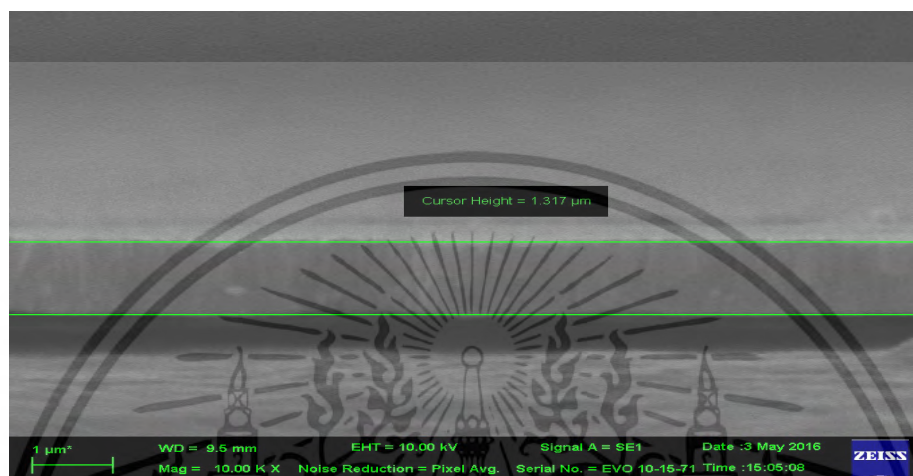
จากการทำโหนดซีโดยใช้ความต่างศักย์ที่ 20 โวลต์ , 25 โวลต์ และ 30 โวลต์ ผลที่ได้คือ ขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์นั้นจะมีขนาดเฉลี่ยคือ 35 nm , 45 nm และ 60 nm ตามลำดับโดยจากผลที่ได้นี้จะเป็นตัวบ่งบอกว่าขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางภายในของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์และความหนาของผนังท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์นั้นจะมีความสัมพันธ์แบบแปรผันตามกับค่าความต่างศักย์ที่ใช้ในการทำโหนดซีซึ่งถ้าเราต้องการให้ท่อนาโนไทเทเนียมมีเส้นผ่านศูนย์กลางภายในหรือผนังที่กว้างขึ้นก็จะต้องใช้ค่าความต่างศักย์ที่มากขึ้นตามไปด้วย

4.6 แสดงความยาวของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์จากเครื่อง SEM

เมื่อเราทราบว่ชิ้นงานมีการเกิดท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ขึ้นจริง เราจะสามารถวัดหาขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางภายในของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ ดังนั้นเราจึงสามารถระบุความยาวของท่อ

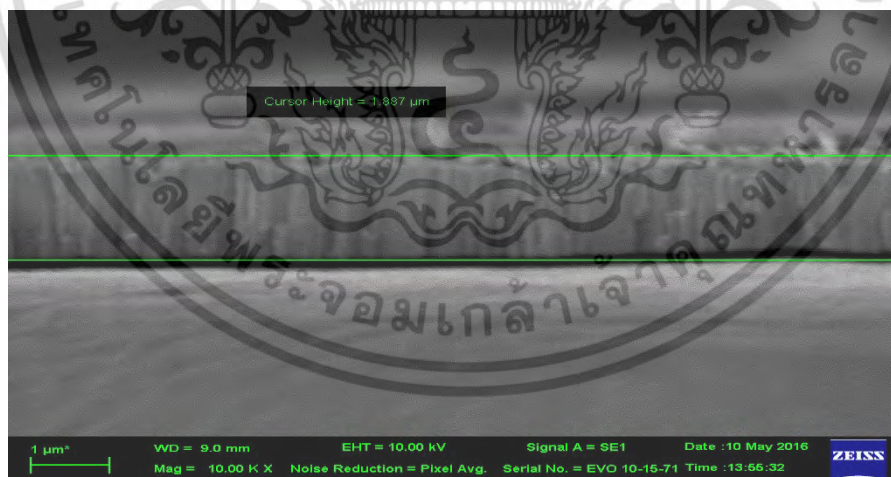
โนไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ด้วยเช่นกันโดยใช้เครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) ในการวัดค่าความยาวของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์

4.6.1 ค่าความต่างศักย์ที่ 20 โวลต์



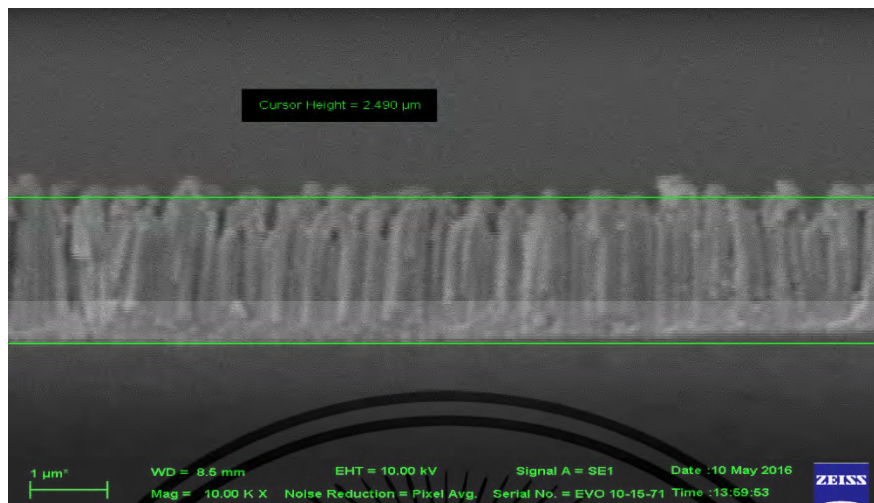
รูปที่ 4.51 แสดงความยาวของท่อที่เกิดขึ้นซึ่งมีค่าอยู่ระหว่าง $1.1 \mu m$ - $1.4 \mu m$ ด้วยเครื่อง SEM

4.6.2 ค่าความต่างศักย์ที่ 25 โวลต์



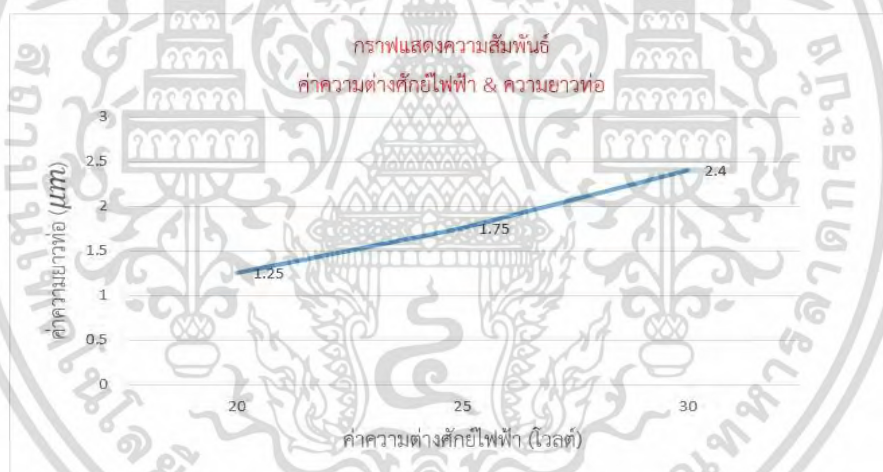
รูปที่ 4.52 แสดงความยาวของท่อที่เกิดขึ้นซึ่งมีค่าอยู่ระหว่าง $1.7 \mu m$ - $1.8 \mu m$ ด้วยเครื่อง SEM

4.6.3 ค่าความต่างศักย์ที่ 30 โวลต์



รูปที่ 4.53 แสดงความยาวของท่อที่เกิดขึ้นซึ่งมีค่าอยู่ระหว่าง $2.3 \mu\text{m} - 2.5 \mu\text{m}$ ด้วยเครื่อง SEM

4.6.4 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าและความยาวของท่อ TiO_2



รูปที่ 4.54 แสดงกราฟความสัมพันธ์ของค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าและความยาวของท่อ TiO_2

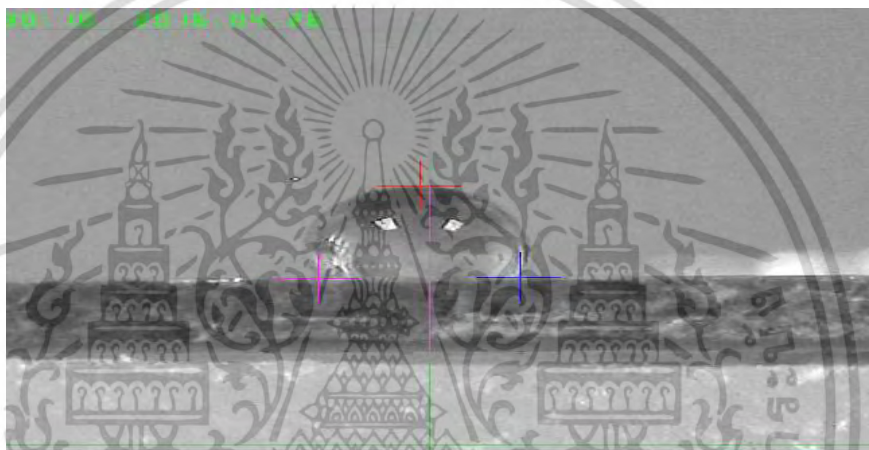
จากการใช้เครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) ส่องหาความยาวของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์จะพบว่าเมื่อเพิ่มค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า โดยการใช้ความต่างศักย์ที่ 20 โวลต์ , 25 โวลต์ และ 30 โวลต์ ผลที่ได้คือ ความยาวของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์นั้นมีขนาดเฉลี่ยคือ $1.75 \mu\text{m}$, $2.05 \mu\text{m}$ และ $2.25 \mu\text{m}$ ตามลำดับโดยจากผลที่ได้นี้จะเป็นตัวบ่งบอกความยาวของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ มีความสัมพันธ์แบบแปรผันตามกับค่าความต่างศักย์ที่ใช้ในการทำนาโนโดยยิ่งความต่างศักย์ที่ใช้ในการทดลองเพิ่มมากขึ้นจะทำให้การเกิดปฏิกิริยาและการเคลื่อนที่ของไอออนอิสระไปยังชิ้นงานได้ดี

ชั้นซึ่งจะส่งผลให้ความลึกของชั้นงานมากขึ้นตามไปด้วย ดังนั้นถ้าเราต้องการให้ท่อนาโนไทเทเนียมมีความยาวที่เพิ่มมากขึ้นจึงต้องใช้ค่าความต่างศักย์ที่มากขึ้นตามไปด้วย

4.7 แสดงมุมของน้ำบนพื้นผิวชั้นงานเพื่อทดสอบคุณสมบัติความเป็นไฮโดรโฟบิก

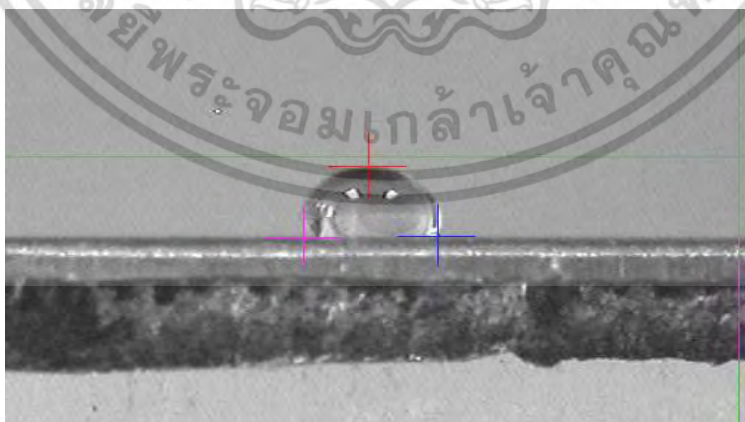
คุณสมบัติหนึ่งของนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ คือคุณสมบัติไฮโดรโฟบิก เป็นคุณสมบัติของพื้นผิวที่ไม่ชอบน้ำ สามารถวัดความเป็นไฮโดรโฟบิกได้จากการวัดมุมของน้ำบนพื้นผิวชั้นงาน ดังนั้นเราจึงสนใจที่จะทดสอบคุณสมบัตินี้ของชั้นงานที่ทำการอโนไดซ์ด้วยค่าความต่างศักย์ที่ 20 โวลต์ , 25 โวลต์ และ 30 โวลต์

4.7.1 ค่าความต่างศักย์ที่ 20 โวลต์



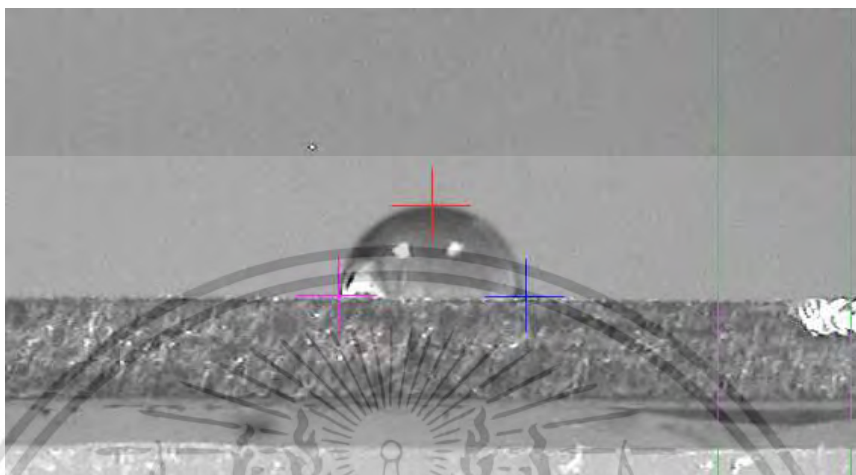
รูปที่ 4.55 แสดงมุมของน้ำบนพื้นผิวชั้นงานเพื่อทดสอบคุณสมบัติความเป็นไฮโดรโฟบิก ได้ค่าเฉลี่ยมุมคือ 116 องศา

4.7.2 ค่าความต่างศักย์ที่ 25 โวลต์



รูปที่ 4.56 แสดงมุมของน้ำบนพื้นผิวชั้นงานเพื่อทดสอบคุณสมบัติความเป็นไฮโดรโฟบิก ได้ค่าเฉลี่ยมุมคือ 104 องศา

4.7.3 ค่าความต่างศักย์ที่ 30 โวลต์



รูปที่ 4.57 แสดงมุมของน้ำบนพื้นผิวชิ้นงานเพื่อทดสอบคุณสมบัติความเป็นไฮโดรโฟบิก ได้ค่าเฉลี่ยมุมคือ 92 องศา

4.7.4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าและมุมของน้ำบนพื้นผิวชิ้นงาน



รูปที่ 4.58 แสดงกราฟความสัมพันธ์ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าและมุมของน้ำบนพื้นผิวชิ้นงาน

จากการทดสอบความเป็นไฮโดรโฟบิก โดยการวัดค่ามุมของน้ำบนพื้นผิวของชิ้นงานที่ความต่างศักย์ 20 โวลต์ , 25 โวลต์ และ 30 โวลต์ พบว่าชิ้นงานที่มีความต่างศักย์น้อยจะมีความเป็นไฮโดรโฟบิกมากกว่า

ชั้นงานที่มีค่าความต่างศักย์สูงซึ่งค่าความเป็นไฮโดรโฟบิกนี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในผลิตภัณฑ์ต่างๆได้ เช่น สีทาบ้าน , ครีมกันแดด และ เซนเซอร์ต่างๆ

ตารางที่ 4.1 แสดงผลกาทดลอง

ผลการทดลอง ความต่างศักย์	ช่วงของเส้นผ่าน ศูนย์กลางของท่อ (nm)	ช่วงของความยาวท่อ (μm)	มุมของน้ำบนพื้นชิ้นงาน (องศา)			
			ครั้งที่1	ครั้งที่2	ครั้งที่3	เฉลี่ย
20 V	30 - 40	1.1 - 1.4	114.54	114.01	118.06	116
25 V	40 - 50	1.7 - 1.8	105.61	101.39	104.28	104
30 V	50 - 70	2.3 - 2.5	93.37	85.23	94.88	92

ตารางแสดงผลการทดลองที่ได้จากการทดลองที่ค่าความต่างศักย์ 20 โวลต์ , 25 โวลต์ และ 30 โวลต์ จากตารางที่ 4.1 คือตารางแสดงค่าทั้งหมดที่ได้จากการทดลองกล่าวคือ การหาขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ , การหาความยาวของท่อไทเทเนียมไดออกไซด์ และ การหาค่าเฉลี่ยมุมของน้ำบนพื้นผิวชิ้นงาน



บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

จากการทดลองเพื่อศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์โดยใช้กระบวนการทางไฟฟ้าเคมี คือ วิธีการโหนดเซชัน โดยการจ่ายไฟฟ้ากระแสตรงไปยังขั้วไฟฟ้า 2 ขั้วได้แก่ ขั้วบวกเชื่อมกับโลหะไทเทเนียม กระทำตัวเป็นแอโนด ขั้วลบเชื่อมกับแท่งแกรไฟต์ กระทำตัวเป็นขั้วแคโทด โดยทั้ง 2 ขั้วแช่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ จากการศึกษาและการทดลองพบว่าการจัดเรียงตัวของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์จะเริ่มมีการจัดเรียงตัวเป็นรูปร่างของท่อและจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบที่ความต่างศักย์ตั้งแต่ 10 โวลต์ขึ้นไปและจะเป็นระเบียบมากขึ้นตามค่าความต่างศักย์ที่เพิ่มขึ้นเราจึงสนใจที่จะทำการทดลองที่ค่าความต่างศักย์ 10 โวลต์ และ 15 โวลต์ และนำมาตรวจสอบผลที่ได้คือ ไม่พบโครงสร้างลักษณะคล้ายท่อบนพื้นผิวของชิ้นงานจึงสามารถสรุปได้ว่าที่ความต่างศักย์นี้ไม่ส่งผลให้เกิดท่อนาโนไทเทเนียม ดังนั้นจึงเลือกที่จะใช้งานที่ความต่างศักย์ที่มากขึ้นก็คือ 20 โวลต์ , 25 โวลต์ และ 30 โวลต์ จากการจัดจ่ายค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าจะส่งผลให้เกิดสนามไฟฟ้าเกิดขึ้นภายในสารละลายอิเล็กโทรไลต์จึงทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้ง 2 ผลที่ได้คือ อาจเกิดขึ้นฟิล์มออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นรูพรุน หรือ ท่อขนาดนาโน โดยจากการศึกษาข้อมูลอ้างอิงจากแหล่งต่างๆ สรุปได้ว่าขนาดท่อนาโนซึ่งเราสนใจอยากได้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางในช่วง 27 – 30 nm และปัจจัยที่ส่งผลต่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อ คือ ค่าความต่างศักย์ของกระแสไฟฟ้าจากการศึกษางานวิจัยพบว่าค่าความต่างศักย์ของกระแสไฟฟ้าส่งผลต่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ คณะผู้จัดทำจึงสนใจที่จะทดลองและศึกษาตัวแปรดังกล่าว เพื่อให้ได้ขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ตามที่ต้องการ จากการทดลองเปลี่ยนค่าความต่างศักย์ 3 ค่า คือ 20, 25 และ 30 โวลต์ พบว่าที่ค่าความต่างศักย์ 20 โวลต์ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์อยู่ในช่วง 30 – 40 nm ที่ค่าความต่างศักย์ 25 โวลต์ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์อยู่ในช่วง 40 – 50 nm และค่าความต่างศักย์ 30 โวลต์ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์อยู่ในช่วง 50 – 70 nm จะเห็นได้ว่าที่ค่าความต่างศักย์ 20 โวลต์ ได้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ ได้ขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางใกล้เคียงกับช่วงที่ต้องการมากที่สุด จึงสรุปได้ว่าค่าความต่างศักย์ 20 โวลต์ มีความเหมาะสมต่อการสังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ในช่วง 27-30 nm แต่อย่างไรก็ตามการที่จะนำชิ้นงานที่ได้จากการทดลองนี้มาประยุกต์ใช้ในการจัดระเบียบการเรียงตัวของ grain บนแผ่น platter นั้นยังไม่สามารถทำได้เนื่องจากลักษณะของท่อที่ได้นี้ การจัดเรียงตัวของท่อยังไม่เป็นระเบียบมากพอและยังขาดความสม่ำเสมอทั้งของพื้นผิวและของเส้นผ่านศูนย์กลางท่อ ดังนั้นจึงควรต้องได้รับการปรับปรุงเพิ่มเติมในส่วนขอพื้นผิวชิ้นงาน เพื่อให้ชิ้นงานที่ได้ออกมามีความสมบูรณ์มากยิ่งขึ้นและสามารถนำมาประยุกต์ใช้ในแผ่น platter ได้จริงตามที่คาดหวังในอนาคตต่อไป

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ปัญหาเรื่องความไม่เป็นระเบียบของการจัดเรียงตัวของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ อ. จ. มีสาเหตุมาจากความบริสุทธิ์ของชิ้นงานตั้งต้นที่นำมาใช้ในการทดลองและความเรียบของชิ้นงานที่นำมาทำการเอ็นโดซ์ซึ่งจะเกี่ยวข้องกั้ขั้นตอนในการเตรียมชิ้นงาน

2. การจัดวางชิ้นงานระหว่างแท่งอิเล็กโทรดกับชิ้นงานในขั้นตอนการทำเอ็นโดซ์ ควรจัดวางให้ทั้งสองส่วนนี้ขนานกันใ้แนวตั้งเพื่อให้การไหลของประจุลบเป็นไปอย่างเป็นระเบียบและสม่ำเสมอ



เอกสารอ้างอิง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [1] วรมน แห่หล้า . 2559 กลไกการเกิดท่อ . กรุงเทพมหานคร . เอกสารอัดสำเนา
- [2] SATAPORN . 2559 . “แนะนำสารไทเทเนียมไดออกไซด์” กรุงเทพมหานคร . เอกสารอัดสำเนา
- [3] สถาบันนวัตกรรมและพัฒนากระบวนการเรียนรู้ มหาวิทยาลัยมหิดล . 2559 . Scanning Electron Microscope (SEM) . [Online].Available : <http://www.il.mahidol.ac.th/e-media/nano/Page/Unit4-5.html>
- [4] สถาบันนวัตกรรมและพัฒนากระบวนการเรียนรู้ มหาวิทยาลัยมหิดล . 2559 . Atomic Force Microscope (กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม) [Online].Available : <http://www.il.mahidol.ac.th/e-media/nano/Page/Unit4-5.html>
- [5] คอสิเยาะ บาเหะ . 2559 . ปฏิบัติการ เทคนิค ยะลา . เอกสารอัดสำเนา
- [6] Anonymous . 2559 Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM) . [Online] Available : <http://thep-center.org/src2/files/eq/feSEM.pdf>
- [7] บัณฑิตมหาวิทยาลัยสยาม. 2559. โปรแกรม Labview. [Online].Available : http://www.researchsystem.siam.edu/image/coop/DESIGN_AND_CONSTRUCTION_OF_ELECTRICAL_MEASUREMENT_USING_LABVIEW_PROGRAM/ch2.pdf
- [8] ELIZABETH A.DOBISZ , ZVONOMIR Z.BANDIC , TSAI – WEI WU , AND THOMAS ALBRECHT . 2559 Patterned Media : Nanofabrication Challenges of Future Disk Drives . [Online].Available . http://ieeexplore.ieee.org/ieee_pilot/articles/96jproc-11/jproc-EDobisz-2007600/article.html
- [9] ดนัย กิจชัยนุกูล . 2559 . เรื่องน่ารู้ของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด . [Online]. Available : <http://www.atom.rmutphysics.com/charud/oldnews/192/SEM.pdf>
- [10] ทรงวุฒิ หล้าขอด และ พิพัฒน์ แซ่ไคว้ . 2557. “เครื่องวัดพลังงานโดย DAQ ทำงานร่วมกับ Labview.” ปรินญาณิพนธ์ สาขาวิชาวิศวกรรมไฟฟ้า คณะวิศวกรรมศาสตร์ , มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลล้านนา
- [11] ชาคริต พันธุ์นุกูล และ วชิรวิทย์ รักดียิ่ง . 2553 . “การศึกษากระบวนการอะโนไดเซชันเพื่อผลิตแม่พิมพ์นาโนอลูมิเนียมออกไซด์.” ขอนแก่น. เอกสารอัดสำเนา.
- [12] กนกวรรณ แก้วคุณ , อภิพงษ์ พุฒคำ และ อัจฉรา อิมคำ . 2559. “การสังเคราะห์และตรวจสอบเอกลักษณ์ของวัสดุผสมแอโรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่มีความพรุนระดับนาโนเมตร.” เอกสารอัดสำเนา.
- [13] ยุพดี เผ่าพันธุ์ . 2559 . “กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน.” กรุงเทพมหานคร. เอกสารอัดสำเนา.
- [14] นิรนาม . 2559 . “นาโนพอร์สซิลิคอน.” เอกสารอัดสำเนา.
- [15] Craig A. Grimes and Gopal K. Mor . 2009. TiO₂ Nanotube Array. [Online]. Available: www.springer.com.

สรุปงบประมาณค่าใช้จ่ายที่ใช้ตั้งแต่เริ่มทำการวิจัยถึงปัจจุบัน (จำแนกตามหมวดค่าใช้จ่าย)

หมวดค่าใช้จ่าย	ค่าใช้จ่าย (บาท)
งบบุคลากร : ค่าจ้างผู้ช่วยนักวิจัยวุฒิปริญญาตรี จำนวน 1 คน x อัตรา 15,600.- บาท x 6 จำนวนเดือน	93,600.-
งบดำเนินงาน	
ค่าตอบแทน	-
ค่าใช้สอย	46,200.-
ค่าวัสดุ	35,000.-
ค่าสาธารณูปโภค	200.-
งบลงทุน: ค่าครุภัณฑ์	-

งบประมาณที่จ่ายไป รวมทั้งสิ้น 175,000...บาท

Enhanced hydrophilicity for TiO₂ nanotube array by simultaneous nitrogen plasma and thermal annealing treatments

Cite as: AIP Conference Proceedings 2010, 020008 (2018); <https://doi.org/10.1063/1.5053184>

Published Online: 05 September 2018

Chanawee Sattha, Aparporn Sakulalavek, and Rachsak Sakdanuphab



View Online



Export Citation

ARTICLES YOU MAY BE INTERESTED IN

[Effects of spin-coating recipe on the transmittance of spin-coated TiO₂ films](#)

AIP Conference Proceedings 2010, 020002 (2018); <https://doi.org/10.1063/1.5053178>

[Synthesis and characterization of F doped ZnO nanopowders by chemical routes of co-precipitation and sonochemical process](#)

AIP Conference Proceedings 2010, 020004 (2018); <https://doi.org/10.1063/1.5053180>

[Improvement of energy gap prediction for hybrid perovskite materials by first-principle calculation](#)

AIP Conference Proceedings 2010, 020009 (2018); <https://doi.org/10.1063/1.5053185>

AIP | Conference Proceedings

Get **30% off** all
print proceedings!

Enter Promotion Code **PDF30** at checkout



AIP Conference Proceedings 2010, 020008 (2018); <https://doi.org/10.1063/1.5053184>

2010, 020008

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
© 2018 Author(s).

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Enhanced Hydrophilicity for TiO₂ Nanotube Array by Simultaneous Nitrogen Plasma and Thermal Annealing Treatments

Chanawee Sattha¹, Aparporn Sakulalavek², and Rachsak Sakdanuphab^{1, a)}

¹ College of Advanced Manufacturing Innovation, King mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalongkrung Rd. Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

² Department of Physics, Faculty of Science, King mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalongkrung Rd. Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

^{a)}Corresponding author: rachsak.s@gmail.com

Abstract. In this work, highly ordered TiO₂ nanotube (TNTs) array was fabricated by electrochemical anodization technique on titanium sheet. Simultaneous N₂ plasma and thermal annealing process were employed on TNTs using different N₂ gas flow rates at 500 °C. As-anodized and N₂ plasma TNTs were characterized for their microstructure, surface elemental composition, and wettability by scanning electron microscope, X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and contact angle measurement, respectively. It was found that N₂ plasma and thermal annealing treatments affect to the change of crystal structure, surface chemistry and wettability of TNTs. The N₂ plasma TNTs exhibits anatase phase with the orientations of (101) and (200). XPS spectra show that the nitrogen atom from plasma was introduced into the surface of TNTs and depends on the N₂ gas flow rates. From contact angle measurement, it can be observed the improvement of wettability (hydrophilicity) of the TNTs due to the N-doped TiO₂ nanotube after N₂ plasma and thermal annealing treatments.

INTRODUCTION

The wettability studies of liquids on nanostructured surface or inside nanometre scale tubes have attracted significant interest since they plays a crucial role in the development of contact lenses [1], biomaterials [2], self-cleaning and non-sticky surfaces [3,4], incorporating specific material into the tube inside [5]. Surface wettability is governed by surface chemistry, free energy and morphology. For biomedical applications, the wetting ability of nanoporous materials is significant in promoting the adhesion of host cells to the implant surface as well as adsorption processes. For example, hydrophilic surface helps in the early formation of hydroxyapatite and easier attachment of cell. Water contact angle measurements are a technique for studying and measuring properties of wettability and the surface interaction between biological fluids and biomaterials.

There are a number of reports on the wettability of TiO₂ nanotube (TNTs) [2, 6-9]. Typically, titanium surface could be coated self-ordered TNTs by anodization [10]. The key parameters as diameter and length are tuned by using different electrolytes, applied voltages and anodizing times. The dimensional parameters and crystallite size of TNTs have effect on their hydrophilic behavior [6-8]. However, there have been only a few studies on the modification of the wettability (hydrophilicity) of TNTs. The TNTs annealed at various temperature show hydrophilicity, because thermal treatment remove superficial organic contaminants that facilitate the adsorption of water molecules [9]. Song et al. proposed a photoinduced cut of organic monolayers on TNTs for a precise adjustment of wettability to control drug release [11,12]. Despite of these achievements, the issues as preparation of uniform TNTs with desirable parameters and wetting properties need to be further studied. In this present work, the effect of N₂ plasma of TiO₂ nanotube arrays on the wettability (hydrophilicity) was firstly studied. Simultaneous nitrogen plasma and thermal annealing process were applied on highly ordered TNTs fabricated by anodization method on titanium sheet.

EXPERIMENTAL

Preparation of TiO₂ nanotube arrays

The TNTs were fabricated by galvanostatic anodization of Ti sheets (99.9% purity, 2mm thickness). Prior to anodization, titanium sheets were polished with SiC sand paper (from 100 to 4,000 grit). After polishing, the sheets were ultrasonically cleaned by acetone and deionized water for five minutes and brown dried. A two-electrode electrochemical system was used to fabricate the nanotube arrays, in which Ti sheet was the anode and platinum was

cathode as shown in Fig. 1(a). The distance between cathode and anode was fixed at 3.5 cm. The electrolyte solution for anodized process consisted of Ethylene glycol (EG) with 10 vol% deionized water, containing 0.15M NH_4F using potential 55V for 6 h. EG has a hydrophilic quality that assist the anodization process through the hydrogen bonding. The hydrogen bonding is based on the OH bond in the molecular structure. The dipole-dipole forces among the OH bonds between EG and water bring them together easily [8]. After anodization, the samples were plasma treatment at 500°C in nitrogen plasma for 2 hours and gas flow rate were varied in the range of 5-20 sccm as shown in Fig. 1(b).

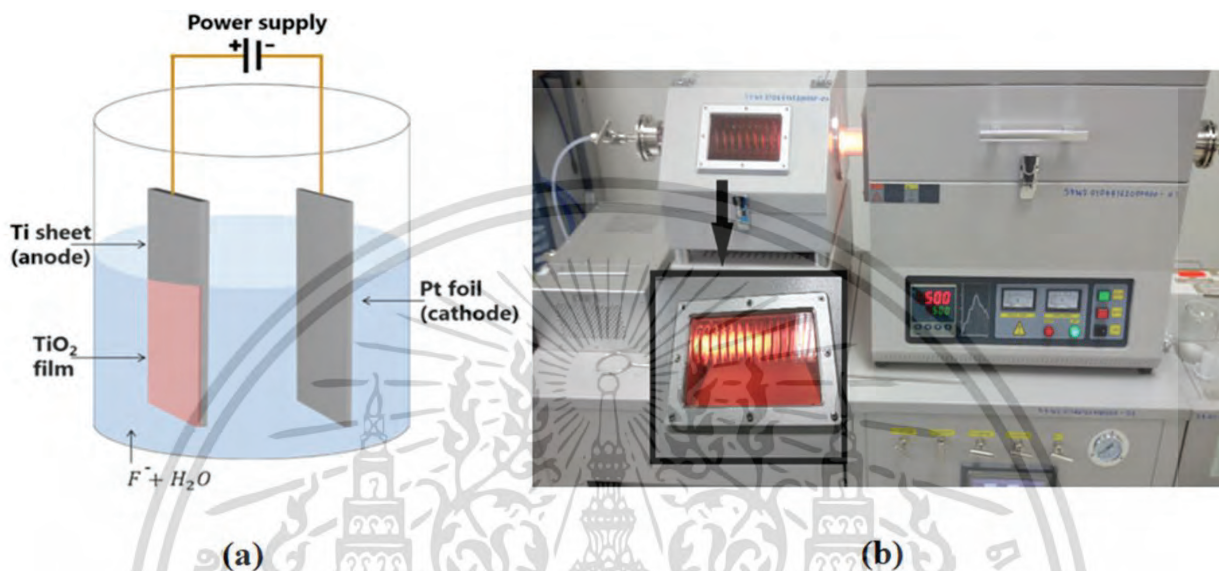


FIGURE 1. (a) Electrochemical setup of titanium dioxide nanotube fabrication, and (b) nitrogen plasma and thermal annealing treatments machine.

Fig. 1(b) shows the experimental set-up for as-prepared TNTs treated with nitrogen plasma and thermal annealing. The reactor consists of a 2.2 cm inner diameter quartz tube and two copper electrodes attached to the outer surface of the quartz tube. The distance between the electrodes was set at the electrode gap of 10 cm. Glow plasma was generated between the electrodes by using RF power. The as-prepared TiO_2 nanotube arrays set in a quartz boat were placed inside the plasma reactor between the copper electrodes.

Measurement and characterization

The morphologies and diameter of the prepared samples were observed using a field emission scanning electron microscope (JSM-7001F). The crystalline structure was measured by XRD (D8 DISCOVER-Bruker AXS). The surface chemical composition of samples was analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (AXIS Ultra DLD). All the binding energies were referenced to the C1s peak at 284.8 eV of surface adventitious carbon. Finally, the contact angle of the droplet on the surface was measured by contact angle analyzer (Contact Angle System OCA).

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 2 shows the SEM images of (a) as-anodized and (b) N_2 plasma TNTs array. The as-anodized TNTs generated on titanium substrate are arranged neatly, highly ordered, and the tubular structure is uniform clearly. The range of inner diameter is 130 nm to 135 nm. Figure 2(b) shows N_2 plasma TNTs using N_2 gas flow rate at 20 sccm. The TNTs shape distorts from its regular shape when compared with the as-anodized TNTs. It is due to the N_2 plasma interaction with the surface and the thermal annealing induced microstructure. However, the tube dimension of N_2 plasma TNTs is the same as as-anodized TNTs. This result indicates that N_2 plasma and thermal annealing have a great effect on surface morphology and architecture of the TiO_2 nanotube array.

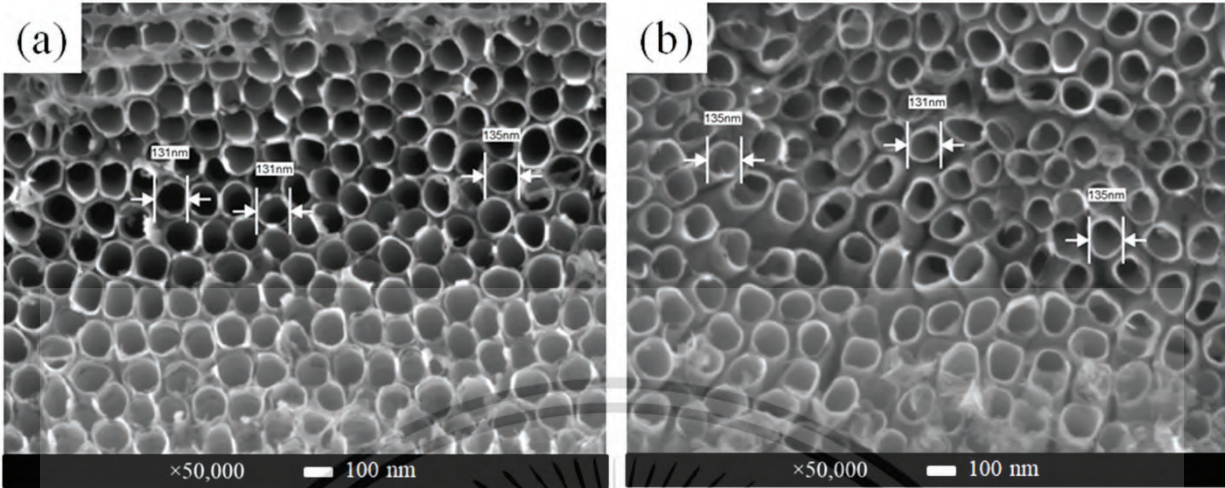


FIGURE 2. FE-SEM top-view images of (a) as-anodized TNTs, (b) N-doped TiO_2 nanotube arrays with N_2 gas flow rate at 20 sccm.

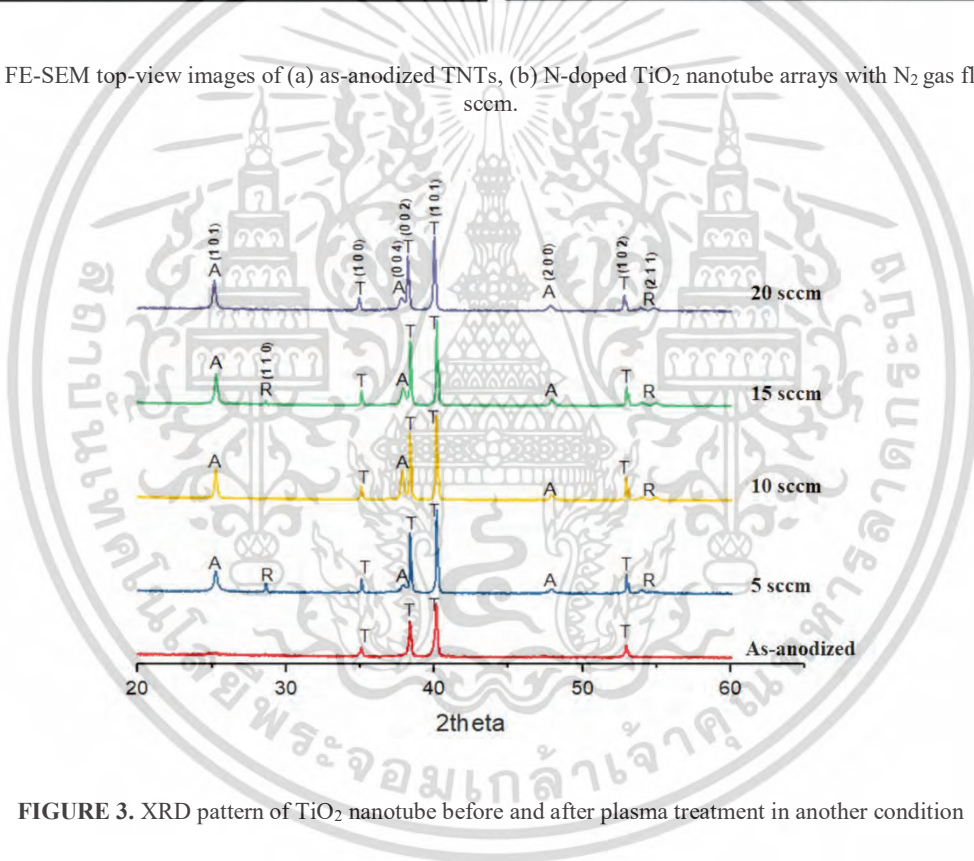


FIGURE 3. XRD pattern of TiO_2 nanotube before and after plasma treatment in another condition

Figure 3 shows the XRD patterns for the as-anodized TNTs and N_2 plasma TNTs under various N_2 flow rates in plasma annealing treatment. The as-anodized TNTs exhibit an amorphous structure of TiO_2 except for the existence of typical diffraction peaks of metallic titanium (marked by T). For all samples with N_2 plasma and thermal annealing treatments, two diffraction peaks appeared at 25.4° and 48.1° , in well accordance with the (101) and (200) peaks of anatase titania (marked by A). In addition, the small evidence of the existence of rutile phase (marked by R) is observed. Hence, the N_2 plasma and thermal annealing treatments are necessary to transfer the amorphous TiO_2 structure into a well-crystallized anatase phase. It is well known that the TiO_2 nanotubes with anatase phase would have greater bioactivity.

Surface elements analysis by XPS was investigated to identify the effect of N_2 plasma on the nitrogen doped into TNTs. Figure 4(a) shows the high resolution XPS N 1s core level spectra of as-anodized and N_2 plasma TNTs. For as-anodized TNTs, no nitrogen signal was detected in as-anodized while a weak nitrogen peak presented in N_2 plasma

TNTs. It is cleared that only a strong N species peak at around 400.0 ± 0.2 eV can be observed for N_2 flow rate at 5 sccm. The intensity of N peak decreases as the N_2 flow rate increase from 10 to 20 sccm. However, a new small N peak appeared at 395.9 ± 0.2 eV can be observed for N_2 flow rate at 15 sccm. This result can be explained by the change from absorbed state to the substituting state in TiO_2 from introduce of nitrogen doped. Generally, the main peak at about 396.0 eV is typically assigned to N^{3-} substituting for O^{2-} at anion site and here is denoted as N^{s3-} [13]; meanwhile, the N^{1s} peak at around 400 eV is ascribed to the N-Ti-O structure and above 400 eV is ascribed to Ti-N-O or NO_x species, mostly in interstitial N [14]. We also noticed that the N1s band energy of around 400 eV was ascribed to chemisorbed N_2 in the N doped nanoparticles prepared by ion implanting method [15,16]. This result proved that chemisorbed N_2 in the N-doped TiO_2 nanotube arrays can be prepared successfully via N_2 plasma treatment at 500 °C.

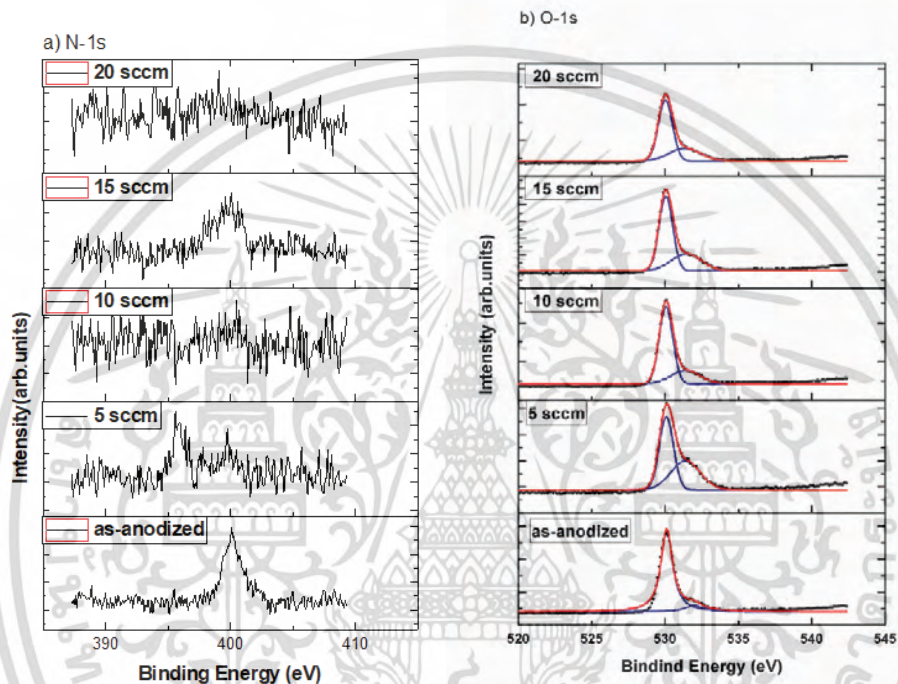


FIGURE 4. XPS spectra of as-anodized and N_2 plasma TNTs for (a) N-1s and (b) O-1s.

Figure 4(b) shows the high resolution XPS O 1s core level spectra of as-anodized and N_2 plasma TNTs. The main peak is the one at 530.5 eV binding energy assigned to the lattice O^{2-} [17–19] and the shoulder is composed of one additional Gaussian peaks at 532.0 eV. It could be attributed to the Ti–O–N or Ti–N–O linkage mainly in the surface [20,21] which is associated with the N1s peaks at 400.0 ± 0.2 eV. For as-anodized TNTs, it found only the O main peak while it found the strong second peak in N_2 plasma TNTs corresponding to N-doped TiO_2 .

The structures and surface chemistry of TNTs have an effect to surface wettability. In general, surface energy and is most commonly quantified by the contact angle (θ). The contact angle on a smooth and flat surface can be expressed using Young's model;

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (1)$$

where γ is interfacial energy, SV is solid-vapor interface, SL is solid-liquid interface and LV is liquid-vapor interface.

The as-anodized TNTs have the highest contact angle of $70.0 \pm 4.8^\circ$. After N_2 plasma treatment at 500°C for 2 h, the hydrophilicity of the surface was improved such that the contact angle decreased. Fig 5 and Fig. 6 show the optical image and summarized contact angle value of plasma treatment TNTs with various N_2 gas flow rate. For N_2 gas flow rate at 5 sccm, it has the

lowest contact angle of $17.4^\circ \pm 1.5^\circ$. Further raise the N_2 gas flow rates, the values of contact angle is increased. This implies that increasing N_2 gas flow rates also decreases hydrophilicity.

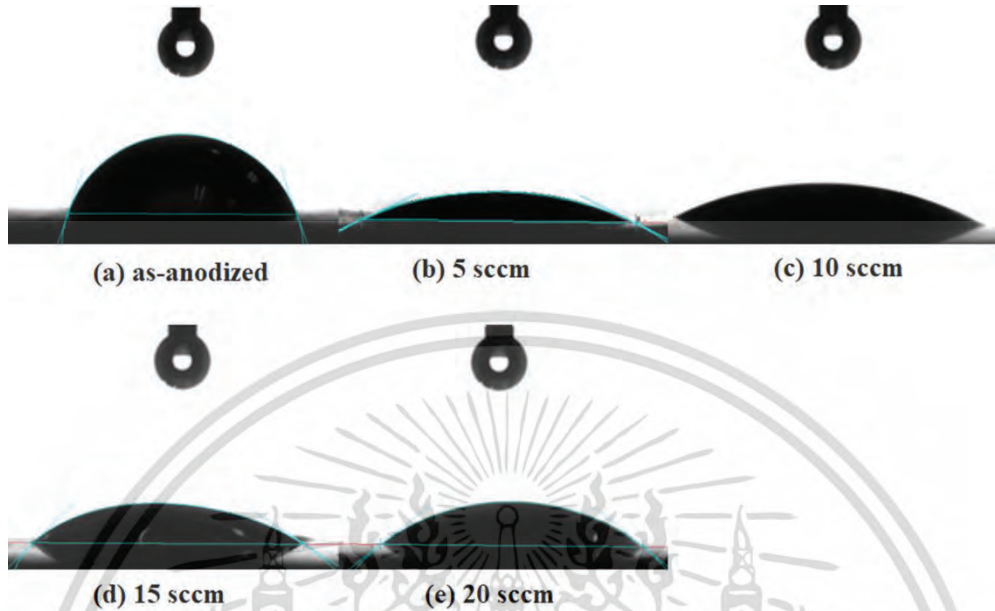


FIGURE 5. Optical images of the contact angles of (a) as-anodized and plasma treatment with N_2 gas flow rate at (b) 5 sccm, (c) 10 sccm, (d) 15 sccm and (e) 20 sccm.

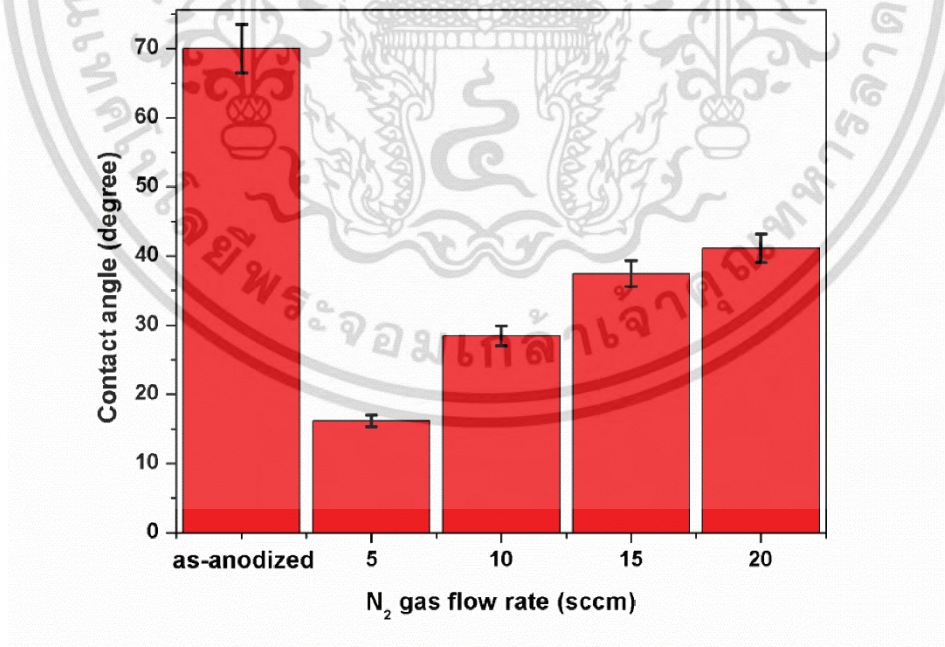


FIGURE 6. Disparity in contact angle values of as-anodized and plasma treatment with N_2 gas flow rate at 5, 10, 15 and 20 sccm.

The surface wettability of TNTs could be explained by surface chemistry effect. The oxygen vacancy (V_o), an important native defect, could be easily induced by nitrogen doping since its formation energy decreases from 4.2 to 0.6 eV in the N-doped anatase TiO_2 [13]. This is the origin of the additional O1s feature at 530.5 eV [13]. The oxygen vacancy can combine with water molecules to form hydroxyl groups. An abundance of hydroxyl groups greatly improves surface hydrophilicity [9]. Based on this observation, it can be concluded that the improved wettability of the TNTs was due to the N-doped TiO_2 nanotube after N_2 plasma and thermal annealing treatments.

CONCLUSION

In conclusion, the effect of N_2 plasma and thermal annealing treatments on wettability of TNTs was investigated. It was found from the contact angle measurement that the wettability (hydrophilicity) of the TNTs is improved due to the evidence of nitrogen doping into TiO_2 nanotube. The XPS results confirm the existence of N peak at about 396.0 eV that refer to N^{3-} substituting for O^{2-} at anion site. The wettability could be explained by the oxygen vacancy (V_o) induced by nitrogen doping. The surface wettability of TNTs is enhanced by the increase of hydroxyl groups greatly improves surface hydrophilicity.

REFERENCE

1. U. Stahl, M. Willcox and F. Stapleton, *Cont. Lens Anterior Eye: J. Br. Cont. Lens Assoc.* **33**, 68-75 (2010)
2. A. Roguska, M. Pisarek, A. Belcarz, L. Marcon, M. Holdynski, M. Andrzejczuk and M. Janik-Czachor, *Applied Surface Science*, **388**, 775-785 (2016)
3. Y. Lai, Y. Tang, J. Gong, D. Gong, L. Chi, C. Lin and Z. Chen, *J. Mater. Chem.* **22**, 7420-7426 (2012)
4. Z. Hu, X. Zhang, Z. Liu, K. Huo, P.K. Chu, J. Zhai and L. Jiang, *Adv. Funct. Mater.* **24**, 6381-6388 (2014)
5. D. Fang, K. Huang, S. Liu, Z. Luo, X. Qing and Q. Zhang, *J. Alloys Compd.* **498**, 37-41 (2010)
6. B. Munirathinam, H. Pydimukkala, N. Ramaswamy and L. Neelakantan, *Appl. Surf. Sci.* **355**, 1245-1253 (2015)
7. M. Sarraf, E. Zalnezhad, A.R. Bushroa, A.M.S. Hamouda, A.R. Rafieerad and B. Nasiri-Tabrizi, *Ceram. Int.* **41**, 7952-7962 (2015)
8. A.R. Rafieerad, E. Zalnezhad, A.R. Bushroa, A.M.S. Hamouda, M. Sarraf and B. Nasiri-Tabrizi, *Surf. Coat. Technol.* **265**, 24-31 (2015)
9. M. Zhang, G. Yao, Y. Cheng, Y. Xu, L. Yang, J. Lv, S. Shi, X. Jiang, G. He, P. Wang, X. Song and Z. Sun, *Appl. Surf. Sci.* **356**, 546-552 (2015)
10. G. Liu, K. Wang, N. Hoivik, H. Jakobsen, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **98**, 24-38 (2012)
11. Y.Y. Song, F. Schmidt-Stein, S. Bauer and P. Schmuki, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 4230-4232 (2009)
12. Y.Y. Song, P. Roy, I. Paramasivam and P. Schmuki, *Angew. Chem.* **49**, 351-354 (2010)
13. Y.P. Yu, X.J. Xing, L.M. Xu, S.X. Wu and S.W. Li, *J. Appl. Phys.* **105**, 123535 (2009)
14. Y.K. Lai, J.Y. Huang, H.F. Zhang, V.P. Subramaniam, Y.X. Tang, D.G. Gong, L. Sundar, L. Sun, Z. Chen and C.J. Lin, *Journal of Hazardous Materials* **184**, 855-863 (2010)
15. A. Ghicov, J.M. Macak, H. Tsuchiya, J. Kunze, V. Haeublein, S. Kleber and P. Schmuki, *Chem. Phys. Lett.* **419**, 426-429 (2006)
16. A. Ghicov, J.M. Macak, H. Tsuchiya, J. Kunze, V. Haeublein, L. Frey and P. Schmuki, *Nano Lett.* **6**, 1080-1082 (2006)
17. F. Peng, L. Cai, L. Huang, H. Yu, and H. Wang, *J. Phys. Chem. Solids* **69**, 1657 (2008)
18. S. H. Cheung, P. Nachimuthu, M. H. Engelhard, C. M. Wang, and S.A. Chambers, *Surf. Sci.* **602**, 133-141 (2008)
19. S. A. Chambers, S. H. Cheung, V. Shutthanandan, S. Thevuthasan, M. K. Bowman, and A. G. Joly, *Chem. Phys.* **339**, 27-35 (2007)
20. X. Chen and C. Burda, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 15446-15449 (2004)
21. E. Gyorgy, A. Perez del Pino, P. Serra, and J. L. Morenza, *Surf. Coat. Technol.* **173**, 265-270 (2003)

Modelling of titanium oxynitride films for decorative coating by using response surface methodology

Chanawee Sattha¹, Rachsak Sakdanuphab¹, Cittra Kedkaew², Aparporn Sakulkalavek^{3*}

¹College of Advanced Manufacturing Innovation, King Mongkut's Institute of Technology

Ladkrabang, Chalongkrung Rd. Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

²Department of Physics, Faculty of Science, King Mongkut's University of Technology Thonburi,

Bangkok 10140, Thailand

³Department of Physics, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang,

Chalongkrung Rd. Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

*Corresponding author's e-mail: aparporn.sa@kmitl.ac.th

Abstract

In this work, titanium oxynitride films were deposited on SS316L and Si-wafer substrates using reactive DC magnetron sputtering. An experimental design and statistical analysis were applied for the thin film coating. The experiment software (Design-Expert Software) was used to design the deposition parameters, including the plasma current density (10-25 mA/cm²) and N₂ gas flow rate (20-60 sccm) by maintaining O₂ gas flow rate. Response surface methodology based on a central composite design was used to empirically model the influence of the plasma current density (I) and N₂ (N) flow rate on the CIE colour system of titanium oxynitride thin films. The model fitting equations for two colour channels (a^* and b^*) were obtained and represented by $a^* = -26.65 + 0.67N + 2.92I + 0.02NI - 0.01N^2 - 0.12I^2$ and $b^* = 4.83 - 1.05N + 1.72I - 0.02NI + 0.02N^2 - 0.03I^2$. In addition, the effects of current density and N₂ flow rate on the chemical composition of TiON films were investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The titanium 2p (Ti^{2p}) spectra indicated that the TiON and TiO₂ structures depended on the deposition parameters. Additionally, the increase in N₂ flow rate and current density affected

the increase of the TiN structure. Cytotoxicity was performed on the Ti sheet and the TiON film on SS316L by assessing the cellular response to L929 fibroblast cells. The result shows that the TiON film on SS316L exhibits good biocompatibility with the L929 fibroblast cells.

Keywords: titanium oxynitride, RSM, colour control, decoration, biocompatibility

Introduction

The continuous progress in thin film technology is largely connected to the adjustment of structural and chemical properties of the films to actual applications. Transition metal oxynitride films represent a particular class of materials that possess the superior properties of oxides (colours, optical properties, chemical stability) and nitrides (hardness and resistance) (Rizzo *et al.*, 2009; Banakh *et al.*, 2014; Do *et al.*, 2014; Subramanian *et al.*, 2011; Barhai *et al.*, 2010). Titanium oxynitride coloured film is attractive due to its consumer demands in the decoration and ornament industries for its variety of colours, such as gold, blue, pink and green (Barhai *et al.*, 2010). These films have been prepared by various chemical and physical deposition techniques, but the mass production of coloured films at short intervals is a challenging task for this industry (Barhai *et al.*, 2010).

DC magnetron sputtering deposition is the most widely used technique industrially due to its possibility of large-scale fabrication of high-quality films (Gingley, 2010). Indeed, a good understanding of the reactive sputtering process is essential when tailoring the film properties. Understanding the basic growth process that involves all the possible phenomena leading to oxynitride formation is significant for determining the fundamental mechanism that explains the composition. A growth model of titanium oxynitride based on Berg's model was proposed by Rizzo *et al.* The results show that filling nitrogen vacancies by reactions with oxygen atoms is favoured in the formation of titanium oxynitride films¹. In addition, the literature indicates that the colours of the titanium oxynitride film mostly depend on the film thickness and the oxide-to-nitride ratio during deposition (Barhai *et al.*, 2010; Braic *et al.*, 2007; Jeyachandran *et al.*, 2007). A very careful control of gas flow rates is needed to prepare this film. Barhai

et al. reported that the oxygen content in the films was controlled by varying the current density (Barhai *et al.*, 2010).

However, the fundamentals of growth mechanisms are very complicated for applications in the decoration and ornament industries. In this work, empirical modelling of titanium oxynitride colours by using response surface methodology (RSM) was proposed and used to connect the fundamental research to its actual application. Titanium oxynitride thin films were deposited on SS316L and Si substrates at room temperature using DC reactive magnetron sputtering technique. RSM was used for a statistical study of the effects of deposition parameters, including the plasma current density (10–25 mA/cm²) and N₂ gas flow rate (20–60 sccm) on the colours of films. The standard CIE-LAB colour model was used in this work. In addition, cytotoxic effects (assays based on cell cultures) were employed on the thin films.

Materials and Methods

Experimental Design

RSM based on a central composite design (CCD) was used to design the deposition parameters of titanium oxynitride films. The effects of the deposition parameters, including the plasma current density represented by I (range of 10–25 mA/cm²) and the N₂ gas flow rate represented by N (range of 20–60 sccm) kept under a constant O₂ gas flow rate, on the colour were investigated. The experimental design and statistical analysis were achieved by the Design-Expert Software v.9.0.3 (Stat-Ease, Minneapolis, USA) and the analysis of variance (ANOVA), respectively. The experimental design with the responses (a*, b*) is shown in Table 1.

Preparation of Films

In this work, titanium oxynitride films were deposited on stainless steel (316L) and Si-wafer substrates using reactive DC magnetron sputtering. SS316L substrates of 3×3 cm² in size were obtained by laser cutting and were sequentially grinded with sand paper numbers 600, 1,000, 2,000 and 4,000. Then, they were polished with monocrystalline diamond suspensions with particle sizes of 3 μm and 0.1 μm. After

that they were cleaned with chemical solutions such as trichloroethylene, acetone, and methanol in an ultrasonic bath; they were rinsed with deionized water and then blow-dried with N₂ gas at room temperature prior to deposition. The vacuum system was evacuated below 6.0 x 10⁻⁶ mbar by a diffusion pump. The high purity (99.99%) of the Ti target with 3-inch diameters and ultra-high purities (99.9995%) of argon (Ar), nitrogen (N₂) and oxygen (O₂) gases were used in the deposition system. A pre-sputtering process with Ar at 100 W for 20 min was employed to avoid contamination prior to deposition. During deposition, the total argon and nitrogen flow rate (Ar + N₂) was maintained at 100 sccm, and the oxygen gas flow rate was kept at 2.5 sccm. Three different mass flow controllers were used to regulate each gas flow. The thicknesses of the titanium oxynitride thin films under different conditions were controlled to approximately 0.5 μm using a quartz crystal microbalance located near the substrate holder.

Measurements and Characterization

Chemical structures and elemental compositions

The chemical natures of the outermost parts of the films were obtained by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) using the AXIS Ultra DLD instrument. The XPS measurements were performed using AlK_α (X-ray of 1486.6 eV source). XPS peak fitting/deconvolution and peak areas estimation were analysed for the chemical structure of each film and its Ti, N and O contents.

CIE-LAB Colour

Photographs of the deposited samples were taken by digital camera and shown in Fig. 1. Sample areas of 5x5 mm² were analysed with a spatial resolution of 12 mm/pixel. The colour specification under the standard CIE illuminant D65 was computed and represented in the CIELAB 1976 colour space for each individual pixel in the area. The colour space was defined by the CIE based on one channel for Luminance (lightness) (L) and two-colour channels (a* and b*). In this model, the perceived colour differences correspond to distances when measured colourimetrically. The a* axis extends from green (-a*) to red (+a*), and the b* axis extends from blue (-b*) to yellow (+b*).

Cytotoxic effects

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Cytotoxicity was studied by assessing the cellular response to L929 fibroblast cells. Mouse fibroblast cells (L929, ATCC, USA) were cultured in culture flasks with Dulbecco's Minimum Essential Medium supplemented with 10% foetal bovine serum and incubated at 37 °C and 5% CO₂ under humidified conditions. Cells were subcultured to 24 well plates using a Trypsin–EDTA solution and allowed to form a monolayer. Once the cells attained confluency, test samples were kept in contact with cells, and a cytotoxicity test based on ISO-10993-5 was performed. Materials after exposure to platelet-rich plasma (PRP) for 30 min were rinsed thoroughly with phosphate-buffered saline and fixed with 2% glutaraldehyde overnight. They were then rinsed and dehydrated with a graded concentration of ethyl alcohol. The samples were critical point dried, gold sputter coated and viewed under the scanning electron microscope (SEM; EVO-MA10).

Results and Discussion



Fig. 1 Colour photographs of deposited films prepared with different N₂ flow rates and plasma current densities on SS316L substrates

Fig. 1 shows the various TiON film colours on SS316L substrates obtained from a total of 13 experimental designs. The photographs were taken using a digital camera with a dimension of 3x3 cm². By considering the design of the experiments, 8 experiments had different deposition parameters (Run number: 1, 2, 3, 5, 7, 8, 11, and 13) while 5 had similar deposition parameters (Run number: 4, 6, 9, 10, and 12). The films with the same deposition parameter showed the same colour. This result indicated that the experiment was reproducible. The quantitative results show that the current density and N₂ flow

rate affect the film colours. In addition, the experiments show the reliability of deposition parameter controls. The quantitative analysis of film colours were analysed based on the standard CIE-LAB.

Model Fitting and Statistical Analysis

Table 1 Design point combinations and corresponding experimental responses

Run number	Factors		Responses	
	N ₂ flow rate (sccm)	Current density (mA/cm ²)	a*	b*
1	11.7	17.5	-1.1	10.1
2	68.3	17.5	-13.3	13.8
3	20.0	25.0	-15.0	-1.5
4	40.0	17.5	4.6	-3.1
5	20.0	10.0	1.0	5.1
6	40.0	17.5	4.6	-3.0
7	60.0	10.0	-6.6	11.3
8	40.0	6.9	-3.9	-9.2
9	40.0	17.5	4.5	-3.0
10	40.0	17.5	4.5	-3.1
11	60.0	25.0	-10.8	-8.2
12	40.0	17.5	4.6	-3.2
13	40.0	28.1	-15.2	-3.5

Statistical analysis was performed by ANOVA using experimental data obtained in Table 1. The significance of the model fit of the experimental data was determined by parameters F test, p value, R-squared and lack of fit (Noshadi *et al.*, 2012). The F value is the ratio of the model mean square to the residual mean square and is used as the test statistic for comparing model variance with residual variance (Gül Boyaci San *et al.*, 2013). The F value must be used in combination with the p value to test the significance of the model. Generally, the tested models showed the model and the coefficient terms are statistically significant when the p value is <0.05 (Gül Boyaci San *et al.*, 2013).

Table 2 ANOVA of the model for the a*

Source	Sum of Squares	F-value	p-value Prob> F
Model	751.41	39.28	< 0.0001 significant
A-N	53.32	13.94	0.0073
B-I	163.63	42.77	0.0003
AB	34.81	9.10	0.0195
A ²	229.90	60.10	0.0001
B ²	333.48	87.17	< 0.0001
Lack of Fit	26.77	2974.03	< 0.0001 significant
Pure Error	0.012		

R-Squared (R^2) = 0.9656, Adj R-Squared = 0.9410

The analysis of variance (ANOVA) of the model for the a* is shown in Table 2. The model F-value of 39.28 implies that the model is significant. There is only a 0.01% chance that an F-value this large could be caused by noise. Values of “Prob> F” less than 0.0500 indicate model terms that are significant. In this case, parameters A (N₂ gas flow rate, N), B (current density, I), AB, A² and B² are significant model terms (values greater than 0.1000 indicate the model terms are not significant). The efficiency of the model was investigated by comparing the performance of lack of fit. The lack of fit F-value of 2974.03 implies the lack of fit is significant relative to pure error. There is only a 0.01% chance that an F-value this large could be caused by noise. R^2 and the adjusted determination coefficient of R^2 are both greater than 0.85, indicating that this is a good statistical model (Reddey *et al.*, 2008). Three-dimensional and contour plots showing the effects of the N and I on the a* are shown in Fig. 2(a) and (b), respectively. It can be observed that the a* value of the TiON thin film tended to be a negative value with a N₂ gas flow rate greater than 50 sccm or a current density higher than 19 mA/cm². The regression equation for the a* was fit using a second order polynomial model, as shown in Eq. (1):

$$a^* = -26.65 + 0.67(N) + 2.92(I) + 0.02(NI) - 0.01(N^2) - 0.12(I^2) \quad (1)$$

Design-Expert® Software
 Factor Coding: Actual
 A
 ● Design points above predicted value
 ○ Design points below predicted value
 4.6
 -15.2

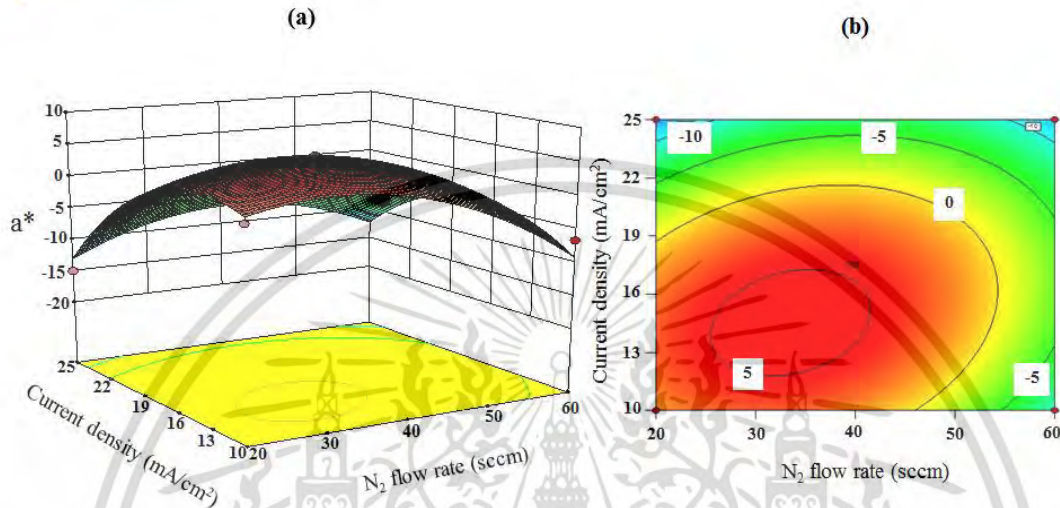


Fig. 2 (a) Surface curve and (b) contour plots of the a^* value of the TiON thin film.

The ANOVA for the model of b^* is shown in Table 3. The model F-value of 4.73 implies that the model is significant. However, the lack of fit F-value was 9944.26, implying that the lack of fit is significant relative to pure error. The adjusted determination coefficient (adjusted $R^2 = 0.8541$) was also high, implying that the model has high significance. The regression model developed for the b^* can be plotted as response surface and contour plots, as shown in Fig. 3. The b^* was a negative value (blue colour) when the current density was higher than 22 mA/cm^2 and the N_2 flow rate was in the range of 30-50 sccm. The regression equation for the b^* was fit using a second order polynomial model, as shown in Eq. (2):

Table 3 ANOVA of the model for the b*

Source	Sum of Squares	F-value	p-value Prob> F
Model	506.19	4.73	0.0330 significant
A-N	3.04	0.14	0.7173
B-I	40.09	1.87	0.2133
AB	40.32	1.88	0.2122
A ²	366.07	17.11	0.0044
B ²	24.68	1.15	0.3185
Lack of Fit	149.76	9944.26	< 0.0001 significant
Pure Error	0.020		

R-Squared (R²) = 0.9018, Adj R-Squared = 0.8541

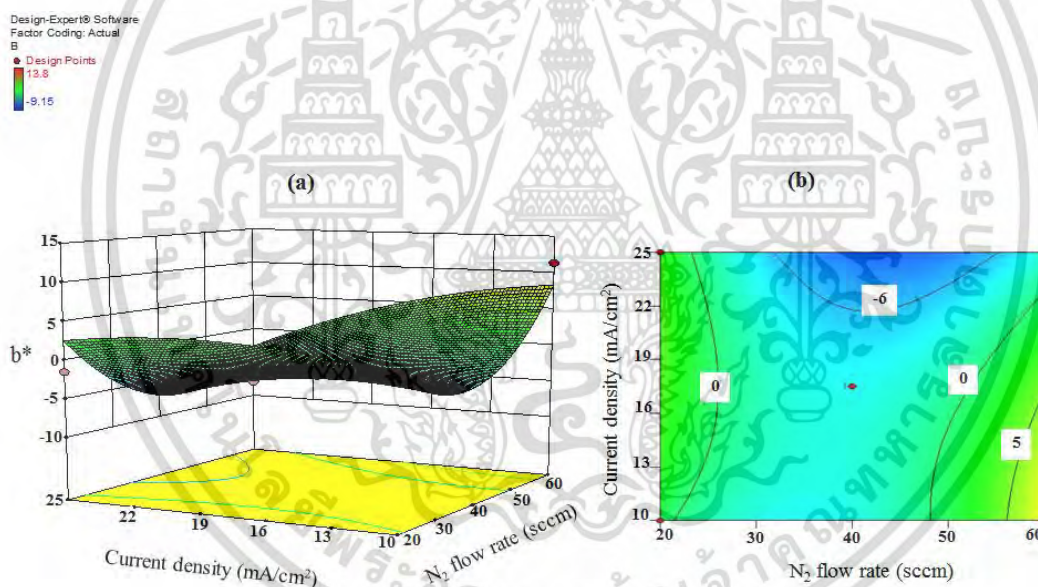


Fig. 3 (a) Surface curve and (b) contour plots of the b* value of the TiON thin film.

$$b^* = 4.83 - 1.05(N) + 1.72(I) - 0.02(NI) + 0.02(N^2) - 0.03(I^2) \quad (2)$$

XPS Analysis

Analyses of the chemical structure and elemental compositions of all TiON films were investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The four selective samples with different

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

deposition parameters (current density and N₂ gas flow rate) were presented. The titanium 2p (Ti^{2p}) core level spectra of the samples are shown in Fig. 4. The spectra show two main peaks at binding energies of 458.8 eV and 464.5 eV corresponding to the TiON and TiO₂ structures, respectively (Barhai *et al.*, 2010; Braic *et al.*, 2007). The intensity of TiO₂ was at the same level in each sample while that of TiON depended on the deposition parameters. It may be due to the constant O₂ flow rate and the variation of N₂ flow rate.

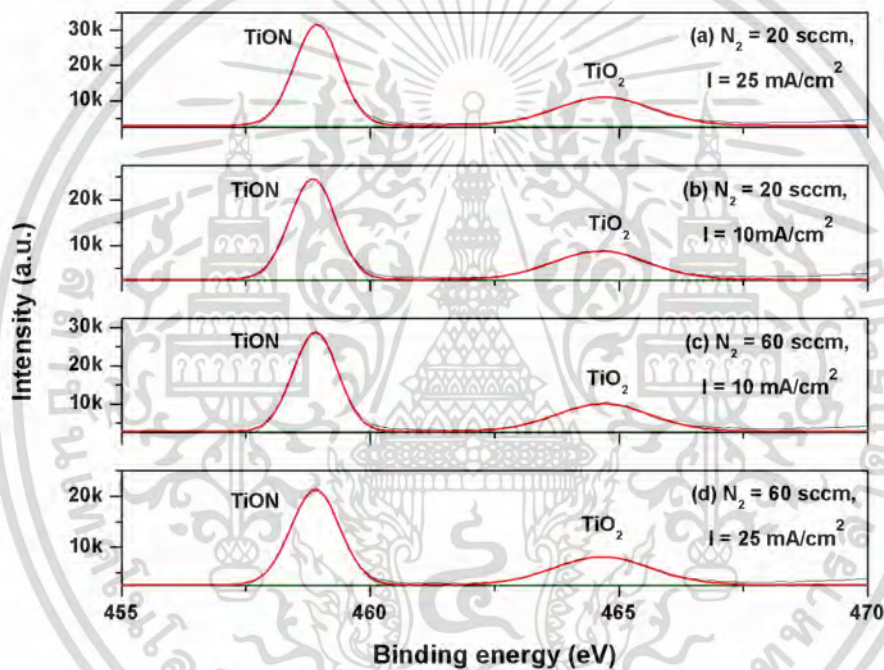


Fig. 4 The titanium 2p (Ti^{2p}) core level spectra of four samples under different conditions: (a) N₂ = 20 sccm/I = 25 mA/cm², (b) N₂ = 20 sccm/I = 10 mA/cm², (c) N₂ = 60 sccm/I = 10 mA/cm², and (d) N₂ = 60 sccm/I = 25 mA/cm²

The nitrogen 1s (N^{1s}) core level spectra of each different sample are shown in Fig. 5. The significant peak at 396.8 eV corresponds to the TiN structure (Kim *et al.*, 1996). However, this peak shows a silent feature and almost no signature in Fig. 5(b). This indicates that more of the TiN structure is deposited on the film at both high N₂ flow rate and current density. Since the enthalpy of formation

of TiO_2 ($\Delta H_f = -944 \text{ kJ/mol}$) is much less than that of TiN ($\Delta H_f = -338 \text{ kJ/mol}$) (Martin *et al.*, 2001; Lu *et al.*, 2004), TiO_2 should be more easily formed than TiN at standard conditions.

In addition, a broad peak is observed (ranging from 398 to 405 eV) for all the samples. This peak was deconvoluted and fitted to two peaks at binding energies of 399.2 eV and 402.4 eV. The first peak was associated with the TiON phase (Kim *et al.*, 1996). Greczynski *et al.* (2016) reported that a new broad peak form at 402.4 eV due to interstitially incorporated molecular nitrogen. TiO_2 formation results in a release of molecular N_2 according to the reaction $\text{TiN} + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO}_2 + \frac{1}{2}(\text{N}_2)$ (Esaka *et al.*, 1997; Greczynski *et al.*, 2016).

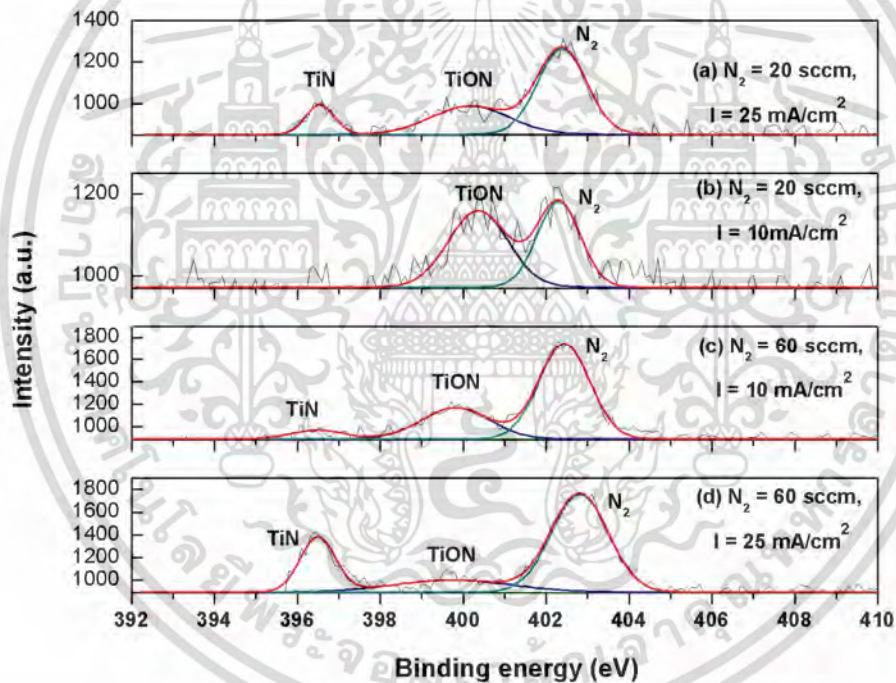


Fig. 5 Nitrogen 1s (N^{1s}) core level spectra of four samples under different conditions: (a) $\text{N}_2 = 20 \text{ sccm/}$ $I = 25 \text{ mA/cm}^2$, (b) $\text{N}_2 = 20 \text{ sccm/}$ $I = 10 \text{ mA/cm}^2$, (c) $\text{N}_2 = 60 \text{ sccm/}$ $I = 10 \text{ mA/cm}^2$, and (d) $\text{N}_2 = 60 \text{ sccm/}$ $I = 25 \text{ mA/cm}^2$

Effect of current density

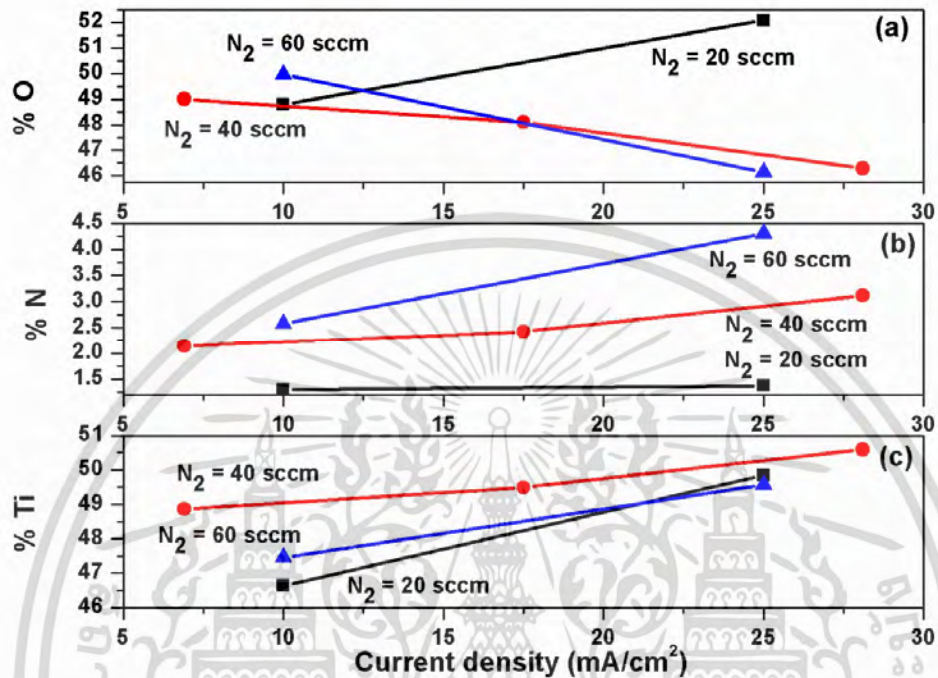


Fig. 6 Elemental compositions of TiON films as a function of current density: (a) oxygen (b) nitrogen and (c) titanium contents (unit in %).

The effects of current density on elemental composition (Ti:N:O) are described in this section. In Fig. 6a, the O content increases as the current density increases for the low N_2 gas flow rate (20 sccm). This result is consistent with Barhai *et al.* (2010) and was expected since higher current density signifies more ionization of the oxygen atoms in the plasma. The ratio of N_2 and O_2 flow rate was 12:1 in the work of Barhai *et al.* (2010) while the ratio is approximately 8:1 in this study. When the N_2 flow rate was increased to 40 and 60 sccm, it also increased the nitrogen content with the decrease of oxygen content. The increase of N_2 flow rate enhanced the reaction of nitrogen with titanium. The N content of TiON films slightly increases as the current density increased for the low N_2 gas flow rate (20 sccm), as shown in Fig. 6b. When the N_2 gas flow rate increases, the current density appeared more effective in increasing the N content. It may cause the increase of ionization of nitrogen-species due to increasing plasma current density. In Fig. 6C, the Ti content increases with increasing current density for all the

different N_2 flow rates. It causes the increase of the amount and kinetic energy of sputtering ions, which bombard the Ti target and gain more Ti atoms dropped from the target to the substrate. In addition, a major portion of the film has a composition corresponding to titanium oxide.

Effect of N_2 flow rate

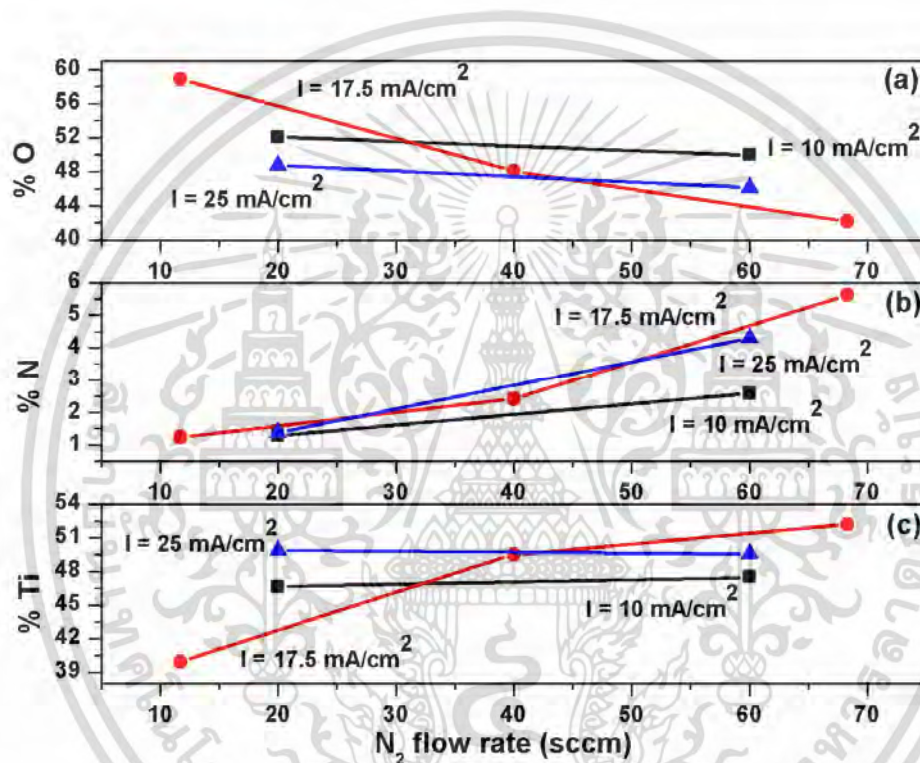


Fig. 7 Elemental compositions of TiON films as a function of N_2 flow rate: (a) oxygen (b) nitrogen and (c) titanium contents (unit in at.%).

Fig. 7a and 7b show the corresponding increase of N content and decrease of O content with increasing N_2 flow rate. The O_2 gas flow rate was kept constant at lower rate (2.5 sccm) while the N_2 flow rate was varied between 10 to 70 sccm. Nitrogen is a reactive gas, but it has a lower reaction compared to oxygen. The increase of N_2 gas increased the probability of nitrogen to react with titanium and then form the TiN and/or TiON structures into the films. The N_2 flow rate is an important parameter to control the chemical composition. However, the N_2 flow rate in the range of 20-60 sccm has a slight

influence on the Ti content, as seen in Fig. 7c. The current density has greater dominance than the N₂ gas flow rate for Ti content.

Cytotoxic Test

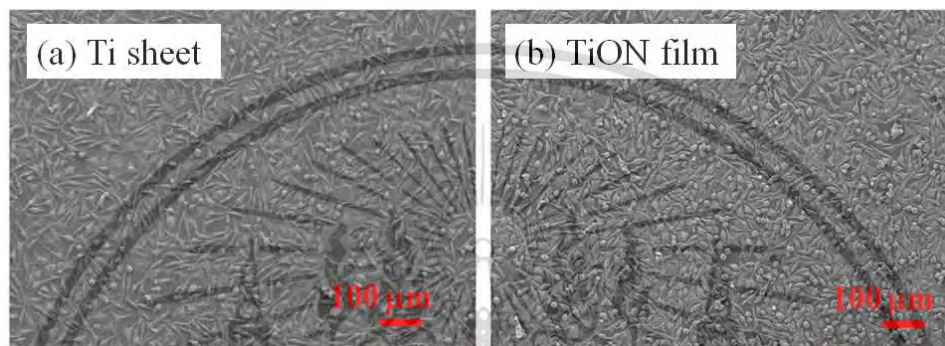


Fig. 8 Typical SEM micrographs of the L929 fibroblast cells on a (a) Ti sheet and (b) TiON film coated on SS316L.

SEM images of titanium and a TiON film on SS316L substrates attached with L929 fibroblast cells are shown in Fig. 8(a) and 8(b). The TiON film did not show any cytotoxic reaction in comparison with the titanium substrate when the films were kept in contact with fibroblast cells. The amount of cells on the TiON film is more than the amount on the titanium substrate, indicating good biocompatibility. Cytotoxicity studies revealed that all these coatings passed the test; hence, the coatings could be classified as non-cytotoxic material and have a potential for industrial decorative coating applications.

Conclusions

In conclusion, the colours of TiON thin films were investigated under various current densities and N₂ flow rates using the response surface methodology technique. The statistical analysis shows the significance of the model fit of the experimental data. Our study resulted in four conclusions:

1. It can be observed that the a* value of TiON thin films tended to be a negative value with a N₂ gas flow rate greater than 50 sccm or a current density higher than 19 mA/cm².

2. It can be observed that the b^* value of TiON thin films tended to be a negative value with a N_2 gas flow rate in the range of 30-55 sccm or a current density higher than 20 mA/cm².
3. The high current density directly affects the Ti content while the ratio of N_2 to O_2 flow rate affects the O and N contents in the films.
4. The cytotoxic test indicated the good biocompatibility of TiON films.

References

- [1] Rizzo, A, Signore, MA, Mirengi, L, Luccio, TD 2009 Synthesis and characterization of titanium and zirconium oxynitride coatings. *Thin Solid Films.*, **517**:5956-5964.
- [2] Banakh, O, Moussa, M, Matthey, J, Pontearso, A, Lorente, MC, Sanjines, R, Fontana, P, Wiskott, A, Durual, S 2014 Sputtered titanium oxynitride coatings for endosseous applications: Physical and chemical evaluation and first bioactivity assays. *Appl. Surf. Sci.*, **317**:986-993.
- [3] Do, H, Dai, VT, Tian, JS, Yen, TC, Chang, L 2014 Structural and nanoindentation studies of epitaxial titanium oxynitride (001) films grown on MgO (001) substrate. *Surface & Coatings Technology.*, **251**:1-6.
- [4] Subramanian, B, Muraleedharan, CV, Ananthakumar, R, Jayachandran, M 2011 A comparative study of titanium nitride (TiN), titanium oxy nitride (TiON) and titanium aluminum nitride (TiAlN), as surface coatings for bio implants. *Surface & Coatings Technology.*, **205**:5014-5020.
- [5] Barhai, PK, Kumari, N, Banerjee, I, Pabi, SK, Mahapatra, SK 2010 Study of the effect of plasma current density on the formation of titanium nitride and titanium oxynitride thin films prepared by reactive DC magnetron sputtering. *Vacuum.*, **84**:896-901.
- [6] Gingley, DS 2010 Handbook of Transparent Conductors, Springer, USA.
- [7] Braic, M, Balaceanu, M, Vladescu, A, Kiss, A, Braic, V, Epurescu, G, Dinescu, G, Moldovan, A, Birjega, R, Dinescu, M 2007 Preparation and characterization of titanium oxy-nitride thin films. *Appl. Surf. Sci.*, **253**:8210-8214.

- [8] Jeyachandran, YL, Narayandass, SK, Mangalaraj, D, Areva, S, Mielczarski, JA 2007 Properties of titanium nitride films prepared by direct current magnetron sputtering. *Mat. Sc. Eng:A* ., **445-446**:223-236.
- [9] I. Noshadi, N.A.S. Amin, and Richard S. Parnas 2012 Continuous production of biodiesel from waste cooking oil in a reactive distillation column catalyzed by solid heteropolyacid: Optimization using response surface methodology (RSM). *Fule.*, 94:156–164.
- [10] F. Gu"l Boyaci San, I. Isik-Gulsac, and O. Okur 2013 Analysis of the polymer composite bipolar plate properties on the performance of PEMFC (polymer electrolyte membrane fuel cells) by RSM (response surface methodology). *Energy.*, **55**:1067-1075.
- [11] Reddey, LVA, Wee, YJ, Yun, JS, Ryu, HW 2008 Optimization of alkaline protease production by batch culture of *Bacillus* sp. RKY3 through Plackett-Burman and response surface methodological approaches. *Bioresour Technol.*, **99**:2242–2249.
- [12] Braic M, Balaceanu M, Vladescu A, Kiss A, Braic V, Epurescu G, et al 2007 Preparation and Characterization of Titanium Oxynitride Thin Films. *Applied Surface Science.*, **253**: 8210-8214.
- [13] Kim KH, Lee SH 1996 Comparative studies of TiN and $Ti_{1-x}Al_xN$ by plasma-assisted chemical vapor deposition using a $TiCl_4/AlCl_3/N_2/H_2/Ar$ gas mixture. *Thin Solid Films.*, **283**(1-2):165-170.
- [14] Martin N, Sanjines R, Takadom J, Levy F 2001 Enhanced sputtering of titanium oxide, nitride and oxynitride thin films by the reactive gas pulsing technique. *Surf Coat Technol.*, **142–144**:615-620.
- [15] Lu, CJ, Zhang, J, Li, ZQ 2004 Structural evolution of titanium powder during ball milling in different atmospheres. *J Alloy Compd.*, **381**: 278–283.
- [16] G.Greczynski, L.Hultman 2016 Self-consistent modelling of X-ray photoelectron spectra from air-exposed polycrystalline TiN thin films. *Applied Surface Science.*, **387**:294-300.
- [17] F. Esaka, K. Furuya, H. Shimada, M. Imamura, N. Matsubayashi, H. Sato, A. Nishijima, A. Kawana, H. Ichimura, T. Kikuchi 1997 Comparison of surface oxidation of titanium nitride and chromium nitride films studied by x-ray absorption and photoelectron spectroscopy. *Vac. Sci. Technol.*, **A 15**:2521.

[18] G. Greczynski, S. Mráz, L. Hultman, J.M. Schneider 2016 Venting temperature determines surface chemistry of magnetron sputtered TiN films. *Appl. Phys. Lett.*, **108**.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้