การสังเคราะห์พื้นผิวอะโนดิกไทเทเนียมออกไซด์เพื่อประยุกต์ใช้ในการสร้างขั้วขยายสัญญาณรามาน

ชยางกูร มังกรกาญจน์

โครงงานพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุนาโน

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2558

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

FABRICATION OF ANODIC TITANIUM OXIDE (ATO) FOR APLLICATION TO SURFACE ENHANCE RAMAN SPECTROSCOPY (SERS)

CHAYANGKOON MANGKORNKARN

THIS SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF
BACHELOR OF ENGINEERING IN NANOMATERIALS ENGINEERING
COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY KMITL
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
2015

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

COPYRIGHT 2015

COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาควิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
โครงงานพิเศษ

หัวข้อโครงงานพิเศษ การสังเคราะห์พื้นผิวอะโนดิกไทเทเนียมออกไซด์เพื่อประยุกต์ใช้ในการสร้างขั้วขยายสัญญาณรามาน

Special Project Title Fabrication of anodic titanium oxide (ATO) for application to surface enhance raman spectroscopy

นักศึกษา นายชยางกูร มังกรกาญจน์

รหัสประจำตัว 55110013

ปริญญา วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต

ภาควิชา นาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี

สาขาวิชา วิศวกรรมวัสดุนาโน

ปีการศึกษา 2558

อาจารย์ที่ปรึกษา ดร.กรกช อ่อนละออ

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ผศ.ดร.อภิลักษณ์ เอียดเอื้อ
ดร.มติ ห่อประทุม

คณะกรรมการสอบโครงงานพิเศษ	ลายมือชื่อ
ผศ.ดร. วรรณวิลัย วิทยากร	
ผศ.ดร. ทุติยาภรณ์ ทิวาวงศ์	
ดร.กรกช อ่อนละออ	
ผศ.ดร.อภิลักษณ์ เอียดเอื้อ	

ภาควิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบังอนุมัติให้โครงงานพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมวัสดุนาโน

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุธี ชุติไพจิตร)
หัวหน้าภาควิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี
วันที่...๒๓... เดือน...มิถุนายน...พ.ศ. 2559

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การสังเคราะห์พื้นผิวอะโนดิกไทเทเนียมออกไซด์เพื่อประยุกต์ใช้ในการสร้างขั้วขยายสัญญาณรามาน
นักศึกษา	นายชยางกูร มังกรกาญจน์
รหัสประจำตัว	55110013
ปริญญา	วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชา	วิศวกรรมวัสดุนาโน
พ.ศ.	2558
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	ดร.กรกช อ่อนละออ
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ผศ.ดร.อภิลักษณ์ เอียดเอื้อ ดร.มติ ห่อประทุม

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้มุ่งศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อโครงสร้างของอะโนดิกไทเทเนียมออกไซด์ (Anodic Titanium Oxide ; ATO) แบบฟิล์มบาง และความสามารถในการขยายสัญญาณรามานและความสามารถในการนำกลับมาใช้ใหม่ของขั้วขยายสัญญาณรามาน (SERS) ที่สร้างขึ้นโดยมี ATO แบบฟิล์มบางเป็นองค์ประกอบหลัก เริ่มจากการสร้างฟิล์มบางไทเทเนียมที่มีความหนาประมาณ 580 นาโนเมตร และมีลักษณะเนื้อฟิล์มหนาแน่น ผิวหน้าเรียบ สามารถนำไปใช้ในการทำอะโนไดเซชั่นได้ โดยจะใช้เงื่อนไขศักย์ไฟฟ้าและเวลาในการทำอะโนไดเซชั่นต่างกัน จากการทดลองใช้ศักย์ไฟฟ้าต่างกันที่ 20, 40 และ 60 โวลต์ เป็นเวลา 5 นาทีพบว่า เกิดลักษณะรูพรุนขึ้น โดยขนาดของรูพรุนที่ได้อยู่ในช่วง 20-50 นาโนเมตร จากนั้นจึงได้ทำการอไดเซชั่นโดยใช้ศักย์ไฟฟ้าที่ 40 โวลต์เป็นเวลา 10,15 และ 20 นาที การทดลองพบว่าขนาดของรูพรุนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นในช่วง 15 นาทีแรก และจะค่อยๆเข้าสู่ค่าคงที่ แต่ในขณะเดียวกันกลับมีลักษณะชั้นออกไซด์ที่มีโครงสร้างท่อกลวงที่มีแนวโน้มยาวเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องตามเวลา ซึ่งชิ้นงานที่ทำด้วยเงื่อนไขศักย์ไฟฟ้า 40 โวลต์ 20 นาที นั้นมีขนาดรูพรุนและความหนาของชั้นออกไซด์ที่เหมาะสม จึงได้นำชิ้นงานนี้ไปทำการติดอนุภาคทองลงบนชิ้นงาน ATO เพื่อเพิ่มคุณสมบัติในการขยายสัญญาณรามาณ โดยได้ทำการแช่ชิ้นงาน ATO ในสารละลาย $HAuCl_4$ โดยจะเรียกว่าเป็นขั้ว SERS จากนั้นได้ทำการทดสอบประสิทธิภาพการขยายสัญญาณรามาณและการทดสอบความสามารถในการนำกลับมาใช้ใหม่ โดยขั้ว SERS ที่สร้างขึ้นจะถูกแช่ในสารละลาย Methylene Blue (MB) จากนั้นนำไปวัดสัญญาณรามานที่เกิดขึ้น โดยมีลักษณะสัญญาณที่แสดงถึงสาร MB ขึ้นอย่างชัดเจน จากนั้นขั้ว SERS จะถูกนำไปฉายแสง UV เป็นเวลา 3 ชั่วโมงเพื่อให้ขั้ว SERS เกิดปฏิกิริยา Self-Cleaning และนำมาวัดสัญญาณรามานอีกครั้ง ผลพบว่าไม่มีสัญญาณของสาร MB เหลืออยู่เลย และเมื่อนำขั้ว SERS ไปแช่สารละลาย MB และนำมาวัดอีกครั้งสัญญาณเหล่านั้นก็กลับมา จึงสรุปได้ว่าขั้ว SERS ที่สร้างขึ้นโดยใช้ ATO แบบฟิล์มบางติดอนุภาคทองนั้นสามารถวัดสัญญาณรามาณได้ และยังสามารถนำมาใช้ได้มากกว่าหนึ่งครั้งผ่านกระบวนการฉายแสง UV เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Thesis Title	Fabrication of anodic titanium oxide (ATO) for application to surface enhance raman spectroscopy
Student	Chayangkoon Mangkornkarn
Student ID	55110013
Degree	Bachelor of Engineering
Program	Nano Material Engineering
Year	2015
Thesis Advisor	Dr. Korakot Onlaor
Thesis Co-Advisor	Asst.Prof.Dr.Apiluck Eiad-Ua
	Dr.Mati Horprathum

Abstract

This research is focusing on thin film anodic titanium oxide (ATO) morphologies that effected by voltage and time applied in anodization process and abilities to enhace Raman signal and also the capability to resue of SERS probe base on thin film ATO. 580 nm thick titanium thin film was develop by DC-magnetron sputtering by using power of 100 W for 60 minute.The Ti thin film were anodized by voltage from 40-60 V achieved with 20-50 nm pore size and varie time from 5-20 minute by using 40 V has shown the structure of TiO_2 nanotube, called as ATO template. ATO template then attached with Gold (Au) nano particle by hydrothermal process in $HAuCl_4$ solution to gain ability of Raman signal enhancement, called as ATO based SERS which tested with 10^{-5} M Methylene Blue (MB). SERS probe was immersed in MB solution for 30 minute and then use micro raman system to observed Raman signal of MB. The Signal of MB on ATO based SERS is very high compared to Signal from using Ti thin film as SERS probe. With photocatalyst properties of ATO, ATO based SERS was exposed to UV light for 3 hour in order to clean MB on its surface then reobserved the Raman signal again. The result of Raman tested after UV exposed is every signal that identicated MB was not shown up. ATO based SERS then immersed in MB solution again for 30 minute and reobserved the Raman signal. After immersed in MB for the second time, Raman signal of MB has shown up again. As the result we can conclude that, ATO based SERS can be use as SERS probe and can be reuse more than once by exposing to UV light for 3 hour.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยดีเนื่องจากได้รับความกรุณาอย่างสูงจากดร.กชกร อ่อนละออ อาจารย์ที่ปรึกษางานวิจัย และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อภิลักษณ์ เอียดเอื้อ อาจารย์รองที่ปรึกษางานวิจัย และวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง ที่ได้ให้ความอนุเคราะห์ช่วยเหลือในด้านต่างๆไม่ว่าจะเป็นความรู้ต่างๆ การเขียนงานวิจัย การทดลองและการวิเคราะห์ผลต่างๆ ตลอดจนถึงการปรับแต่ง แก้ไขข้อบกพร่องต่างๆในงานวิจัยฉบับนี้ ผู้วิจัยขอขอบพระคุณอาจารย์ทั้งสองเป็นอย่างสูงสำหรับความช่วยเหลือทุกอย่างตลอดการทำงานวิจัยที่ผ่านมา

ผู้วิจัยต้องขอขอบพระคุณดร.มติ ห่อประทุม รองที่ปรึกษางานวิจัย และนางสาวเบญจรงค์ สำราญสุขเสมอ พี่เลี้ยงที่คอยดูแลผู้วิจัย และพี่ๆทุกๆคนจากห้องวิจัยเทคโนโยยีฟิล์มบางเชิงแสง (Optical thin-film Technology Research Laboratory, OTL) ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (เนคเทค, NECTEC) สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช., NSTDA) ที่ได้คอยชี้แนะ คอยสอน คอยช่วยเหลือและสนับสนุนอุปกรณ์ต่างๆในการทดลองและวัดผลต่างๆตลอดการวิจัย ร่วมไปถึง โครงการ COE จากศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ (Nanotech) ที่ได้คอยให้ทุนสนับสนุนงานวิจัยแก่ห้องปฏิบัติการวัสดุรูพรุน วิทยาลัยนาโนพระจอมเกล้าลาดกระบัง (Nanoporous Material Lab, NanoKMITL) ซึ่งเป็นแล็บที่ผู้วิจัยได้อาศัยทำวิจัยส่วนหนึ่ง

ผู้วิจัยต้องขอขอบพระคุณไปถึงอาจารย์ทุกท่าน และเพื่อนๆพี่ๆน้องๆทุกคนจากวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระเจ้าเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ได้คอยให้ความช่วยเหลือเล็กๆน้อยๆ และคอยเป็นกำลังใจให้ผู้วิจัย และที่สำคัญที่สุด ผู้วิจัยต้องขอขอบพระคุณบิดา-มารดา ตลอดจนถึงครอบครัวญาติมิตรสนิทสหายทุกท่านที่ได้คอยอยู่เคียงข้างผู้วิจัย ทำให้ผู้วิจัยได้เป็นดั่งทุกวันนี้

อนึ่ง ผู้วิจัยหวังว่าผู้อ่านทุกท่านจะได้ประโยชน์จากงานวิจัยฉบับนี้ม่มากก็น้อย สำหรับข้อบกพร่องต่างๆประการใดที่เกิดขึ้น ผู้วิจัยขอน้อมรับผิดเพียงผู้เดียว และยินดียิ่งที่จะรับฟังคำแนะนำต่างๆจากทุกท่าน เพื่อเป็นประโยชน์ในการพัฒนางานวิจัยต่อไป

ชยางกูร มังกรกาญจน์

ผู้วิจัย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย....................I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ....................II
กิตติกรรมประกาศ....................III
สารบัญ....................IV
สารบัญตาราง....................VII
สารบัญภาพ.................... VIII
บทที่ 1 บทนำ 1
1.1 ความเป็นมา และความสำคัญของงานวิจัย 1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย 2
1.3 ขอบเขตการดำเนินวิจัย....................2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย....................2
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง....................3
2.1 Raman Spectroscopy....................3
2.1.1 ทฤษฎีเบื้องต้นของ Raman Spectroscopy 3
2.2 Surface Enhance Raman Spectroscopy (SERS) [1] 6
2.2.1 Enhancement Mechanic [1]....................7
2.3 ไทเทเนียม (Titanium)....................9
2.3.1 คุณสมบัติเบื้องต้นของไทเทเนียม 9
2.3.2. Titanium Dioxide [8] 11
2.4 กระบวนการอะโนไดเซชั่น (Anodization) 14
2.4.1 ระบบการอะโนไดเซชั่นแบบพื้นฐาน.................... 14
2.4.2 Anodic Titanium Dioxide (ATO).................... 15
2.4.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับ ATO.................... 17

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.5 การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธี Sputtering 19
2.5.1 ทฤษฎีเชิงฟิสิกส์ของ Sputtering 19
2.5.3 ค่ายีลด์ของสปัตเตอริง (Sputtering yield: S) [23] 23
2.5.4 ขบวนการก๊าซดิสชาร์จ (Gas discharge process) [23] 24
2.6 Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) 31
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย 33
3.1 การสร้าง ATO Template 33
3.1.1 การสร้างฟิล์มบางไทเทเนียม 33
3.1.2 กระบวนการ Anodization 40
3.2 การปลูกอนุภาคทองโดยวิธี HydroThermal 48
3.3 การทดสอบประสิทธิภาพการขยายสัญญาณของขั้ว SERS และการทดสอบความสามารถในการนำกลับมาใช้ใหม่ 48
3.3.1 การทดสอบประสิทธิภาพการขยายสัญญาณของขั้ว SERS 48
3.3.2 การทดสอบความสามารถในการนำกลับมาใช้ใหม่ 49
บทที่ 4 ผลการวิเคราะห์ข้อมูล 50
4.1. การวิเคราะห์ผลการปลูกฟิล์มบางไทเทเนียม 50
4.1.1 การทดลองปลูกฟิล์มเพื่อหาอัตราการเกิดชั้นฟิล์ม 50
4.2. การวิเคราะห์ผลการทำอะโนไดเซชั่น 51
4.2.1 พฤติกรรมการไหลของกระแสที่ไหลผ่านชิ้นงาน 51
4.2.2 ลักษณะสีของชิ้นงาน 52
4.2.3 ลักษณะของรูพรุนที่เกิดขึ้นหลังการทำ Anodize 52
4.3. การวิเคราะห์ผลการขยายสัญญาณรามาน และการนำมาใช้ใหม่ 56
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย 58
ภาคผนวก 59

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

บรรณานุกรม.. 76

ประวัติผู้เขียน.. 79

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่ **หน้า**

3.1 เงื่อนไขในการปลูกฟิล์มด้วยเครื่อง Sputtering 40
3.2 เงื่อนไขในการปลูกฟิล์มด้วยเครื่อง Sputtering 40

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญภาพ

ภาพที่ หน้า

2.1 ลักษณะการคายพลังงานที่เกิดจากการชนรูปแบบต่างๆ 3

2.2 (ก) ลักษณะฟิล์มอนุภาคทองนาโน และ (ข) กราฟสถิติจำนวนอนุภาคที่มีขนาดต่างๆ ซึ่งพบว่าอนุภาคส่วนใหญ่มีขนาด 5.2 นาโนเมตร 8

2.3 กราฟผลการเปรียบเทียบสัญญาณจากการวัด MB ด้วยเทคนิค Raman ปกติกับเทคนิค SERS 8

2.4 แท่งไทเทเนียมบริสุทธิ์ 99.995% 9

2.5 ลักษณะโครงสร้างเชิงผลึกของไทเทเนียม 11

2.6 ภาพแสดงลำดับการเกิดกระบวนการชะล้างตัวเอง (Self-Cleaning) 12

2.7 ผลการทดลองจากการฉายแสง UV ลงบนฟิล์มโพลิเมอร์ที่มีสัดส่วนต่างๆของ TiO2 ผสมอยู่ 13

2.8 (ก) ผลจากการวัดปริมาณสี Rhodamine B (a*) และ (ข) การเกิดปฏิกิริยา Self-Cleanign (Γ(a*)) ตามเวลาในการฉายแสง 13

2.9 ระบบ อะโนไดเซชั่น แบบพื้นฐาน 14

2.10 กระบวนการเกิดชั้นท่อไทเทเนีย(ATO) 15

2.11 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด(SEM) ของลักษณะท่อ ATO ความหนา 7μm ที่สร้างในสารละลาย Ethylene Glycol + 0.5%wt NH4F 16

2.12 ลักษณะพื้นผิวของแผ่นไทเทเนียมหลังกระบวนการต่างๆ 17

2.13 ลักษณะพื้นผิวของแผ่นไทเทเนียมหลังการใช้ความดันไฟฟ้าต่างกันที่ (ก) 3 V, (ข) 20 V, (ค) 30 V และ (ง) 40 V 18

2.14 ลักษณะพื้นผิวของแผ่นไทเทเนียมหลังการใช้เวลาในกระบวนการ Anodize ต่างกันที่ (ก) 5 นาที, (ข) 10นาที, (ค) 30นาที และ (ง) 60นาที 18

2.15 ส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่อง DC Sputtering 25

2.16 (ก) การเกิดแถบมืดและแถบสว่าง (ข) ศักย์ไฟฟ้า (ค) สนามไฟฟ้า (ง) ความหนาแน่นประจุ และ (จ) กระแสไฟฟ้า ภายในระบบสปัตเตอริง 26

2.17 แผนภาพภายในเครื่อง Magnetron Sputtering 28

2.18 เส้นทางการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนเมื่ออยู่ในสนามไฟฟ้า ε และสนามแม่เหล็ก B (ก), (ค) ε ขนานกับ B (ข) ε= 0 และ (ง) $\varepsilon \perp$ B 29

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญภาพ(ต่อ)

ภาพที่ หน้า

2.19 แผนภาพภายในเครื่อง RF-Sputtering 30
2.20 โครงสร้างหลักกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราด 32
3.1 แผนภาพการดำเนินการโดยรวม 33
3.2 ระบบ DC-Magnetron Sputtering ที่ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (NECTEC) 34
3.3 ระบบสูญญากาศ DC-Magnetron Sputtering ที่ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (NECTEC) 34
3.4 เป้า (Target) ไทเทเนียมบริสุทธิ์ 99.999% 35
3.5 การติดแผ่นซิลิกอนลงบน Substrate Holder 36
3.6 Rotary Pump ที่ใช้ในระบบ จากบริษัท PFEIFFER Vacuum 36
3.7 Turbo Pump ที่ใช้ในระบบ จากบริษัท PFEIFFER Vacuu 37
3.8 Power Supply ที่ใช้ในระบบ จากบริษัท The Advanced Energy รุ่น Pinnacle Plus+ 38
3.9 สารละลาย Ethylene Glycol จากบริษัท J.T.Baker 41
3.10 Ammonium Fluoride (NH_4F) จากบริษัท Merck 41
3.11 บีเกอร์ขนาด 1000 ml 42
3.12 Slide Regulator 42
3.13 หม้อแปลงไฟ AC to DC 43
3.14 Multimeter รุ่น UNI-T UT61E 43
3.15 ลักษณะชิ้นงานไทเทเนี่ยม 44
3.16 ลักษณะชิ้นงานหลังติดสายไฟ 44
3.17 ลักษณะชิ้นงานหลังเคลือบด้วย Epoxy 45
3.18 ระบบ Anodize 46
3.19 หน้าต่างโปรแกรมบันทึกค่าจาก Multimeter ที่พัฒนาโดย NECTEC 47
3.20 เครื่องวัดสัญญาณรามานที่ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (NECTEC) 49
3.21 เครื่องฉายแสง UV 49
4.1 ลักษณะฟิล์มบางที่ปลูกด้วยเงื่อนไขเวลา 30 นาที 50
4.2 ลักษณะของเนื้อฟิล์มที่จะนำไปใช้งานจริง 50
4.3 กราฟเปรียบเทียบค่ากระแสที่ไหลผ่านชิ้นงานในระหว่างทำการ Anodize 51

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญภาพ(ต่อ)

ภาพที่ หน้า

4.4 ลักษณะสีของชิ้นงานที่ผ่านการ Anodize มาแล้ว 52

4.5 ลักษณะของเนื้อฟิล์มที่ผ่านการ Anodize เป็นเวลา 5 นาที ที่ใช้ศักย์ไฟฟ้าต่างกัน 53

4.6 ขนาดของรูพรุนของชิ้นงานที่ผ่านการ Anodize โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าต่างกัน 53

4.7 ลักษณะของเนื้อฟิล์มที่ผ่านการ Anodize ที่ใช้ศักย์ไฟฟ้า 40 โวลต์ เป็นเวลต่างกัน 54

4.8 กราฟแสดงขนาดของรูพรุนที่เกิดขึ้นบนชิ้นงานที่ผ่านการ Anodize โดยใช้เวลาต่างกัน 55

4.9 กราฟความหนาของชั้นฟิล์มออกไซด์ที่เกิดขึ้นจากการใช้เวลาต่างกัน 55

4.10 กราฟสัญญาณรามานของสาร Methylene Blue (MB) ที่ได้จากการทดสอบ ประสิทธิภาพขั้ว SERS ที่สร้างขึ้นจาก ATO Template ติดอนุภาคทอง 56

4.11 กราฟสัญญาณรามานของสาร MB 57

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1
บทนำ

1.1 ความเป็นมา และความสำคัญของงานวิจัย

SERS หรือ Surface Enhance Raman Spectroscopy เป็นเทคนิคการวิเคราะห์สารแบบรามาน (Raman Spectroscopy) รูปแบบหนึ่งที่สามารถขยายสัญญาณจากรามานรูปแบบเดิมได้ เนื่องจากการวัดรามานรูปแบบเก่านั้นให้ค่าสัญญาณที่ต่ำ ความสามารถในการขยายสัญญาณของ SERS นั้นมากได้ถึง 10^{4-14} เท่า [1],[2] ซึ่งการขยายสัญญาณระดับนี้ทำให้ SERS สามารถวัดสารที่มีปริมาณน้อยมากๆได้ และด้วยข้อดีของการวัดรามานแบบเก่าที่มีความรวดเร็ว สามารถวัดสารที่อยู่ในสถานะของแข็งและของเหลวได้ และมีความแม่นยำสูง SERS จึงกลายเป็นที่นิยมในหมู่นักวิจัย ที่ต่างก็พัฒนา SERS ให้มีความสามารถขยายสัญญาณได้มากขึ้นไป โดยกลไกการขยายสัญญาณหลักของ SERS นั้น อยู่ที่ความขรุขระของพื้นผิวโลหะ โดยโลหะส่วนใหญ่ที่นิยมใช้คือทอง (Gold, Au) และเงิน (Silver, Ag) [3] การสร้างพื้นผิวของโลหะให้ขรุขระนั้นสามารถทำได้หลายวิธี เช่นการปลูกอนุภาคโลหะลงบนผิววัสดุเลย หรือจะทำการปลูกอนุภาคบนพื้นผิวที่ถูกทำให้ขรุขระมาแล้วก็ได้ ข้อเสียหลักของ SERS ในปัจจุบันคือ การที่ใช้ได้เพียงครั้งเดียว ไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ ในกรณีที่มีตัวอย่างที่จะวัดหลายตัวก็อาจทำให้ต้องใช้ต้นทุนที่สูงขึ้นสำหรับการสร้าง SERS หลายๆชิ้น

ATO หรือ Anodic Titanium Oxide คือออกไซด์ของไทเทเนียม (ไทเทเนียมไดออกไซด์, ไทเทเนีย, TiO_2) ที่เกิดขึ้นโดยกระบวนการ อะโนไดเซชั่น หรือการกัดกร่อนเชิงไฟฟ้าเคมีรูปแบบหนึ่ง โครงสร้างของ ATO นั้นจะมีลักษณะเป็นท่อนาโน (Nanotube) อยู่ภายในชั้นออกไซด์ โดยคุณสมบัติหนึ่งที่โดดเด่นมากของ TiO_2 ก็คือคุณสมบัติในการชะล้างตัวเอง (Self-Cleaning) หรือก็คือปฏิกิริยา Photocatalyst [4] คือการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง เนื่องจากว่าค่าช่องว่างพลังงาน (Energy Band Gap; Eg) ของ TiO_2 นั้นกว้างเหมาะสมกับพลังงานแสงในช่วง Visible Light พอดี (โครงสร้างผลึกแบบ Rutile มีค่า Eg ประมาณ 3.0 eV, ในขณะที่แสงความยาวคลื่น 400 นาโนเมตร มีพลังงาน 3.1 eV) ในขณะเดียวกัน ในกระบวนการ อะโนไดเซชั่น สามารถควบคุมลักษณะโครงสร้างต่างๆเช่น ความหนาของชั้น Oxide, ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโน, ผนังของท่อนาโน และความหนาแน่นของท่อนาโนที่เกิดขึ้นได้ผ่านการเปลี่ยนตัวแปรที่ง่ายต่อการควบคุมอย่าง ความดันไฟฟ้าที่ใช้ เวลาที่ใช้ และสารละลายที่ใช้

ด้วยคุณสมบัติ Photocatalyst และความสามารถในการควบคุมลักษณะพื้นผิวของ ATO นั้น ผู้วิจัยตั้งข้อสันนิฐานว่า ATO นั้นสามารถนำมาใช้เป็นพื้นผิวสำหรับการปลูกอนุภาคโลหะในการสร้าง SERS ได้ โดย SERS นี้จะมีคุณสมบัติ Self-Cleaning ทำให้สามารถนำขั้ว SERS นี้นำกลับมาใช้ใหม่ได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 ศึกษากระบวนการสร้างพื้นผิว ATO และลักษณะโครงสร้าง
1.2.2 ศึกษาความสามารถในการขยายสัญญาณของ SERS ที่ใช้ ATO เป็นพื้นผิวหลังปลูกด้วยอนุภาคทอง
1.2.3 ศึกษาคุณสมบัติ ความสามารถในการชะล้างตัวเองของขั้ว SERS ที่สร้างขึ้น

1.3 ขอบเขตการดำเนินวิจัย

ทำการศึกษาความสามารถในการขยายสัญญาณรามาน และความสามารถในการชะล้างตัวเอง (Self-Cleaning) ของขั้ว SERS ที่สร้างจากแผ่น ATO ที่สร้างขึ้นจากฟิล์มบางไทเทเนียมจากกระบวนการ Sputtering โดยมีเงื่อนไข ศักย์ไฟฟ้า และ เวลา ที่ใช้ในการ Anodize ต่างกัน จากนั้นนำไปปลูกอนุภาคทองด้วยวิธีการ Hydrothermal โดยมีเงื่อนไขในการ Hydrothermal เหมือนกัน และทำการทดสอบความสามารถในการขยายสัญญาณรามานโดยการวัดสัญญาณของสาร Methylene Blue และทำการทดสอบความสามารถในการชะล้างตัวเองโดยการนำขั้ว SERS ที่ผ่านการใช้งานแล้วมาฉายแสงยูวี และนำไปวัดสัญญาณเพื่อดูว่ามีสัญญาณของสาร Methylene Blue อยู่หรือไม่

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย

1.4.1 มีความรู้ในเรื่องระบบและวิธีการปลูกฟิล์มบางในระบบ DC Magnetron Sputtering
1.4.2 มีความรู้ในเรื่องระบบ วิธีการ กระบวนการ อะโนไดเซชั่น และตัวแปรต่างๆในกระบวนการที่มีผลต่อลักษณะโครงสร้างของท่อไทเทเนียมไดออกไซด์
1.4.3 มีความรู้ในเรื่องระบบการวัด SERS และสามารถใช้เครื่องวัด SERS ได้
1.4.4 สามารถสร้างขั้ว SERS จากแผ่น ATO ได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2
เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 Raman Spectroscopy

รามานสเปกโตรสโคปี เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ ตรวจสอบ และศึกษาโครงสร้างของโมเลกุล โดยอาศัยหลักการกระเจิงของแสงเมื่อมีแสงความถี่เดียวไปกระทบกับโมเลกุลนั้นๆจนเกิดการเปลี่ยนแปลงของพลังงานที่ทำให้โมเลกุลรับเข้าไป และเกิดการกระเจิงแสงโดยการคายพลังงานที่มีความถี่ต่างๆ ซึ่งเรียกว่าการกระเจิงแสงแบบรามาน (Raman Scattering)

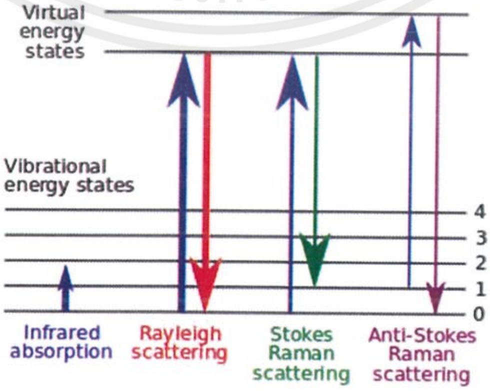
2.1.1 ทฤษฎีเบื้องต้นของ Raman Spectroscopy

2.1.1.1 ทฤษฎีควอนตัมของ Raman Spectroscopy (Quantum Theory of Raman Effect) [5]

การเกิดการกระเจิงแสงของรามาน สามารถอธิบายได้ง่ายๆ โดยใช้ทฤษฎีควอนตัม เมื่อพิจารณาการชนระหว่างคลื่นแสงความยาวคลื่นเดียวกับโมเลกุล มีการชนได้ 2 แบบ คือ

(1) การชนแบบยืดหยุ่น (Elastic collision)
เป็นการชนที่ไม่มีการสูญเสียพลังงาน คลื่นแสงที่กระเจิงหลังจากการชนจะมีพลังงานเท่ากับคลื่นแสงที่ตกกระทบ การกระเจิงแบบนี้เรียกว่า "การกระเจิงแบบเรย์ลี (Rayleigh Scattering)"

(2) การชนแบบไม่ยืดหยุ่น (Inelastic collision)
เป็นการชนที่มีการเปลี่ยนแปลงพลังงานเกิดขึ้น ซึ่งคลื่นแสงที่กระเจิงหลังจากการชน อาจมีพลังงานสูงกว่าหรือต่ำกว่าคลื่นแสงที่ตกกระทบ การกระเจิงแบบนี้เรียกว่า "การกระเจิงแบบรามาน (Raman Scattering)"



ภาพที่ 2.1 ลักษณะการคายพลังงานที่เกิดจากการชนรูปแบบต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.1.2 ทฤษฎีการเปลี่ยนแปลง Polarizability

กลไกการเกิดการกระเจิงแสงแบบรามานยังสามารถอธิบายได้โดยทฤษฎีการเปลี่ยนแปลง Polarizability ของโมเลกุล ซึ่งเป็นสมบัติของโมเลกุลที่เกี่ยวข้องกับการเกิดการบิดเบี้ยวของพันธะเคมี เมื่อโมเลกุลถูกชนด้วยคลื่นแสงพลังงานสูง จะถูกเหนี่ยวนำโดยสนามไฟฟ้าทำให้เกิดการบิดเบี้ยว โดยที่นิวคลีไอซึ่งมีประจุเป็นบวกจะเคลื่อนที่ไปยังขั้วลบของสนามไฟฟ้า ส่วนอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ไปยังขั้วบวก การแยกของประจุที่เกิดขึ้นเช่นนี้ทำให้โมเลกุลเกิดการเหนี่ยวนำให้เกิดสภาพขั้วขึ้นมาชั่วคราว (induced electric dipole moment) กล่าวได้ว่าโมเลกุลถูกโพลาไรซ์ เกิดการบิดเบี้ยวของพันธะเคมีที่เกี่ยวข้องกับการสั่น ซึ่งสามารถเขียนแสดงความสัมพันธ์ระหว่างโมเมนต์ขั้วคู่ (μ), ขนาดของสนามไฟฟ้า (E) ที่เกิดจากคลื่นแสงเลเซอร์ และ Polarizability (α) ของพันธะเคมีได้ดังนี้

$$\mu = \alpha E \tag{2.1}$$

แต่เนื่องจากขนาดของสนามไฟฟ้า (E) จะขึ้นกับคลื่นแสงกระตุ้นที่มีความถี่ υ_0 ทำให้เกิดการบิดเบี้ยวของพันธะเคมี และเวลา t มีผลทำให้โมเมนต์ขั้วคู่เปลี่ยนไปดังแสดงในสมการที่ (2.2)

$$\mu = \alpha E_0 \mathrm{Cos}(2\pi\upsilon_0 t) \tag{2.2}$$

เนื่องจากค่า Polarizability ประกอบด้วย 2 ส่วน โดยส่วนแรกเป็น α_0 ของโมเลกุลที่อยู่ในสภาวะสมดุล และส่วนที่ส องเป็นผลรวมของค่า Polarizability ของโมเลกุลที่เกี่ยวข้องกับการหมุนหรือการสั่นที่ความถี่ υ_v ใดๆ โดยที่ α_n เป็นค่า Polarizability ที่ความถี่ของการหมุนหรือการสั่น υ_v นั้นๆ r_n เป็นระยะห่างจากสมดุลของอะตอม สามารถเขียนแสดงได้ด้วยสมการที่ (2.3)

$$\alpha = \alpha_0 + \sum\left(\frac{\delta\alpha_n}{\delta r}\right) r_n \cos 2\pi\upsilon_v t \tag{2.3}$$

จาก (2.2) และ (2.3) ได้ดังนี้

$$\mu = E_0\alpha_0 \cos 2\pi v_0 t + E_0 \sum\left(\frac{\delta\alpha_n}{\delta r}\right)\cos 2\pi v_v t \cos 2\pi v\, t \tag{2.4}$$

$$\mu = E_0\alpha_0 \cos 2\pi v_0 t + \frac{1}{2}E_0 \sum\left(\frac{\delta\alpha_n}{\delta r}\right) r_n[\cos 2\pi(v_0 - v_v)t + \cos 2\pi(v_0 + v_v)t] \tag{2.5}$$

โดยที่ $$\frac{\delta\alpha_n}{\delta r} \neq 0$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากสมการที่ (2.1.5) แสดงให้เห็นว่า เทอมแรกมีความถี่ของการกระเจิงแสง υ_0 เท่ากับความถี่ของคลื่นแสงกระตุ้น υ_0 และ Polarizability (α_0) ไม่เปลี่ยนแปลง เทอมแรกนี้จึงเป็นการกระเจิงแสงแบบเรย์ลีซึ่งมีความสอดคล้องกับระดับพลังงานที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการเกิดการกระเจิงแสง ส่วนเทอมที่สองซึ่งประกอบไปด้วยการกระเจิงแสงรามานแบบเส้นสโตกส์ด้วยความถี่ (υ_0-υ_v) ที่ต่ำกว่าความถี่ของแสงกระตุ้นและการกระเจิงแสงรามานแบบเส้นแอนติสโตกส์ด้วยความถี่ (υ_0+υ_v) ที่สูงกว่าความถี่ของแสงกระตุ้น และมีค่าของ Polarizability (α_0) เปลี่ยนไปจากค่า Polarizability ที่สภาวะสมดุล

2.1.1.2 หลักการของรามานสเปกโตรสโคปี

รามานสเปคโตรสโคปีเป็นการวัดการกระเจิงคลื่นแสงในช่วงเลขคลื่น 3600-50 cm_{-1} ซึ่งเกิดจากการที่มีแสงเลเซอร์ความถี่เดียว υ_0 และมีความเข้มสูง ชนกับโมเลกุล ทำให้โมเลกุลมีพลังงานสูงขึ้น จนไปอยู่ที่ระดับพลังงานกึ่งสภาวะเร้า (Excited Virtual State) ซึ่งเป็นระดับพลังงานที่อยู่ระหว่างสภาวะพื้นของระดับพลังงานอิเล็กทรอนิกส์ (E_0) และสภาวะเร้าของระดับพลังงานอิเล็กทรอนิกส์ (E_n) ระดับพลังงานกึ่งสภาวะเร้าจะขึ้นอยู่กับพลังงานของแสงเลเซอร์และพลังงานของโมเลกุล พบว่าแสงเลเซอร์ส่วนหนึ่งทำให้เกิดการชนแบบยืดหยุ่น และอีกส่วนหนึ่งเกิดการชนแบบไม่ยืดหยุ่น ซึ่งทำให้โมเลกุลรับพลังงานเพิ่มขึ้นหรือลดลงเท่ากับระดับพลังงานการสั่นหรือการหมุน และเกิดการกระเจิงแสงแบบรามาน

ความถี่ของเส้นสโตกส์จะมีความถี่ต่ำกว่าความถี่ของคลื่นแสงเลเซอร์ ความถี่ของสเปกตรัมของเส้นสโตกส์จะเลื่อนไปทางความถี่ของคลื่นแดง (Red Shift) ส่วนความถี่ของแอนติสโตกส์จะมีเส้นเปกตรัมที่มีความถี่สูงกว่าความถี่ของแสงเลเซอร์ และมีความถี่ของสเปกตรัมเลื่อนไปทางความถี่ของคลื่นสีน้ำเงิน (Blue Shift) เนื่องจากที่ระดับพลังงานสภาวะพื้น จะมีจำนวนโมเลกุลมากกว่าที่ระดับพลังงานสภาวะเร้า จึงทำให้เส้นสโตกส์มีความเข้มการกระเจิงมากกว่าเส้นแอนติสโตกส์ ดังนั้นในเทคนิครามานสเปกโตรสโคปีจึงเลือกใช้สเปกตรัมของเส้นสโตกส์มากกว่าสเปกตรัมของแอนติสโตกส์ ยกเว้นในกรณีที่มีการรบกวนจากการเกิดฟลูออเรสเซนซ์ในสารที่เกิดฟลูออเรสเซนส์ได้ง่ายที่อาจใช้การวัดการกระเจิงแบบแอนติสโตรกส์แทน จึงอธิบายการกระจายตัวของโมเลกุลในระดับพลังงานการสั่นได้ด้วยสมการของ Boltzmann ดังสมการที่ (2.6)

$$\frac{n'}{n} = \frac{g'}{g} \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) \tag{2.6}$$

n, n’ คือ จำนวนโมเลกุลที่อยู่ในระดับการสั่น V=0 และ V=1 ตามลำดับ

g, g’ คือ Degeneracy ในระดับการสั่น V=0 และ V=1 ตามลำดับ

ΔE เป็นผลต่างระหว่างพลังงาน มีหน่วยเป็น J/molecule

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$\Delta E = h\upsilon c$

h เป็นค่าคงที่ของ Plank's

c เป็นความเร็วแสง = 3×10^{10} cm/sec

υ เป็นเลขคลื่น มีหน่วยเป็น cm^{-1}

k เป็นค่าคงที่ของ Boltzmann = 1.28×10^{-23} J/K

T คือ อุณหภูมิ (K)

2.1.1.3 กฎการเลือก (Rule of Mutual)

(1) ถ้าโมเลกุลมีศูนย์กลางของสมมาตร (Center of Symmetry) การสั่นของโหมดใดๆที่เป็น Raman Active จะเป็น IR Inactive และในทางกลับกัน การสั่นของโหมดใดๆที่เป็น IR Active จะเป็น Raman Inactive

(2) โมเลกุลที่ไม่มีศูนย์กลางของสมมาตรจะมีการสั่นบางโหมดที่อาจจะเป็นได้ทั้ง IR Active และ Raman Active

2.2 Surface Enhance Raman Spectroscopy (SERS) [1]

Surface Enhance Raman Spectroscopy (SERS) เป็นเทคนิคการวัดรามานรูปแบบหนึ่งซึ่งสามารถขยายสัญญาณรามานได้โดยอาศัยคุณสมบัติพิเศษของผิวโลหะ ความสามารถในการขยายสัญญาณรามาน(Intensity)นั้นอยู่ในช่วง 10^{4}-10^{6} เท่า หรือ 10^{8}-10^{14} ในบางกรณี สิ่งที่สำคัญสำหรับ SERS คือ การที่สามารถเลือกพื้นที่ในการวัดได้ และความสามารถในการตอบสนองสูง (Highly Sensitive) ซึ่งในการวัดรามานทั่วไปทำไม่ได้ (Raman ศึกษาผิววัสดไม่ได้เพราะ Photon ของแสง Laser สามารถทะลุผ่าน Bulk Material ไปได้ ทำให้เกิดสัญญาณจาก Bulk มาบังสัญญาณรามาน ส่วนการขยายสัญญาณของ SERS นั้นเกิดจากคุณสมบัติของผิววัสดุอยู่แล้ว ซึ่งสัญญาณที่ขยายได้นั้นมากกว่าสัญญาณจาก Bulk นั่นเอง)

หลักการขยายสัญญาณนั้นมีอยู่ 2 กลไก คือ Electromagnetic และ Chemical Enhancement กระบวนการ Electromagnetic นั้นจะขึ้นอยู่กับความขรุขระของผิวโลหะ ในขณะที่ Chemical Enhancement นั้นช่วยเพิ่มความสามารถในการดูดซับ Electromagnetic ให้แก่สารที่จะทำการวัด

SERS ส่วนใหญ่จะใช้ศึกษา/วิเคราะห์สารที่เกาะบน Coinage (Au,Ag,Cu) หรือ Alkaline (Li,Na.K) ซึ่งตามทฤษฎีแล้วโลหะทุกชนิดสามารถขยายสัญญาณได้ แต่โลหะในกลุ่ม Coinage และ Alkaline นั้นสามารถขยายสัญญาณได้ดีที่สุด

ด้วยความสามารถของ SERS ทำให้การวัดรามานสามารถเข้าถึง Interfacial ต่างๆที่ไม่เคยทำได้มาก่อน เช่น Electrochemical, Catalytic, Biological และ Organic System

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2.1 Enhancement Mechanic [1]

กลไกที่สำคัญที่สุดในการขยายสัญญาณรามานใน SERS คือ The Electromagnetic Enhancement ซุ่งมีผลโดยตรงกับความขรุขระ (Roughness) ของผิวโลหะ ซึ่งการสร้างผิวโลหะแบบนี้สามารถทำได้หลายวิธี เช่น Oxidation-Reduction Cycle on Electrode Surface, Vapor Deposition ฯลฯ ซึ่งวิธีเหล่านี้จะทำให้ผิวโลหะนั้นมีอนุภาคหรือกลุ่มก้อนอนุภาคโลหะที่ซึ่งสามารถแสดงสมบัติการขยายสัญญาณได้

ความเข้มของสัญญาณรามารนั้นเป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนาม EM ที่ฉายลงบนสารที่วิเคราะห์ (Analyte)

$$I \propto E^2 \tag{2.7}$$

โดย I คือ Raman Intensity

E คือ สนาม EM รวม ซึ่งมีค่าเท่ากับ

$$E = E_a + E_p \tag{2.8}$$

โดย Ea คือสนามแม่เหล็กไฟฟ้าที่ปล่อยมาจากสารที่เคราะห์

Ep คือสนามแม่เหล็กไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากคุณสมบัติความขรุขระของอนุภาคโลหะ

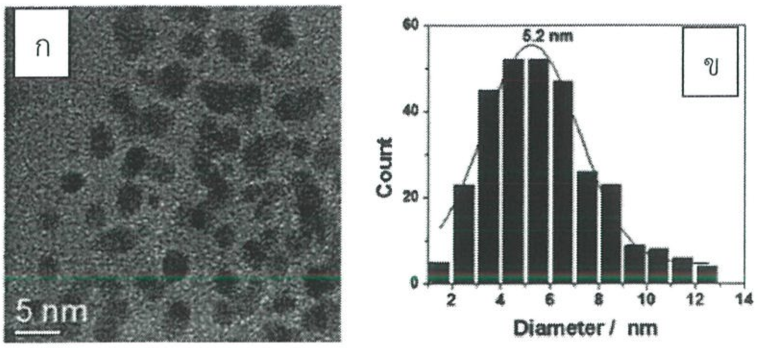
2.2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.2.2.1 Fast detection of paracetamol on a gold nanoparticle–chitosan substrate by SERS [6]

Elias de Barros Santos และคณะวิจัยได้ทำการสร้างขั้ว SERS ขึ้นจากการสร้างฟิล์มอนุภาคทองนาโนโดยการใช้ 10^{-3} molar Tetrachloroauric(III) acid 6 ml ผสมกับ 1mg/mL chitosan 36 mL จะได้สารละลาย AuNP–chitosan แล้วหยดลงบนกระจกสไลด์เป็นปริมาณ 100 μL จากนั้นทำให้แห้งด้วยการนำไปอบที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 15 นาที โดยกระบวนการนี้จะทำทั้งหมด 3 ครั้ง ซึ่งรวมแล้วจะต้องใช้สารละลาย AuNP–chitosan ทั้งหมด 300 μL

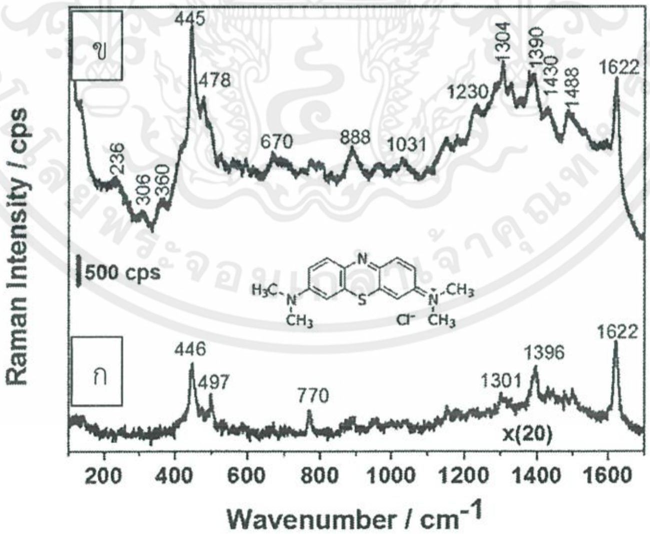
จากการดูโครงสร้างของฟิล์ม AuNP–chitosan นั้นได้ใช้เทคนิค HRTEM โดยพบว่าอนุภาคส่วนใหญ่มีขนาดประมาณ 5.2 นาโนเมตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 2.2 (ก) ลักษณะฟิล์มอนุภาคทองนาโน และ (ข) กราฟสถิติจำนวนอนุภาคที่มีขนาดต่างๆ ซึ่งพบว่าอนุภาคส่วนใหญ่มีขนาด 5.2 นาโนเมตร

ในการทดสอบประสิทธิภาพของขั้ว SERS นั้น ได้ทำการทดสอบด้วยสาร Methylene Blue ($C_{16}H_{18}N_3SCl$; MB) โดยในภาพที่ (2.3 ก) เป็นการวัดผง MB ด้วยเทคนิค Raman ธรรมดา ซึ่งเห็นได้ว่าสัญญาณที่ได้นั้นต่ำมาก ที่พีค 446 cm^{-1} และ 1622 cm^{-1} นั้นคือพีคสัญญาณของ MB โดยสัญญาณที่พล็อตนั้นมีค่าเป็น 20 เท่าของสัญญาณจริงในขณะที่ภาพที่ (2.3 ข) นั้นแสดงถึงสัญญาณที่วัด 10^{-6} molar MB ด้วยขั้ว SERS โดยพีคสัญญาณ 203 และ 306 cm^{-1} นั้นแสดงถึงการสั่นของพันธะ Au-N กับ Au-S ซึ่งหมายถึงโมเลกุลของ MB นั้นถูกดูดซับโดยอนุภาคทอง และยังมีพีคสัญญาณที่ 360, 670, 1031, and 1230 cm^{-1} ที่สามารถเห็นได้จากขั้ว SERS เท่านั้นด้วย



ภาพที่ 2.3 กราฟผลการเปรียบเทียบสัญญาณจากการวัด MB ด้วยเทคนิค Raman ปกติกับเทคนิค SERS

จากงานวิจัยนี้ทำให้เห็นถึงความสามารถในการขยายสัญญาณของเทคนิคการวัดแบบ SERS ซึ่งสามารถวัดสารละลาย MB ที่มีความเข้มข้นต่ำมาก (10^{-6} molar) ได้อย่างชัดเจน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3 ไทเทเนียม (Titanium)

2.3.1 คุณสมบัติเบื้องต้นของไทเทเนียม

ไทเทเนียม เป็นโลหะทรานซิชั่น อยู่คาบที่ 4 หมู่ที่ 4B ในตารางธาตุ มีเลขอะตอม 22 มีลักษณะสีเงินมันวาว มีความหนาแน่นต่ำ แต่มีความแข็งแรงสูง สามารถทนการกัดกร่อนในน้ำทะเลได้ ไทเทเนียมสามารถเกิดอัลลอยกับเหล็ก, อลูมิเนียม, วานาเดียม และโมลิบดีนัม โดยจะได้อัลลอยที่มีน้ำหนักเบา นิยมใช้ในการผลิตอากาศยาน ยุทโธปภัณฑ์ อุตสาหกรรม ยานยนต์ การแพทย์ อุปกรณ์กีฬา เครื่องประดับ และอีกหลายอย่าง [7]

ภาพที่ 2.4 แท่งไทเทเนียมบริสุทธิ์ 99.995%

คุณสมบัติที่เป็นประโยชน์อย่างมากคือความสามารถทนต่อการกัดกร่อนและความแข็งแรงต่อความหนาแน่นสูง เมื่อเทียบกับโลหะชนิดอื่น [8]

2.3.1.1 คุณสมบัติเชิงกายภาพ

ไทเทเนียมมีความหนาแน่นเท่ากับ 4.506 g/cm^2 มีจุดเดือดที่ 1,668 องศาเซลเซียส และมีจุดเดือดที่ 3,287 องศาเซลเซียส ไทเทเนียมนั้นโดดเด่นในเรื่องความแข็งแรงสูงแม้ความหนาแน่นจะน้อย โดยไทเทเนียมเกรดอุตสาหกรรมทั่วไป (ความบริสุทธิ 99.2%) นั้นมีค่า Tensile Strength เท่ากับ 434 MPa หรือเท่ากับ 63,000 psi ซึ่งมากพอๆกับเหล็กกล้า แต่มีน้ำหนักที่เบากว่า ไทเทเนียมนั้นหนาแน่นน้อยกว่าอลูมิเนียม 60% แต่มีความแข็งแรงมากกว่าถึงเท่าตัว [9] อย่างไรก็ตาม ไทเทเนียมจะศูนย์เสียความแข็งก็ต่อเมื่อให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงกว่า 430องศาเซลเซียส [9] ไทเทเนียมนั้นอาจจะไม่แข็งแรงเท่ากับเหล็กกล้าที่ผ่านการชุบแข็ง ไม่เหนี่ยวนำสนามแม่เหล็ก และมีความสามารถในการนำความร้อนและไฟฟ้าต่ำ ไทเทเนียมอัลลอยเองก็มีความเหนียวที่ต่ำกว่าวัสดุอื่นๆเช่นอลูมิเนียมอัลลอยและคาร์บอนไฟเบอร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3.1.2 คุณสมบัติเชิงเคมี

เหมือนกับอลูมิเนียมและแมกนีเซียม ไทเทเนียมและอัลลอยของมันจะเกิดปฏิกิริยา Oxidize กับอากาศอย่างรวดเร็ว ไทเทเนียมจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียสในอากาศ และที่ 610 องศาเซลเซียสในบรรยากาศออกซิเจนบริสุทธิ กลายเป็นไทเทเนียมไดออไซด์ (TiO2) [7] แต่ถึงกระนั้นไทเทเนียมก็เกิดปฏิกิริยากับน้ำและอากาศช้ามาก เนื่องจากการที่ผิวของมันถูกเคลือบด้วยชั้นออกไซด์จากการเกิดปฏิกิริยา Oxidization ซึ่งชั้นออกไซด์นี้ทำหน้าที่ป้องกันเนื้อไทเทเนียมที่เหลือจากการเกิด Oxidization ต่อ [7] ซึ่งชั้นออกไซด์นี้จะหนาประมาณ 1-2 นาโนเมตร แต่จะค่อยๆขยายตัวอย่างช้าๆ โดยจะหน้าประมาณ 25 นาโนเมตร ได้ก็ต้องใช้เวลาถึง 4 ปี [10]

เนื่องจากชั้นออกไซด์ที่ปกคลุมผิวของไทเทเนียมนี้เอง ทำให้ไทเทเนียมมีคุณสมบัติในการทนการกัดกร่อนได้อย่างดีเยี่ยมพอๆกับแพลตตินัม (Platinum, Pt) โดยสามารถทนกรดซัลฟิวริกอ่อน (H_2SO_4) กรดไฮโดรคลอลิกอ่อน (HCl) และกรดออร์แกนิกส่วนใหญ่ได้ [11] แต่ก็ยังสามารถถูกกัดกร่อนโดยกรดที่มีความเข้มข้นสูงได้ [12] และด้วยความที่ไทเทเนียมมีค่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งเซลล์ติดลบ มันจึงไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเมื่อได้รับอุณหภูมิอย่างมาก เช่นไทเทเนียมนั้นจะเกิดการลุกไหม้ก่อนที่อุณหภูมิของตัวมันจะถึงจุดหลอมเหลวเสียอีก การหลอมเหลวของไทเทเนียมจะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่ออยู่ในบรรยากาศแก๊สเฉื่อยหรือในระบบสูญญากาศเท่านั้น นอกจากนั้นแล้วไทเทเนียมยังเป็นโลหะไม่กี่ชนิดที่สามารถเกิดปฏิกิริยากับแก๊สไนโตรเจนได้ โดยเกิดปฏิกิริยาทุ่ณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เกิดเป็นไทเทเนียมไนไตรด์ซึ่งเปราะบางมาก [13] และด้วยความที่ไทเทเนียมเกิดปฏิกิริยาได้ดีกับออกซิเจน ไนโตรเจน และแก๊สอื่นๆ จึงได้มีการนำไทเทเนียมไปทำเส้นใยสำหรับใช้ในปั๊ม Sublimation เพื่อใช้เป็นตัวกดักจับแก๊สในระบบ Ultra-High Vacuum เนื่องจากมีราคาถูกและทำงานได้ในสภาวะที่ความดันต่ำมาก

2.3.1.3 การเก็บเกี่ยวโลหะไทเทเนียม

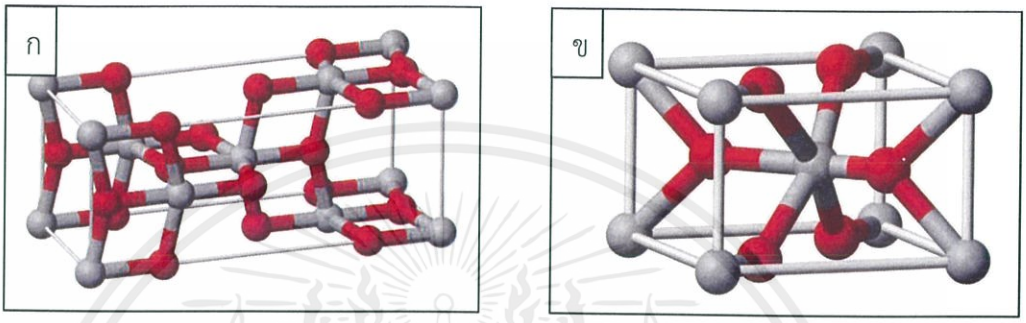
ไทเทเนียมนั้นมักจะเกิดพันธะกับธาตุอื่นๆในธรรมชาติเสมอ ไทเทเนียมเป็นธาตุที่มีมากที่สุดในเปลือกโลกเป็นอันดับที่ 9 [9] และเป็นโลหะที่มีมากที่สุดบนโลกเป็นอันดับที่ 7 โดยสามารถพบได้ทั่วไปในหินอัคนี [11] จากการศึกษาของ United States Geological Survey พบว่าจากหินอัคนีทั้งหมด 801 ชนิด จะมีไทเทเนียมผสมอยู่ถึง 784 ชนิด ส่วนมากจะอยู่ในรูปผลึกแบบ Anatase, Brooktile, Ilmenite, Perovskite, Rutile และ Titanite [10] ไทเทเนียมที่มีประโยชน์ในเชิงการค้าคือไทเทเนียมโครงสร้าง Rutile และ Ilmenite ถึงแม้ว่าพวกมันจะหาได้ยากก็ตาม

ในปี 2554 นั้นสามารถถลุงไทเทเนียมได้ 186,000 ตัน โดยส่วนใหญ่ได้จากประเทศจีน (60,000 ตัน), ประเทศญี่ปุ่น (56,000 ตัน) ประเทศรัสเซีย (40,000 ตัน) ประเทศสหรัฐอเมริกา (32,000 ตัน) และประเทศคาซัสสถาน (20,700 ตัน) [10]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3.2. Titanium Dioxide [8]

ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) หรือเป็นที่รู้จักกันทั่วไปในชื่อ'ไทเทเนีย' มีโครงสร้างผลึกส่วนใหญ่ในรูปของ Ilmenite, Rutile และ Anatase ไทเทเนียนั้นสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้อย่างหลากหลาย ไม่ว่าจะเป็นการใช้งานผสมร่วมกับสีต่างๆ เป็นสารกึ่งตัวนำต่างๆ และคุณสมบัติหนึ่งที่ทำให้ไทเทเนียได้รับความสนใจจากนักวิจัยเป็นอย่างมาก คือคุณสมบัติในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalyst)



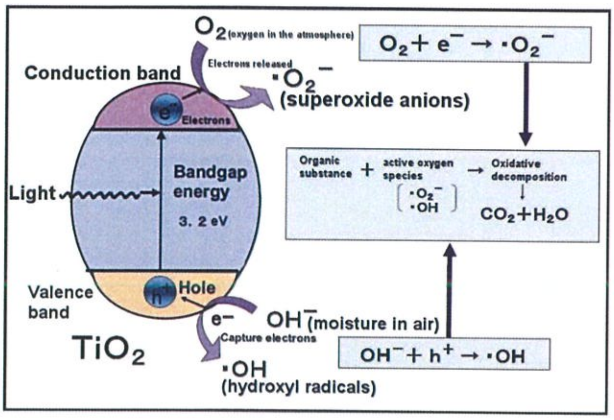
ภาพที่ 2.5 ลักษณะโครงสร้างเชิงผลึกของไทเทเนียมแบบ (ก) Anatese และ (ข) Rutile

2.3.2.1. กระบวนการชะล้างตัวเอง (Self-Cleaning) [14]

กระบวนการชะล้างตัวเอง หรือที่เรียกกันว่ากระบวนการ Self-Cleaning เป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นมาจากคุณสมบัติการเป็น Photocatalyst ของไทเทเนียมไดออกไซด์ ปฏิกิริยาการเร่งเชิงแสง (Photocatalyst) เป็นการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่ที่มีคุณสมบัติ Photocatalyst นั้นจะเป็นสารประเภทสารกึ่งตัวนำ (Semi-Conductor) ที่มีช่องว่างของระดับพลังงานระหว่างแถบวาเลนซ์ (Valence Band; VB) กับ แถบการนำไฟฟ้า (Conduction Band; CB) หรือที่เรียกว่าแถบช่องว่างพลังงาน (Energy Band Gap; Eg) ที่กว้างพอดีกับพลังงานแสงบางย่าน ซึ่งหมายถึงการที่แสงย่านนั้นสามารถทำให้เกิดการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งได้นั่นเอง

หลักการของการเกิดกระบวนการชะล้างตัวเองนั้น เริ่มจากการที่มีแสงไปกระตุ้นสารกึ่งตัวนำซึ่งจะเป็นการสร้างคู่ Electron-Hole Pair ขึ้น โดยที่ Electron ที่เกิดขึ้นจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชั่นกับออกซิเจนในอากาศ เกิดเป็นอนุภาค Superoxide Anion ขึ้น ในขณะเดียวกันละอองน้ำในกาศจะเกิดการสูญเสียอิเล็กตรอนให้กับ Hole ที่เกิดขึ้น เกิดเป็นอนุภาค Hydroxyl Radicals ซึ่งทั้ง Superoxide Anion และ Hydroxyl Radicals นั้นจะเกิดปฏิกิริยาที่เรียกว่า Oxidative Decompositon กับสารออร์แกนิค ทำให้สารออร์แกนิคนั้นแตกตัวออกเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 2.6 ภาพแสดงลำดับการเกิดกระบวนการชะล้างตัวเอง (Self-Cleaning)

2.3.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.3.3.1 Photoactive self-cleaning polymer coatings by TiO2 nanoparticle Pickering miniemulsion polymerization [15]

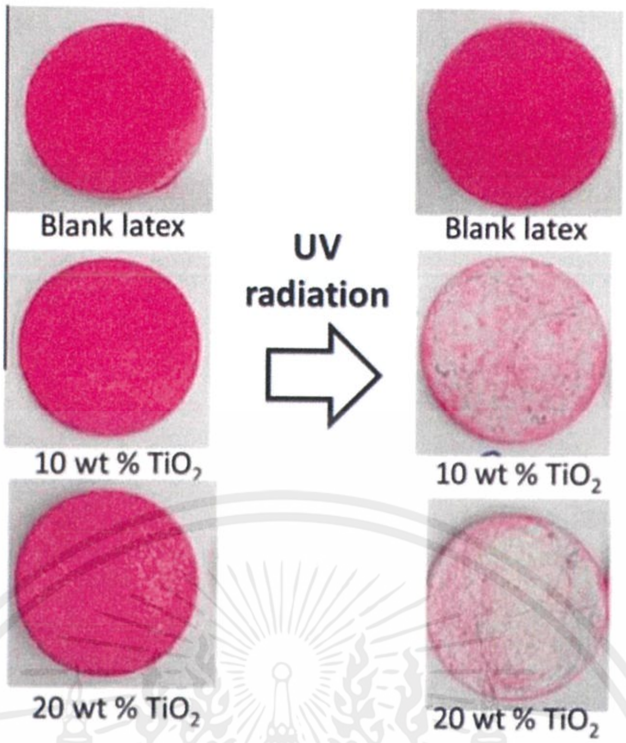
Edurne González และทีมงานได้ทำการทดสอบคุณสมบัติ Self-Cleaning ของอนุภาค TiO_2 โดยการสร้าง Polymer MMA/BA ขึ้นมาโดยวิธี MiniEmulsion โดยได้ทำการผสมสารละลาย TiO_2 ที่มีความเข้มข้น 5/10/20 %wt ลงไประหว่างกระบวนการสร้าง และทำการเคลือบ Polymer ที่ได้ลงบน Concrete

จากการศึกษาลักษณะของฟิล์มโพลิเมอร์ที่ได้จากภาพถ่าย TEM พบว่า ความเข้มข้นของ TiO_2 ที่ใช้ในการผลิตยิ่งสูงนั้นมีผลทำให้ขนาดอนุภาคโพลิเมอร์เล็กลง และมีลักษณะของอนุภาคเป็นแบบรวงผึ้ง (Honey Comb) และจากการศึกษาการกระจายตัวของ TiO_2 บนผิวฟิล์มด้วยเทคนิค XPS โดยดูจากจำนวนอะตอมของไทเทเนียม (Ti) ก็พบว่า ฟิล์มที่สร้างจากสารละลาย TiO_2 ที่มีความเข้มข้นสูงนั้น จะมีสัดส่วนของอะตอมไทเทเนียมบนผิวฟิล์มประมาณ 5.5% ซึ่งมากกว่าฟิล์มที่สร้างจากสารละลาย TiO_2 ที่มีความเข้มข้นต่ำ อย่าง 10%wt และ 5%wt ที่มีสัดส่วนอะตอมไทเทเนียมเพียง 3.2% และ 0.5% ตามลำดับ

ในการทดสอบประสิทธิภาพของคุณสมบัติ Self-Cleaning นั้น ทีมงานได้ทำการทดสอบโดยใช้สารละลาย Rhodamine B เป็นสารระบุสี และทำการระบุปริมาณสีผ่านมาตร Colorimetry เป็นตัวแปร a* และระบุความสามารถในการเกิด Self-Cleaning ภาพตัวแปร Γ โดยแสง UV ที่ฉายลงบนพื้นผิวโพลิเมอร์นั้นมีความเข้มข้นที่ 10 W/m^2

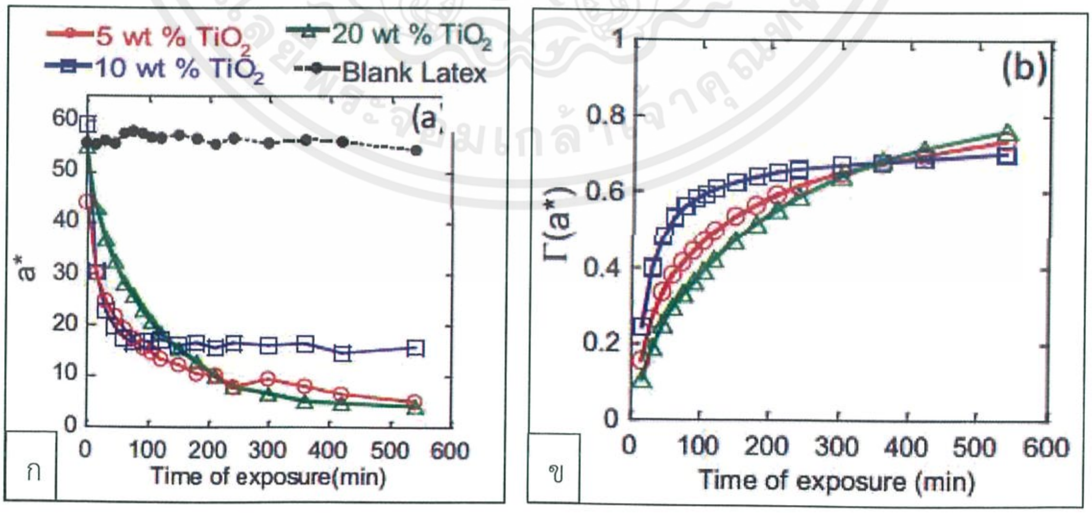
ผลการทดลองจากการฉายแสง UV เป็นเวลา 9 ชั่วโมงพบว่า ฟิล์มโพลิเมอร์ที่ไม่ได้ทำการผสม TiO_2 ลงไประหว่างผลิตนั้นยังมีสีของ Rhodamine B คงเดิม ในขณะที่ฟิล์มที่ผสม TiO_2 นั้นมีสีที่จางลงอย่างเห็นได้ชัดเจน ซึ่งหมายถึงฟิล์มโพลิเมอร์ที่ผสม TiO_2 นี้มีคุณสมบัติ Self-Cleaning อยู่จริง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 2.7 ผลการทดลองจากการฉายแสง UV ลงบนฟิล์มโพลิเมอร์ที่มีสัดส่วนต่างๆของ TiO_2 ผสมอยู่

และจากการวัดด้วย Colorimeter พบว่า ปริมาณสีของ Rhodamine B (a*) นั้นน้อยลงตามเวลาที่ทำการฉายแสง UV ในลักษณะกราฟแบบพาราโบล่าลู่เข้า ซึ่งสามารถแปลงเป็นค่าการเกิดปฏิกิริยา Self-Cleaning (Γ) ได้



ภาพที่ 2.8 (ก) ผลจากการวัดปริมาณสี Rhodamine B (a*) และ (ข) การเกิดปฏิกิริยา Self-Cleanign (Γ(a*)) ตามเวลาในการฉายแสง

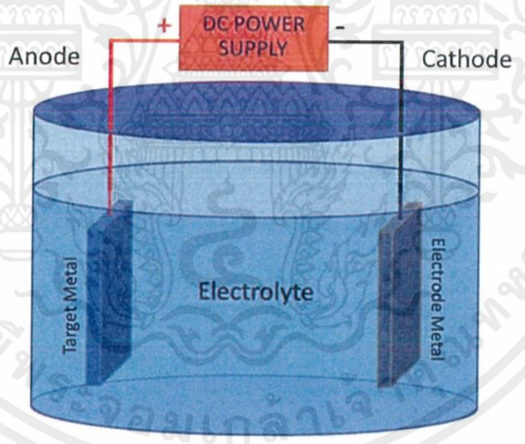
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.4 กระบวนการอะโนไดเซชั่น (Anodization)

กระบวนการอะโนไดเซชั่น เป็นกระบวนการการกัดกร่อนเชิงไฟฟ้าเคมีที่สามารถสร้างโครงสร้างระดับนาโนขึ้นได้ โดยการทำให้เกิดฟิล์มออกไซด์ขึ้นบนผิวของโลหะ ผ่านการใช้เครื่องจ่ายไฟฟ้าร่วมกับสารอิเล็คโตรไลท์ที่เหมาะสมกับโลหะแต่ละชนิด เมื่อโลหะทำหน้าที่เป็นขั้วแอโนด และมีโลหะชนิดอื่นเป็นขั้วแคโทด แช่อยู่ในสารละลายอิเล็คโตรไลท์ โลหะที่อยู่ฝั่งขั้วแอโนดจะถูกกัดกร่อนผ่านกระบวนการ Field-Assist Dissolution หรือกระบวนการกัดกร่อนโดยใช้ไฟฟ้าช่วย ผลจากการใช้ไฟฟ้านี้จะทำให้การกัดกร่อนเกิดขึ้นในทิศทางขนานกับทิศของสนามไฟฟ้าระหว่างขั้วโลหะทั้งสอง เกิดเป็นโครงสร้างท่อนาโนของโลหะออกไซด์ขึ้น (หรือเป็นการทำให้โลหะนั้นเกิดปฏิกิริยา Oxidization ขึ้นเนื่องจากการเป็นขั้ว Anode จึงเป็นที่มาของคำว่า Anodization นั้นเอง)

2.4.1 ระบบการอะโนไดเซชั่นแบบพื้นฐาน

ในระบบการทำอะโนไดเซชั่นจะประกอบไปด้วยส่วนประกอบสำคัญดังภาพที่ (2.9)



ภาพที่ 2.9 ระบบอะโนไดเซชั่นแบบพื้นฐาน

ส่วนประกอบต่างๆมีหน้าที่สำคัญดังนี้

1. DC Power Supply ทำหน้าที่เป็นตัวจ่ายไฟฟ้ากระแสตรงให้กับระบบ
2. Electrolyte ทำหน้าที่กัดกร่อนโลหะเป้าหมาย โดยโลหะแต่ละชนิดมี Electrolyte ที่จำเพาะต่างกันไป
3. Electrode Metal แท่งโลหะที่ทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้า Cathode หรือขั้วลบในระบบ โดยโลหะที่ใช้จะต้องไม่ถูกกัดกร่อนโดยสารละลาย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

	Electrolyte ส่วนใหญ่นิยมใช้แพลตตินัม (Pt) และ ตะกั่ว (Pb)
4. Target Metal	แท่งโลหะเป้าหมายที่เราต้องการจะทำการ Anodize

2.4.2 Anodic Titanium Dioxide (ATO)

2.4.2.1 กระบวนการเกิดลักษณะท่อนาโนไทเทเนียด้วยวิธีอะโนไดเซชั่น

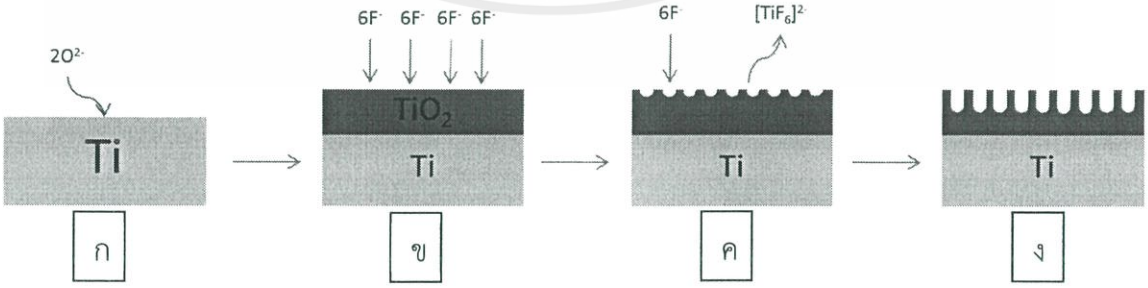
กระบวนการทั้งหมดเริ่มต้นจากไทเทเนียมทำปฏิกิริยากับสารละลายอิเล็คโตรไลท์ซึ่งมีน้ำเป็นส่วนประกอบ ทำให้เกิดเป็นชั้นไทเทเนียมไดออกไซด์ขึ้นตามสมการ (2.9)

$$Ti + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + 4H^+ + 4e^- \qquad (2.9)$$

ในขณะเดียวกันนั้นชั้นไทเทเนียมไดออกไซด์เองก็จะถูกกัดกร่อนด้วยฟลูออไรด์ที่ผสมอยู่ในสารละลายอิเล็คโตรไลท์ (เช่น HF, NH_4F) ตามสมการ (2.10)

$$TiO_2 + 6F^- \rightarrow [TiF_6]^{2-} \qquad (2.10)$$

และเนื่องจากผลของสนามไฟฟ้าที่ป้อนให้ขั้วโลหะทั้งสอง โดยที่ขั้วโลหะไทเทเนียมเป็นขั้วบวก ทำให้เกิดการดึงดูดอนุภาคไอออนฟลูออไรด์ในทิศทางขนานกับสนามไฟฟ้า การกัดกร่อนของไทเทเนียมไดออกไซด์ จึงเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องในทิศทางเดียวกับสนามไฟฟ้า เกิดเป็นลักษณะท่อยาวลึกลงไปในผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ และเมื่อการกัดกร่อนนี้มาถึงรอยต่อระหว่างไทเทเนียมกับไทเทเนียมไดออกไซด์ ไทเทเนียมก็จะเกิดปฏิกิริยากับน้ำดังสมการ (2.9) ต่อ ทำให้เมื่อเวลาผ่านไปชั้นไทเทเนียมไดออกไซด์จะค่อยๆขยายตัวลึกลงไปในชั้นไทเทเนียมเรื่อยๆ เรียกชั้นท่อไทเทเนียมไดออกไซด์เหล่านี้ว่า ATO หรือ Anodic Titanium Oxide



ภาพที่ 2.10 กระบวนการเกิดชั้นท่อไทเทเนีย(ATO)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.4.2.2. ผลกระทบจากชนิดของสารอิเล็คโตรไลท์ [16]

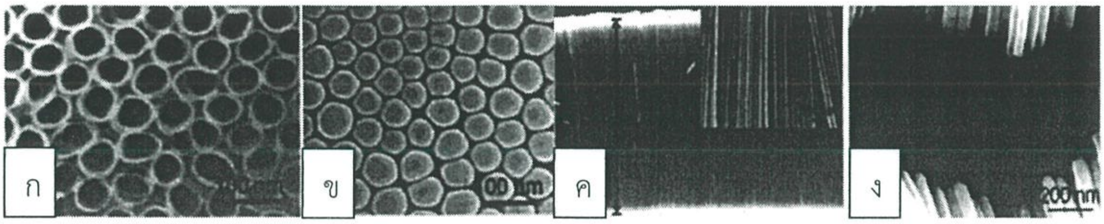
ในหลายๆงานวิจัยที่ศึกษาเกี่ยวกับกระบวนการ Titanium อะโนไดเซชั่นนั้นได้มีการใช้สารละลายอิเล็คโตรไลท์ที่แตกต่างกันออกไป อย่างเช่น [17] ได้ใช้สารละลาย 0.5% wt HF ในกระบวนการอะโนไดเซชั่นที่อุณหภูมิห้องโดยที่ใช้ความต่างศักย์ในกระบวนการตั้งแต่ 3 ถึง 20 โวลท์ แต่ก็พบว่าไม่สามารถสร้างชั้น ATO ที่ความหนามากกว่า 400-500 นาโนเมตร ได้ นั้นเป็นเพราะว่าสารละลาย HF นั้นมีความเป็นกรดที่สูง ทำให้อัตราการกัดกร่อนผิวหน้าของชั้น ATO นั้นเกิดอย่างรวดเร็วจนอาจจะมีอัตราการกัดกร่อนเท่ากับอัตราการเกิดชั้นออกไซด์ จึงทำให้ความลึกของชั้น ATO นั้นคงที่อยู่ที่ประมาณ 400-500 นาโนเมตร นั้นเอง

งานวิจัยของ Mor และคณะ [18] ได้ทำการผสมกรดอะซิตริกลงไปในสารละลาย 0.5%wt HF ในอัตราส่วน 1:7 ซึ่งพบว่ามีอัตราการเกิดท่อไทเทเนียที่สูงขึ้น ในขณะที่รูปร่างของลักษณะท่อไทเทเนียนั้นไม่เปลี่ยนแปลง

งานวิจัยของ Ruan และคณะ [19] พบว่าลักษณะพื้นผิวของท่อไทเทเนียที่เกิดขึ้นโดยใช้สารละลายที่มี 2.5% HNO_3 และ 1% HF ที่ความต่างศักย์ 20 โวลท์และเวลา 4 ชั่วโมงนั้นมีความเป็นระเบียบสูง สะอาด และมีความยาวท่อไทเทเนียที่ 400 นาโนเมตร ในขณะที่สารละลายอิเล็คโตรไลท์ที่ประกอบไปด้วย 0.5 M H_3BO_3 + 2.5% HNO_3 + 1% HF ที่เงื่อนไขความต่างศักย์และเวลากัน กลับให้ความยาวของท่อไทเทเนียที่ 560 นาโนเมตร

เมื่อใช้สารละลายที่ประกอบด้วย KF หรือ NaF นั้นพบว่าสามารถสร้างเพิ่มความหนาของชั้น ATO ได้เช่นกัน ความเป็นกรดของสารละลายเองสามารถปรับได้โดยการเพิ่มส่วนประกอบของ HF, H_2SO_4 หรือ Na_2SO_4 ในกรณีที่ต้องการปรับสมดุลระหว่างอัตราการกัดกร่อนผิวหน้าชั้น ATO กับอัตราการเกิดชั้น ATO ที่ลึกลงไปในเทเทเนียม

ถ้าเกิดเราคิดว่า ความสามารถในการกระจายตัวของกรดนั้นเป็นเหตุผลหลักในการเกิดชั้น ATO ก็จะสามารถนำไปสู่เทคนิคการเพิ่มความหนาของชั้น ATO ได้ เช่นกรณีของ Macak และคณะ [20] ได้ใช้สารละลาย Ethylene Glycol ซึ่งมีค่าการกระจายตัวที่ต่ำมาก เพื่อที่จะควบคุมการกัดกร่อนที่ผิวของท่อไทเทเนียไม่ให้รุนแรงจนเกินไป โดยได้ผสมกับสารละลาย 0.5%wtNH_4F ก็พบว่าสามารถสร้างชั้น ATO ได้หนาถึง 7 μm และยังมีลักษณะที่ค่อนข้างสม่ำเสมอ ตามภาพที่ (2.11)



ภาพที่ 2.11 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด(SEM) ของลักษณะท่อ ATO ความหนา 7 μm ที่สร้างในสารละลาย Ethylene Glycol + 0.5%wt NH_4F

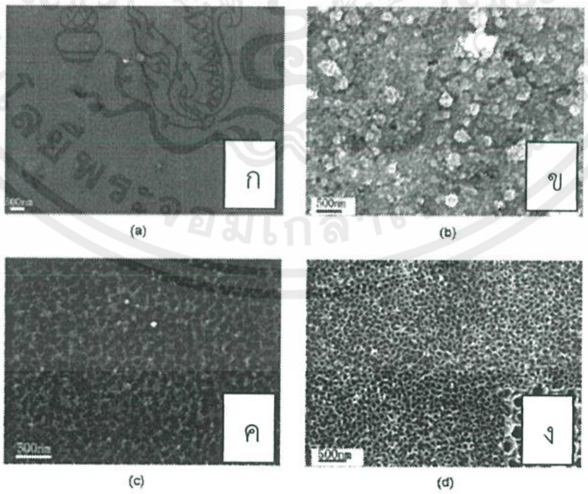
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.4.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับ ATO

2.4.3.1 Fabrication of titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation [21]

ในงานวิจัยนี้ Jianling Zhao และคณะวิจัยได้ทำการศึกษาลักษณะของ ATO ที่สร้างในสารละลายอิเล็คโตรไลท์กรดไฮโดรฟลูออริก (HF) โดยได้ใช้แผ่นไทเทเนียมความบริสุทธิ์สูงขนาด 10x10x0.5 mm^2 มาผ่านการขัดผิวให้เงา และล้างโดยกระบวนการ Ultrasonic ในน้ำ DI และ Acetone ก่อนนำไปใช้งาน ในระบบ Anodize นั้นได้ใช้เครื่องจ่ายไฟกระแสตรง (DC) และใช้แผ่นไทเทเนียมเป็นขั้วแอโนด (ขั้วบวก) Platinum ขนาด 20x20x0.1 mm^2 เป็นขั้วแคโทด (ขั้วลบ) โดยมีระยะห่างของทั้งสองขั้วนี้เป็น 20 mm สารอิเล็คโตรไลท์ไฮโดรฟลูออริกนั้นมีความเข้มข้นที่ 1 wt% ในน้ำ DI ซึ่งในกระบวนการ Anodize ทั้งหมดจะทำที่อุณหภูมิห้อง และสารละลายอิเล็คโตรไลท์จะถูกกวนด้วย Magnetic Stirrer ตลอดเวลา หลังจากเสร็จสิ้นกระบวนการแล้วแผ่นไทเทเนียมจะถูกนำมาล้างด้วยน้ำ DI และเป่าให้แห้งก่อนการนำไปทำการตรวจสอบ

การทดลองแบบออกเป็นสามการทดลอง การทดลองแรกคือการศึกษาลักษณะโครงสร้างบนผิวของแผ่นไทเทเนียมหลังจากผ่านกระบวนการปรับปรุงพื้นผิวต่างกัน โดยอันดับแรกคือแผ่นไทเทเทีนยมที่ผ่านการขัดเงาเพียงอย่างเดียว (ภาพที่ 2.12 ก) อันดับที่สองคือแผ่นไทเทเนียมหลังจากถูก Anodize ที่ความดันไฟฟ้า 20 V ในสารละลาย HF (ภาพที่ 2.12 ข) อันดับที่สามคือแผ่นไทเทเนียมที่หลังจากทำการ Anodize แล้วก็ได้ทำการแช่แผ่นไทเทเนียมใน HF ต่อ (ภาพที่ 2.12 ค) อันดับสุดท้ายคือแผ่นไทเทเนียมที่ผ่านการอะโนไดเซชั่นที่ความดันไฟฟ้า 20 V เป็นเวลา 30 นาที (ภาพที่ 2.12 ง)

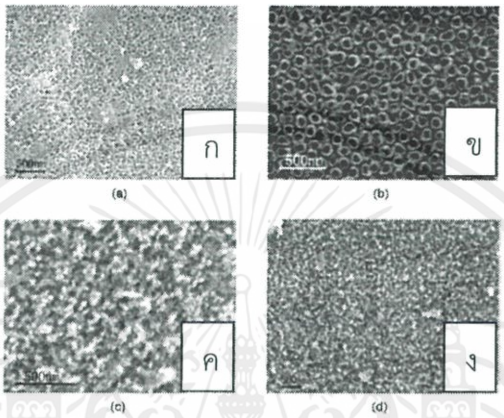


ภาพที่ 2.12 ลักษณะพื้นผิวของแผ่นไทเทเนียมหลังกระบวนการต่างๆ

การทดลองที่สอง เป็นการเปรียบเทียบโครงสร้าง ATO จากการอะโนไดเซชั่นโดยใช้ความดันไฟฟ้าต่างกัน คือที่ 3 V, 20 V, 30 V และ 40 V โดยใช้เวลาทั้งหมด 30 นาที ในสารละลายอิเล็คโตร

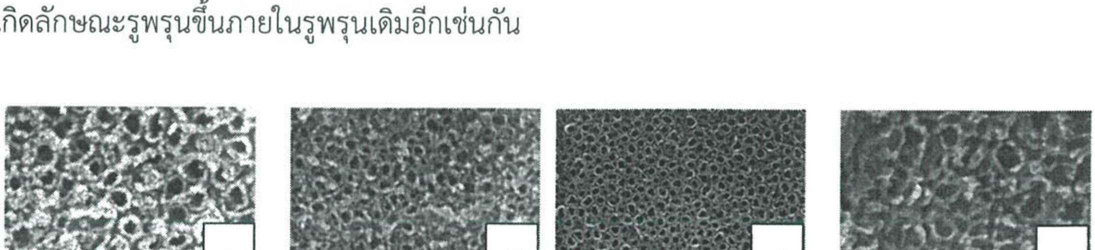
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไลท์ HF %wt ผลการทดลองพบว่า การ Anodize ที่ความดันไฟฟ้าต่ำ (3 V) มีผลเพียงทำให้ผิวหน้าเกิดชั้นออกไซด์(ไทเทเนีย)ขึ้นเท่านั้น ไม่มีโครงสร้างลักษณะท่อนาโนเกิดขึ้นแต่อย่างใด (ภาพที่ 2.13 ก) ในขณะที่การใช้ความดันไฟฟ้า 20 V นั้นสามารถสร้างโครงสร้างท่อนาโนได้ โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในท่อประมาณ 100 นาโนเมตร (ภาพที่ 2.13 ข) แต่หลังจากเพิ่มความดันไฟฟ้าขึ้นสูงกว่า 20 V พบว่ามีผลทำให้ผิวหน้าชั้นออกไซด์นั้นถูกสารละลายกัดอย่างรวดเร็ว ทำให้ชั้นออกไซด์นั้นบางและไม่สามารถก่อตัวเป็นท่อนาโนได้ (ภาพที่ 2.13 ค และ ง)



ภาพที่ 2.13 ลักษณะพื้นผิวของแผ่นไทเทเนียมหลังการใช้ความดันไฟฟ้าต่างกันที่ (ก) 3 V, (ข) 20 V, (ค) 30 V และ (ง) 40 V

การทดลองสุดท้าย คือการเปรียบเทียบโครงสร้าง ATO ที่ใช้เวลาในการ Anodize ต่างกันที่ 5 นาที, 10 นาที, 30 นาที และ 60 นาที โดยใช้ความดันไฟฟ้า 20 V ในสารละลายอิ-เล็กโตรไลท์ HF 1%wt ผลการทดลองพบว่าในการใช้เวลาเพียง 5 นาทีก็สามารถเกิดโครงสร้างท่อนาโนได้แล้ว (ภาพที่ 2.14 ก) และการใช้เวลาต่างกันนั้นมีผลต่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนเพียงเล็กน้อยเท่านั้น (สังเกตุได้จากภาพที่ 2.14 ก-ค) แต่การใช้เวลาที่นานเกินไปนั้นกลับมีผลทำให้ผิวหน้าของชั้นออกไซด์ถูกกัดออกไป (ภาพที่ 2.14 ง) และท่อนาโนยังซ้อนทับกันเอง อีกทั้งยังมีการเกิดลักษณะรูพรุนขึ้นภายในรูพรุนเดิมอีกเช่นกัน



ภาพที่ 2.14 ลักษณะพื้นผิวของแผ่นไทเทเนียมหลังการใช้เวลาในกระบวนการ Anodize ต่างกันที่ (ก) 5 นาที, (ข) 10 นาที, (ค) 30 นาที และ (ง) 60 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5 การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีสปัตเตอร์ริง

สปัตเตอร์ริง (Sputtering) เป็นวิธีการเคลือบฟิล์มอาศัยหลักการทางฟิสิกส์ที่เรียกว่าปรากฏการณ์กรถ่ายเทโมเมนตั้ม (Momentum Transfer) โดยเกิดจากไอออนของอนุภาคหนักถูกเร่งให้ไปชนกับผิวของวัสดุจนอะตอมที่ผิวของวัสดุนั้นหลุดออกไปเกาะบนผิวของตัวอย่างจนกลายเป็นชั้นฟิล์มขึ้น

2.5.1 ทฤษฎีเชิงฟิสิกส์ของ Sputtering

เมื่อใช้อนุภาคหนัก (ไอออน) ระดมยิงที่ผิวของวัสดุ จะเกิดการถ่ายเทโมเมนตัมให้อะตอมหรือโมเลกุลจนอนุภาคหรือโมเลกุลนั้นหลุดออกจากผิวของวัสดุ โดยเป็นไปตามเงื่อนไขดังนี้

(1) การกระจายเชิงมุมของอนุภาคที่หบุดออกมาขึ้นอยู่กับทิศทางที่อนุภาคนั้นพุ่งเข้าชน

(2) อนุภาคที่หลุดออกมาจากผอวของผลึกเดี่ยวจะแสดงทิศทางที่แน่นอน

(3) สปัตเตอร์ริงยีลด์ (Sputtering Yield) ขึ้นกับพลังงานและมวลของอนุภาคหนักที่เข้าชน

(4) อนุภาคที่หลุดออกมาจากวิธีสปัตเตอร์ริงจะมีความเร็วเฉลี่ยมากกว่าจากวิธีการระเหยสาร

อนุภาคที่วิ่งเข้าชนเป้าอาจเป็นกลางทางไฟฟ้าเช่นนิวตรอน หรือมีประจุไฟฟ้าเช่นอิเล็กตรอนหรือไอออนก็ได้ แต่อนุภาคนั้นจะต้องมีพลังงานสูงในการชน ซึ่งการทำให้อนุภาคที่มีประจุไฟฟ้ามีพลังงานสูงนั้นทำได้ง่ายกว่าโดยการเร่งด้วยสนามไฟฟ้า ในขณะเดียวกันอิเล็กตรอนก็มีมวลน้อยเกินไปประสิทธิภาพในการถ่ายเทโมเมนตั้มจึงน้อยกว่าไอออน ดังนั้นโดยทั่วไปจึงนิยมใช้ไอออนเร่งด้วยสนามไฟฟ้าเพื่อให้ได้อนุภาคที่มีพลังงานสูงพอต่อการชนให้ผิวของวัสดุนั้นหลุดออก กระบวนการนี้จะเกิดอย่างต่อเนื่องสม่ำเสมอจนกว่าจะได้ฟิล์มที่มีความหนาตามที่ต้องการ ซึ่งการผลิตอนุภาคไอออนนี้จะมาจากกระบวนการ โกลว์ ดิสชาร์จ (Grow Discharge) และเมื่อไอออนพลังงานสูงวิ่งชนเป้าสารเคลือบจะเกิดปรากฏการณ์หลายอย่าง เช่น

(1) ไอออนบางส่วนสะท้อนกลับ และส่วนมากจะกลายเป็นกลางทางไฟฟ้าเนื่องจากเกิดการรวมตัว กับอิเล็กตรอนที่ผิวของเป้า

(2) ไอออนบางส่วนฝังตัวเข้าไปในสารเคลือบ (Ion Implantation)

(3) เป้าสารเคลือบจะปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สอง (Secondary Electron)

(4) เกิดการเรียงตัวใหม่ของอะตอมที่ผิวของเป้าสารเคลือบ (Altered Surface Layers) และเกิดความพร่องของโครงสร้างผลึก (Latice Defect)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(5) เกิดการชนต่อเนื่องจนอะตอมเป้าสารเคลือบหลุดออก เรียกว่า สปัตเตอร์ริ่ง (Sputtering)

2.5.2 กลไกการเคลือบฟิล์มด้วยวิธี Sputtering [22]

กลไกที่สำคัญของกระบวนการสปัตเตอร์ริงของการถ่ายเทโมเมนตัมของไอออนบวกให้อะตอมของเป้าสารเคลือบ โดยที่อะตอมที่เป้าสารเคลือบนั้นประกอบไปด้วยอิเล็กตรอนกระจายทั่วผิวของอะตอม เรียกว่าฉากอิเล็กตรอน (Electron Screening) ถ้าคิดว่าอิเล็กตรอนนี้มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอจะเกิดแรงคูลอมบ์ระหว่างไอออนบวกกับเป้าสารเคลือบ ดังนั้นการชนของไอออนบวกกับอะตอมของเป้าสารเคลือบเป็นการชนแบบคูลอมบ์ (Coulomb Collision) เขียนแรงคูลอมบ์ (F+) ได้ตามสมการ (2.11)

$$F_+ = \frac{FZ_1Z_2e^2}{r} \tag{2.11}$$

เมื่อ r เป็นระยะห่างระหว่างไอออนบวกกับอะตอมที่ผิวของเป้า

Z1e และ Z2e เป็นประจุไฟฟ้าของไอออนบวกและของอะตอมที่ผิวของเป้า

Z1 และ Z2 เป็นเลขอะตอมของไอออนบวกและของอะตอมที่ผิวของเป้าตามลำดับ

K เป็นค่าคงที่ของคูลอมบ์

ดังนั้นพลังงานศักย์ (E+) ของไอออนบวกคืองานของแรงคูลอมบ์ตามสมการ (ข้างบน) ที่ต้านการเคลือนที่ของไอออนบวกจากระยะอนันต์ถึง r ใดๆจากนิวเคลียสของอะตอมเป้า เราหาได้จากการอินติเกรดดังสมการ (2.12)

$$E_+(eV) = \int_{\infty}^{r} -F_+dr = 9 \times 10^{18}\ \frac{Z_1Z_2e}{r\ (nm)} \tag{2.12}$$

ในที่นี้ได้หน่วยของ E_+ เป็นอเล็กตรอนโวลต์ (eV) เพราะใช้ประจุของอิเล็กตรอน (e) หารเทอมขวามือ สำหรับระยะ r มีหน่วยเป็นนาโนเมตร (nm) จึงต้องเปลี่ยนค่า $k = 9 \times 10^9\ Nm^2 / C^2$ เป็น 9×10^{18} แต่พลังงานศักย์ E_+ มีอิเล็กตรอนที่โคจรรอบนิวเคลียสเป็นฉากกั้นไว้ทำให้พลังงานศักย์ของไอออนเป็น E_p แล้วอัตราส่วนของ E_p ต่อ E_+ จะเรียกว่าฟังก์ชั้นสกรีนนิ่ง (Screening Function; ϕ) นั้นคือ $\phi = E_p/E_+$ หรือเขียนใหม่ได้เป็น

$$E_p = \phi E_+ \tag{2.13}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากการคำนวนและการทดลองวัดศักย์ไฟฟ้าระหว่างอะตอมเป็นจำนวนมากพบว่าค่าฟังก์ชั่นสกรีนนิ่งที่ดีที่สุดในปัจจุบันคือ

$$\phi = 0.18175e^{-3.1998x} + 0.50986e^{-0.94229x} + 0.28022e^{-0.4029x} + 0.028171e^{-0.20162x} \quad (2.14)$$

เมื่อ x เป็นรัศมีลดทอน (Reduced Radius) คืออัตราส่วนของระยะ r ต่อรัศมีสกรีนนิ่ง (Screening radius; a) นั้นคือ

$$x = \frac{r}{a} \quad (2.15)$$

เมื่อ

$$a = \frac{0.0468}{Z_1^{0.23}+Z_2^{0.23}} \quad (2.16)$$

ถ้าจะหาเส้นทางการเคลื่อนที่ของไอออนบวก ควรเริ่มจากแรงคูลอมบ์ผลักกันระหว่างไอออนบวกกับนิวเคลียสของอะตอมของเป้าตามสมการ (2.17)

$$F = -\frac{dE_p}{dr} = -\left(\phi\frac{dE_+}{dr} + E_+\frac{d\phi}{dr}\right) \quad (2.17)$$

สำหรับความหน่วง มุมเบี่ยงเบนของไอออนบวกและความเร่งของอะตอมเป้าสารเคลือบเราใช้กฎข้อที่สองของนิวตัน F=m(dv/dt)

นการหาค่า b ซึ่งเป็นระยะที่อะตอมเข้าใกล้กันมากที่สุด ถ้าชนแบบยืดหยุ่นแนวตรงเราใช้กฎการอนุรักษ์โมเมนตัมและพลังงาน โดยคิดว่าไอออนบวกมีมวล M_1 เข้าชนเป้าด้วยความเร็ว v_1 อะตอมของเป้าที่อยู่นิ่งมีมวล M_2 จะได้ดังนี้

กฎการอนุรักษ์โมเมนตัม $$M_1v_1 = M_1v + M_{2v} \quad (2.18)$$

กฎการอนุรักษ์พลังงาน $$\frac{kZ_1Z_2e^2}{b} = \frac{1}{2}\left(M_1v^2 + M_1v^2\right) \quad (2.19)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากสมการ (2.5.7) และ (2.5.8) เราได้

$$\frac{kZ_1Z_2e^2}{b} = \frac{1}{2}\left(\frac{M_1M_2}{M_1+M_2}\right)v_1^2 \qquad (2.20)$$

หรือ

$$b = 2kZ_1Z_2e^2\left(\frac{M_1+M_2}{M_2E_1}\right) \qquad (2.21)$$

เมื่อ $E_1 = (M_1v_1^2)/2$ เป็นพลังงานจลน์ของไอออนบวกขณะชนอะตอมที่ผิวของเป้าสารเคลือบ อย่างไรก็ตามไอออนบวกจะสูญเสียพลังงานในการชนกับอะตอมดังกล่าวและจะฝังตัวลงในเป้าได้ในระยะหนึ่ง อาจเรียกได้ว่าระยะเจาะลึก (Penetration Depth) ของไอออน เมื่อใช้ทฤษฎี LSS (Lindhard, Schaff and Schiott) ซึ่งกล่าวว่าอัตราการสูญเสียพลังงานไปตามระยะทาง (dE/dx) แปรผันตรงกับความเข้มข้นของอะตอมของเป้า (n ;มีหน่วยเป็น atoms/nm^2) และกำลังหยุดยั้ง (Stopping Power) ของอะตอมเป้า เขียนดังนี้

$$\frac{dE}{dx} = n(S_n + S_e) \qquad (2.22)$$

โดย dE/dx มีหน่วยเป็น eV/nm มี S_n เป็นกำลังหยุดยั้งนิวเคลียร์ (Nuclear Stopping Power) และ Se เป็นกำลังหยุดยั้งอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic Stopping Power) มีหน่วยเป็น eV/nm^2/atom โดยปรกติค่า S_n มากกว่า S_e อยู่มากโดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อไอออนบวกมีพลังงานสูงจึงไม่คิดค่า S_e ได้ เพราะอิทธิพลของแรงคูลอมบ์ระหว่างนิวเคลียสของไอออนบวกกับนิวเคลียสของอะตอมเป้าจะมากกว่าระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอนนอบนิวเคลียสทั้งสอง

ในการคำนวนหาค่า S_n เราต้องทราบมุมเบี่ยงเบนสุดท้าย (θ) และทราบค่าพลังงานสุดท้ายของไอออนที่เป็นฟังก์ชั่นของพารามิเตอร์การชน (p) โดยไม่จำเป็นต้องทราบตำแหน่งของไอออนบวกทุกๆจุดบนทางเคลื่อนที่ของไอออนบวกเพราะเราคิดว่าการชนนี้เป็นไปตามกฎการอนุรักษ์โมเมนตัมและกฎการอนุรักษ์พลังงาน และมีการถ่ายโดนพลังงานของอนุภาคที่ชนกันเป็นปริมาณ T(θ) หรือ T(E_1,p) อย่างไรก็ตามไบเออแสค (Biersack) เสนอในปีค.ศ.1987 ว่าความสัมพันธ์ระหว่าง θ กับ p ไม่ขึ้นกับ E_p และพบว่าสามารถหาค่า S_n ได้จากการอินติเกรต T(θ) หรือ T(E_1,p) ทุกค่าของ p ซึ่งเขียนดังนี้

$$S_n(E_1) = \int_0^{p_{max}} T(E_1,p)2\pi p dp \qquad (2.23)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากนี้นำ S_n และ E_1 มาจัดให้เป็นกำลังหยุดยั้งค่าใหม่คือ $S_n(\varepsilon)$ และพลังงานลดทอน (Reduced Energy; ε) ตามทฤษฎี LSS ซึ่งมีนิยามว่า ε = a/b นั่นคือ

$$\varepsilon = \frac{a}{b} = \frac{aM_2E_1}{kZ_1Z_2e^2(M_1+M_2)} = \frac{0.0325M_2E_1(eV)}{Z_1Z_2\left(Z_1^{0.23}+Z_2^{0.23}\right)(M_1+M_2)} \quad (2.24)$$

เทอมที่สามในสมการ (2.24) มีหน่วยในระบบ SI แต่เทอมที่สี่(เทอมสุดท้าย)มีหน่วยของ E_1 เป็นอิเล็กตรอนโวลต์ (eV) โดย a เป็นรัศมีลดทอนตามสมการ (2.16) และ b เป็นระยะที่ไอออนเข้าใกล้นิวเคลียสของอะตอมเป้าได้มากที่สุดตามสมการ (2.21) แล้วให้มีนิยามดังนี้

$$S_n(\varepsilon) = \frac{\varepsilon}{\pi a^2 T_m} S_n(E_1) \quad (2.25)$$

เมื่อ T_m เป็นพลังงานจลน์ของอะตอมเป้าหลังการชนแนวตรงแบบยืดหยุ่นกับไอออนและใช้กฎอนุรักษ์พลังงานซึ่งการคำนวนคล้ายกับสมการ (2.18) และ (2.19) แต่ต้องคิดว่าไอออนและอะตอมเป้ามีความเร็วหลังชนไม่เท่ากัน จะได้ว่า

$$T_m = \frac{4M_1M_2}{(M_1+M_2)} = \gamma_m E_1 \quad (2.26)$$

ตามสมการ (2.25) จะเห็นว่าค่าที่มีผลกระทบต่อ $S_n(E_1)$ คือภาคตัดขวางในการชน πa^2 และ T_m ถ้าภาคตัดขวางในการชนไม่ลดลงขณะที่พลังงาน E_1 จะพบว่า $S_n(E1)$ แปรตามค่า T_m ทำให้ $S_n(\varepsilon)$ แปรตาม ε แต่เมื่อ $\varepsilon > 1$ ผลกระทบจากฉากอิเล็กตรอนมีค่ามากขึ้น ทำให้ไอออนบวกเยี่ยงเบนการเคลื่อนที่น้อยลง ซ่ำไอออนบวกจะถ่ายโอนพลังงานให้กับหลายๆอะตอม ในกรณีนี้ $S_n(\varepsilon)$ แปรผกผันกับ ε

2.5.3 ค่ายีลด์ของสปัตเตอริง (Sputtering yield: S) [23]

ค่ายีลด์ของสปัตเตอริง คือ ค่าเฉลี่ยปริมาณการหลุดออกของอะตอมเป้าสารเคลือบต่อปริมาณการชนของไอออน 1 อนุภาค (มีหน่วยเป็น อังตรอมต่อไอออน) ค่ายีลด์แปรเปลี่ยนไปตามสภาวะต่างๆในกระบวนการสปัตเตอริง ดังนี้

(1) ค่ายีลด์แปรเปลี่ยนไปตามค่าพลังงานของไอออน คือ ไอออนต้องมีพลังงานมากกว่าพลังงานเทรชโชลด์ (Threshold energies พลังงานที่เริ่มมีการปลดปล่อยอะตอมของสารเคลือบในสภาวะที่มีการชนอย่างต่อเนื่องของไอออนกับผิวเป้าสารเคลือบ) ซึ่งมีค่าเปลี่ยนแปลงไปตามคู่การชนอนุภาค เมื่อทำการเพิ่มพลังงานของไอออนค่ายีลด์จะเพิ่มขึ้นแบบ เอกซ์โปเนนเชียลในช่วงแรกๆ และจะเปลี่ยนเป็นเชิงเส้น จากนั้นจะอิ่มตัวเมื่อพลังงานของไอออนมาก เนื่องจากไอออนพลังงานสูงมี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โอกาสฝังตัวบนผิวเป้าสารเคลือบสูงขึ้นทำให้ค่ายีลด์ของสารเคลือบมีค่าคงที่ จากนั้นจะมีค่าลดลงเล็กน้อยเมื่อเพิ่มพลังงานของไอออนให้สูงมากขึ้น

(2) ค่ายีลด์แปรเปลี่ยนไปตาม ระนาบผลึกของผิวเป้าสารเคลือบ พบ ว่าค่ายีลด์สูงเมื่อไอออนชนเป้าในระนาบที่มีอะตอมหนาแน่น ส่วนระนาบที่มีความหนาแน่นอะตอมต่ำ ไอออนมีแนวโน้มฝังตัวในเป้าสารเคลือบ

(3) ขึ้นอยู่กับมวลของไอออนที่วิ่งเข้าชนเป้าสารเคลือบ คือ จากที่เราทราบว่าอนุภาค 2 อนุภาคที่มีมวลเท่ากันจะสามารถถ่ายเทพลังงานและโมเมนตัมได้ดีสุดแต่อะตอมบนเป้าสารเคลือบยึดเกาะกับอะตอมข้างเคียง จึงทำตัวเสมือนมีมวลประสิทธิผลสูงกว่ามวลอะตอมเดี่ยวๆ

2.5.4 ขบวนการก๊าซดิสชาร์จ (Gas discharge process) [23]

ขบวนการก๊าซดิสชาร์จ คือ การทำให้ก๊าซแตกตัวเป็นไอออนโดยใช้สนามไฟฟ้า มีขั้นตอนตามลำดับดังนี้

(1) เริ่มให้แรงดันค่าน้อยๆพบว่ากระแสไหลในวงจรน้อยมาก ซึ่งเป็นกระแส เนื่องมาจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนและไอออนของก๊าซ ที่เกิดขึ้นตลอดเวลาในบรรยากาศ ซึ่งเกิดจากการชนของรังสีคอสมิค (อัตราการเกิดประจุขึ้นกับความเข้มของรังสี)

(2) เมื่อเพิ่มแรงดันขึ้นจนมีค่าเข้าใกล้แรงดันพังทลาย (breakdown voltage) พลังงานของประจุ ที่ถูกเร่งภายใต้สนามไฟฟ้า จะมีค่าสูงขึ้นจนสามารถชนโมเลกุลของก๊าซให้เกิดการแตกตัวเป็นไอออนบวกและไอออนลบ ซึ่งไอออนพวกนี้ก็จะถูกเร่งภายใต้สนามไฟฟ้าให้วิ่งชนโมเลกุลของก๊าซต่อไปอีกจึงเกิดการไอออไนซ์เพิ่มขึ้น ซึ่งไอออนบวกจะถูกเร่งเข้าชนคาโทดจนเกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนลำดับที่สอง (secoundary electron)

(3) เพิ่มแรงดันจนถึงค่าแรงดันพังทลาย จะเกิดขบวนการ avalanche ขึ้นคือ ไอออนบวกวิ่งเข้าไปชนขั้วคาโทด ทำให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนลำดับที่สอง (ของสารเคลือบ) แล้วอิเล็กตรอนก็ถูกสนามไฟฟ้าเร่งให้ไปชนโมเลกุลของก๊าซ เกิดการไอออไนซ์เพิ่มขึ้น จนทำให้มีไอออนมากพอสำหรับผลิตอิเล็กตรอนได้เป็นจำนวนที่คงที่ (ช่วงนี้ระบบรักษาสภาพดิสชาร์จ ได้ด้วยตัวเองไม่ต้องพึ่งแหล่งกำเนิดรังสีจากภายนอก) ขบวนการช่วงนี้เรียกว่า ทาวน์เซนต์ดิสชาร์จ (Townsend discharge) จากนั้นเมื่อกระแสดิสชาร์จจะมีค่าเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ จนถึงค่าๆหนึ่งจึงเกิดการเรืองแสงขึ้น แรงดันไฟฟ้าที่คร่อมขั้วมีค่าลดลง กระแสเพิ่มสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว เรียกช่วงนี้ว่าการเรืองแสงปรกติ (normal glow) ค่ายีลด์จะต่ำ ในช่วงเริ่มต้นของการเรืองแสงหรือโกลว์การชนของไอออนบนคาโทดจะปรับตัวเองให้เกิดขึ้นในบางบริเวณ แนวการเรืองแสงอาจเลื่อนตำแหน่งไปมาได้ และการชนของไอออนบนคาโทดไม่มีความสม่ำเสมอ โดยมักจะมีความเข้มของบริเวณการเรืองแสงตามแนวขอบหรือมุมของคาโทดที่มีสนามไฟฟ้าสูง เพื่อรักษาสภาพการโกลด์ (self-sustaining) บางบริเวณ เมื่อกระแสไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นแนวการชนไอออนจะค่อยๆขยายตัวเพิ่มพื้นที่จนครอบคลุมตลอดผิวคาโทด จนกระทั่งมีความหนาแน่นกระแสเท่ากันตลอดโดยมีค่าแรงดันไฟฟ้าระหว่างขั้วอิเล็กโตรดคงที่ (ช่วงการเรืองแสงปกติที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

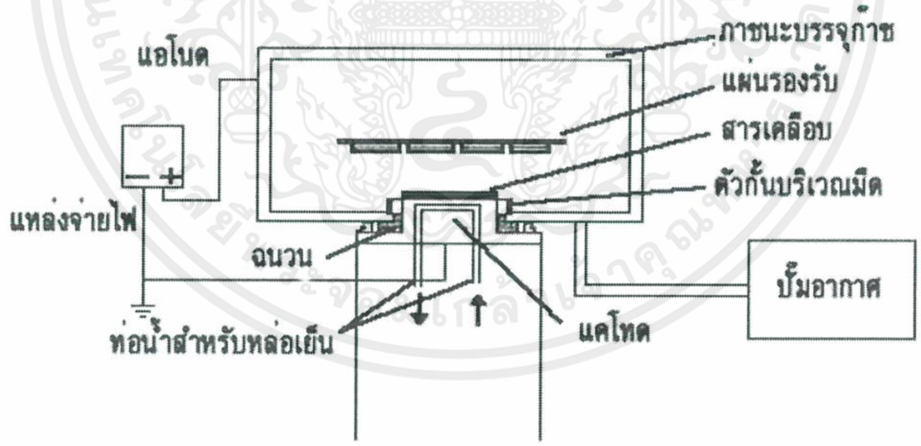
ค่าแรงดันไฟฟ้าไม่เปลี่ยนแปลงนี้ เรานำมาประยุกต์ใช้งานในการสร้างหลอดควบคุมแรงดันไฟฟ้าคงที่ voltage regulator tube)

(4) หลังจากที่การชนของไอออนครอบคลุมพื้นที่คาโทดแล้ว การเพิ่มกำลังไฟฟ้าเข้าสู่ระบบจะทำให้ทั้งแรงดันและกระแสไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้น การเรืองแสงจะจ้าขึ้นผิดปกติ เรียกช่วงนี้ว่า การเรืองแสงผิดปกติเปล่งแสงจ้าขึ้น (Abnormal glow) ซึ่งเป็นช่วงที่นิยมใช้ในระบบสปัตเตอริง ช่วงนี้ถ้าไม่มีการระบายความร้อนให้กับคาโทด เมื่อความแน่นกระแสของคาโทดเพิ่มขึ้นสูงประมาณ 0.1 แอมป์/ตารางเซนติเมตร ความร้อนที่เกิดจากการชนของไอออนบวกบนผิวคาโทดจะเกิดขึ้นมากจนเกิดขบวนการปลดปล่อยอิเล็กตรอนแบบเทอร์มิอนิค (Thermionic electron emission) เสริมกับการปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สองและขบวนการอะวาลานช์ ทำให้ความนำไฟฟ้าของก๊าซในระบบสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว แรงดันไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโตรดตกลงมาก ในขณะที่กระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นสูงและเปล่งแสงประกายจ้าของการอาร์ค (arc discharge)

2.5.5 ชนิดของเครื่อง Sputtering [24]

2.5.5.1. DC Sputtering

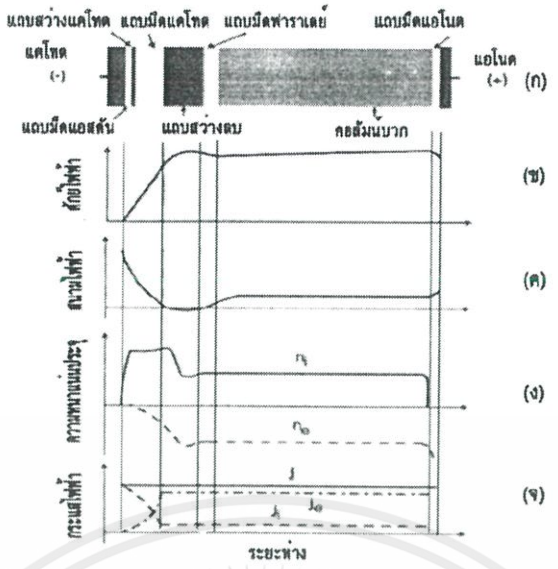
การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีดีซีสปัตเตอริง ดังภาพที่ 9 เป็นกระบวนการเคลือบฟิล์ม โดยใช้ไฟฟ้ากระแสตรง ซึ่งมีหลักการทำงานดังนี้



ภาพที่ 2.15 ส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่อง DC Sputtering

เมื่อสูบอากาศออกจากเครื่องสปัตเตอริงแล้วปล่อยก๊าซเฉื่อยเช่นก๊าซอาร์กอนเข้าไปในภาชนะโดยใช้ความดันของก๊าซต่ำ เมื่อให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าระหว่างขั้วแคโทดและแอโนดดังภาพที่ 2.16 (ข) ในช่วงที่มีศักย์ไฟฟ้าต่ำ อิเล็กตรอนที่อยู่ระหว่างขั้วไฟฟ้ามีพลังงานสูงไม่เพียงพอที่จะไอออไนซ์อะตอมของก๊าซได้ ในช่วงนี้จึงเป็นบริเวณมืด ดังภาพที่ 2.16 (ก)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 2.16 (ก) การเกิดแถบมืดและแถบสว่าง (ข) ศักย์ไฟฟ้า (ค) สนามไฟฟ้า (ง) ความหนาแน่นประจุ และ (จ) กระแสไฟฟ้า ภายในระบบสปัตเตอริง

เมื่ออิเล็กตรอนที่ถูกเร่งภายใต้สนามไฟฟ้ามีพลังงานสูงชนกับอะตอมของก๊าซเฉื่อย จะถ่ายโอนพลังงานให้กับอะตอมของก๊าซเฉื่อย A ทำให้ก๊าซเฉื่อยแตกตัวออกเป็นไอออนบวก A^+ และอิเล็กตรอน e^- ดังสมการที่ (2.27)

$$e^- + A \rightarrow 2e^- + A^+ \qquad (2.27)$$

อิเล็กตรอน 2 ตัวที่เกิดขึ้นจะถูกเร่งภายใต้สนามไฟฟ้าไปยังแอโนด และชนกับอะตอมของก๊าซเฉื่อย 2 ตัว จึงเป็นการเพิ่มจำนวนไอออนและอิเล็กตรอน ในขณะเดียวกันไอออนบวกจะถูกเร่งเข้าชนขั้วแคโทด เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สอง (secondary electron) กระบวนการช่วงนี้เรียกว่าทาวน์เซนด์ดิสชาร์จ (townsend discharge) ซึ่งมีการชนกันระหว่างอิเล็กตรอนกับอะตอมก๊าซเฉื่อยอย่างต่อเนื่อง จนกระทั่งมีปริมาณไอออนและอิเล็กตรอนมากพอที่จะรักษาสภาพสมดุลของการดิสชาร์จได้โดยไม่ต้องอาศัยแหล่งกำเนิดจากภายนอก อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจะถูกเร่งเข้าสู่แอโนดอย่างรวดเร็ว แต่ไอออนบวกที่เกิดขึ้นจะถูกเร่งเข้าสู่แคโทดด้วยความเร็วที่ช้ากว่าอิเล็กตรอนมาก ทำให้บริเวณใกล้ขั้วแคโทดมีไอออนบวกอยู่มาก

หลังจากอิเล็กตรอนชุดแรกชนกับอะตอมของก๊าซเฉื่อย อิเล็กตรอนชุดนี้จะสูญเสียพลังงานมาก จึงมีพลังงานไม่เพียงพอที่จะไอออไนซ์ก๊าซเฉื่อยในการชนครั้งต่อไป ดังนั้นเมื่ออิเล็กตรอนชุดนี้ชนกับโมเลกุลของก๊าซเฉื่อย จะทำให้โมเลกุลของก๊าซเฉื่อยอยู่ในสถานะกระตุ้น (excited state) เมื่อโมเลกุลของก๊าซเฉื่อยจากสถานะกระตุ้นกลับสู่สถานะพื้น (ground state) จะมีการปลดปล่อยคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าออกมาในช่วงความถี่ของแสง ทำให้บริเวณนั้นเกิดการเรืองแสงขึ้น จึงเรียกว่า ดีซีโกลว์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ดิสชาร์จ (DC glow discharge) การรวมตัวของไอออนบวกของก๊าซเฉื่อยกับอิเล็กตรอนจะปลดปล่อยคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าออกมาในช่วงความถี่อัลตราไวโอเลต (ultraviolet)ทำให้เกิดเป็นบริเวณมืด

จากภาพที่ 2.16 ช่วงแรกเป็นแถบมืดแอสตัน (Aston dark space) เป็นบริเวณที่อิเล็กตรอนมีพลังงานต่ำ ซึ่งไม่สามารถไอออไนซ์โมเลกุลของก๊าซได้ และไอออนบวกมีพลังงานสูง ซึ่งเคลื่อนที่ในทิศตรงข้ามกับอิเล็กตรอน ถัดมาเป็นแถบสว่างแคโทด (cathode glow) เป็นบริเวณที่เกิดการรวมตัวกันของไอออนก๊าซเฉื่อยกับอิเล็กตรอน เกิดเป็นอะตอมก๊าซเฉื่อยแล้วปล่อยแสงออกมา ถัดมาเป็นแถบมืดแคโทด (Crookes or cathode dark space) เป็นบริเวณที่อิเล็กตรอนมีพลังงานต่ำจนถึงเริ่มมีพลังงานสูงพอที่จะไอออไนซ์ก๊าซเฉื่อยได้ จึงเกิดเป็นแถบมืด ถัดมาเป็นแถบเรืองแสงลบ (negative glow) เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนชุดที่ 2 ที่มีพลังงานต่ำกับอะตอมก๊าซเฉื่อยทำให้อะตอมก๊าซเฉื่อยอยู่ในสถานะถูกกระตุ้น และเมื่อกลับสู่สถานะพื้นจะปล่อยแสงออกมา ถัดมาเป็นแถบมืดฟาราเดย์ (Faraday dark space) ซึ่งบริเวณนี้มีอิเล็กตรอนที่มีพลังงานต่ำสะสมอยู่มากทำให้มีการเรืองแสงเล็กน้อย ถัดมาเป็นคอลัมน์เรืองแสงบวก (positive glowcolumn) เป็นบริเวณที่เกิดสนามไฟฟ้าอ่อนๆ แต่เพียงพอที่จะกระตุ้นอิเล็กตรอนให้มีพลังงานมากพอในการไอออไนซ์อะตอมก๊าซเฉื่อยและแตกตัวเป็นไอออน เรียกว่าสภาวะพลาสมา ถัดมาเป็นแถบมืดแอโนดและขั้วแอโนด ในการสปัตเตอริง มักวางแผ่นรองรับในบริเวณเรืองแสงลบจึงไม่ปรากฏแถบมืดฟาราเดย์และคอลัมน์เรืองแสงบวก

เมื่อใส่ศักย์ไฟฟ้ากระแสตรง V ระหว่างแอโนดกับแคโทด ศักย์ไฟฟ้าจะแปรผันตามระยะทาง x ดังภาพที่ 2.16 (ค) และได้สนามไฟฟ้า ε โดย

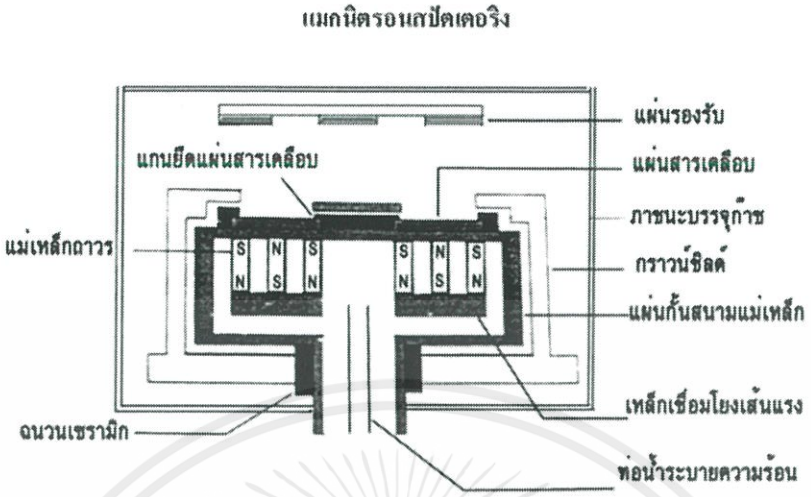
$$\varepsilon = -\frac{dV}{dx} \tag{2.28}$$

ละได้ความหนาแน่นไอออนบวก ni และความหนาแน่นอิเล็กตรอน ne ดังภาพที่ 2.16 (ง) และได้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ดังภาพที่ 2.16 (จ)

กระบวนการสปัตเตอริงที่เกิดได้ ขึ้นอยู่กับเส้นทางอิสระเฉลี่ย (mean free path) ของการชนระหว่างอิเล็กตรอนกับก๊าซเฉื่อย ซึ่งต้องควบคุมให้อยู่ในบริเวณระหว่างแคโทดกับแถบมืดฟาราเดย์ เส้นทางอิสระเฉลี่ยขึ้นกับความดันก๊าซภายในภาชนะ เมื่อความดันก๊าซสูง เส้นทางอิสระเฉลี่ยจะลดลง อะตอมของสารเคลือบจะเคลือบบนแผ่นรองรับได้ยาก เนื่องจากเกิดการชนกับโมเลกุลของก๊าซและสะท้อนกลับ และเมื่อความดันก๊าซมีค่าลดลง เส้นทางอิสระเฉลี่ยมีค่ามากขึ้น ถ้าเส้นทางอิสระเฉลี่ยมีค่ามากกว่าระยะห่างระหว่างแคโทดและแอโนด การไอออไนซ์โมเลกุลของก๊าซจะไม่เกิดขึ้น และกระบวนการสปัตเตอริงจะหยุดลง ความดันต่ำสุดที่เป็นไปได้ภายในภาชนะที่ทำให้เกิดการสปัตเตอริงขึ้นอยู่กับระยะห่างระหว่างแคโทดกับแอโนด แต่ความดันสูงสุดขึ้นอยู่กับความต่างศักย์ไฟฟ้า ซึ่งมีเพียงความดันค่าหนึ่งที่ทำให้เกิดการเคลือบที่ดีที่สุด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5.5.2 Magnetron Sputtering



ภาพที่ 2.17 แผนภาพภายในเครื่อง Magnetron Sputtering

แมกนิตรอนสปัตเตอริงเป็นวิธีหนึ่งในการเพิ่มอัตราการเคลือบฟิล์ม โดยการใส่สนามแม่เหล็กให้กับระบบสปัตเตอริง ดังภาพที่ 2.17 เพื่อเพิ่มปริมาณอิเล็กตรอนบริเวณผิวแคโทดแมกนิตรอนสปัตเตอริงใช้ได้ทั้งระบบไฟฟ้ากระแสตรงและไฟฟ้ากระแสสลับ ถ้าเป็นระบบไฟฟ้ากระแสตรง เรียกว่า ดีซีแมกนิตรอนสปัตเตอริง ถ้าเป็นระบบไฟฟ้ากระแสสลับ เรียกว่า อาร์เอฟแมกนิตรอนสปัตเตอริง

สนามแม่เหล็กที่ใช้ในระบบแมกนิตรอนสปัตเตอริงมี 2 แบบ ถ้าสนามแม่เหล็กมีทิศขนานกับสนามไฟฟ้า เรียกว่า สนามตามยาว (longitudinal field) ซึ่งมีประสิทธิภาพในการเพิ่มปริมาณไอออนไม่สูง แต่สามารถเคลือบฟิล์มได้สม่ำเสมอ และไม่ทำให้แนวการเกิดโกลว์ดิสชาร์จเปลี่ยนแปลงไป ถ้าสนามแม่เหล็กมีทิศตั้งฉากกับสนามไฟฟ้า เรียกว่า สนามตามขวาง (transversefield) ซึ่งมีประสิทธิภาพในการเพิ่มปริมาณไอออนดีกว่าสนามตามยาว และเป็นวิธีที่นิยมใช้ในการเคลือบฟิล์ม

การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนภายในสนามแม่เหล็ก B และสนามไฟฟ้า **ε** สามารถอธิบายได้ด้วยแรงลอเรนต์ซ์ (Lorentz force) ดังนี้

$$F = m\frac{dv}{dt} = -q(\varepsilon + v \times B) \qquad (2.29)$$

โดย q, m และ v เป็นประจุ, มวล และความเร็ว ของอิเล็กตรอน ตามลำดับ

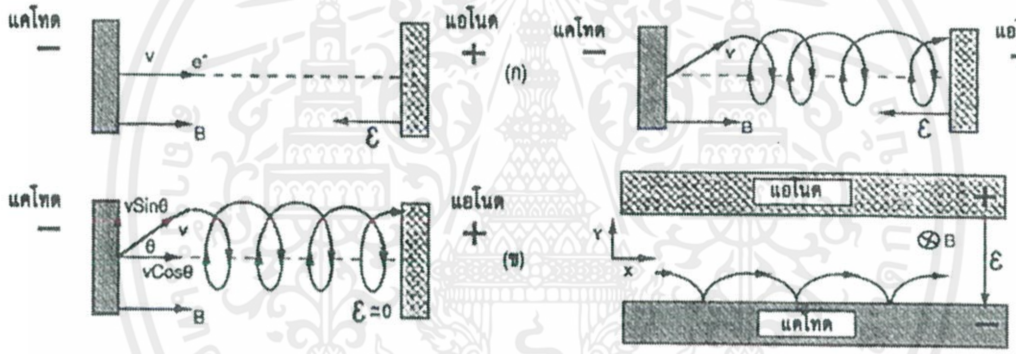
เมื่อสนามไฟฟ้า **ε** และสนามแม่เหล็ก B มีทิศขนานกัน และถ้าอิเล็กตรอนที่ถูกปล่อยออกจากแคโทดความเร็ว v ในทิศขนานกับ B จะได้ $v \times B = 0$ จึงเหลือแรงกระทำกับอิเล็กตรอนเป็น $F = q\varepsilon$ ซึ่งเร่งอิเล็กตรอนไปยังแอโนด ดังภาพที่ 2.18 (ก) ทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่เข้าหาขั้วแอโนดด้วยพลังงานจลน์ที่เพิ่มขึ้น เมื่อสนามไฟฟ้า **ε** = 0 และอิเล็กตรอนที่ถูกปล่อยออกจากแคโทด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เคลื่อนที่ทำมุม θ กับสนามแม่เหล็ก B ดังภาพที่ 2.18 (ข) จะได้แรงที่กระทำต่ออิเล็กตรอนเป็น ซึ่งแรง มีทิศตั้งฉากกับสนามแม่เหล็ก B ทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่เป็นวงโค้งเกลียว (helix) รอบแนวสนามแม่เหล็ก ซึ่งได้รัศมีของวงโค้งเกลียว ดังนี้

$$r = \frac{mvsin\theta}{qB} \tag{2.30}$$

เมื่ออิเล็กตรอนที่ถูกปล่อยออกจากแคโทดมีความเร็ว v ทำมุม θ กับสนามแม่เหล็ก B ซึ่งขนานกับสนามไฟฟ้า ε จะได้เส้นทางการเคลื่อนที่ ดังภาพที่ 2.18 (ค) ซึ่งมีช่วงเกลียวกว้างขึ้นตามเวลา เนื่องจากอิเล็กตรอนถูกหน่วงในสนามไฟฟ้าในทิศตรงข้ามกับทิศการเคลื่อนที่ ดังนั้นสนามแม่เหล็กช่วยให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่อยู่ในสนามนานขึ้น จึงมีโอกาสชนอะตอมก๊าซเฉื่อยเพื่อให้เกิดการดิสชาร์จ และได้ไอออนบวกมากขึ้น

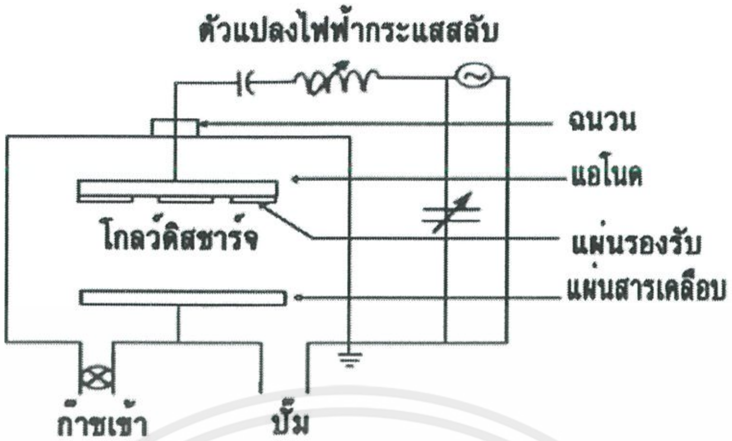


ภาพที่ 2.18 เส้นทางการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนเมื่ออยู่ในสนามไฟฟ้า ε และสนามแม่เหล็ก B (ก), (ค) ε ขนานกับ B (ข) ε= 0 และ (ง) ε ⊥ B

เมื่อสนามแม่เหล็ก B มีทิศตั้งฉากกับสนามไฟฟ้า ε อิเล็กตรอนที่ถูกปล่อยออกจากแคโทดจะไม่เคลื่อนไปยังแอโนด แต่ถูกจับให้เคลื่อนที่ใกล้แคโทดเป็นแนวโค้งไซคลอยด์ (cycloid) ดังภาพที่ 2.18 (ง) โดยต้องจัดให้การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในรูปไซคลอยด์อยู่ในบริเวณแถบมืดแคโทด ทำให้อิเล็กตรอนใช้เวลานานขึ้นในการเคลื่อนที่ภายใต้สนามแม่เหล็ก จึงมีโอกาสที่อิเล็กตรอนจะชนกับอะตอมก๊าซเฉื่อยมากขึ้น และสามารถผลิตอิเล็กตรอนชุดที่สองออกมามากขึ้นถ้าจัดให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ในแนวโค้งอยู่ที่บริเวณแถบสว่างลบซึ่งมีสนามไฟฟ้าน้อย จะได้เส้นทางการเคลื่อนที่เป็นรูปวงกลม ซึ่งขับเคลื่อนให้อิเล็กตรอนกลับไปยังแถบมืดหรือตรงไปยังแอโนด ทำให้โอกาสที่อิเล็กตรอนจะชนกับอะตอมก๊าซเฉื่อยน้อยกว่าการจัดแบบแรก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5.5.3 RF Sputtering



ภาพที่ 2.19 แผนภาพภายในเครื่อง RF-Sputtering

การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีอาร์เอฟสปัตเตอริงเป็นกระบวนการเคลือบฟิล์มโดยจ่ายไฟฟ้ากระแสสลับความถี่สูงให้กับขั้วแคโทดและขั้วแอโนด ดังภาพที่ 2.19 โดยทั่วไปความถี่ที่ใช้ในวิธีนี้อยู่ในช่วง 13.56- 40.80 MHz ซึ่งเป็นความถี่ที่ให้อัตราการไอออไนซ์สูง การเคลือบฟิล์มในช่วงครึ่งรอบแรกซึ่งมีศักย์ไฟฟ้าที่เป็นบวก จะเกิดการเคลือบฟิล์มบนแผ่นรองรับ แต่ในช่วงครึ่งรอบหลังซึ่งมีศักย์ไฟฟ้าที่เป็นลบ แผ่นฟิล์มที่เคลือบบางส่วนจะถูกสปัตเตอร์หลุดออก แต่น้อยกว่าการเคลือบในครึ่งรอบแรกที่เป็นบวก จึงเกิดกระบวนการเคลือบและหลุดออกสลับกัน เพื่อลดปริมาณสิ่งแปลกปลอม (contamination) ของฟิล์มเคลือบบนแผ่นรองรับ และเพิ่มปริมาณอิเล็กตรอนให้กับระบบ ทำให้เกิดแถบมืดบริเวณขั้วแคโทดและแอโนด การเรืองแสงเกิดในช่วงสั้นๆสลับไปมา

อิเล็กตรอนจากแคโทดที่ไม่เกิดการชนกับอะตอมก๊าซเฉื่อยในสนามไฟฟ้ากระแสสลับ ($\varepsilon = \varepsilon_0 \sin\omega t$) จะมีการเคลื่อนที่แบบฮาร์มอนิก (harmonic motion) ซึ่งมีสมการการเคลื่อนที่ดังนี้

$$m_e \frac{d^2x}{dt^2} = -q\varepsilon_0 sin\omega t \tag{2.31}$$

โดย x , m_e และ q เป็นการกระจัด,มวล และประจุ ของอิเล็กตรอน ตามลำดับ

t , ε_0 และ ω เป็นเวลา,แอมพลิจูดและความถี่เชิงมุมของสนามไฟฟ้ากระแสสลับ ซึ่งจะได้การกระจัดมากที่สุด ของการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนดังนี้

$$x_0 = \frac{q\varepsilon_0}{m_e\omega^w} \tag{2.32}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และพลังงานมากสุด E_0 เป็น

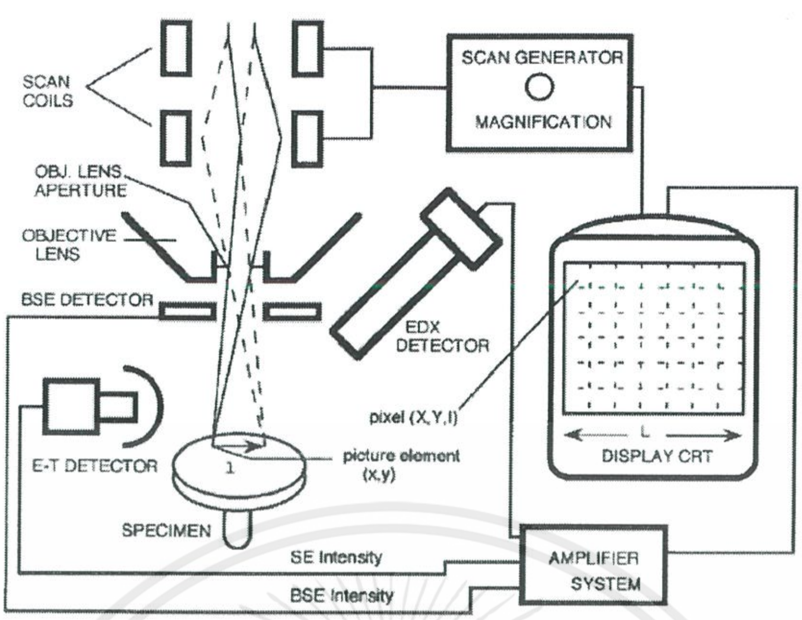
$$E_0 = \frac{1}{2}(\omega^2 m_e)\left(\frac{q\varepsilon_0}{m_e\omega^2}\right)^2 = \frac{(q\varepsilon_0)^2}{2m_e\omega^2} \quad (2.33)$$

ถ้าพลังงาน ที่ใช้ไอออไนซ์อะตอมอาร์กอนเท่ากับ 15.70 eV และความถี่คลื่นวิทยุที่ใช้ในอาร์เอฟสปัตเตอริงเป็น 13.56 MHz จะได้ $\omega = 2\pi$ (13.56 ×106 Hz) เมื่อแทนในสมการ (2.33) จะได้ ε_0 = 11.5 V/cm ซึ่งเป็นความเข้มสนามไฟฟ้าที่ใช้ในการทำให้เกิดพลาสมา

2.6 Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM)

หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราดพิจารณาได้จากภาพที่ 2.20 ซึ่งสามารถอธิบายการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราดได้ดังนี้แหล่งกำเนิดของอิเล็กตรอน (Electron gun) ซึ่งเป็นขั้วแคโทดมีอยู่ 3 ชนิดคือทังสเตน, Lanthanum Hexaboride (LaB_6), และ Field emission ทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนจาก Filament และเร่งกลุ่มอิเล็กตรอนด้วยสนามไฟฟ้าในช่วง 1 - 40 kV และกลุ่มอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจะถูกบีบให้เป็นลำอิเล็กตรอนโดย Condenser lens และปรับโฟกัสโดย Objective lens และถ้าต้องการให้ลำอิเล็กตรอนกวาดไปทั่วผิวของตัวอย่างก็สามารถควบคุมได้โดยใช้ Scanning coils ซึ่งจะกวาดบนระนาบ x-y ทำให้เกิดสัญญาณขึ้นมาแล้วหัววัด (Detector) จะวัดสัญญาณที่เกิดขึ้นและถูกแปลงเป็นข้อมูลที่ต้องการโดยชุดระบบทางอิเล็กทรอนิกส์ เมื่อลำอิเล็กตรอนที่ออกมาจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนโฟกัสลงบนผิวของตัวอย่างจะทำให้เกิดอันตรกิริยากันระหว่างอิเล็กตรอนที่ถูกยิงลงมาและอะตอมของตัวอย่างอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนที่ถูกยิงลงมากับอะตอมของตัวอย่างสามารถแบ่งได้ 2 แบบตามลักษณะการชนคือแบบยืดหยุ่น (Elastic) และแบบไม่ยืดหยุ่น (Inelastic) ซึ่งทั้งสองลักษณะจะให้สัญญาณที่จะนำมาใช้งานแตกต่างกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 2.20 โครงสร้างหลักกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราด

(1) การชนแบบยืดหยุ่น (Elastic scattering)

เมื่อกลุ่มอิเล็กตรอนจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งเป็นอิเล็กตรอนปฐมภูมิ (Primary electron) ตกกระทบลงบนตัวอย่างทำให้อิเล็กตรอนปฐมภูมิกระเจิงออกมาและมีการสูญเสียพลังงานบางส่วนซึ่งน้อยมากให้กับอะตอมของตัวอย่างอิเล็กตรอนที่กระเจิงออกมาเราเรียกว่า Backscatter electron ซึ่งสามารถนำสัญญาณดังกล่าวมาสร้างเป็นสัญญาณภาพบนจอ CRT ได้

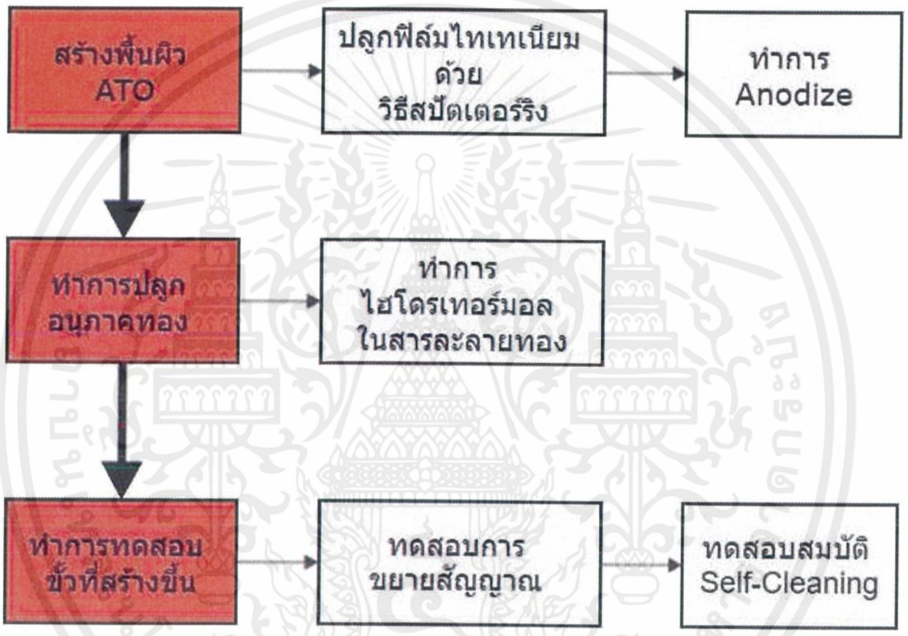
(2) การชนแบบไม่ยืดหยุ่น (Inelastic scattering)

กลุ่มของอิเล็กตรอนปฐมภูมิเมื่อชนกับอะตอมของตัวอย่างแล้วจะเกิดการถ่ายเทพลังงานจลน์และเกิดอันตรกิริยากันกับอะตอมของตัวอย่างทำให้เกิดสัญญาณต่างๆซึ่งเป็นสัญญาณที่ Detector สามารถวัดได้ได้แก่อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electrons), Auger electrons, Characteristics X-ray, Continuous X-ray และ Fluorescence X-ray เป็นต้น อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) เกิดจากอิเล็กตรอนปฐมภูมิถ่ายเทพลังงานให้กับอิเล็กตรอนที่อยู่ในชั้นโคจร (Shell) ต่างๆของอะตอมตัวอย่างถ้าพลังงานที่ให้มากกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในชั้นโคจรกับนิวเคลียสของอะตอมตัวอย่างจะทำให้อิเล็กตรอนในชั้นโคจรหลุดออกมาเราเรียกอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาว่าอิเล็กตรอนทุติยภูมิซึ่งสามารถนำไปใช้ศึกษาลักษณะผิวหน้าของตัวอย่างได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3
วิธีการดำเนินงานวิจัย

ในงานวิจัยนี้ได้แบ่งการดำเนินงานวิจัยออกเป็น 3 ส่วนหลักๆ โดยส่วนแรกจะกล่าวถึงการสร้าง ATO Template ที่จะใช้ในการสร้างขั้ว SERS ส่วนที่สองจะกล่าวถึงการปลูกอนุภาคทองลงบน ATO Template โดยวิธีการ Hydrothermal ส่วนสุดท้ายคือการทดสอบประสิทธิภาพการขยายสัญญาณของขั้ว SERS ที่ได้ และการทดสอบความสามารถในการนำกลับมาใช้ใหม่



ภาพที่ 3.1 แผนภาพการดำเนินการโดยรวม

3.1 การสร้าง ATO Template

ในการสร้าง ATO Template นั้นจะประกอบไปด้วยการดำเนินงานสองส่วนย่อย คือ

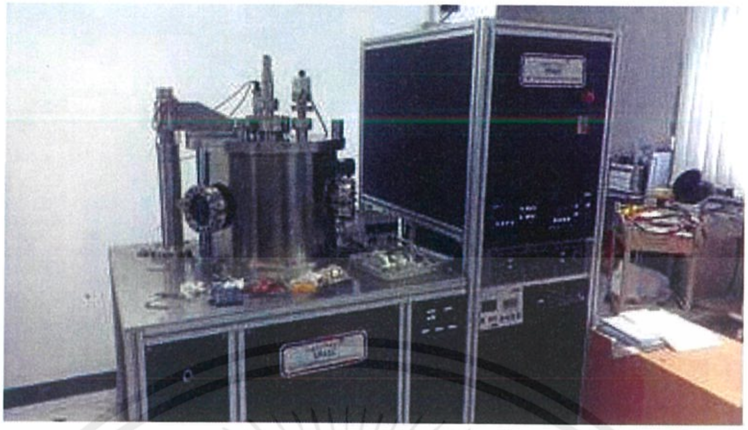
3.1.1 การสร้างฟิล์มบางไทเทเนียม

ในการสร้างฟิล์มบางไทเทเนียมนั้น จะใช้วิธีการ Sputtering โดยระบบที่ใช้คือระบบ DC-Magnetron Sputtering ที่ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (NECTEC) โดยมีแผ่นรองรับเป็นแผ่นซิลิกอน (Si) โดยมีเป้าหมายคือการสร้างฟิล์มบางไทเทเนียมที่มีความเหมาะสมต่อการนำไปเข้ากระบวนการอะโนไดเซชั่นได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

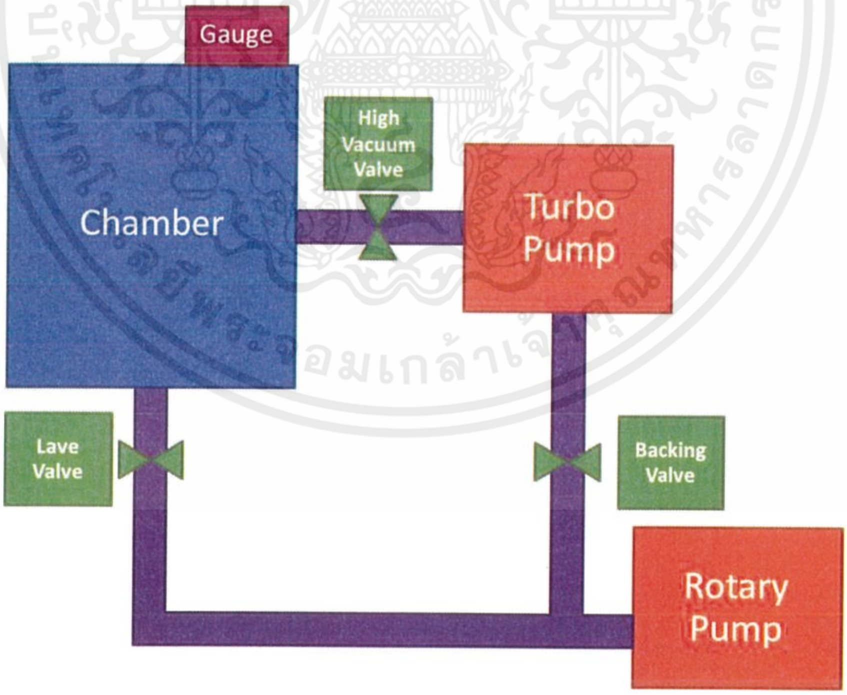
3.1.1.1 อุปกรณ์ที่ใช้

(1) เครื่อง DC-Magnetron Sputtering



ภาพที่ 3.2 ระบบ DC-Magnetron Sputtering ที่ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (NECTEC)

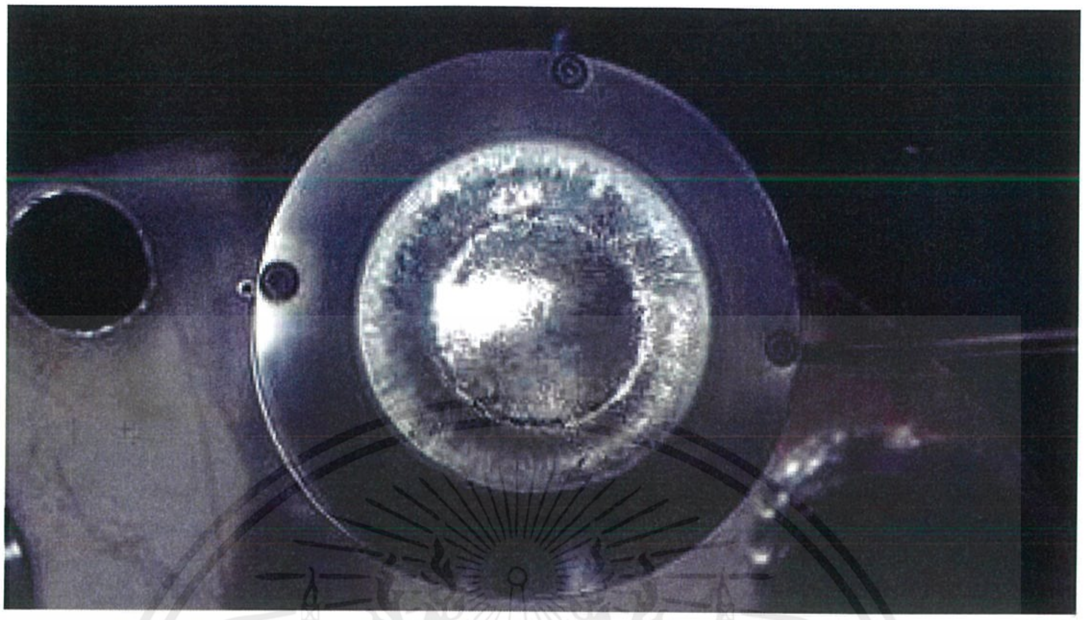
ระบบทำสูญญากาศในเครื่อง DC-Magnetron Sputtering มีแผนภาพดังนี้



ภาพที่ 3.3 ระบบสูญญากาศ DC-Magnetron Sputtering ที่ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (NECTEC)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(2) เป้า (Target) ไทเทเนียมบริสุทธิ์ 99.999%



ภาพที่ 3.4 เป้า (Target) ไทเทเนียมบริสุทธิ์ 99.999%

(3) แผ่นซิลิกอน

(4) เครื่องดูดฝุ่น

(5) ฟลอยอลูมิเนียมสำหรับใช้ในระบบสูญญากาศ

3.1.1.2 วิธีการปลูกฟิล์มโดยละเอียด

(1) เตรียมระบบให้พร้อม

(1.1) ทำความสะอาดภายใน Chamber

การทำความสะอาดในที่นี้ หมายถึงการเตรียมปูผนัง Chamber ด้วยฟลอยเพื่อป้องกันการเกิดฟิล์มที่ผนัง Chamber, การขัด Shield และ Shutter เพื่อไม่ให้เกิดชั้นฟิล์มสะสมจากการทำ Sputtering หลายๆครั้ง

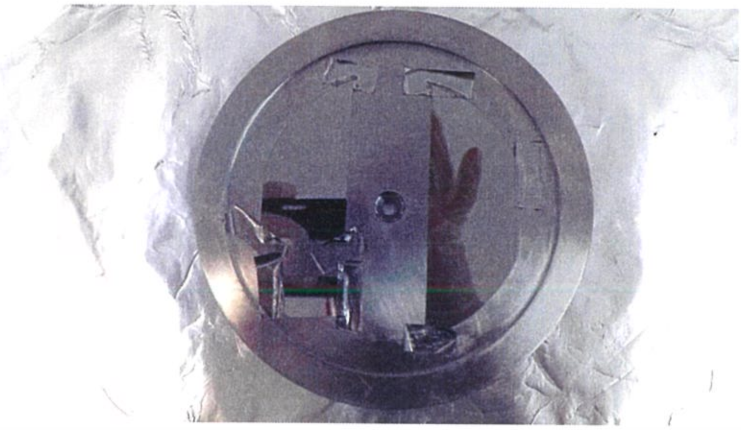
(1.2) เตรียม Target และ Shutter

ทำการประกอบ Target, Shield และ Shutter เข้ากับระบบ Sputtering ให้เรียบร้อย รวมไปถึงการทดสอบการทำงานของ Shutter ว่าสามารถเปิดปิดได้ไม่ติดขัดอะไร

(1.3) เตรียม Substrate

นำแผ่นซิลิกอนที่จะใช้เป็น Substrate มาทำความสะอาดด้วยการเช็ดด้วย IPA และทำการเป่าให้แห้ง จากนั้นก็ประกอบแผ่นซิลิกอนเข้ากับ Substrate Holder ใน Chamber

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 3.5 การติดแผ่นซิลิกอนลงบน Substrate Holder

(1.4) ทำการดูดเศษผงภายใน Chamber

ทำการดูดเศษฝุ่นภายใน Chamber เพื่อเป็นการทำความสะอาด Chamber ครั้งสุดท้าย และเพื่อลดการทำงานของระบบ Pump อีกทั้งยังเป็นการป้องกันไม่ให้ระบบ Pump เกิดการทำงานที่ผิดพลาด

(2) ทำการสร้างระบบสูญญากาศ

(2.1) ปิดฝา Chamber

หลังจากเตรียมอุปกรณ์ภายใน Chamber เรียบร้อยแล้ว ก็ทำการปิดฝา Chamber เพื่อเตรียมเข้าสู่การสร้างระบบสูญญากาศ

(2.2) เริ่มเดิน Rotary Pump

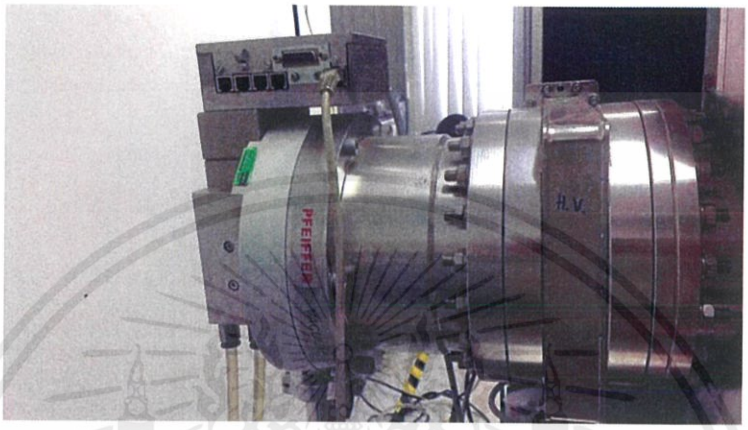
ทำการเปิด Lave Valve เพื่อเชื่อมต่อปั๊ม Rotary เข้ากับตัว Chamber จากนั้นเปิดสวิชท์ปั๊ม Rotary ปั๊มจะทำการลดความดันภายใน Chamber จากความดันบรรยากาศให้ลดลงเหลือประมาณ 5x10-3 mbar

ภาพที่ 3.6 Rotary Pump ที่ใช้ในระบบ จากบริษัท PFEIFFER Vacuum

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(2.3) เริ่มเดิน Turbo Pump

เมื่อความดันใน Chamber เหลือประมาณ 5x10-3 mbar แล้ว ก็ให้ทำการปิด Lave Valve แล้วเปิด Backing Valve เพื่อเชื่อมต่อ Rotary Pump เข้ากับ Turbo Pump ซึ่งจะเป็นการลดความดันภายในตัว Turbo Pump ให้ลดลงระดับหนึ่งก่อน จากนั้นค่อยจ่ายไฟให้กับ Turbo Pump โดยตั้งค่าความเร็วรอบไว้ที่ 833 Hz



ภาพที่ 3.7 Turbo Pump ที่ใช้ในระบบ จากบริษัท PFEIFFER Vacuum

(2.4) เริ่มสร้างระบบ High-Vacuum

เมื่อ Turbo Pump มีความเร็วรอบเท่ากับ 833 Hz แล้ว ให้ทำการเปิด High Vacuum Valve ซึ่งจะทำการเชื่อมระบบปั๊มทั้งหมดเข้ากับ Chamber โดยขั้นตอนนี้ Turbo Pump จะทำการลดความดันภายใน Chamber จาก 3x10-3 mbar ให้ลดลงไปจนถึงประมาณ 5x10-6 mbar

(3) เตรียมการก่อนเริ่ม Sputtering

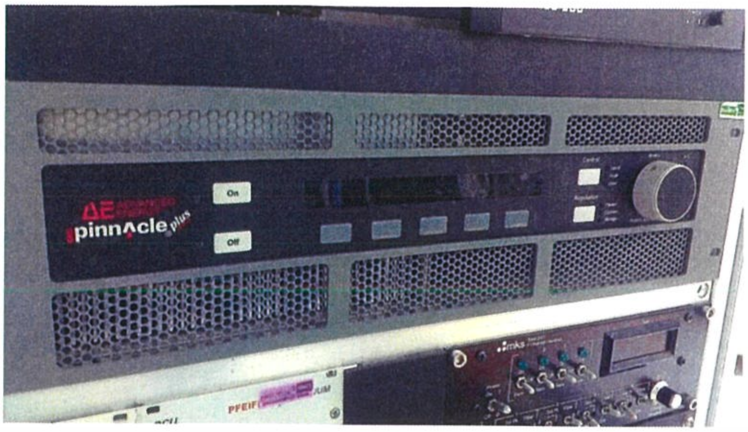
(3.1) ทำการ Flow Gas ทิ้ง

เนื่องจากในการ Sputtering แต่ละครั้ง จะมีแก๊ส Ar หลงเหลืออยู่ในสายนำแก๊สเสมอ ซึ่งจำเป็นต้องทำการ Flow ทิ้งไปด้วยการเปิดระบบปล่อยแก๊ส Ar เข้าสู่ Chamber ด้วยอัตราการไหล 60 sccm (Standard Cubic Centimeters per Minute) เป็นเวลาประมาณ 5 นาที โดยเมื่อเริ่มปล่อยแก๊สแล้วความดันใน Chamber จะเพิ่มขึ้นเป็นประมาณ 3.5x10-3mbar

(3.2) ทำการตั้งค่าเครื่อง Power Supply

ทำการเปิดสวิทช์ไฟเครื่อง Power Supply จากนั้นทำการตั้งค่าโดยตั้งเฉพาะค่า Power ไว้ที่ 100 Watt โดยเครื่อง Power Supply นี้จะค่อยควบคุมการจ่าย Voltage และ Current ให้ค่า Power สุดท้ายเป็น 100 Watt ตามที่เราต้องการ โดยปกติไฟสถานะจะติดที่ตำแหน่ง off ซึ่งหมายถึงยังไม่ทำการจ่ายไฟเข้าสู่ระบบ Sputtering

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 3.8 Power Supply ที่ใช้ในระบบ จากบริษัท The Advanced Energy รุ่น Pinnacle Plus+

(3.3) จ่ายไฟให้ Substrate Holder

ทำการต่อ Power Supply อีกตัวเข้ากับขั้ว Substrate Holder ที่อยู่บนฝา Chamber และจ่ายความต่างศักย์ 3V ให้ สังเกตุการหมุนของ Substrate Holder ได้ผ่านช่องมองภายใน Chamber

(3.4) ทำการ Pre-Sputtering

การ Pre-Sputtering คือการทำความสะอาดชั้นออกไซด์ที่บริเวณผิวของ Target เนื่องจาก Target ไทเทเนียมนั้นไวต่อการเกิด Oxide มาก (กลายเป็น TiO2) จึงจำเป็นต้องกำจัดชั้นออกไซด์นี้ออกไปเพื่อให้อะตอมที่จะลอยไปเกาะบน Substrate มีแต่อะตอมของไทเทเนียมเท่านั้น

การ Pre-Sputtering ทำได้โดยเริ่มจากการตั้งตำแหน่ง Shutter ให้อยู่ในตำแหน่งบัง Target กับ Substrate ก่อนเพื่อป้องกันไม่ให้อะตอมของ TiO2 ลอยไปเกาะบน Substrate จากนั้นกดสั่งจ่ายไฟที่ Power Supply ให้ไฟสถานะขึ้นที่ตำแหน่ง On โดยเมื่อเริ่มจ่ายไฟแล้วจะเกิดปรากฏการณ์ Arc-Discharge ขึ้นบริเวณหน้า Target ซึ่งสังเกตุได้ผ่านช่องมอง ซึ่งการทำ Pre-Sputtering นี้จะใช้เวลาประมาณ 2 นาที

(4) เริ่มการ Sputtering

(4.1) เปิด Shutter

เมื่อทำการ Pre-Sputtering ครบ 2 นาทีแล้ว ก็ทำการเปิด Shutter ในขั้นตอนนี้อะตอมของไทเทเนียมจะเริ่มไปเกาะบน Substrate

(4.2) ทำการบันทึกค่า Voltage และ Current ของเครื่อง Power Supply

เนื่องจากสภาพของ Target ที่จะเปลี่ยนไปเรื่อยๆตามเวลาที่ใช้ในการ Sputtering ซึ่งมีผลทำให้ค่า Voltage และ Current ของเครื่อง Power Supply ค่อยๆเปลี่ยนไป จึงจำเป็นต้องจดค่าเหล่านี้ไว้ตลอดเพื่อติดตามและป้องกันการเสียหายในกรณีที่เครื่อง Power Supply มีการทำงานที่ผิดปกติ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ระหว่างกระบวนการ Sputtering เราสามารถดูเวลาที่ใช้ในการ Sputtering ทั้งหมดได้จากเครื่อง Power Supply ซึ่งเวลานี้เป็นเวลาทั้งหมดตั้งแต่เริ่มจ่ายไฟจาก Power Supply เข้าสู่ระบบ Sputtering (ในขั้นตอนการทำ Pre-Sputtering)

(5) ยุติการ Sputtering

(5.1) หยุดสั่งการ Power Supply

เมื่อทำการ Sputtering ครบ 1 ชั่วโมงแล้ว (เวลาที่เครื่อง Power Supply ต้องเป็น 1.02.00, รวมเวลา Pre-Sputtering เข้าไปด้วย 2 นาที) ก็ให้กดปิดการจ่ายไฟที่ Power Supply โดยไฟสถานะจะเปลี่ยนไปที่ Off แทน

(5.2) ทำการ Cool Down ระบบ

เป็นการปล่อยระบบไว้เฉยๆโดยขั้นตอนนี้จะไม่มีการจ่ายไฟให้กับระบบ มีเพียงการ Flow Gas Ar ไปเรื่อยๆเพื่อให้ Substrate นั้นค่อยเย็นตัวลง เป็นการป้องกันตัวฟิล์มจากการ Crack อันเนื่องมาจาก Thermal Shock โดยจะปล่อยทิ้งไว้ประมาณ 1 ชั่วโมง

(5.3) ปิดระบบ Pump

เริ่มจากการปิด High Vacuum Valve ก่อน จากนั้นให้ปิดการทำงานของ Turbo Pump โดยเมื่อสั่งปิดแล้วความเร็วรอบก็จะค่อยๆลดลง ให้รอจนมีความเร็วรอบเหลือประมาณ 100 Hz ก่อนจึงค่อยทำการปล่อยอากาศเข้าสู่ Chamber

(6) นำ Substrate ออกจาก Chamber

(6.1) ทำการปล่อยอากาศเข้าสู่ Chamber

ทำการบิด Vent Valve อย่างช้าๆเพื่อไม่ให้อากาศไหลเข้าสู่ Chamber ไวจนเกินไป ขั้นตอนนี้จะต้องคอยฟังเสียงอากาศที่บริเวณตัว Valve อยู่เสมอ เมื่อเสียงค่อยๆลดลงจึงจะทำการบิด Valve เพิ่มได้

(6.2) เปิด Chamber และนำ Substrate ออกมา

เมื่อระบบปั๊มหยุดแล้ว ความดันภายในเท่ากับความดันบรรยากาศแล้ว (สังเกตุได้จากมาตรวัดความดัน) จึงค่อยเปิดฝา Chamber ออก และทำการถอด Substrate Holder ออกมาจากแท่นหมุน จากนั้นจึงถอด Substrate ออกจาก Substrate Holder อีกที เป็นอันเสร็จสิ้นกระบวนการ Sputtering

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(7) สรุปเงื่อนไขในการทำ Sputtering

ในขั้นตอนการปลูกฟิล์มด้วยวิธี Sputtering นั้นจะแบ่งออกเป็นสองครั้ง โดยครั้งแรกจะทำการทดลองที่เงื่อนไขหนึ่งก่อนเพื่อหาอัตราการเกิดฟิล์ม จากนั้นจะนำค่าอัตรานี้มาคำนวนเวลาที่จะต้องใช้ในการปลูกฟิล์มให้มีความหนาตามต้องการอีกครั้ง

Power	100 วัตต์
Pre Sputtering Time	2 นาที
Sputtering Time	30 นาที
Base Pressure	$5x10^{-6}$ mbar
Working Pressure	$3x10^{-3}$ mbar
Ar Flow Rate	60 sccm
Cooldown Time	60 นาที

ตารางที่ 3.1 เงื่อนไขในการปลูกฟิล์มเพื่อหาอัตราการเกิดฟิล์ม

Power	100 วัตต์
Pre Sputtering Time	2 นาที
Sputtering Time	60 นาที
Base Pressure	$5x10^{-6}$ mbar
Working Pressure	$3x10^{-3}$ mbar
Ar Flow Rate	60 sccm
Cooldown Time	60 นาที

ตารางที่ 3.2 เงื่อนไขในการปลูกฟิล์มที่จะนำไปใช้งาน

3.1.2 กระบวนการ Anodization

หลังจากได้ฟิล์มบางไทเทเนียมแล้ว ก็จะนำมาทำการ Anodize ในสารละลายอิเล็คโตรไลท์ Ethylene Glycol (บริษัท) ที่ผสมด้วย 0.3%wtNH_4F (บริษัท) และ 2%VtDI Water โดยเครื่องจ่ายไฟกระแสตรงที่ใช้เป็นระบบที่ประกอบขึ้นโดยศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (NECTEC) โดยเปาหมายของกระบวนการนี้คือ สร้างท่อนาโนไทเทเนียที่มีลักษณะโครงสร้างต่างๆผ่านการปรับความต่างศักย์ และเวลา ในกระบวนการ มีขั้นตอนโดยละเอียดดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

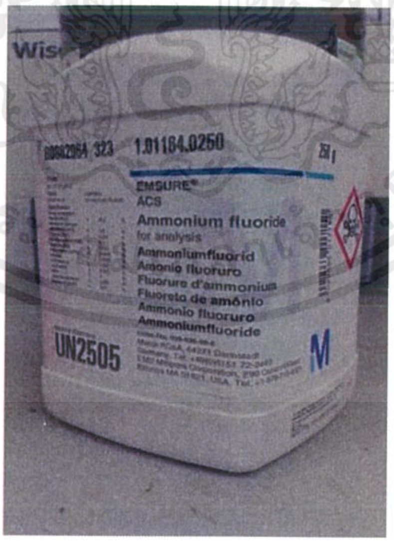
3.1.2.1 อุปกรณ์ที่ใช้

สารเคมีที่ใช้

(1) Ethylene Glycol (C2H6O2) จากบริษัท J.T. Baker

ภาพที่ 3.9 สารละลาย Ethylene Glycol จากบริษัท J.T.Baker

(2) Ammonium Fluoride (NH_4F) จากบริษัท Merck



ภาพที่ 3.10 Ammonium Fluoride (NH_4F) จากบริษัท Merck

(3) Deionized Water (DI Water)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เครื่องมือที่ใช้

(1) บีกเกอร์ ขนาด 1,000 ml

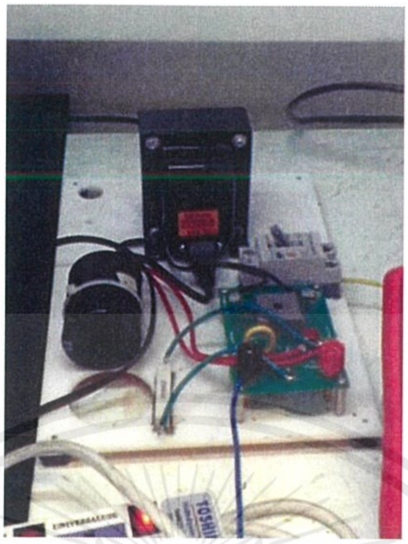
ภาพที่ 3.11 บีเกอร์ขนาด 1000 ml

(2) Slide Regulator ขนาด 240V

ภาพที่ 3.12 Slide Regulator

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(3) หม้อแปลงไฟ AC to DC



ภาพที่ 3.13 หม้อแปลงไฟ AC to DC

(4) Multimeter รุ่น UNI-T UT61E

ภาพที่ 3.14 Multimeter รุ่น UNI-T UT61E

(5) Magnetic Stirrer พร้อมกับ Magnetic Bar

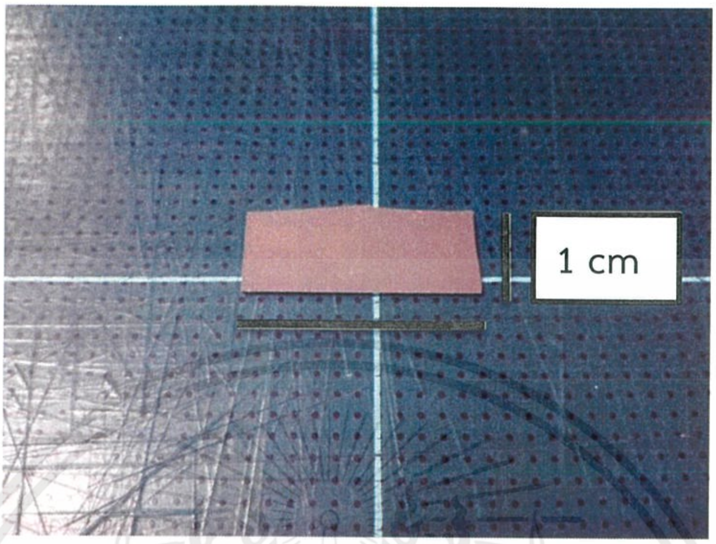
(6) สายไฟ

(7) แผ่นตะกั่ว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

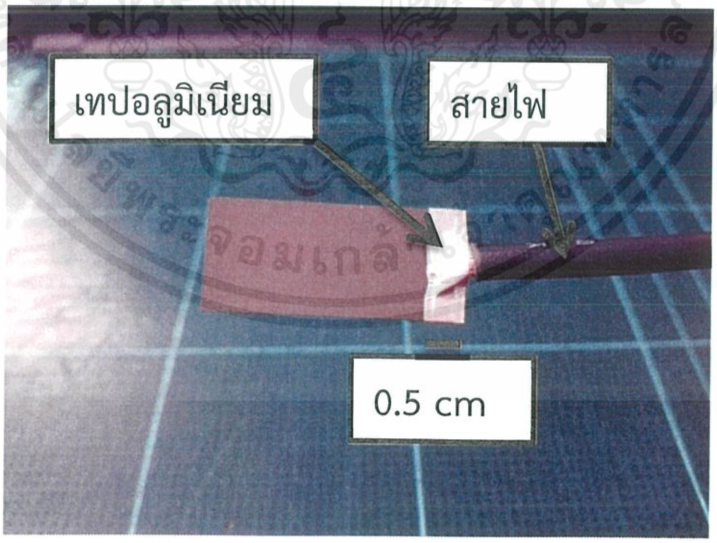
3.1.2.2 การเตรียมชิ้นงาน

(1) ทำการตัด Substrate ที่ผ่านการปลูกฟิล์มไทเทเนียมให้มีขนาด 2.5x1 cm2 ดังภาพ



ภาพที่ 3.15 ลักษณะชิ้นงานไทเทเนี่ยม

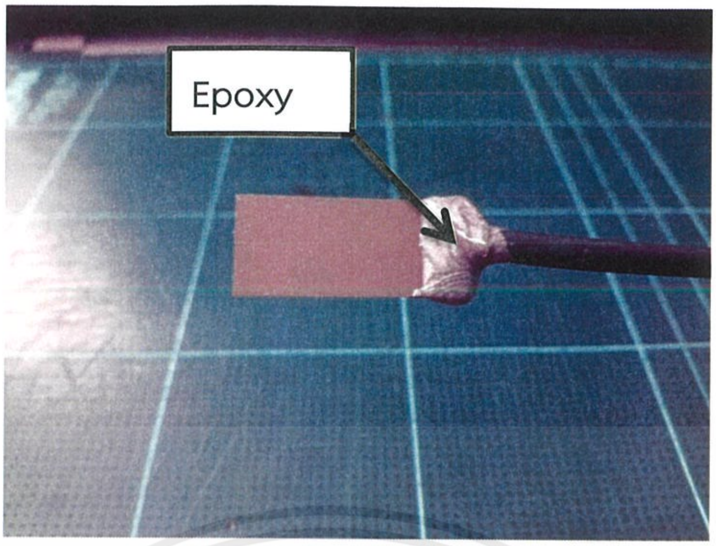
(2) ทำการติดสายไฟเข้ากับ Substrate โดยการปลอกสายไฟชนิดสายอ่อนประม0.25 cm และใช้เทปอลูมิเนียมเป็นตัวยึดสายไฟเข้ากับ Substrate พยายามใช้พื้นที่ไม่เกิน 0.5x1 cm^2



ภาพที่ 3.16 ลักษณะชิ้นงานหลังติดสายไฟ

(3) ทำการทา Epoxy คลุมบริเวณที่แปะเทปอลูมิเนียม โดยให้คลุมประมาณ 0.5 cm เพื่อให้เหลือพื้นที่ทำปฏิกิริยาเพียง 1x2 cm^2 จากนั้นรอให้แห้ง (ใช้เวลาประมาณ 20-30นาที)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 3.17 ลักษณะชิ้นงานหลังเคลือบด้วย Epoxy

3.1.2.3 การเตรียมสารละลายอิเล็คโตรไลท์

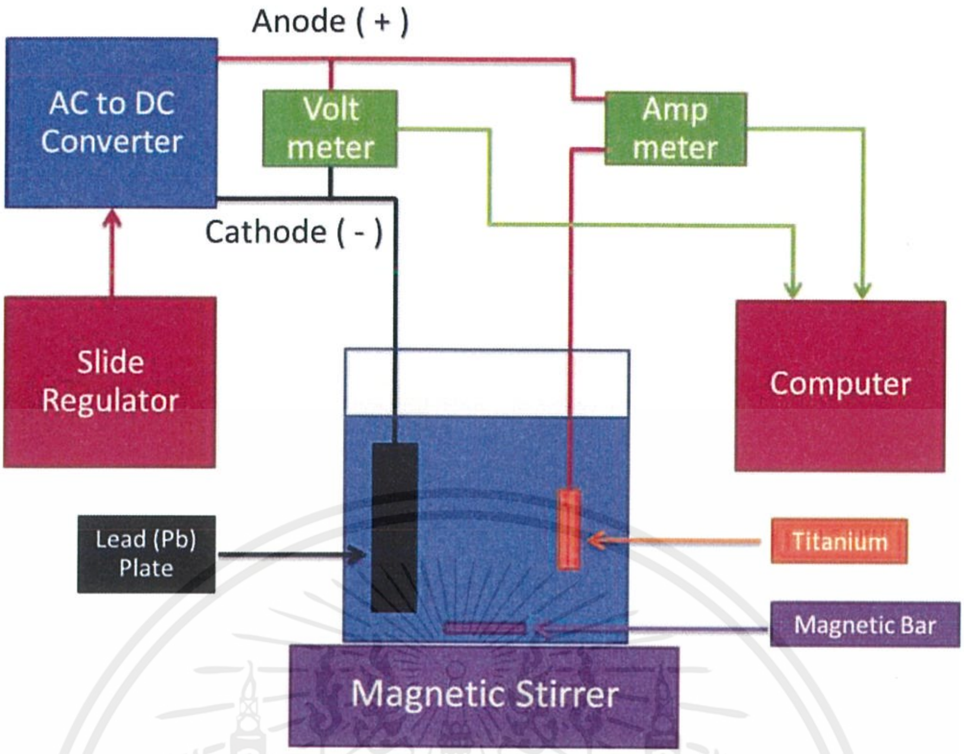
ในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้อิเล็คโตรไลท์ที่มีส่วนประกอบคือ Ethylene Glycol + 0.3%wt NH_4F + 2%Vt DI Water (สารละลายปริมาตร 500ml ใช้ Ethylene Glycol ปริมาตร 448.5 ml, NH_4F 1.665 g, DI Water 10 ml) ผสมให้เข้ากันในบีเกอร์ขนาด 1000 ml จากนั้นใส่ Magnetic Bar ลงไป แล้วกวนสารละลายให้เข้ากันด้วย Magnetic Stirrer จนกว่าผลึก NH_4F จะละลายหมด

3.1.2.4 เริ่มการ Anodize

(1) เซ็ตระบบ Anodize

ทำการติดตั้งระบบ Anodize ดังแสดงในภาพที่ 3.18 โดยทำการต่อขั้วบวกของเครื่องจ่ายไฟเข้ากับมิเตอร์วัดกระแสไฟฟ้าแล้วจึงต่อมิเตอร์เข้ากับชิ้นงานฟิล์มบางไทเทเนียม และต่อขั้วลบเข้ากับแผ่นตัวกั่วที่แช่อยู่ในสารละลาย EG+NH_4F ที่มีแท่งแม่เหล็กกวนสารทำงานอยู่ หันหน้าชิ้นงานกับแผ่นตะกั่วให้ขนานกัน ทำการต่อมิเตอร์วัดความต่างศักย์หร่างขั้วบวกและขั้วลบของเครื่องจ่ายไฟและทำการต่อสายข้อมูลจากมิเตอร์ทั้งสองตัวเข้าคอมพิวเตอร์เพื่อทำการบันทึกข้อมูลกระแสไฟและความต่างศักย์ในขณะทดลอง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 3.18 ระบบ Anodize

(2) ทำการตั้งค่า Voltage ที่จะใช้

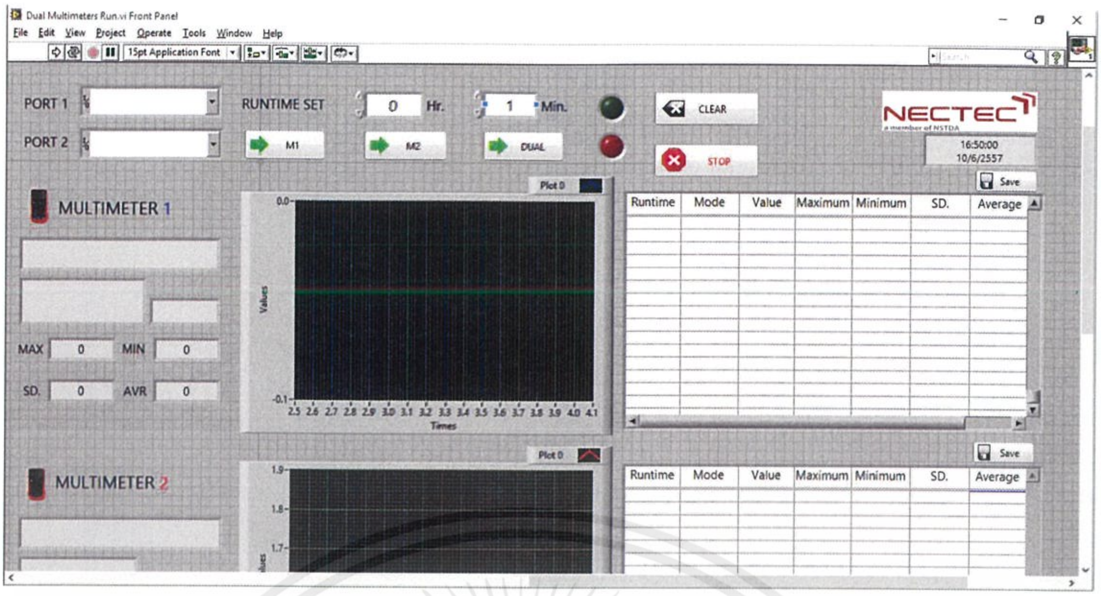
เนื่องจาก Power Supply ที่ใช้ในการอะโนไดเซชั่นนี้ไม่ใช่ระบบอัตโนมัติ จำเป็นต้องทำการหมุนปรับค่า Voltage จากเครื่อง Slide Regulator และดูค่า Voltage Output จาก Multimeter (โหมด Voltmeter) โดย Voltage ที่จะใช้ในการทดลองมีทั้งหมด 3 ค่า คือ 20 V, 40 V และ 60 V

(3) การเตรียมโปรแกรมสำหรับบันทึกข้อมูล

ในกระบวนการอะโนไดเซชั่นนั้นผู้คนนิยมใช้กราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟที่ไหลในวงจรกับเวลามาศึกษากระบวนการเกิดท่อไทเทเนีย อีกทั้งยังสามารถใช้บอกลักษณะของฟิล์มระหว่างกระบวนการเกิดอย่างคร่าวๆได้อีกด้วย

ในงานวิจัยนี้ได้ใช้ Multimeter รุ่น UNI-T UT61E ซึ่งสามารถเชื่อมต่อข้อมูลส่งผ่านเข้าคอมพิวเตอร์ได้ พร้อมกับโปรแกรมสำหรับบันทึกค่า Voltage และ Current ของระบบตามเวลาจริง (Real-Time) ที่พัฒนาโดย ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (NECTEC) การเชื่อมต่อ Multimeter เข้ากับคอมพิวเตอร์นั้นทำได้ผ่านการใช้สาย Interface ที่มาพร้อมกับ Multimeter เชื่อมต่อเข้ากับช่องเสียบ USB ของคอมพิวเตอร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 3.19 หน้าต่างโปรแกรมบันทึกค่าจาก Multimeter ที่พัฒนาโดย NECTEC

สิ่งที่ต้องตั้งค่าในโปรแกรมคือ การตั้งค่าพอร์ตการรับข้อมูลในโปรแกรมเพื่อระบุตำแหน่งทางดิจิตอลของ Multimeter ให้โปรแกรมทราบ โดยสามารถใช้ Multimeter ได้พร้อมกันถึงสองเครื่อง จากนั้นก็ตั้งค่าเวลา โดยให้มากกว่าเวลาตามเงื่อนไขที่จะใช้ในการทำ Anodize เช่นต้องการทำ Anodize 5นาที ก็ให้ตั้งเวลาไว้ประมาณ 8-10นาที หรือมากกว่านั้นก็ได้

เมื่อตั้งค่าเรียบร้อย ก็สามารถเริ่มการวัดได้เลย โดยหากใช้ Multimeter เพียง 1เครื่องในการวัด ก็ให้กดปุ่ม M1/M2 ในกรณีที่เลือกตำแหน่งดิจิตอลของ Multimeter ไว้ที่ Port 1/ Port 2 ตามลำดับ ส่วนในกรณีที่ใช้ Multimeter ถึง 2 เครื่อง ก็สามารถกดปุ่ม Dual เพื่อทำการเริ่มการเก็บค่าจาก Multimeter ทั้งสองพร้อมกันเลยก็ได้

(4) ทำการ Anodize

เมื่อปรับ Voltage ได้ตามที่ต้องการแล้ว ทำการตั้งโปรแกรมให้เริ่มบันทึกค่าเรียบร้อยแล้ว ก็ให้ทำการสับสวิทช์เพื่อเริ่มดำเนินการอะโนไดเซชั่นและทำการจับเวลา ระหว่างกระบวนการโปรแกรมจะทำการพล็อตค่าจาก Multimeter ลงในหน้าต่างของโปรแกรมเอง ซึ่งเราสามารถระบุช่วงการเกิดฟิล์มตามเวลาจริงได้จากกราฟกระแส-เวลา

(5) ยุติการ Anodize

เมื่อครบเวลาตามที่กำหนดแล้ว ให้ทำการเก็บระบบตามขั้นตอนดังนี้

(5.1) สับสวิทช์ลงเพื่อทำการตัดไฟในระบบ

(5.2) ทำการยกชิ้นงานขึ้นจาก Electrolyte

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(5.3) ทำการยุติการบันทึกค่าในโรปแกรม โดยทำการกดปุ่มเดียวกันกับปุ่มที่กดเริ่มการวัด (เช่นตอนเริ่มวัดใช้ Multimeter 2 ตัว ซึ่งได้กดปุ่ม Dualเพื่อเริ่มบันทึกค่า ก็ให้กดปุ่ม Dual อีกครั้งเพื่อทำการยุติการบันทึก)

(5.4) ทำการบันทึกค่าจากโปรแกรมในรูปแบบ Text File (.txt) โดยการกดปุ่ม Save เหนือตารางบันทึกแต่ละตาราง

(5.5) ปิดสวิชท์เครื่อง Slide Regulator

(6) ทำความสะอาดชิ้นงานหลังกระบวนการ Anodize

นำชิ้นงานที่ผ่านการ Anodize มาล้างในน้ำ DI จากนั้นเป่าหรือทิ้งไว้ให้แห้ง เป็นอันเสร็จสิ้นกระบวนการอะโนไดเซชั่นทั้งหมด

3.2 การปลูกอนุภาคทองโดยวิธี HydroThermal

หลังจากได้ ATO Template แล้ว ก็จะนำมาทำการปลูกอนุภาคทองนาโนด้วยวิธีการ Hydrothermal ในสารละลาย $HAuCl_4$ ความเข้มข้น 1 mM และมีค่า pH เท่ากับ 8 (ปรับโดยใช้สารละลาย NaOH) ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงโดยมีแท่งแม่เหล็กสำหรับกวนสารอยู่ตลอดเวลา เมื่อครบ 2 ชั่วโมงแล้วก็จะนำไปวางบนเตาให้ความร้อนให้ชิ้นงานแห้ง โดยในขั้นตอนนี้มีเป้าหมายคือการติดอนุภาคทองลองไปบน ATO Template ให้ได้ เพื่อเพิ่มคุณสมบัติในการขยายสัญญาณ โดยเมื่ออนุภาคทองติดลงไปบน ATO Template แล้ว จะได้ขั้ว SERS เป็นผลลัพธ์

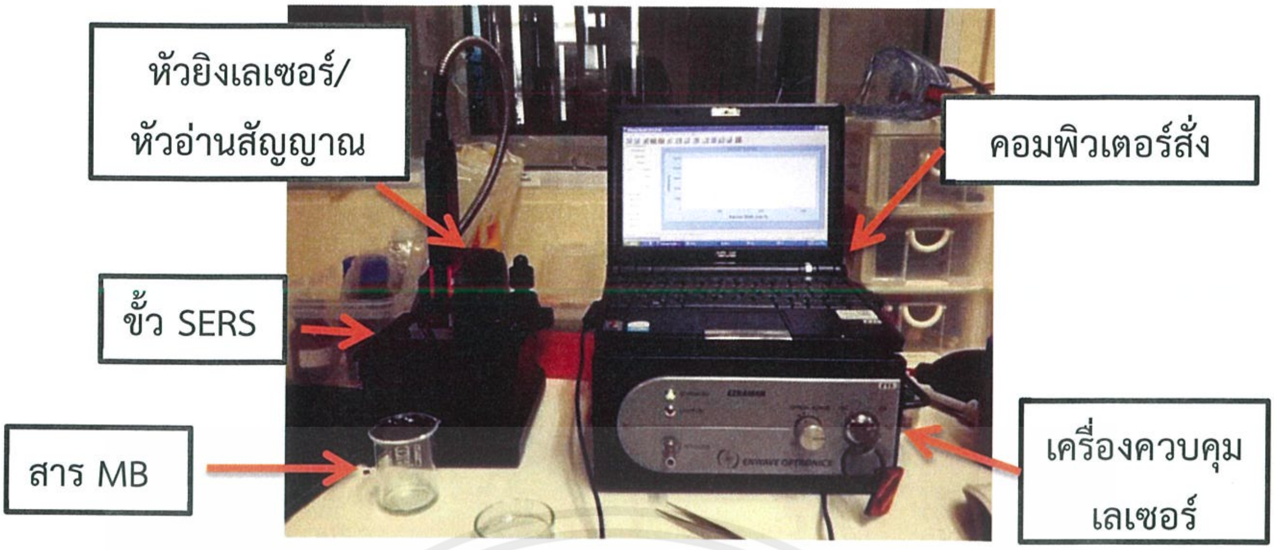
3.3 การทดสอบประสิทธิภาพการขยายสัญญาณของขั้ว SERS และการทดสอบความสามารถในการนำกลับมาใช้ใหม่

ในการทดลองขั้นนี้จะแบ่งออกเป็นสองส่วน คือ

3.3.1 การทดสอบประสิทธิภาพการขยายสัญญาณของขั้ว SERS

ในขั้นตอนนี้จะเป็นการนำขั้ว SERS ที่ได้มาทำการทดสอบประสิทธิภาพในการขยายสัญญาณด้วยเครื่องวัดรามานที่ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (NECTEC) เพื่อดูรูปแบบสัญญาณรามานที่เกิดขึ้นของขั้ว SERS โดยขั้ว SERS จะถูกแช่ในสารละลาย Methylene Blue (3,7-bis (Dimethylamino)-phenothiazin-5-ium chloride) (MB) ความเข้มข้น 10^{-5} M เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นจะถูกทิ้งไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง แล้วจึงนำไปไว้สัญญาณรามาน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 3.20 เครื่องวัดสัญญาณรามานที่ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (NECTEC)

3.3.2 การทดสอบความสามารถในการนำกลับมาใช้ใหม่

ในขั้นตอนนี้จะเป็นการทดสอบความสามารถในการนำขั้ว SERS ที่ผ่านการใช้งานหลังจากทำ UV เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นจะทำการวัดสัญญาณขั้ว SERS อีกครั้งเพื่อดูว่ายังมีสัญญาณจากการวัด Methylene Blue หลงเหลืออยู่หรือไม่

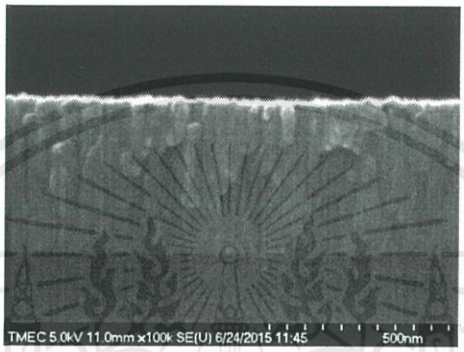
ภาพที่ 3.21 เครื่องฉายแสง UV

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4
ผลการวิเคราะห์ข้อมูล

4.1. การวิเคราะห์ผลการปลูกฟิล์มบางไทเทเนียม

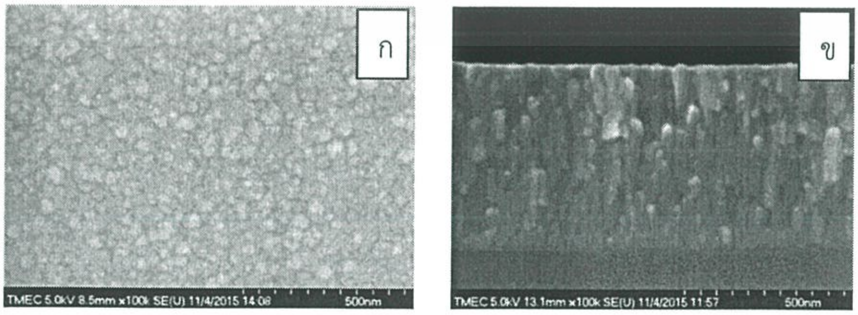
4.1.1 การทดลองปลูกฟิล์มเพื่อหาอัตราการเกิดชั้นฟิล์ม



ภาพที่ 4.1 ลักษณะฟิล์มบางที่ปลูกด้วยเงื่อนไขเวลา 30 นาที

ในการเคลือบฟิล์มบางครั้งแรกนั้น ได้เลือกใช้เงื่อนไขพลังงาน 100 w เป็นเวลา 30 นาที เพื่อหาความหนาที่ได้ โดยจะนำความหนานั้นมาคำนวนหาอัตราของความหนาที่เพิ่มขึ้น เพื่อที่จะได้นำไปคำนวนเป็นเวลาที่ต้องใช้ในการปลูกฟิล์มเพื่อให้ได้ความหนาที่ต้องการ โดยฟิล์มที่ได้นั้นมีความหนาประมาณ 260 นาโนเมตร ซึ่งในงานวิจัยนี้ต้องการฟิล์มที่มีความหนาประมาณ 500 นาโนเมตร ดังนั้นเงื่อนไขการปลูกฟิล์มที่จะนำไปใช้งานต่อไปจึงทำการปลูกที่เงื่อนไขเดิมแต่เพิ่มเวลาขึ้นเป็น 60 นาที

4.1.2 การปลูกฟิล์มไทเทเนียมที่จะนำไปใช้งานจริง



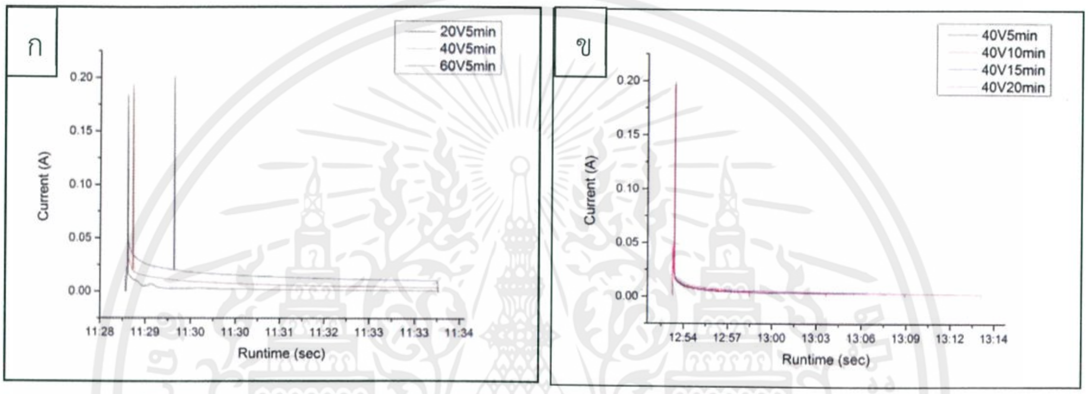
ภาพที่ 4.2 ลักษณะของเนื้อฟิล์มที่จะนำไปใช้งานจริง (ก) ลักษณะที่พื้นผิว (ข) ลักษณะของฟิล์มตามภาพตัดขวาง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในการปลูกฟิล์มครั้งที่สองด้วยเงื่อนไข 100 w เป็นเวลา 60 นาที พบว่าได้ฟิล์มไทเทเนียมที่มีความหนาประมาณ 580 นาโนเมตร และเป็นฟิล์มที่มีลักษณะความหนาแน่นสูง คือ ไทเทเนียมมีการยึดเกาะกันแน่น ไม่มีช่องว่าง และมีแนวการก่อตัวไปในทิศทางเดียวกันในแนวตั้ง ลักษณะบนผิวฟิล์มเองก็มีลักษณะที่เรียบ ไม่มีช่องว่าง ซึ่งมีลักษณะที่เหมาะสมต่อการนำฟิล์มชุดนี้ไปทำการอะโนไดเซชั่นต่อไป

4.2. การวิเคราะห์ผลการทำอะโนไดเซชั่น

4.2.1 พฤติกรรมการไหลของกระแสที่ไหลผ่านชิ้นงาน



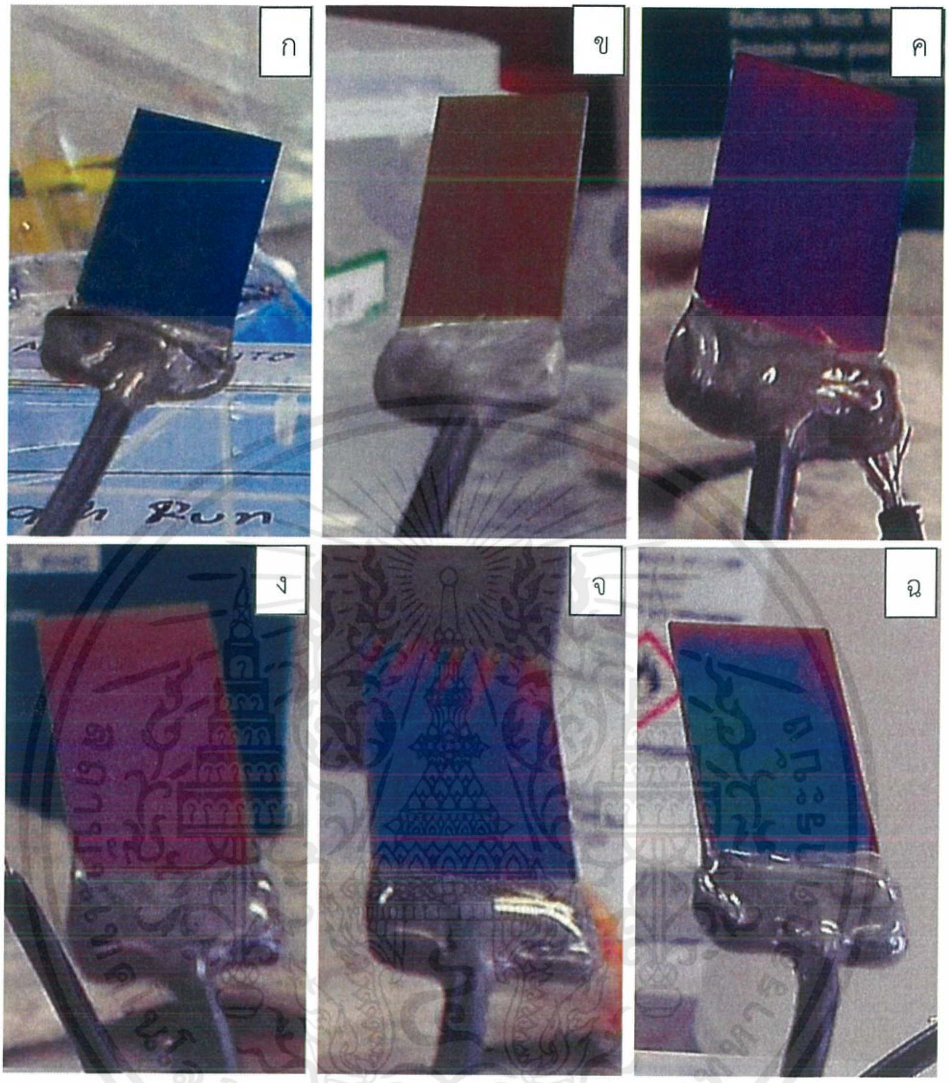
ภาพที่ 4.3 กราฟเปรียบเทียบค่ากระแสที่ไหลผ่านชิ้นงานในระหว่างทำการ Anodize (ก) ชิ้นงานมีศักย์ไฟฟ้าต่างกัน, (ข) ชิ้นงานใช้เวลาต่างกัน

ในระหว่างการทำอะโนไดเซชั่นได้มีการบันทึกค่ากระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านชิ้นงาน จากกราฟจะเห็นว่ากระแสมีการเพิ่มขึ้นอย่างกระทันหันในช่วงแรก และลดลงอย่างรวดเร็วจนเริ่มเข้าใกล้ค่าคงที่ค่าหนึ่ง ซึ่งจากพฤติกรรมของกระแสนี้สามารถอธิบายได้ คือ ในช่วงที่กระแสมีการเพิ่มขึ้นอย่างกระทันหันนั้นเกิดจากการจ่ายไฟให้กับชิ้นงาน เป็นการเริ่มทำการอะโนไดเซชั่นซึ่งที่ผิวของชิ้นงานก็จะเกิดการก่อตัวของชั้น Oxide ขึ้นอย่างรวดเร็ว ส่งผลให้ชิ้นงานมีความสามารถในการนำกระแสที่ลดลง ให้ทำกระแสไหลผ่านชิ้นงานได้นั้นลดลง เมื่อกระแสที่ไหลผ่านชิ้นงานลดลง ก็ส่งผลให้การก่อตัวของชั้น oxide นั้นช้าลงเช่นกัน จนกระทั่งอัตราการก่อตัวของชั้น oxide นั้นต่ำมากๆ กระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านชิ้นงานจึงค่อยๆลดลงอย่างช้าๆมาก ทำให้กราฟที่ออกมามีลักษณะคล้ายกับว่ากระแสไฟฟ้านั้นมีค่าคงที่

ในภาพที่ 4.3(ก) เป็นกราฟการเปรียบเทียบกระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านชิ้นงานที่มีการให้ศักย์ไฟฟ้าต่างกัน จะสังเกตเห็นได้ว่าชิ้นงานแต่ละชิ้นจะมีค่ากระแสที่ต่างกันออกไป โดยมีแนวโน้มว่าชิ้นงานที่ให้ศักย์ไฟฟ้ามากกว่าจะมีค่ากระแสที่มากกว่า ส่วนในภาพที่ 4.3(ข) เป็นกราฟเปรียบเทียบกระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านชิ้นงานที่ใช้เวลาในการทำอะโนไดเซชั่นต่างกัน ซึ่งมีลักษณะที่ใกล้เคียงกันมาก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.2 ลักษณะสีของชิ้นงาน



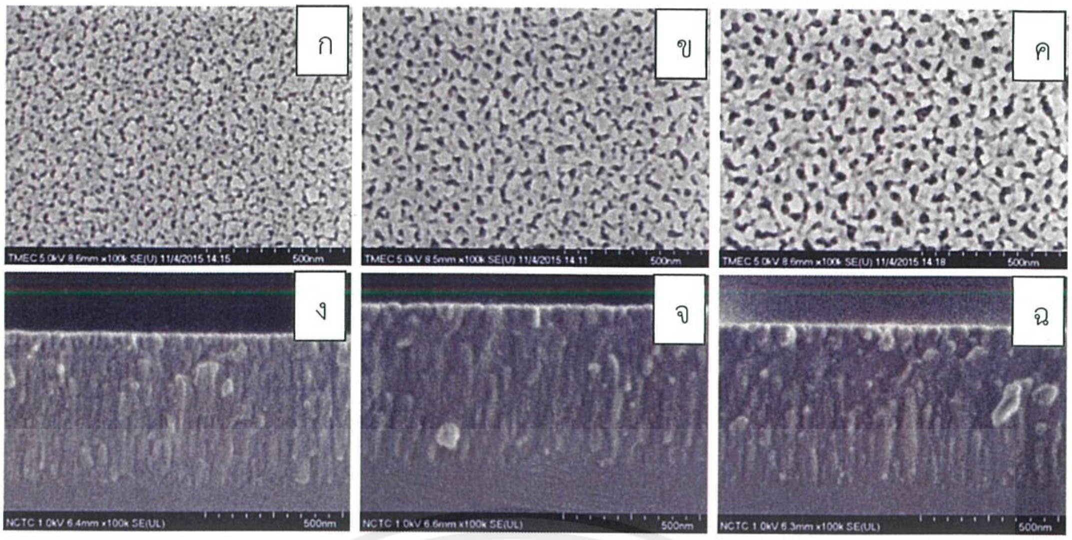
ภาพที่ 4.4 ลักษณะสีของชิ้นงานที่ผ่านการ Anodize มาแล้ว

ชิ้นงานที่ผ่านการอะโนไดเซชั่นด้วยเงื่อนไขที่ต่างกันออกไปนั้นมีสีที่แตกต่างกันออกไปเช่นกัน ซึ่งสามารถอธิบายได้จากปรากฏการณ์การแทรกสอดกันของแสง กล่าวคือ การที่ชิ้นงานมีสีที่ต่างกันออกไปนั้นเป็นผลมาจากการที่ชิ้นงานมีความหนาของชั้น Oxide ที่ต่างกัน

4.2.3 ลักษณะของรูพรุนที่เกิดขึ้นหลังการทำ Anodize

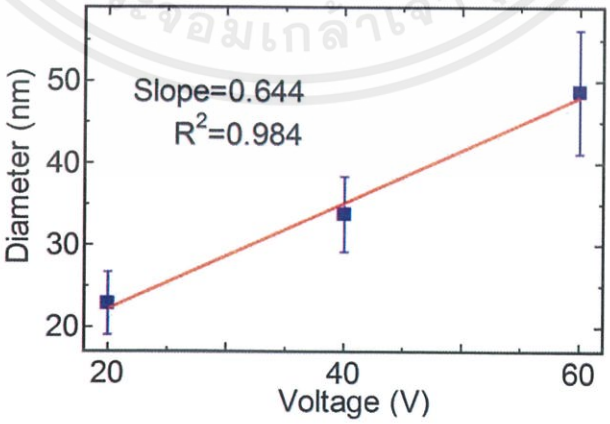
ลักษณะบนพื้นผิวโดยรวมของชิ้นงานที่ผ่านการ Anodize นั้นคือ จะมีลักษณะเป็นรูพรุน และถ้าหากมองจากภาพตัดขวางของชิ้นงาน ก็จะเห็นเป็นลักษณะท่อกลวงยาวดิ่งชี้ไปที่ด้านรอยต่อระหว่างชั้นฟิล์มไทเทเนียมกับฐานรองซิลิกอน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 4.5 ลักษณะของเนื้อฟิล์มที่ผ่านการ Anodize เป็นเวลา 5 นาที ที่ใช้ศักย์ไฟฟ้าต่างกันที่ (ก,ง) 20 โวลต์, (ข,จ) 40 โวลต์ และ (ค,ฉ) 60 โวลต์

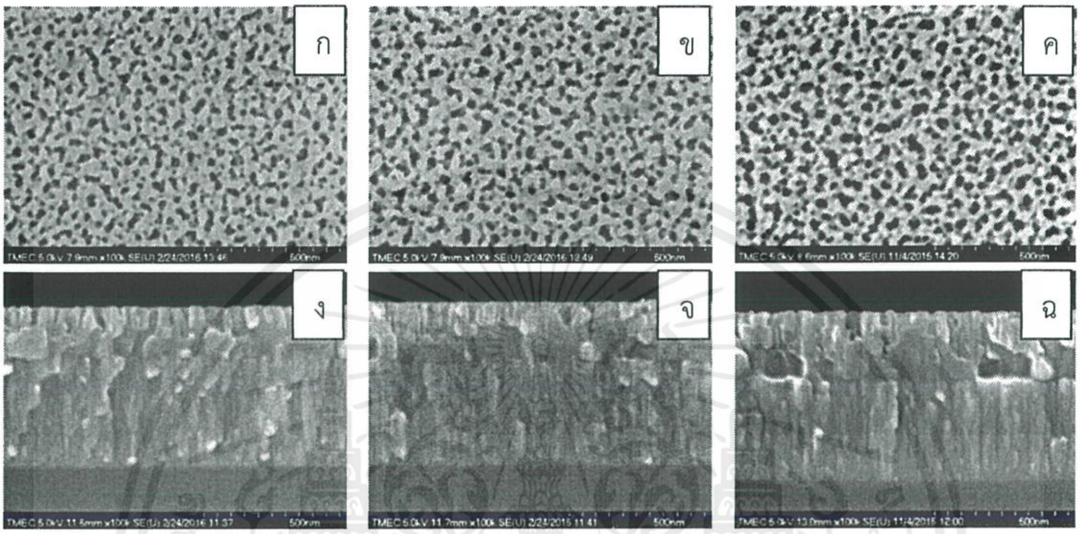
จากภาพที่ 4.5 เป็นการเปรียบเทียบลักษณะของรูพรุนที่เกิดขึ้นบนชิ้นงานที่ผ่านการ Anodize ที่ใช้ศักย์ไฟฟ้าต่างกัน ขนาดของรูพรุนที่เกิดขึ้นอยู่ในช่วง 20-50 นาโนเมตร ตามที่แสดงไว้ในกราฟภาพที่ 4.6 โดยมีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นตามศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ ซึ่งคาดว่าการใช้ศักย์ไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นเป็นการเพิ่มขนาดของสนามไฟฟ้าระหว่างขั้วตะกั่วกับชิ้นงาน โดยเริ่มแรกการกัดกร่อนนี้จะทำให้เกิดลักษณะเป็นหลุมเล็กๆขึ้นบนพื้นผิวของชิ้นงาน เมื่อสนามไฟฟ้ามีขนาดเพิ่มขึ้นจะเป็นการดึงดูดไอออนของฟลูออไรด์ในสารละลายให้มากัดกร่อนบริเวณพื้นผิวของชิ้นงานที่เป็นไทเทเนียมไดออกไซด์มากขึ้น ซึ่งไอออนเหล่านี้อาจไปกัดบริเวณขอบของหลุมเดิมที่เกิดขึ้นอยู่แล้ว ทำให้หลุมเหล่านี้มีขนาดที่กว้างขึ้นนั่นเอง



ภาพที่ 4.6 ขนาดของรูพรุนของชิ้นงานที่ผ่านการ Anodize โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าต่างกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แต่ในขณะเดียวกันการใช้เวลาในการ Anodize เพียง 5 นาทีดูจะน้อยเกินไปสำหรับการเกิดลักษณะโครงสร้างที่เป็นท่อของไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งสามารถพิจารณาได้จากภาพตัดขวางของชิ้นงานซึ่งไม่สามารถเห็นความแตกต่างระหว่างชั้นไทเทเนียมกับชั้นออกไซด์ได้มากเท่าไหร่ ดังนั้นเพื่อให้เห็นโครงสร้างที่เป็นท่อได้ชัดเจนขึ้นจึงได้ทำการทดลองเพิ่มเติมโดยกำหนดศักย์ไฟฟ้าที่ใช้เป็น 40 โวลต์ และทำการเพิ่มเวลาในการ Anodize แทน



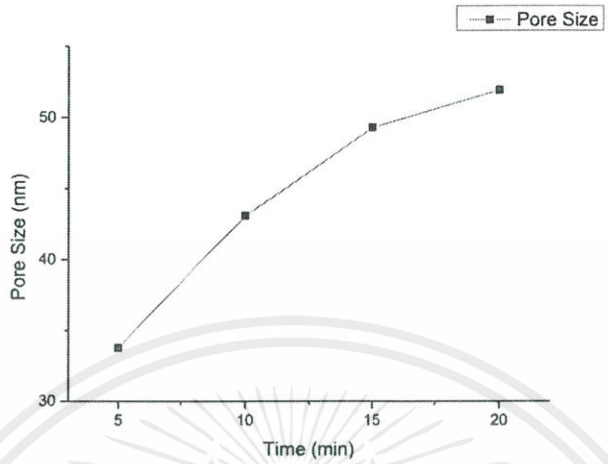
ภาพที่ 4.7 ลักษณะของเนื้อฟิล์มที่ผ่านการ Anodize ที่ใช้ศักย์ไฟฟ้า 40 โวลต์ เป็นเวลต่างกันที่ (ก,ง) 10 นาที (ข,จ) 15 นาทีและ (ค,ฉ) 20 นาที

จากผลการทดลองโดยใช้เวลาในการ Anodize ที่ต่างกันตั้งแต่ 10 นาทีไปจนถึง20นาทีก็พบว่าสามารถเห็นความแตกต่างระหว่างชั้นไทเทเนียมกับชั้นออกไซด์ได้ชัดเจนขึ้น อีกทั้งยังสามารถเห็นลักษณะโครงสร้างที่เป็นท่อกลวงดิ่งลงตามแนวชั้นออกไซด์ ซึ่งการเกิดรูกลวงตรงดิ่งลักษณะนี้เกิดจากการที่ไอออนของฟลูออไรด์ถูกเหนียวนำด้วยสนามไฟฟ้า ทำให้มีทิศทางในการเคลื่อนที่ตามแนวของสนามไฟฟ้า ซึ่งที่ตัวชิ้นงานได้ป้อนศักย์ไฟฟ้าบวกให้ ในขณะที่ไอออนของฟลูออไรด์เป็นประจุลบทำให้ไอออนนั้นเคลื่อนที่พุ่งเข้าหาตัวชิ้นงาน และเมื่อไอออนนั้นมาเจอกับชั้นไทเทเนียมไดออกไซด์ก็จะทำการจับตัวและหลุดออกมา ซึ่งการจับตัวนี้ก็จะเกิดขึ้นเรื่อยๆตามแนวของสนามไฟฟ้าทำให้เกิดเป็นลักษณะท่อกลวงนั้นเอง

เมื่อเปรียบเทียบขนาดของรูพรุนที่เกิดขึ้นเมื่อเวลาในการ Anodize มากขึ้น ซึ่งเป็นดังกราฟภาพที่ 4.7 จะพบว่ารูพรุนมีขนาดที่เพิ่มขึ้นในช่วง 15 นาทีแรก และเพิ่มขึ้นเล็กน้อยหลังจากนาทีที่ 15 จากกราฟนี้อาจจะสามารถสรุปได้ว่าขนาดของรูพรุนจะเริ่มคงที่เมื่อทำการ Anodize เป็นเวลามากขึ้น และเมื่อเทียบกับการ Anodize ที่ใช้ศักย์ไฟฟ้าต่างกัน จะพบว่าการ Anodize ด้วยศักย์ไฟฟ้า 60 โวลต์แค่ 5 นาที ก็สามารถให้ขนาดของรูพรุนที่ใกล้เคียงกับการ Anodize ด้วยศักย์ไฟฟ้า 40 โวลต์เป็นเวลาถึง 15 นาที อีกทั้งจากแนวโน้มการเพิ่มศักย์ไฟฟ้าที่ใช้นั้นมีแนวโน้มที่ขนาดของรูพรุน

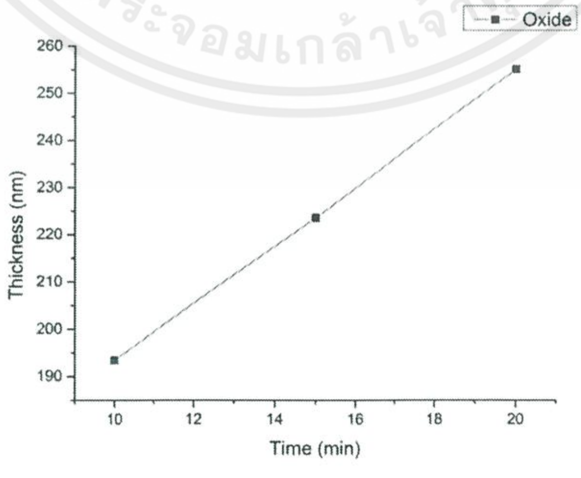
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จะเพิ่มขึ้นตามศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ ในขณะที่แนวโน้มตามเวลานั้นขนาดของรูพรุนจะเริ่มคงที่หลังนาทีที่ 15 ถึงตรงนี้เราอาจสรุปได้ว่า ศักย์ไฟฟ้านั้นมีอิทธิผลต่อการเพิ่มขนาดของรูพรุนมากกว่าเวลาที่ใช้ในการ Anodize



ภาพที่ 4.8 กราฟแสดงขนาดของรูพรุนที่เกิดขึ้นบนชิ้นงานที่ผ่านการ Anodize โดยใช้เวลาต่างกัน

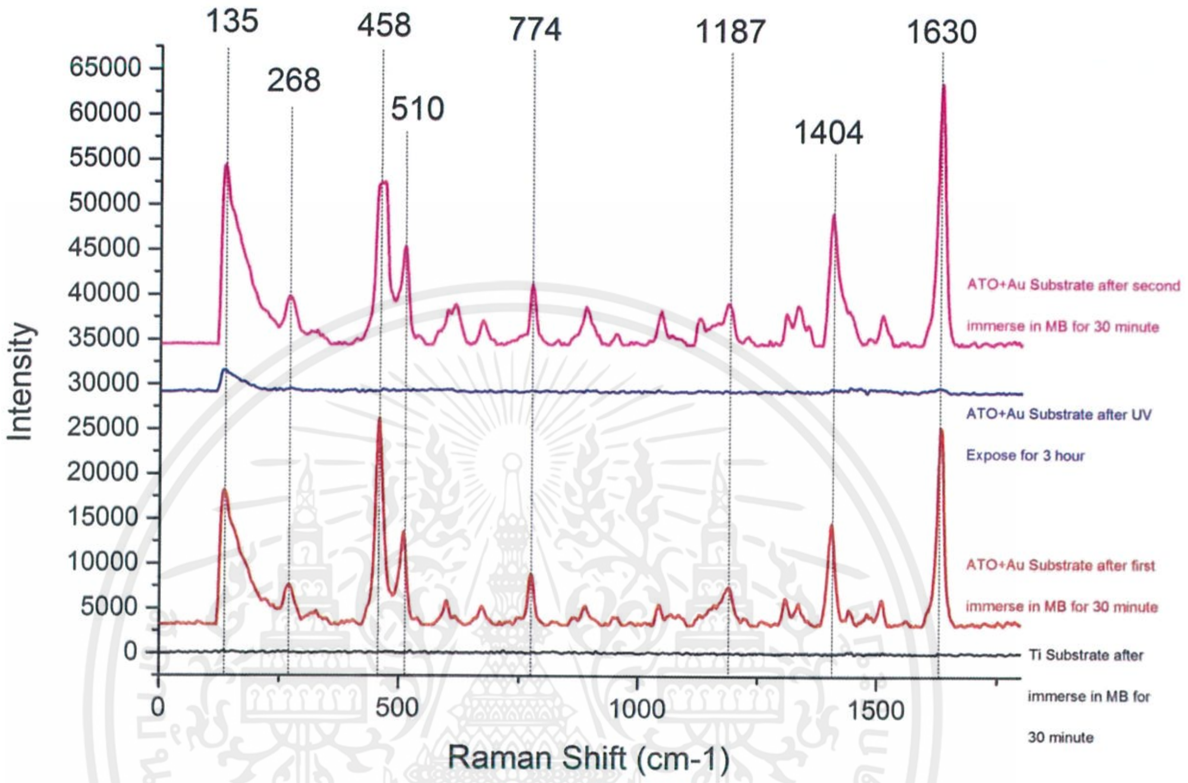
ในทางกลับกัน เมื่อเราพิจารณาถึงความลึกของชั้นออกไซด์ที่เกิดขึ้น จะพบว่าการ Anodize ด้วยศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ 20 โวลต์ถึง 60 โวลต์ด้วยเวลาเพียง 5 นาทีนั้น ชั้นออกไซด์ที่ได้อาจจะบางมากจนไม่สามารถมองเห็นความแตกต่างของชั้นไทเทเนียมกับชั้นออกไซด์ได้ ในขณะที่การเพิ่มเวลาในการ Anodize ที่ศักย์ไฟฟ้า 40 โวลต์นั้นกลับทำให้เห็นถึงความหนาที่เพิ่มขึ้นของชั้นออกไซด์อย่างต่อเนื่อง ดังแสดงในกราฟภาพที่ 4.8 อีกทั้งยังแสดงให้เห็นถึงลักษณะท่อกลวงเกิดขึ้น (ภาพที่ 4.6) ซึ่งอาจสรุปได้ว่าเวลาในการ Anodize นั้นมีอิทธิผลต่อการขยายตัวของชั้นออกไซด์มากกว่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้



ภาพที่ 4.9 กราฟเปรียบเทียบความหนาของชั้นฟิล์มทั้งหมด กับชั้นฟิล์มออกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3. การวิเคราะห์ผลการขยายสัญญาณรามาน และการนำมาใช้ใหม่



ภาพที่ 4.10 กราฟสัญญาณรามานของสาร Methylene Blue (MB) ที่ได้จากการทดสอบประสิทธิภาพขั้ว SERS ที่สร้างขึ้นจาก ATO Template ติดอนุภาคทอง

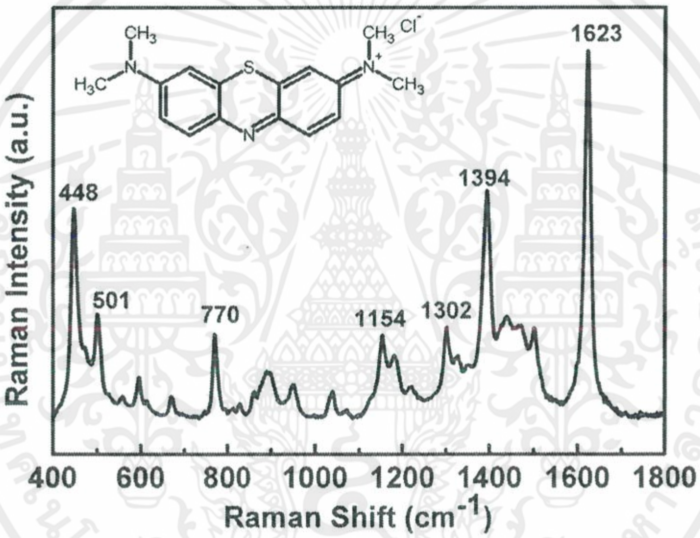
จากการทดสอบประสิทธิภาพของขั้ว SERS ที่สร้างขึ้นจาก ATO Template จากหัวข้อที่ 4.3 ด้วยสาร Methylene Blue (MB) ก็ได้สัญญาณรามานดังแสดงในภาพที่ 4.8 (MB1) พีคสัญญาณที่ 145 cm^{-1} นั้น เป็นสัญญาณของ TiO_2 ซึ่งก็คือตัวขั้ว ATO เอง ส่วนพีคของสัญญาณของ MB ที่แสดงอย่างชัดเจนอย่างเช่นที่ 458, 510, 774, 1187, 1404 และ 1630 cm^{-1} เมื่อเปรียบเทียบกับสัญญาณรามานของสาร MB จากงานวิจัยของ Chunying Li และคณะ [25] ซึ่งแสดงไว้ในภาพที่ 4.9 ก็พบว่ามีความใกล้เคียงกันอย่างมาก มีการเหลื่อมเกิดขึ้นเล็กน้อยอาจจะเนื่องด้วยชนิดของขั้ว SERS ที่ใช้ฐานรองหรืออนุภาคโลหะคนละชนิดกัน เมื่อ MB มาเกิดพันธะกับ SERS จึงทำให้การสั่นเปลี่ยนแปลงไปเล็กน้อย ซึ่งทำให้สามารถยืนยันได้อย่างชัดเจนว่า ขั้ว SERS ที่สร้างขึ้นจาก ATO Template ติดอนุภาคทองนั้นสามารถใช้ในวัดสัญญาณรามานของสาร MB ได้

หลังจากการวัดสัญญาณ MB ครั้งแรกแล้ว ก็ได้นำขั้ว SERS นั้นไปฉายแสง UV เป็นเวลา 3 ชั่วโมง และนำมาวัดสัญญาณรามานอีกครั้ง ได้ผลออกมาตามภาพที่ 4.8 (UV1) ซึ่งจะเห็นได้ชัดเจนว่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

มีเพียงพีคสัญญาณที่ 145 cm^{-1} เท่านั้นที่แสดงออกมาชัดเจน ส่วนพีคที่เป็นสัญญาณของ MB ที่พอเห็นได้ก็ดูจะมีที่ 1623 cm^{-1} ที่มี Intensity ต่ำมาก จากการวัดสัญญาณรามานครั้งนี้ทำให้ทราบว่าขั้ว SERS ที่สร้างขึ้นนี้สามารถชำละล้างตัวเองได้จากการฉายแสง UV

เมื่อขั้ว SERS ทีได้สามารถชำละล้างตัวเองได้แล้ว สิ่งต่อมาที่ต้องคำนึงคือความสามารถในการนำกลับมาใช้อีกครั้ง โดยหลังจากการวัดรามานหลังการฉาย UV แล้วนั้น ขั้ว SERS ก็ถูกแช่ลงในสาร MB เป็นเวลา 30 นาทีอีกครั้ง จากนั้นก็ถูกปล่อยให้แห้งก่อนจึงค่อยนำมาวัดสัญญาณรามานอีกครั้ง ซึ่งจากการวัดรามานครั้งนี้ก็ได้สัญญาณตามกราฟภาพที่ 4.8 (MB2) ซึ่งจะเห็นได้ว่า พีคต่างๆที่หายไปในสัญญาณ UV1 นั้นได้กลับมาอีกครั้ง จากการวัดสัญญาณครั้งนี้ทำให้สามารถสรุปได้ว่า ขั้ว SERS ที่สร้างขึ้นจาก ATO Template เคลือบอนุภาคทองนั้น สามารถนำว่าตรวจวัดสัญญาณรามได้และสามารถนำไปฉายแสง UV เพื่อทำให้สามารถนำกลับมาวัดสัญญาณซ้ำได้



ภาพที่ 4.11 กราฟสัญญาณรามานของสาร MB จากงานวิจัยของ Chunying Li และคณะ [25]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5
สรุปผลการวิจัย

จากการวิจัยครั้งนี้ ได้แบ่งหัวข้อการศึกษาออกเป็นสองหัวข้อหลักๆ คือ การศึกษากระบวนการและผลกระทบจากตัวแปรต่างๆในกระบวนการ Anodize และ การศึกษาความสามารถของขั้ว SERS ที่สร้างขึ้นจาก ATO และความสามารถในการชะล้างตัวเองเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่

ในหัวข้อแรกนั้นทำให้เราทราบว่า ศักย์ไฟฟ้าและเวลาที่ใช้ในการ Anodize นั้นมีผลต่อโครงสร้างของ ATO ที่เกิดขึ้น โดยการเพิ่มขึ้นของศักย์ไฟฟ้าและเวลาที่ใช้นั้นล้วนส่งผลต่อขนาดของรูพรุนที่เกิดขึ้น แต่เมื่อเวลาผ่านไปมากขึ้นขนาดของรูพรุนจะเริ่มคงที่ แต่ความหนาของชั้นออกไซด์ก็จะยังคงเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ ในขณะที่การใช้เวลาในการ Anodize เท่ากัน การใช้ศักย์ไฟฟ้าต่างกันกลับไม่แสดงให้เห็นถึงความเปลี่ยนแปลงของขนาดชั้นออกไซด์ แต่ขนาดของรูพรุนกลับเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าศักย์ไฟฟ้ามีผลต่อการเปลี่ยนแปลงขนาดของรูพรุนมากกว่าเวลา และเวลามีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของความหนาของชั้นออกไซด์มากกว่าศักย์ไฟฟ้า

ในหัวข้อต่อมาคือการศึกษาความสามารถของขั้ว SERS จากการนำชิ้นงานไทเทเนียมที่ผ่านการ Anodize มาเคลือบด้วยอนุภาคทอง จากการทดสอบสัญญาณรามานของสาร Methylene Blue (MB) ด้วยขั้ว SERS นี้พบว่าสัญญาณรามานที่เกิดขึ้นแสดงให้เห็นถึงลักษณะสัญญาณของสาร MB อย่างชัดเจน และหลังการวัดสัญญาณเสร็จสิ้น ขั้ว SERS นั้นถูกนำไปฉายด้วยแสง UV เป็นเวลา 3 ชั่วโมงและนำกลับมาวัดสัญญาณรามานอีกครั้ง ผลพบว่ามีสัญญาณของสาร MB เหลือน้อยมาก จึงได้นำขั้ว SERS ไปทำการแช่สาร MB อีกครั้งและนำกลับมาวัดสัญญาณรามาน ก็พบว่ามีสัญญาณของสาร MB เกิดขึ้นมาเหมือนการวัดสัญญาณครั้งแรก ซึ่งทำให้สามารถยืนยันได้ว่าขั้ว SERS ที่สร้างจาก ATO นั้น สามารถใช้ในการตรวจสอบสัญญาณรามานได้จริง และสามารถนำไปฉาย UV เพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ได้จริง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Fabrication of Anodic Titanium Oxide (ATO) for waste water treatment application

Pimsuree Choksumlitpol[a], Chayangkoon Mangkornkarn[a], Peerawith Sumtong[a], Korakot Onlaor[a], Apiluck Eiad-ua[a]

[a] *College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, 10520 Thailand*
Corresponding author, E-mail: pimsureec@gmail.com

Abstract

In this study, forming of Anodic Titanium Oxide (ATO) that has a nanoporous and nanotube morphology was studied for waste water treatment application. Nanoporous anodic titanium oxide was obtained by anodization, using ethylene glycol merging with ammonium fluoride at room temp as electrolyte. The variables of the process were anodization time (5, 10, 15 and 20 min) and anodization voltages (20, 40 and 60 V). Field emission scanning electron microscopy revealed that separated nanotubes became obvious when the voltage is high. The samples with different ATO conditions were investigated by the degradation of methylene blue under UV light irradiation. It was found that the activity of the photocatalytic of ATO was significantly enhancement of the degradation of methylene blue. These results suggest that ATO/UV photocatalysis as a method for treatment of diluted waste waters in textile industries.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.
Selection and Peer-review under responsibility of International Conference on Science and Technology of the Emerging Materials.

Keywords: Anodic Titanium Oxide; Waste water treatment; Degradation; Methylene blue

1. Introduction

In the recent years, the rising demand for clean water, purified from harmful chemicals with health effects even at low concentrations [1]. Therefore, waste water treatment is currently a field of research, with various application potential answering the needs of society. Many methods were used to treat the waste water such as filtration [2], photocatalysis [3,4]. Photocatalysis has attracted attention as a promising technique for solving environmental problems especially in the degradation of organic pollutants in water treatment [5]. Photocatalysis is a process that occurs when a semiconductor absorbs a photon of energy greater than its band gap (the region between the electron-fill valance band and the empty conduction band of a semiconductor), and an electron is excited to the conduction band thereby creating a hole in the valence band. The generation of the electrons could lead to oxidation and reduction reactions on thesurface of the semiconductor. In both reactions, hydroxyl radicals are produced and these radicals react with the molecules of the organic pollutants repeatedly to degrade and

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

possibly mineralize them into less toxic and simpler substances such as N_2, CO_2 and H_2O [6].

Titanium dioxide (TiO_2) is the most used photocatalyst due to low cost, chemical and thermal stability, low toxicity and relative high catalytic activity, especially of its crystalline anatase phase. Several papers report reactions mechanisms, chemical kinetics and details on the photocatalytic efficiency of this oxide for removal of pollutants [7].

The aim of this study was to obtain porous TiO_2 coatings by anodization process, with the purpose of their application in photocatalytic processes for degradation methylene blue as waste water. Anodizing voltage and time were used to study the morphology of porous structure affecting with the performance in water treatment.

2. Experiment

2.1 Preparing the Ti sample, Anodization

Prior to anodizing, Ti samples were prepared by cutting Ti plate to size 2.5 cm * 1.0 cm. Electric wire was attached to the end of Ti sample. For the anodization system, the electrolyte was based on an ethylene glycol solution containing NH_4F (0.3 wt%) and deionized water (2 % volume). The Ti substrate was used as the positive electrode and a lead plate as the negative electrode. The electrolyte was stirred with magnetic stirrer at all times during anodization process at room temperature. The first experiment was studied for the impact of anodizing voltage on the surface of Ti sample. The anodizing voltage was varied at 20 V, 40 V and 60 V respectively, while the anodizing time was fixed at 5 min. The second experiment was studied for the impact of anodizing time on the sufface of Ti sample. The anodizing time was varied at 5 m, 10 m, 15 m and 20 m respectively, while the anodizing voltage was fixed at 40 V. Schematic diagrams of the anodization system are shown in Fig. 1. The obtained ATO samples were characterized on a field emission scanning electron microscope (FESEM, Hitachi S-4700) to investigate the morphology of the Ti sample, the morphology of the nanoporous ATO .

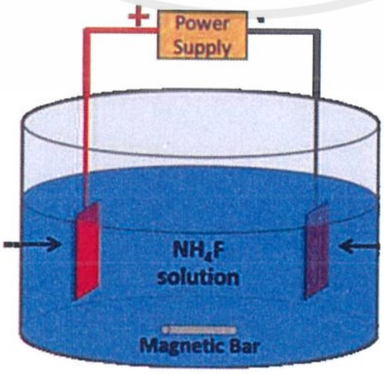


Fig. 1. Schematic diagram of the anodization system.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2 Degradation

Before the degradation, ATO was annealed in a furnace tube at a temperature 400 oC for 2 hours in nitrogen gas. Using methylene blue solution as waste water, The methylene blue solution used was 5 mg/L. The methylene blue solution was poured into erlenmeyer flask 50 ml. Ti sample was cut to size 1.0 cm * 1.0 cm and put it in to the solution. Erlenmeyer flask was set on shaker that shaked solution about 150 rpm for 1 hour under UV light irradiation. The ATO samples with annealed and without annealed were characterized on a X-ray powder diffractometer (XRD) to compare the crystal structure. The optical absorption spectra of the degraded methylene blue were recorded by using a UV–vis spectrophotometer.

3. Result and Discussion

Fig. 2 shows the XRD patterns of ATO 60 V, 5 min sample (representative of all sample) that compares crystal structure of TiO_2 on the surface of ATO between before annealing and after annealing. The main point of annealing ATO before using ATO to degrade methylene blue is to change the crystal structure of TiO_2 from rutile to anatase, because rutile phase cannot have the photocatalysis that cannot use to degrade the methylene blue [3]. The patterns of TiO_2 before annealing show diffraction peaks that can be indexed to the rutile phase of TiO_2 and the patterns of TiO_2 after annealing show some diffraction peaks difference from before annealing consisting of (101), (200) directions that mean some part of rutile phase change to be the anatase phase. The sharp and intense peaks showed good crystallinity.

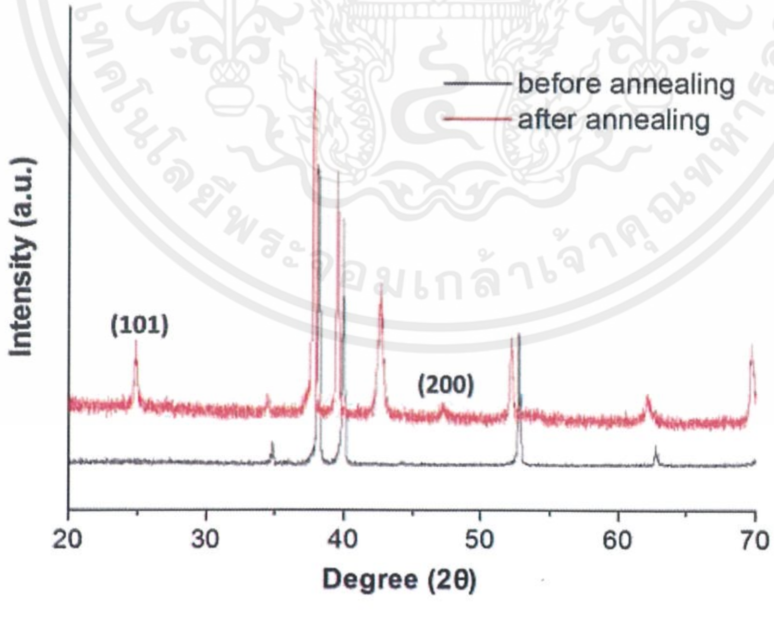


Fig. 2. XRD patterns of TiO_2 on the surface of ATO

FESEM examination of Ti and ATO surface morphology is shown in Fig. 3. Fig. 3(a) shows surface of Ti without anodization. The nanoporous ATO with different anodizing voltages while the anodizing time was fixed at 5 min were shown in Fig.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3(b,c,d) that the 20 V, 5min condition is the roughest surface so it has the most surface area in these anodizing voltages conditions. The 60 V, 5 min condition started to form nanoporous structure that it is the second largest surface area next to the 20 V, 5 min condition. According to FESEM examination of anodizing voltages conditions, The UV–vis absorption spectrum of methylene blue which degraded by varied anodizing voltage showing in Fig. 4(a) is found to be in the region of 663 nm at room temperature, the higher of absorption peak indicates that less degrades from TiO_2 so the 20 V, 5 min condition is the most effective for degradation due to the large surface area.

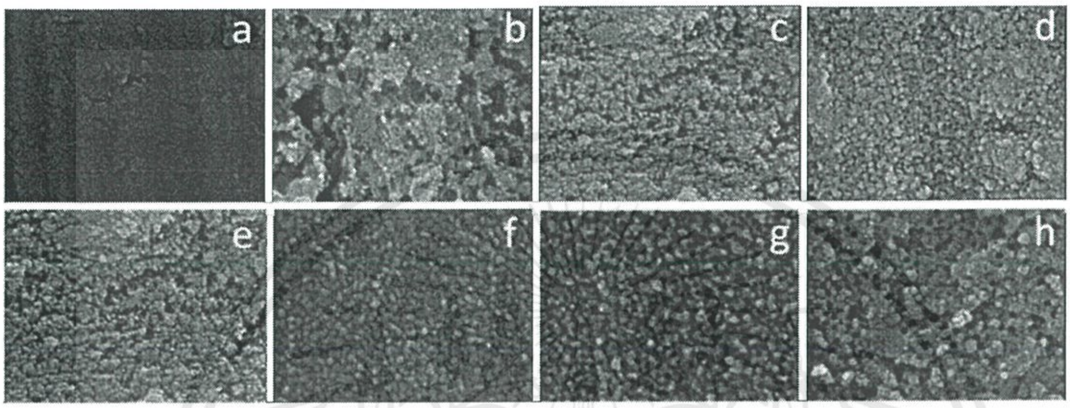


Fig. 3. FESEM images showing the surface morphology of the nanoporous ATO with different anodizing voltages and time
(a) Ti without anodization; (b) ATO 20 V, 5 min; (c) ATO 40 V, 5 min; (d) ATO 60 V, 5 min; (e) ATO 40 V, 5 min; (f) ATO 40 V, 10 min; (g) ATO 40 V, 15 min; (h) ATO 40 V, 20 min.

The nanoporous ATO with different anodizing times while the anodizing voltage was fixed at 40 V were shown in Fig. 3(e,f,g,h). When the anodizing time is increased, the nanoporous is forming gradually that means surface area for reaction increases. At the 40 V,5 min and 40 V, 10 min, surface of ATO still has a wall structure that is not split to form the nanoporous structure. The nanoporous is beginning to form at 15 min onwards. From Fig. 3(e,f,g,h), the nanoporous structure of the 40 V, 20 min condition is more complete than the 40 V, 15 min condition so surface for degradation is the largest in 40 V, 20 min condition. The 15 min, 5 min, 10 min condition have less surface area, respectively. The 10 min condition is less surface area than 5 min condition because both 5 min and 10 min condition is not porosity but 5 min condition is rougher and higher surface area than 10 min. The UV–vis absorption spectrum of methylene blue which degraded by varied anodizing time is showing in Fig. 4(b) that the optimal condition for degradation methylene blue is 40 V, 20 min which matches the results from FESEM examination.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

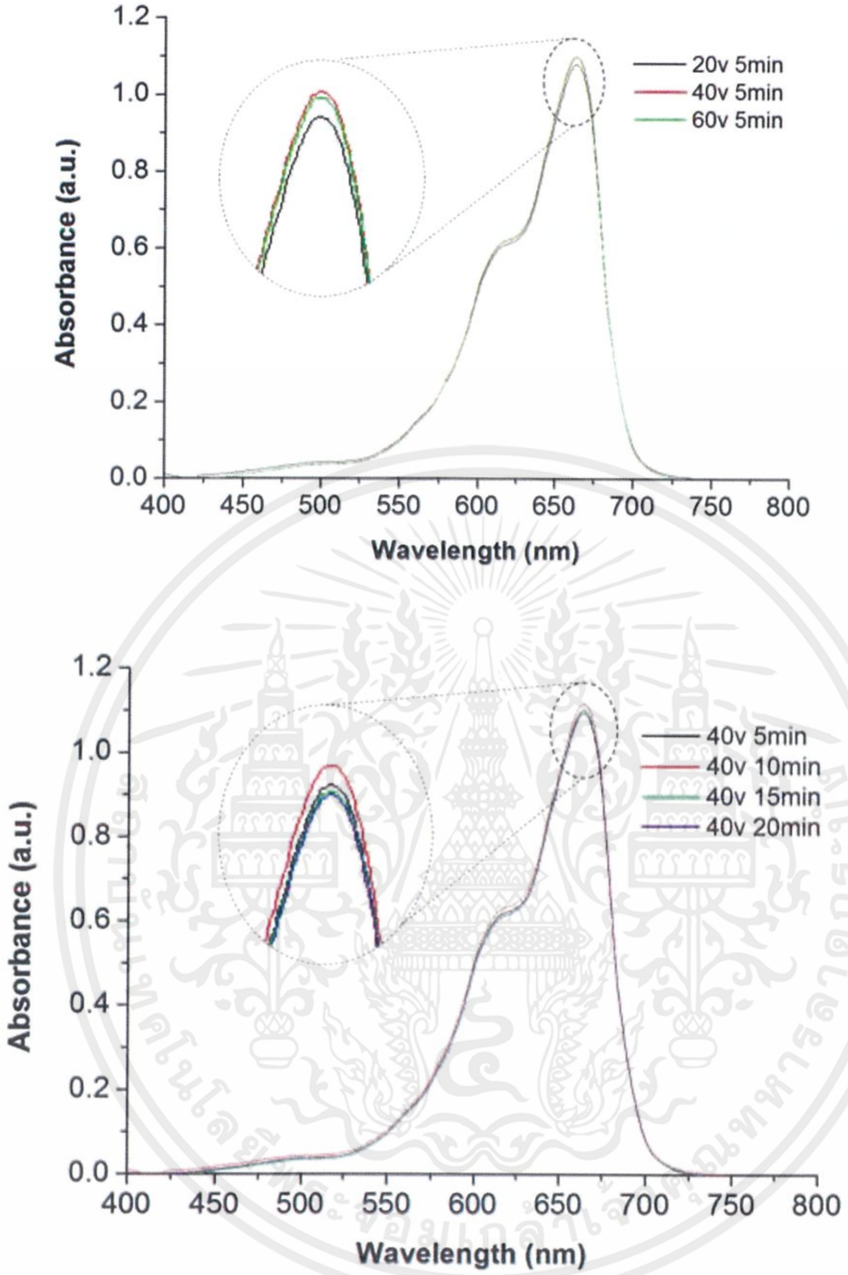


Fig. 4. UV–vis spectra of methylene blue that degraded by varied condition of ATO (a) varied anodizing voltage; (b) varied anodizing time.

4. Conclusion

TiO_2 which forms by anodizing Ti substrate have to anneal to change the crystal structure of TiO_2 from rutile to anatase because rutile phase cannot use to degrade the methylene blue. The effect of voltage on the anodization cannot estimate the tendency. The effect of time on the anodization is when the anodizing time is increased, the nanoporous is forming gradually that means surface area for reaction increases that can improve property of degradation of ATO. The optimal condition for waste water

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

treatment application is 40 V, 20 min which has the best porosity and the highest surface area in this research.

Acknowledgements

This work was supported by Dr. Mati Horprathum, the National Electronics and Computer Technology Center (NECTEC) for supporting Ti substrate and College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL) for supporting instrument.

References

[1] N. Bolong, A.F. Ismail, M.R. Salim, T. Matsuura, Desalination 239 (2009) 229–246.

[2] M.J. Ascott, D.J. Lapworth, D.C. Gooddy, R.C. Sage, I. Karapanos, Science of the Total Environment 554–555 (2016) 89–101.

[3] C.P. Athanasekou, N.G. Moustakas, S. Morales-Torres, L.M. Pastrana-Martínez, J.L. Figueiredo, J. L. Faria, A.M.T. Silva,J.M. Dona-Rodriguez, G.E. Romanosa, P. Falarasa, Applied Catalysis B : Environmental 178 (2015) 12–19.

[4] T. Mano, S. Nishimoto, Y. Kameshima, M.Miyake, Chemical Engineering Journal 264 (2015) 221–229.

[5] S. Ma, J. Xue, Y. Zhou, Z. Zhanga, J. Mater. Chem. A. 2 (2014) 7272-7280.

[6] S. H. S. Chan,T. Y. Wu, J. C. Juan, C. Y. Teh, Journal of Chemical Technology and Biotechnology 86 (2011) 1130-1158.

[7] H. D. Traida, M. L. Veraa, A. E. Aresa, M. I. Litterb, Procedia Materials Science 9 (2015) 619 – 626.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ICMMT 2016

Effect of anodizing voltage on anodic titanium dioxide (ATO) growth based on an ethylene glycol solution containing NH_4F

Chayangkoon Mangkornkarn[1,a], Benjarong Samransuksamer[2,b], Mati Horprathum[2,c], Pitak Eiamchai[2,d], Apiluck Eiad-Ua[1,e] and Korakot Onlaor[1,f]

[1]College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

[2]Optical Thin-Film Laboratory, National Electronics and Computer Technology Center, Klongluang, Pathumthani 12120, Thailand

[a]d.c.n._4302@hotmail.com, [b]benjarong_sam_kmutt@hotmail.com, [c]mati.horprathum@nectec.or.th, [d]pitak.eiamchai@nectec.or.th, [e]apiluck.ei@kmitl.ac.th, [f]korakot_28@hotmail.com

Keywords: Titanium dioxide, TiO_2, Anodization, NH_4F, Thin film

Abstract. We reported on the influence of applied voltage on the surface morphology of anodic titanium dioxide (ATO) thin films. At first, titanium (Ti) thin films were prepared by DC-magnetron sputtering for use as a base material in the anodization process. The titanium dioxide (TiO_2) nanoporous ATO was fabricated by the anodization process from the Ti thin film, with different applied voltages from 20 V to 60 V in an electrolyte based on an ethylene glycol containing NH_4F. Pore size distribution of ATO thin films can be varied from 20-50 nm by increasing the applied voltage, while the thickness of the film also increases. In addition, to observe the effect of time, the optimal condition of anodizing voltage was studied by increasing the anodizing time. The results clearly showed the nanoporous ATO over the films and the thickness of the nanoporous ATO is approximately 260 nm.

Introduction

In the past decade, titanium dioxide (TiO_2) has been one of the most studied materials because it has been examined extensively for electronics, sensors, batteries and solar cell [1-3] applications such as gas sensing [4] and in heterojunction dye-sensitized solar cells [5]. TiO_2 has a wide energy bandgap of about 3.0 eV for the rutile phase which is energy in UV light. From the aforementioned, it is apparent that one of the requirements of those electronic devices is the surface area. While several methods exist to modify the surface area, anodic titanium oxide (ATO) is one of the techniques to enhance the surface area to increase the efficiency of the electronic devices [6]. Nanoporous ATO has found its application in many areas, such as photocatalytic engineering [7], biomedical engineering [8], surface enhance raman spectroscopy(SERS) [9], etc. However, the structure of nanoporous ATO may be affected by many parameters, such as the applied voltage (anodizing voltage) [10], the time of anodization, the temperature [11], the type of electrolyte and particularly the previous usage of the electrolyte [12], By using HF as electrolyte, it was noticed that the film thickness could not be increased further from 400-500 nm because HF's acidity is too strong, result in burst dissolution of the formed ATO layer [13]. However, one remarkable electrolyte is the ethylene glycol solution containing NH_4F because it has a

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

slow reaction rate with TiO_2. Macak et al., [14] use ethylene glycol solution containing NH_4F with very low diffusion constant to suppress a pH burst at the pore tip which has led to 7 μm ATO layer thick and high degree of regularity and homogeneity.

In this study, we report on the fabrication of ATO thin film in the electrolyte of ethylene glycol solution containing NH_4F at room temperature. All the Ti films were00 grown in the same conditions by DC-magnetron sputtering and were fabricated at the same time for use as a base material in the anodization process. The effect of the anodizing voltage on the ATO growth, morphology and thickness of the nanoporous ATO layers was studied.

Experimental

Prior to anodizing, the Si substrate was cleaned using a general cleaning procedure. Then Ti thin films were fabricated by DC-Magnetron sputtering using a titanium target with a power of 100 W for 1 hour on Si substrate, in Ar atmosphere with a flow rate of 60 sccm at a working pressure of 3.5×10^{-3} mbar. After the sputtering process, the substrate was cooled in the chamber for 1 hour and was cut into pieces 2×1 cm^2. For the anodization system, the electrolyte was based on an ethylene glycol solution containing NH_4F (0.3 wt%) and deionized water (2 % volume). The Ti-coated Si substrate was used as the positive electrode and a lead plate as the negative electrode. The electrolyte was stirred with magnetic stirrer at all times during anodization process. The anodizing voltage was varied at 20 V, 40 V and 60 V respectively, while the time of anodization was fixed at 5 minutes. Schematic diagrams of the anodization system are shown in Fig. 1. A field emission scanning electron microscope (FESEM, Hitachi S-4700) was used to investigate the morphology of the as-prepared Ti films, the morphology of the nanoporous ATO and the thickness of the Ti and nanoporous ATO films. In addition, the current flow in the system was recorded in real-time by Multimeter (Uni-T UT61E) that was connected to a computer, which was controlled by a LabVIEW program.

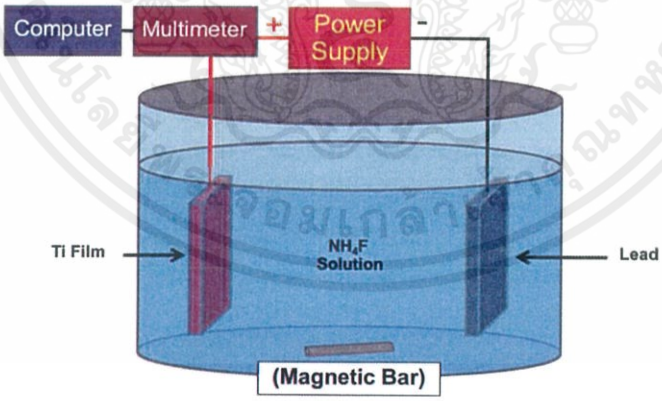


Fig.1. Schematic diagram of the anodization system.

Results & Discussion

As shown in Fig. 2(a) the surface of the as-prepared Ti layer on the Si substrate was quite smooth and uniformly thick after deposition by the DC-magnetron sputtering. The thickness of the Ti layer was approximately 600 nm, as shown in Fig. 2(b).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

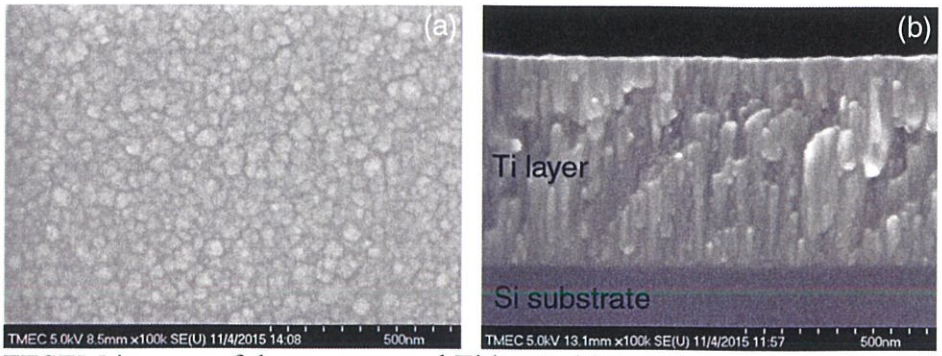


Fig.2. FESEM images of the as-prepared Ti layer, (a) top view and (b) cross-sectional view.

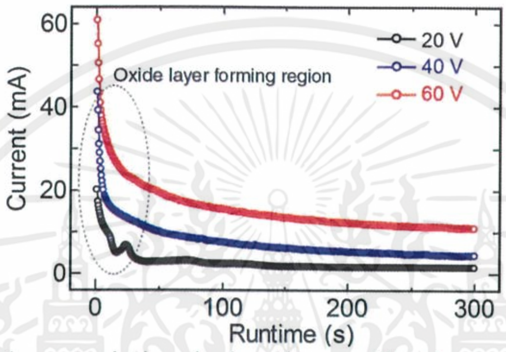


Fig.3. Current-time characteristics during the anodization process for 5 minutes.

To investigate the current flow in the anodization system, the current-time curves were recorded during the anodization process performed in the electrolyte at the different anodizing voltages of 20 V, 40 V and 60 V at room temperature. The thickness of the ATO layer is related to the charge passed during the formation of the oxide. Fig. 3 shows the current flow with different anodizing voltages. The current results show an exponential decrease (meaning resistance increases by oxide layer) especially in the first region of each curve that can be explained by the oxide layer forming on the Ti layer [15]. After that, the curves showed a slow decrease with time after reaching saturation state. While the anodizing voltage is increased, the current flow in the anodization system increases.

The Ti layer showed a shiny metallic appearance after preparation by DC-Magnetron sputtering as shown in Fig. 4(a). After the anodizing process, the Ti surface was oxidized by electrochemical oxidation process and the surfaces of the sample were changed into different colors due to the change in the thickness of the TiO_2 films through an interference phenomenon between the TiO_2 surface and the interface of the TiO_2 and Ti layer. Fig. 4(b) to Fig. 4(d) show the colors of the ATO samples changing from dark green to dark purple with the increasing voltages, which corresponds to the thickness of the TiO_2 films increasing at higher anodizing voltages.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

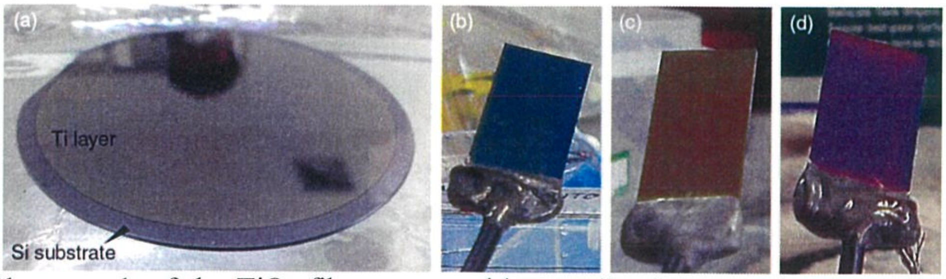


Fig.4. Photograph of the TiO_2 films prepared by anodization process at (a) as-prepared Ti layer (b) 20 V for 5 minutes, (c) 40 V for 5 minutes and (d) 60 V for 5 minutes.

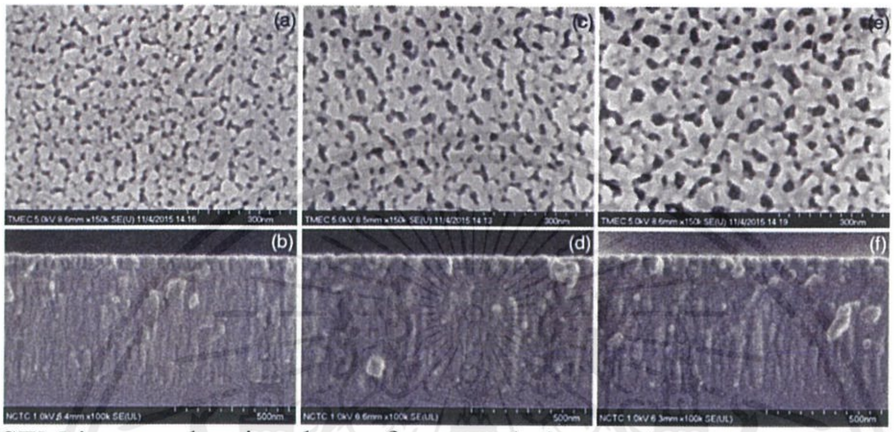


Fig.5. FESEM images showing the surface morphology and the cross-sectional view of the nanoporous ATO films with different anodizing voltages: (a, b) 20 V for 5 minutes (c, d) 40 V for 5 minutes and (e, f) 60 V for 5 minutes.

Fig. 5 shows surface morphology and cross-sectional view of FESEM images; the nanoporous ATO films with different anodizing voltages were uniformly thick and the nanoporous ATO on the surface morphology could be clearly observed. However, the pore distribution over the surface is random. When the anodizing voltage is increased, the nanoporous size increases and the thickness of nanoporous ATO gradually increases. This indicates that the nucleation of pores is easier when increasing the anodizing voltage. However, the thicknesses of the nanoporous ATO are difficult to observe from the FESEM images. Nevertheless, we have showed the nanoporous ATO thickness with the optimal condition in the next section. From the results in Fig.5, the anodizing voltage of 20 V shows the small size of pore while the anodizing voltage of 60 V shows the large size of pore and excessive porosity. Thus we selected the anodizing voltage at 40 V for the optimal condition because it may be suitable to adjust the pore size and porosity by varying the anodizing time.

Fig. 6 shows the pore sizes for the nanoporous ATO films with different anodizing voltages. The pore diameter for each anodizing voltage is measured in many randomly selected pores, and the data points in Fig. 6 are average values with standard deviations. The results clearly show the pore size increasing with increasing anodizing voltage, while a linear relationship was observed between pore size and anodizing voltage.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

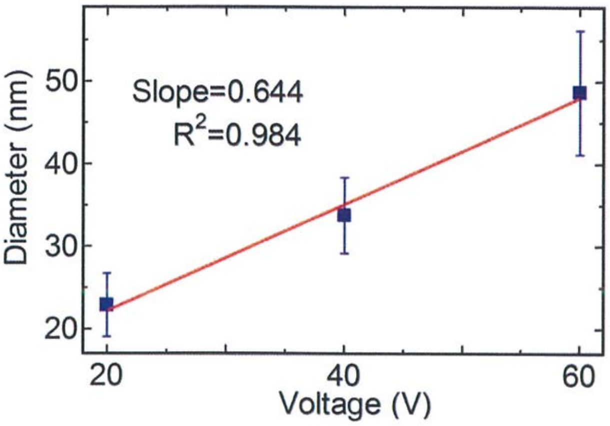


Fig.6. Voltage-diameter of pore size of nanoporous ATO with different anodizing voltages.

Moreover, to observe the effect of time, the optimal condition of anodizing voltage at 40 V was studied by increasing the anodizing time to 20 minutes. Figure 7 shows a cross-sectional view and surface morphology of FESEM images of anodizing voltage at 40 V for 20 minutes. From Fig. 7, the results clearly showed the nanoporous ATO over the films and the thickness of nanoporous ATO. After anodizing at 40 V for 20 minutes, the thickness of the nanoporous ATO is approximately 260 nm.

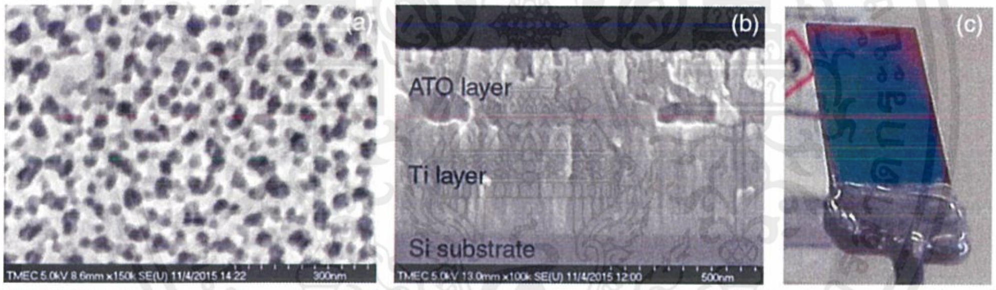


Fig.7. FESEM images showing (a) the surface morphology, (b) the cross-sectional view and (c) the photograph of the nanoporous ATO films with anodizing voltage at 40 V for 20 minutes.

Summary

In summary, the effect of the voltage on the anodization system was investigated; the current efficiency and reaction rate of ATO formation were observed to depend on the anodizing time and anodizing voltage during the anodization of Ti thin films in ethylene glycol containing NH_4F electrolyte. The pore diameter and porosity of nanoporous ATO are found to increase as the anodizing voltage is increased.

Acknowledgments

The authors are thankful to the National Electronics and Computer Technology Center (NECTEC), National Nanotechnology Center (NANOTEC), National Science and Technology Development Agency (NSTDA), Ministry of science and Technology, Thailand, through its program of Center of Excellent Network and College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang for their supporting.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

References

[1] S. Khameneh Asl, B. Alavi, S. Ahmadi, Surf. Interface Anal. Vol. 44 (2012), p.1051

[2] H. Park, W.R. Kim, H.T. Jeong, J.J. Lee, H.G. Kim, W.Y. Choi, Sol. Energy Mater. Sol. C Vol. 95 (2011), p. 184

[3] W.H. Ryu, D.H. Nam, Y.S. Ko, R.H. Kim, H.S. Kwon, Electrochim. Acta Vol. 61 (2012), p. 19

[4] O. K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, K. G. Ong, C. A. Grimes, Sensors and Actuators Vol. 93 (2003), p. 338

[5] G. K. Mor, O. K. Varghese, M. Paulose, K. Shanka, C. A. Grimes, Solar Energy Materials & Solar Cells Vol. 90 (2006), p. 2011

[6] H.Y. Si, Z.H. Sun, X. Kang, W.W. Zi, H.L. Zhang, Microporous and Mesoporous Materials Vol. 119 (2009), p. 75

[7] C.S. Chi, J. Choi, Y. Jeong, O.Y. Lee, H.J. Oh, Thin Solid Films Vol. 519 (2011), p. 4676

[8] W. Simka, A. Sadkowski, M. Warczak, A. Iwaniak, G. Dercz, J. Michalska, A. Maciej, Electrochim. Acta Vol. 56 (2011), p. 8962

[9] Y.Xie, Y.Jin, Y.Zhou, Y.Wang, Applied Surface Science Vol. 313 (2014) p.549–557

[10] G.D. Sulka, J. Kapusta-Kołodziej, A. Brzózka, M. Jaskuła, Electrochim. Acta Vol. 55 (2010), p. 4359

[11] G.D. Sulka, J. Kapusta-Kołodziej, A. Brzózka, M. Jaskuła, Electrochim. Acta Vol. 104 (2013), p. 526

[12] S. Sreekantan, Z. Lockman, R. Hazan, M. Tasbihi, L.K. Tong, A.R. Mohamed, J. Alloy. Comp. Vol. 485 (2009), p. 478

[13] D. Gong, C.A. Grimes, O.K. Varghese, W. Hu, R.S. Singh, Z. Chen, E.C. Dickey, Journal of Materials Research Vol. 16 (2001), p. 3331-3334

[14] Macak JM, Tsuchiya H, Taveira L, et al. Smooth anodic TiO_2 nanotubes. Angew Chem Int Ed Vol. 44 (2005), p.7463 -7465.

[15] K. Shanka, G. K. Mor, H. E. Prakasam, S. Yoriya, M. Paulose, O. K. Varghese, C. A. Grimes, Nanotechnology Vol. 18 (2007), Number 6

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

JCREN 2014

Influence of anodization times on morphology of anodic aluminum oxide

Pimsuree Choksumlitpol, Peerawith Sumtong, Chayangkoon Mangkornkarn, Jameekorn Jadto, Apiluck Eiad-ua*
College of Nanotechnology, King Mongkut's Instutite of Technology Ladkrabang,
1 Chalongkrung 1, Ladkrabang, Bangkok 10520,
Thailand E-mail address: keapiluc@kmitl.ac.th

Abstract

The anodic aluminum oxide (AAO) can be controlled the morphology of pore by varies anodization conditions. The many researchers study involve anodization conditions such as temperature, solution, voltage and etc. It is mostly used for two step anodization because it has high order pore. In this research we study effect of anodization times in anodization process. This work used oxalic acid and mild anodized for fabrication anodic aluminum oxide. Scanning Electron Microscopy were used to identify morphology of AAO. It can be observed that increase anodization times the morphology of AAO have high pore uniform. For more detail will be discussed.

1. Introduction

Anodic aluminum oxide is the oxide of aluminum, it can be fabricated by anodization process. Anodization firstly use in the industry to prevent corrosion of the aircraft, it can be protect aluminum components from corrosion and mechanical damage. Later time, the researcher apply anodic aluminum oxide used in widely applications such as colorimetric sensor [1], photonic [2], filter [3], template [4] and etc. They are study anodization conditions as temperature, solution, voltage, time and times with finds appropriate conditions for applications. The two step anodization used in anodization process by masuda [5]. High order porous of anodic aluminum oxide can be fabricated by two step anodization. The anodization process can be used to a variety of examples such as titanium, magnesium, zinc, tantalum and etc. The anodization makes up the solution such as sulfuric acid (H_2SO_4) [6], phosphoric acid (H_3PO_4) [7], nitric acid (HNO_3) [8] oxalic acid ($H_2C_2O_4$) [9] and etc. In this research, we study effect of multi-step of anodizing processes on surface morphology of anodic aluminum oxide. Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) used to identify surface morphology of AAO.

2. Experimental

2.1 Prepare aluminum plate

Oxalic acid, absolute ethanol and chromium oxide were purchased from CARLO ERBA Co. Ltd., perchloric acid purchased from Ajax Finechem Pty. Ltd. Phosphoric acid purchased from Merck. The process of anodization is as followed. Aluminium 6061 plate was mechanically polished by sandpaper number 600, 1000 and 2000, respectively. Rinse sample by water, degreaser by detergent and rinse sample again. Ultrasonically cleaned in acetone and deionized (DI) water for 5 min. After that the sample was electro-polished in 1:4 ratios of perchloric acid and ethanol for 5 min. Temperature and voltage during electro-polishing was kept constant at room temperature and 10v. After elecro-polishing the Al plate was again cleaned ultrasonically with acetone and DI water for 5 min. Finally, dry aluminum sample with heat gun.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2 Anodization process

The anodization process was carried in anodization experiment as shown in Fig.1. It has strong cooling coil and magnetic stirrer to maintain electrolyte temperature, concentration and flow. The Al sheet was attached to the anode and lead sheet was used as cathode. The first-step anodization have condition show in Table1. The electrolyte used in anodization was 0.3 M oxalic acid. After anodization the alumina layer formed at surface, the chemical etching used to remove alumina layer from first step anodized. Etching process was carried in 6 wt% phosphoric acid (H_3PO_4) and 2 wt% chromic acid (H_2CrO_4) for 2 hr at 75°C. The second step of anodization have same condition in first step anodized. The second, third and fourth anodization used chemical etching process before anodized.

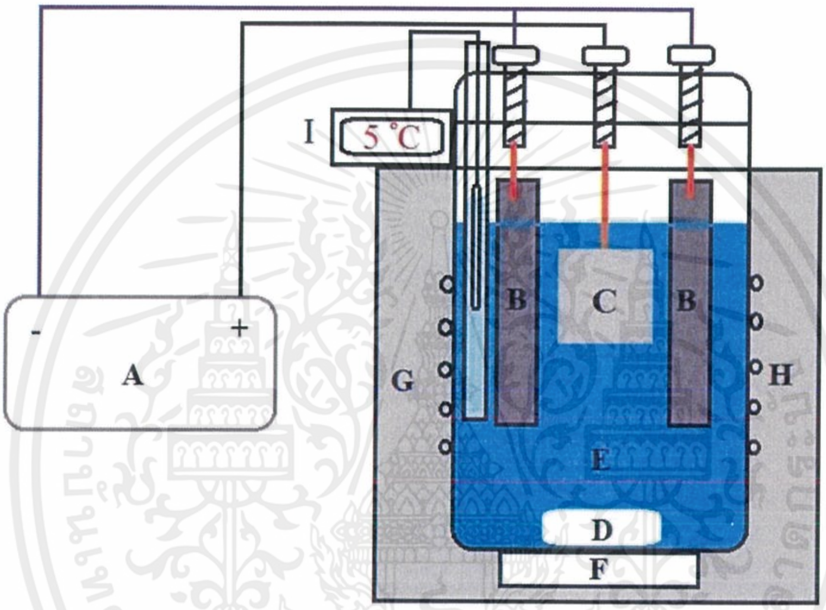


Fig.1 Anodization experiment: A) power supply, B) lead sheet,C) aluminum, D) magnetic bar, E) oxalic acid, F) magnetic stirrer, G) insulator, H) copper coil, I) digital thermometer

Table 1 Anodization conditions.

	Anodization condition		
	Time (hr)	Temperature (C)°	Voltage (v)
First anodization step	4	5	40
Second anodization step	4	5	40
Third anodization step	4	5	40
Fourth anodization step	4	5	40

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

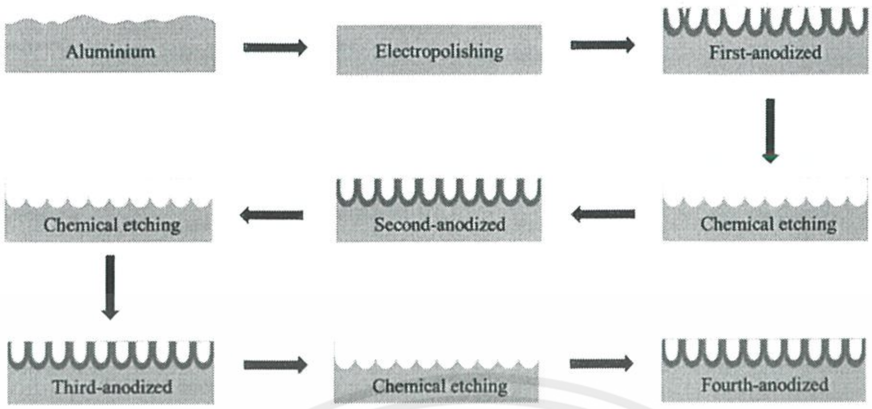


Fig.2 Anodization process

3. Results and Discussion

Surface morphology of Anodic Aluminum Oxide on aluminum substrate were observed by Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM, JEOL JSM-6335F). In this research investigate the effect of the multi-step anodization, series of samples were fabricated by one (A), two (B), three (C) and four (D) step anodizing processes, respectively. No structure of a pore forming AAO from one step anodizing process because one step anodizing process has low potential to pore formation. On the other hand, two, three and four anodizing processes generate with the formation of the nanopores in the anodizing process. It was found that the multi-step in the anodizing processes significantly improve the ordering of the pores structure.

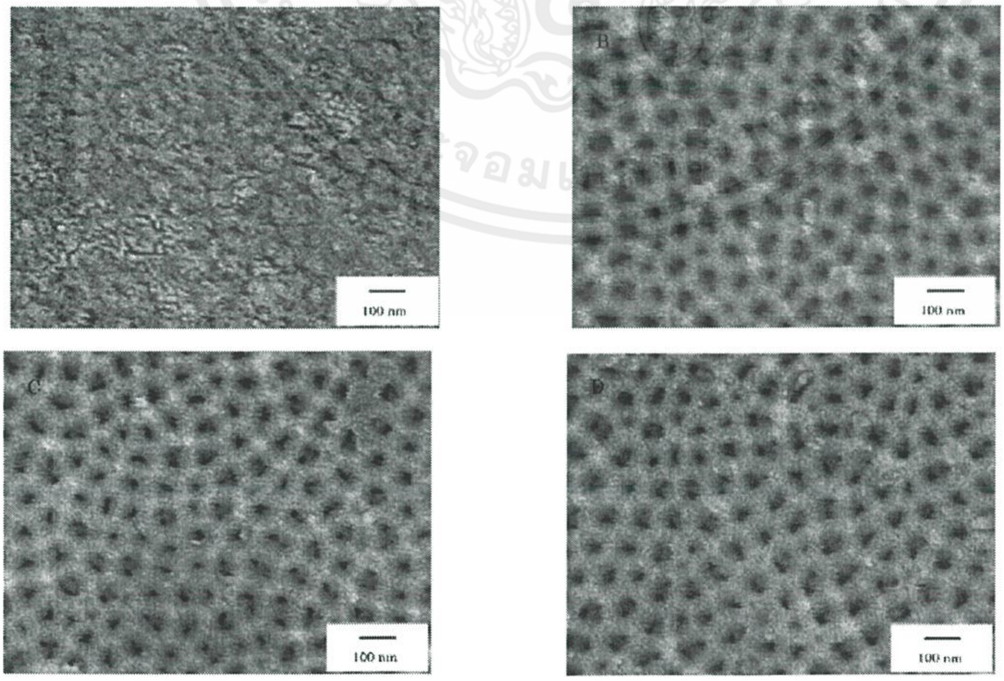


Fig.3 FE-SEM of Anodization: A) 1 times, B) 2 times, C) 3 times, D) 4 times

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. Conclusion

In this research, we investigate the multi-step of anodizing processes on morphology of anodic aluminum oxide. It was also observed that increase anodization times increased the ordered pore. Material fabrication of AAO is based on facile and inexpensive electrochemical anodization and the outcome of the process are perfectly ordered and size controlled nanopores.

Acknowledgment

This work was supported by the National Nanotechnology Center (NANOTEC), NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand, through its program of Center of Excellence Network. The authors sincerely thank to College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang for their supporting.

References

[1] Liu, Y.; Wang, H.H.; Indacochea, J.E.; Wang, M.L., *Sensors and Actuators B*, 160, 1149– 1158 (2011).

[2] Yuhai, Z.; Sang, J. S.; Heongkyu, J., *Current Applied Physics*, 12, 1561-1565 (2012).

[3] Xue, M.; Ling, Y.; Wu, G.; Liu, X.; Ge, D.; Shi, W., *Journal of Chromatography B*, 912, 1– 7 (2013).

[4] Agarwala, S.; Ho, G.W., *J. Solid State Chem*, 189, 101–107 (2012).

[5] Masuda, H.; Fukuda, K., *Science*, 268, 1466–1468(1995).

[6] Bensalah, W.; Feki, M.; Wery, M.; Ayedi, H.F., *J. Mater. Sci. Technol*, 26(2), 113-118 (2010).

[7] Zhang, R.; Jiang, K.; Ding, G., *Thin Solid Films*, 518, 3797–3800 (2010).

[8] Yakovleva, N. M.; Anicai, L.; Yakovlev, A. N.; Dima, L.; Khanina, E. Y.; Chupakhina, E. A., *Inorganic Materials*, 39, 50–56 (2003).

[9] Zhang, J.; Kielbasa, J. E.; Carroll, D. L., *Materials Chemistry and Physics*, 122, 295–300 (2010).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บรรณานุกรม

[1] . J. Hicks, “SERS Surface Enhance Raman Spectroscopy,” 2001.

[2] M. Moskovits, Surface-enhaced spectroscopy, APS Physics, 1985.

[3] G. R.L., “Surface-enhanced spectroscopy,” Anal.Chem, pp. 401A-411A, 1989.

[4] M. E. Kurtoglu, T. Longenbach และ Y. Gogotsi, “Preventing Sodium Poisoning of Photocatalytic TiO2 Films on Glass by Metal Doping,” International Journal of Applied Glass Science, pp. 108-116, 2011.

[5] ค. พละวงศ์, การปลูกเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์โดยการออกซิไดซ์ของซิงก์ในไออะซีโตน สำหรับการประยุกต์เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง, มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, 2012.

[6] E. C. N. L. L. C. S. d. O. F. A. S. I. O. M. Elias de Barros Santos, “Fast detection of paracetamol on a gold nanoparticle–chitosan substrate by SERS,” Analytical Methods, เล่มที่ 6, %111, pp. 3564-3568, 2014.

[7] "Titanium", Columbia Encyclopedia (6th ed.), New York: Columbia University Press., 2006.

[8] M. J. Donachie, Titanium A Technical Guild, ASM International, 2000.

[9] J. Barksdale, Titanium, New York: Reinhold Book Corporation, 1968.

[10] J. Emsley, "Titanium", Nature's Building Block: An A-Z Guild to the Element, England: Oxford University Press, 2001.

[11] D. R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition, CRC Press, 2004.

[12] N. Casillas, S. J. Charlebois, W. H. Smyrl และ H. S. White, Pitting Corrosion of Titanium, Journal of the Electrochemical Society, 1993.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

[13] A. Forrest, Effects of Metal Chemistry on Behavior of Titanium in Industrial Applications, ASTM International, 1981.

[14] N. N. Greenwood และ A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, 1997.

[15] E. González, “Photoactive self-cleaning polymer coatings by TiO2 nanoparticle Pickering miniemulsion polymerization,” Chemical Engineering Journal , pp. 209-217, 2015.

[16] e. a. Zixue Su, “Porous Anodic Metal Oxide,” Science Foundation in China, 2009.

[17] C. A. G. O. V. W. H. R. S. Z. C. Dawei Gong, “Titanium Oxide Nanotube Arrays Prepared by Anodic Oxidation,” Journal of Materials Research, pp. 3331-3334, 2001.

[18] G. K. Mor, K. Shankar, H. E. Prakasam, S. Yoriya, M. Paulose, O. K. Varghese และ C. A. Grimes, “A room-temperature Ti02-nanotube hydrogen sensor able to self-clean photoactively from environmental contamination,” J Mater Res, 2004.

[19] M. P. O. K. V. C. A. G. Chuanmin Ruan, “Enhanced photoelectrochemical-response in highly ordered TiO2 nanotube-arrays anodized in boric acid containing electrolyte,” Solar Energy Materials and Solar Cells, เล่มที่ 90, %19, pp. 1283-1295, 2006.

[20] H. T. L. T. S. A. ,. P. S. Jan M. Macak, “Smooth Anodic TiO2 Nanotubes,” Angewandte Chemie International Edition, เล่มที่ 44, %145, pp. 7463-7465, 2005.

[21] J. Zhao, “Fabrication of titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation,” Solid State Communication, pp. 705-710, 2005.

[22] ย. บุญหนัก, การปลูกฟิล์มบางอนุภาคนาโนเงินโดยระบบการพ่นด้วยไฟฟ้าสถิตสำหรับการประยุกต์ใช้เป็นเซนเซอร์ความชื้น, วิทยาลัยนาโน, 2554.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

[23] ป. พันธุ์พรหม, การออกแบบและสร้างตัวตรวจวัดแสงโครงสร้างโลหะ-สารกึ่งตัวนำ-โลหะ จากฟิล์มบางนาโนพอรัสซิงค์ออกไซด์และฟิล์มบางไททาเนียมออกซีไนไตรด์ที่เตรียมโดยระบบสปัตเตอริง, วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, 2553.

[24] พ. กาศรุณ, การศึกษาสมบัติของฟิล์มบางนิกเกิลที่เคลือบด้วยวิธีระเหยสารด้วยลำอิเล็กตรอน ดีซีสปัตเตอริงและอาร์เอฟสปัตเตอริง, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, 2550.

[25] C. Li, Y. Huang, B. A. R. Keqiang Lai และ Y. Fan, "Analysis of trace methylene blue in fish muscles using ultra-sensitive," Food Control, pp. 99-105, 2015.

[26] R. C, P. M และ O. K. Varghese, "Enhanced photo electrochemical-response in highly ordered Ti02 nanotube-arrays anodized in boric acid containing electrolyte," Sol Energy Mater Sol Cells, 2006.

[27] M. JM, T. H และ T. L, "Smooth anodic Tit), nanotubes," Angew Chem Int Ed, 2005.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	นายชยางกูร มังกรกาญจน์
อีเมล	tungsten.mkk@gmail.com
วัน-เดือน-ปีเกิด	21 กรกฎาคม 2537
สถานที่เกิด	จังหวัดกรุงเทพฯ
ที่อยู่ปัจจุบัน	293/16 ถ.รามอินทรา ซอย 119 เขตมีนบุรี จังหวัดกรุงเทพฯ 10510
ประวัติการศึกษา	ปี 2555 สำเร็จการศึกษาระดับเตรียมอุดมศึกษา จากโรงเรียนนวมินทราชินูทิศ เตรียมอุดมศึกษาน้อมเกล้า
ประวัติการฝึกงาน	ปี 2558 20 พ.ค. – 31 ก.ค., ฝึกงานที่ห้องวิจัยเทคโนโยยีฟิล์มบางเชิงแสง (Optical thin-film Technology Research Laboratory, OTL) ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (เนคเทค, NECTEC) สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช., NSTDA)

ผลงานที่ได้นำในที่ประชุมวิชาการ

[1] Pimsuree Choksumlitpol, Chayangkoon Mangkornkarn, Peerawith Sumtong, Korakot Onlaor and Apiluck Eiad-ua, “Fabrication of Anodic Titanium Oxide (ATO) for waste water treatment application”, International Conference on Science and Technology of Emerging Materials (STEMa2016), July 27-29, 2016, Chonburi, Thailand (Poster Presentation)

[2] Chayangkoon Mangkornkarn, Benjarong Samransuksamer, Mati Horprathum, Pitak Eiamchai, Apiluck Eiad-Ua and Korakot Onlaor, “Effect of anodizing voltage on anodic titanium dioxide (ATO) growth based on an ethylene glycol solution containing NH_4F”, Proceeding of 7th International Conference on Material and Manufacturing Technology (ICMMT 2016), May 14-16, 2016, Chiangmai, Thailand (Poster Presentation)

[3] Pimsuree Choksumlitpol, Peerawith Sumthong, Chayangkoon Mangkornkarn, Jameekorn Jadto and Apiluck Eiad-Ua, “Influence of anodization times on morphology of anodic aluminum oxide”, 3th Joint Conference on Renewable Energy and Nanotechnology (JCREN2014), December 22-23, 2014, Karnchanaburi, Thailand (Poster Presentation)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

[4] Pimsuree Choksumlitpol, Peerawith Sumthong, Chayangkoon Mangkornkarn, Jameekorn Jadto and Apiluck Eiad-Ua, “Effect of Electro-Polishing Process on Surface Morphology of Anodic Aluminum Oxide in Second Step Anodized”, 8th International Conference on Materials Science and Technology (MSAT-8), December 15-16, 2014, Bangkok, Thailand (Poster Presentation)

ผลงานที่ได้รับการตีพิมพ์

[1] Pimsuree Choksumlitpol, Chayangkoon Mangkornkarn, Peerawith Sumtong, Korakot Onlaor and Apiluck Eiad-ua, Fabrication of Anodic Titanium Oxide (ATO) for waste water treatment application, International Conference on Science and Technology of Emerging Materials (STEMa2016)

[2] Chayangkoon Mangkornkarn, Benjarong Samransuksamer, Mati Horprathum, Pitak Eiamchai, Apiluck Eiad-Ua and Korakot Onlaor, Effect of anodizing voltage on anodic titanium dioxide (ATO) growth based on an ethylene glycol solution containing NH_4F, Proceeding of 7th International Conference on Material and Manufacturing Technology (ICMMT 2016)

[3] Pimsuree Choksumlitpol, Peerawith Sumtong, Chayangkoon Mangkonkarn, Jameekorn Jadto and Apiluck Eiad-ua, Influence of anodization times on morphology of anodic aluminum oxide, Joint Conference on Renewable Energy and Nanotechnology (JCREN2014)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้