



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การประดิษฐ์อุปกรณ์ซูเปอร์คาปาซิเตอร์จากฟิล์มบางโคบอลต์ออกไซด์ที่เตรียม

โดยวิธีพ่นเคลือบด้วยไฟฟ้าสถิต

Fabrication of Supercapacitor from Cobalt Oxide Thin Films Prepared by
Electrostatic Spray Deposition Method

นายเบญจพล ตันธุ์

นางสาวทศิยาภรณ์ ทิววงศ์

นายกรกช อ่อนระอ

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินงบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ 2558

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การประดิษฐ์อุปกรณ์ซูเปอร์คาปาซิเตอร์จากฟิล์มบางโคบอลต์ออกไซด์ที่เตรียม

โดยวิธีพ่นเคลือบด้วยไฟฟ้าสถิต

Fabrication of Supercapacitor from Cobalt Oxide Thin Films Prepared by
Electrostatic Spray Deposition Method

นายเบญจพล ตันฮู้

นางสาวทศิยาภรณ์ ทิววงศ์

นายกรรช อ่อนละอ

RCH

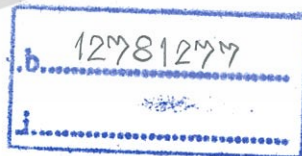
๑๖๘๓๗

๒๕๕๘

เลขทบทวน.....

เลขทะเบียน 142900

วันเดือนปี - 6 ส.ย. 2559



ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินงบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ 2558

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชื่อโครงการ การประดิษฐ์อุปกรณ์ซูเปอร์คาปาซิเตอร์จากฟิล์มบางโพลีเอทิลีนออกไซด์ที่เตรียม โดยวิธี
พ่นเคลือบด้วยไฟฟ้าสถิต

แหล่งเงิน เงินงบประมาณแผ่นดิน วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

ประจำปีงบประมาณ 2558

จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน 485,000 บาท

ระยะเวลาทำการวิจัย 1 ปี ตั้งแต่ 1 ตุลาคม 2557 ถึง 30 กันยายน 2558

ชื่อ-สกุล คณะผู้วิจัย

นายเบญจพล ต้นสู

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

นางสาวทุติยาภรณ์ ทิววงศ์

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

นายกรกช อ่อนละอ

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาการเตรียมฟิล์มบางโพลีเอทิลีนออกไซด์ด้วยเทคนิคการพ่นเคลือบโดย
ใช้ไฟฟ้าสถิตในเงื่อนไขของความเข้มข้นของสารตั้งต้น ,อุณหภูมิฐานรองรับ และอุณหภูมิในการเผาที่
แตกต่างกัน โดยใช้สารตั้งต้นเป็นสารละลายโพลีเอทิลีนออกไซด์ในไตรเอทิลอะมิเนอิลที่ละลายในตัวทำละลาย
แอลกอฮอล์ จากนั้นทำการศึกษาสมบัติของฟิล์มโพลีเอทิลีนออกไซด์ด้วยการวัดการเลี้ยวเบนของรังสี
เอ็กซ์ สมบัติการดูดกลืนแสง สมบัติพื้นผิวของฟิล์ม จากนั้นทำการเตรียมฟิล์มโพลีเอทิลีนออกไซด์บน
แผ่นโลหะเพื่อใช้สร้างเป็นขั้วไฟฟ้าในอุปกรณ์ซูเปอร์คาปาซิเตอร์ โดยมีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะสูงสุด
ที่วัดด้วยเทคนิคไซคลิกโวลตาโมแกรมที่ 375.480 ฟูร์ตต่อกรัม ที่เงื่อนไขของการเตรียมฟิล์มที่เผา
อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส และมีเสถียรภาพของความจุไฟฟ้าจำเพาะที่มากกว่า 94% ของค่าเริ่มต้น

คำสำคัญ : อุปกรณ์ซูเปอร์คาปาซิเตอร์ ฟิล์มบาง

Research Title: Fabrication of Supercapacitor from Cobalt Oxide Thin Films Prepared by Electrostatic Spray Deposition Method

Researcher: Benchapol Tunhoo, Thutiyaporn Thiwawong, Korakot Onlaor

Faculty: College of Nanotechnology

Department: Nanoscience and Nanotechnology

ABSTRACT

In this research, the cobalt oxide thin film was fabricated from the precursor solution of cobalt nitrate by electrostatic spray deposition technique. The influences of precursor concentrations, substrate temperature, annealing temperature were investigated. Properties of thin films such as structural, optical, properties and surface morphology have characterized. The maximum specific capacitance of cobalt oxide film on metal substrate was found at 375.480 F/g at the condition of 350 °C annealing temperature. The stability of the supercapacitive property is more than 94% of the initial value.

Keywords : supercapacitor, thin films

กิตติกรรมประกาศ

การวิจัยครั้งนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง จากแหล่งทุนเงินวิจัยด้วยเงินงบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2558

เบญจพล ต้นฐี
ทศิยาภรณ์ ทิววงศ์
กรกช อ่อนละออ



สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	VII
สารบัญภาพ.....	VIII
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 หลักการและเหตุผลของโครงการวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย.....	2
1.3 แผนการดำเนินงานวิจัย.....	2
1.4 สมมติฐานงานวิจัย.....	2
1.5 ขอบเขตการดำเนินงานวิจัย.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ.....	4
2.1 ทบทวนวรรณกรรม.....	4
2.2 โคออลต์ออกไซด์.....	6
2.2.1 โครงสร้างทางเคมีของโคบอลต์ออกไซด์.....	6
2.2.2 การสังเคราะห์โคบอลต์ออกไซด์.....	6
2.2.3 สมบัติของโคบอลต์ออกไซด์.....	7
2.3 ระบบเตรียมฟิล์มบางโดยการพ่นเคลือบด้วยไฟฟ้าสถิต.....	8
2.3.1 การเตรียมฟิล์มบาง.....	8
2.3.2 การเตรียมฟิล์มบางโดยการพ่นเคลือบด้วยไฟฟ้าสถิต.....	9
2.3.2.1 แรงที่มีผลต่อการกระทำกับสารที่พ่นออกมา.....	15
2.3.2.1 ปัจจัยที่มีผลต่อเตรียมฟิล์มโดยกระบวนการพ่นด้วยไฟฟ้าสถิต.....	16
2.4 หลักการเครื่องมือวิเคราะห์สมบัติเฉพาะของฟิล์ม.....	16
2.4.1 การศึกษาโครงสร้างผลึกจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.....	16

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.4.2 การศึกษาสภาพพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราด	18
2.4.3 การศึกษาสมบัติทางแสงด้วยระบบยูวี-วิสซิเบิลสเปกโทรสโกปี	20
2.4.4 การศึกษาสมบัติการเก็บประจุด้วยเทคนิคไซคลิกโวลตามิสทรี	22
บทที่ 3 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย	24
3.1 การเตรียมฟิล์มบางโดยระบบการพ่นด้วยไฟฟ้าสถิต	25
3.1.1 แหล่งกำเนิดไฟฟ้าศักย์สูง	26
3.1.2 หลอดบรรจุสารและหัวเข็ม (Syringe and nozzle)	26
3.1.3 แผ่นฐานรองรับ	26
3.1.4 ระบบป้อนสาร	27
3.2 การทำความสะอาดแผ่นฐานรองรับ	28
3.3 การเตรียมฟิล์มบางโคบอลต์ออกไซด์	28
3.3.1 เงื่อนไขความเข้มข้นของสารละลายโคบอลต์ในเตรตที่ใช้ในการปลูกฟิล์ม	28
3.3.2 เงื่อนไขอุณหภูมิในการเผา	29
3.3.3 เงื่อนไขอุณหภูมิฐานรองรับ	29
3.3.4 เงื่อนไขระยะเวลาในการปลูกฟิล์ม	29
3.4 การตรวจสอบสมบัติของฟิล์ม	29
3.4.1 3.4 การตรวจสอบสมบัติของฟิล์ม	29
3.4.2 การตรวจสอบลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราด	29
3.4.3 การตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยเครื่อง UV-VIS Spectrophotometer	31
3.4.4 การตรวจสอบสมบัติการเก็บประจุด้วยเทคนิคไซคลิกโวลตามิสทรี	31
บทที่ 4 ผลการดำเนินการวิจัย	32
4.1 ผลของเงื่อนไขความเข้มข้นของสารละลายโคบอลต์ในเตรตที่ใช้ในการปลูกฟิล์ม	32
4.1.1 ผลการตรวจสอบสมบัติทางโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์	32
4.1.2 ผลการตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยระบบยูวี-วิสซิเบิลสเปกโทรสโกปี	33

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.2 ผลกระทบจากเงื่อนไขอุณหภูมิฐานรองรับ	34
4.2.1 ผลการตรวจสอบสมบัติทางโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์	34
4.2.2 ผลการตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยระบบยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี	35
4.3 ผลกระทบจากเงื่อนไขอุณหภูมิในการเผา	40
4.3.1 ผลการตรวจสอบสมบัติทางโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์	40
4.3.2 ผลการตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยระบบยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี	41
4.4 ผลกระทบจากเงื่อนไขระยะเวลาในการปลูกฟิล์ม	44
4.4.1 ผลการตรวจสอบสมบัติทางโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์	44
4.4.2 ผลการตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยระบบยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี	45
4.4.3 ผลการตรวจสอบลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราด	45
4.5 การประยุกต์ใช้ฟิล์มโพลีเอทิลีนออกไซด์เป็นขั้วไฟฟ้าในอุปกรณ์ซูเปอร์คาปาซิเตอร์	47
4.5.1 สมบัติการเก็บประจุไฟฟ้าจากฟิล์มที่เตรียมด้วยเงื่อนไขของอุณหภูมิฐานรองรับ	47
4.5.2 สมบัติการเก็บประจุไฟฟ้าจากฟิล์มที่เตรียมด้วยเงื่อนไขของอุณหภูมิในการเผา	51
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย	56
เอกสารอ้างอิง	58
ประวัตินักวิจัย	61

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 สารละลายที่ใช้ในการพ่นด้วยไฟฟ้าสถิต แล้วทำให้เกิดการแตกตัวแบบ cone jet.....	13
2.2 ค่าของความยาวคลื่น, พลังงาน และชนิดของการ excitation.....	22
4.1 แถบพลังงานต้องห้ามของโคบอลต์ออกไซด์ที่คำนวณได้ในเงื่อนไขอุณหภูมิฐานรองรับ.....	37
4.2 ผลการคำนวณ Urbach Energy ของเงื่อนไขอุณหภูมิฐานรองรับ.....	39
4.3 แถบพลังงานต้องห้ามของโคบอลต์ออกไซด์ที่คำนวณได้ในเงื่อนไขอุณหภูมิในการเผา.....	42
4.4 ผลการคำนวณ Urbach Energy ของเงื่อนไขอุณหภูมิในการเผา.....	43
4.5 ผลการคำนวณค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่เงื่อนไขของการเตรียมที่อุณหภูมิฐานรองรับ แตกต่างกัน.....	49
4.6 ผลการคำนวณค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่เงื่อนไขของการเผาที่อุณหภูมิแตกต่างกัน.....	54



สารบัญญภาพ

รูปที่	หน้า
2.1 การหยดแบบเรเลย์ (Rayleigh).....	11
2.2 โหมดการพ่นด้วยไฟฟ้าสถิตแบบต่างๆ.....	12
2.3 ผลของกระแสไฟฟ้าภายนอกที่มีผลต่อการแตกตัวเป็นละอองฝอย.....	14
2.6 การเตรียมฟิล์มบางโดยการพ่นด้วยไฟฟ้าสถิต (ก) ระบบแบบหัวเข็มธรรมดา (ข) ระบบแบบหัวเข็มที่สามารถกรองได้.....	15
2.5 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จากระนาบในผลึกตามกฎของแบรกก์.....	16
2.6 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จากระนาบในกรณีคลื่นแทรกสอดและเสริมกัน.....	17
2.7 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.....	18
2.8 โครงสร้างหลักกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราด.....	19
2.9 ผลจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมตัวอย่าง.....	20
2.10 ลักษณะการเดินทางของแสงทะลุผ่านตัวกลาง.....	20
2.11 แบบของศักย์ไฟฟ้าที่ให้ในไซคลิกโวลแทมเมตรี.....	23
2.12 ไซคลิกโวลแทมโมแกรม.....	23
3.1 แผนผังแสดงขั้นตอนการดำเนินงาน.....	24
3.2 ระบบการเตรียมฟิล์มบางโดยการพ่นเคลือบด้วยไฟฟ้าสถิต.....	25
3.3 แหล่งกำเนิดไฟฟ้าศักย์สูงกระแสตรง.....	26
3.4 หลอดบรรจุสาร และ หัวเข็มสำหรับการพ่น.....	26
3.5 แผ่นฐานรองรับ.....	27
3.6 syringe pump รุ่น รุ่น NE1000 ของบริษัท New Era Pump Systems.....	27
3.7 เครื่องมือวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ รุ่น Bruker D8 Discover.....	30
3.8 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราดรุ่น JEOL JEM 6340.....	30
3.9 เครื่อง Multi Autolab PGSTAT101.....	31
4.1 ผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มโอบอลต์ออกไซด์ที่ ค่าความเข้มข้นของ สารละลายโอบอลต์ในเตรดแตกต่างกัน.....	32
4.2 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของฟิล์มโอบอลต์ออกไซด์ที่เงื่อนไขของความเข้มข้นของสารละลาย โอบอลต์ในเตรดแตกต่างกัน.....	33

สารบัญญภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.3 ผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่อุณหภูมิฐานรองรับแตกต่างกัน.....	34
4.4 ลักษณะการดูดกลืนแสงของฟิล์ม โคมบอลต์ออกไซด์ที่เงื่อนไขอุณหภูมิฐานรองรับแตกต่างกัน.....	36
4.5 Tauc Plot ที่เงื่อนไขอุณหภูมิฐานรองรับแตกต่างกัน.....	37
4.6 ผลจากการวิเคราะห์โดยใช้ Urbach's rule ในเงื่อนไขอุณหภูมิฐานรองรับแตกต่างกัน.....	38
4.7 ผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวอย่างจากผลกระทบของอุณหภูมิในการเผา.....	39
4.8 ลักษณะการดูดกลืนแสงของฟิล์ม โคมบอลต์ออกไซด์ที่อุณหภูมิในการเผาแตกต่างกัน.....	40
4.9 Tauc Plot ของเงื่อนไขอุณหภูมิในการเผาแตกต่างกัน.....	41
4.10 ผลจากการวิเคราะห์โดยใช้ Urbach's rule ในเงื่อนไขอุณหภูมิในการเผาแตกต่างกัน.....	42
4.11 ผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวอย่างจากผลกระทบของระยะเวลาในการปลูก.....	44
4.12 ลักษณะการดูดกลืนแสงของฟิล์ม โคมบอลต์ออกไซด์ที่ระยะเวลาในการปลูกฟิล์มแตกต่างกัน.....	45
4.13 ภาพพื้นผิวของฟิล์มในเงื่อนไขระยะเวลาในการปลูกจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่อง กราด (ก) 15 นาที (ข) 30 นาที (ค) 45 นาที (ง) 60 นาที.....	46
4.14 ภาพตัดขวางของฟิล์มที่ปลูกโดยใช้ระยะเวลา 20 นาที วัดโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่อง กราด.....	47
4.15 ฟิล์มโคมบอลต์ออกไซด์ที่เตรียมบนฐานรองรับที่เป็นโลหะเพื่อใช้เป็นขั้วไฟฟ้าในอุปกรณ์ซูเปอร์ คาปาซิเตอร์.....	47
4.16 ผลการวิเคราะห์ค่าความจุไฟฟ้าของเงื่อนไขอุณหภูมิฐานรองรับ 200 องศาเซลเซียส.....	48
4.17 ผลการวิเคราะห์ค่าความจุไฟฟ้าของเงื่อนไขอุณหภูมิฐานรองรับ 250 องศาเซลเซียส.....	48
4.18 ผลการวิเคราะห์ค่าความจุไฟฟ้าของเงื่อนไขอุณหภูมิฐานรองรับ 300 องศาเซลเซียส.....	49
4.19 ผลการวิเคราะห์ค่าความจุไฟฟ้าของเงื่อนไขอุณหภูมิฐานรองรับ 350 องศาเซลเซียส.....	50
4.20 ผลการวิเคราะห์ค่าความจุไฟฟ้าของเงื่อนไขการเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส.....	52
4.21 ผลการวิเคราะห์ค่าความจุไฟฟ้าของเงื่อนไขการเผาที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส.....	53
4.22 ผลการวิเคราะห์ค่าความจุไฟฟ้าของเงื่อนไขการเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส.....	53
4.23 ผลการเปรียบเทียบค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะของเงื่อนไขการเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียสที่ จำนวนครั้งต่างๆ.....	55

บทที่ 1

บทนำ

1.1 หลักการและเหตุผลของโครงการวิจัย

โลหะทรานซิชันที่มีเลขออกซิเดชันหลายค่า มีสมบัติหลายประการที่น่าสนใจ เนื่องจากสามารถเกิดออกไซด์ได้ในหลากหลายโครงสร้าง ส่งผลให้เกิดสมบัติที่มีความน่าสนใจ ในที่นี้คือสารโคบอลต์ออกไซด์

โคบอลต์ออกไซด์ถูกนำไปใช้ในงานหลากหลายด้าน และมีโครงสร้างหลายโครงสร้าง ซึ่งสมบัติในแต่ละโครงสร้างมีความแตกต่างกัน CoO เป็นโครงสร้างของโคบอลต์ออกไซด์ ที่เกิดจากโคบอลต์ที่มีเลขออกซิเดชัน +2 มีจุดหลอมเหลวอยู่ที่ 1,933 องศาเซลเซียส มีความหนาแน่น 6.44 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร Co_2O_3 เป็นโครงสร้างของโคบอลต์ออกไซด์ ที่เกิดจากโคบอลต์ที่มีเลขออกซิเดชัน +3 มีจุดหลอมเหลวอยู่ที่ 1,900 องศาเซลเซียส มีความหนาแน่น 5.18 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และ Co_3O_4 เป็นโครงสร้างของโคบอลต์ออกไซด์ ที่เกิดจากโคบอลต์ที่มีเลขออกซิเดชัน +2 และ +3 มีจุดหลอมเหลวอยู่ที่ 895 องศาเซลเซียส มีความหนาแน่น 6.11 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ทั้งสามโครงสร้างมีสีดำ และไม่ละลายน้ำ ในแต่ละโครงสร้างถูกนำไปใช้งานต่างกัน เช่น นำไปเสริมหรือปรับปรุงโครงสร้างเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในขั้วแบตเตอรี่ลิเทียม ใช้เป็นองค์ประกอบในวัสดุประกอบร่วมกับคาร์บอนเพื่อใช้ในเซลล์เชื้อเพลิง เป็นต้น

การเตรียมฟิล์มบางโดยการพ่นด้วยใช้ไฟฟ้าสถิต (Electrostatic spray deposition : ESD) เป็นเทคนิคที่ใช้ในการพัฒนางานในระดับนาโนเมตร ซึ่งเป็นเทคนิคหนึ่งที่น่าสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากเป็นเทคนิคที่หนึ่งที่สามารถเตรียมฟิล์มบางได้ และฟิล์มบางที่ได้มีการกระจายตัวได้ดี นอกจากนี้เทคนิคนี้ยังใช้ต้นทุนต่ำ (Low cost) ทำได้ง่ายไม่ซับซ้อน ติดตั้งได้ง่าย สามารถทำได้ในสภาวะบรรยากาศปกติ ซึ่งมีส่วนช่วยในการพัฒนาการสร้างอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ และการประยุกต์ใช้งานทางด้านวิทยาศาสตร์ อุตสาหกรรม และสิ่งแวดล้อม

ดังนั้นจึงมีความน่าสนใจในการนำสารโคบอลต์ออกไซด์มาสังเคราะห์เป็นฟิล์มบางด้วยวิธีการพ่นด้วยใช้ไฟฟ้าสถิตและนำไปศึกษาคุณสมบัติต่างๆ หลากหลายด้าน เพื่อนำเงื่อนไขที่ได้มาประยุกต์ใช้เป็นขั้วของตัวเก็บประจุไฟฟ้า

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาสมบัติทางโครงสร้างและทางแสงของฟิล์มของโคบอลต์ออกไซด์ จากผลกระทบของความเข้มข้นของสารละลายโคบอลต์ไนเตรดที่ใช้ในการปลูกฟิล์ม

1.2.2 เพื่อศึกษาสมบัติทางโครงสร้างและทางแสงของฟิล์มโคบอลต์ออกไซด์ จากผลกระทบของเงื่อนไขอุณหภูมิในการเผา

1.2.3 เพื่อศึกษาสมบัติทางโครงสร้างและทางแสงของฟิล์มโคบอลต์ออกไซด์ จากผลกระทบของความเข้มข้นอุณหภูมิฐานรองรับ

1.2.4 เพื่อศึกษาสมบัติทางโครงสร้าง ทางแสง และลักษณะของพื้นผิวของฟิล์มโคบอลต์ออกไซด์ จากผลกระทบของเงื่อนไขระยะเวลาในการปลูกฟิล์ม

1.2.5 เพื่อศึกษาเงื่อนไขต่างๆที่สามารถพัฒนาตัวเก็บประจุโคบอลต์ออกไซด์

1.3 แผนการดำเนินงานวิจัย

การดำเนินงานวิจัยเริ่มจากการค้นคว้าข้อมูลเบื้องต้นของสารโคบอลต์ออกไซด์ จากนั้นทำการค้นคว้าข้อมูลปฏิบัติการสังเคราะห์ ต่อมาเริ่มทำการเตรียมสารตั้งต้นที่ใช้ ในความเข้มข้นต่างๆ พร้อมกับศึกษาผลกระทบจากความเข้มข้นของสารละลายโคบอลต์ไนเตรด เพื่อหาความเข้มข้นที่ดีที่สุดในการปลูกฟิล์มบาง จากนั้นนำสารละลายความเข้มข้นดังกล่าวมาปลูกฟิล์มเพื่อตรวจสอบสมบัติของฟิล์มโคบอลต์ออกไซด์ และศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิในการเผา ผลกระทบจากระยะเวลาในการปลูก กับศึกษาผลกระทบจากอุณหภูมิฐานรองรับ แล้วทำการวิเคราะห์ข้อมูลโครงสร้างและสมบัติทางแสง เพื่อนำมาประยุกต์ใช้กับอุปกรณ์เก็บประจุไฟฟ้า สุดท้ายทำการคำนวณหาความจุไฟฟ้าจำเพาะเปรียบเทียบกัน

1.4 สมมติฐานงานวิจัย

จากการศึกษาสมบัติของสารโคบอลต์ออกไซด์เบื้องต้นเป็นโลหะออกไซด์ที่มีความต้านทานสูง มีความกว้างแถบพลังงานต้องห้าม ประมาณ 1.4 – 2.4 อิเล็กตรอนโวลต์ ที่สำคัญ มีโครงสร้างที่หลากหลายและสามารถนำมาเป็นขั้วในอุปกรณ์เก็บประจุได้ สามารถควบคุมโครงสร้างและปริมาณของโครงสร้างนั้นๆ ด้วยปัจจัยหรือเงื่อนไขที่หลากหลาย ซึ่งในตอนนี้จึงสามารถคาดการณ์ได้ว่าสามารถทำให้ตัวเก็บประจุที่ทำมาจากโคบอลต์ออกไซด์สามารถเก็บประจุได้

1.5 ขอบเขตการดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง และสมบัติการดูดกลืนแสงในช่วง แสงขาว และช่วงรังสีอัลตราไวโอเล็ต เป็นสำคัญ ที่เกิดจากผลกระทบของความเข้มข้นของสารละลายโคบอลต์ไนเตรดที่ใช้ในการปลูกฟิล์ม 0.01 – 0.2 โมลาร์ ผลกระทบของเงื่อนไขอุณหภูมิในการเผา 350 – 550 องศาเซลเซียส ผลกระทบของความถี่ของแสงอินฟราเรดที่ 100 – 350 องศาเซลเซียส และผลกระทบของเงื่อนไขระยะเวลาในการปลูกฟิล์ม 15 – 60 นาที ในส่วนของการศึกษาลักษณะพื้นผิว ศึกษาจากผลกระทบของเงื่อนไขระยะเวลาในการปลูกฟิล์ม และนำเงื่อนไขที่ดีที่สุดของโครงสร้างที่เหมาะสมกับการเก็บประจุไฟฟ้า มาใช้ศึกษาค่าความจุไฟฟ้า และคำนวณค่าความจุจำเพาะต่อไป



บทที่ 2

ทฤษฎีและหลักการ

ในบทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีโดยเริ่มจากงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง โครงสร้างของโคบอลต์ออกไซด์ การสังเคราะห์โคบอลต์ออกไซด์ให้อยู่ในโครงสร้างต่างๆ รวมถึงสมบัติต่างๆ ของโคบอลต์ออกไซด์จากนั้นจะกล่าวถึงทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับการเตรียมฟิล์มในเทคนิคการพ่นเคลือบด้วยไฟฟ้าสถิต แรง และปัจจัยที่มีผลต่อการเตรียมฟิล์ม การประยุกต์การใช้งานการพ่นด้วยไฟฟ้าสถิต ต่อมาจะกล่าวถึงเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติต่างๆของฟิล์ม เริ่มจากการศึกษาโครงสร้างผลึกจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ การศึกษาสภาพพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเถื่อนกราด การศึกษาสมบัติทางแสงด้วยระบบยูวี-วิสทิเบิลสเปกโทรสโกปี และการศึกษาสมบัติการเก็บประจุด้วยเทคนิคไซคลิกโวลตามิฮทรี และ สุดท้ายคือตัวอย่างงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการศึกษาโครงสร้างของโคบอลต์ออกไซด์

2.1 ทบทวนวรรณกรรม

- การปลูกฟิล์มบางวัสดุประกอบโคบอลต์(II)ออกไซด์/โคบอลต์ โดยวิธีพ่นเคลือบด้วยไฟฟ้าสถิต เพื่อเป็นวัสดุสำหรับขั้วแอโนดในแบตเตอรี่แบบลิเทียมไอออน[4]

แบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนได้ถูกใช้ในอุตสาหกรรมที่หลากหลาย เช่น โทรศัพท์มือถือ คอมพิวเตอร์พกพา และในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์เคลื่อนที่อื่นๆ เป็นต้น ความต้องการในการใช้นั้นทำให้แบตเตอรี่ต้องมีความทนทาน มีความจุไฟฟ้าที่สูง และมีอายุการใช้งานที่ยืนยาว โดยในทั่วไปนั้น ความจุแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนในห้องตลาด มีความจุโดยประมาณ 372 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อกรัม โดยใช้ขั้วเป็นวัสดุโลหะทรานซิชันออกไซด์ทั่วไป ดังนั้นจึงเป็นแรงบรรดาลใจให้ Yi Sun และคณะ[4] ได้พัฒนาขั้วของแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนขึ้น โดยตัดแปลงเป็นขั้วโลหะออกไซด์ประกอบกับโลหะ ซึ่งทำให้ได้ความจุไฟฟ้าสูงขึ้นมาก

จากการศึกษาค้นคว้าจากรายงานการวิจัยของ Yi Sun และคณะ[4] ได้ทำการปลูกสร้างวัสดุประกอบโคบอลต์(II)ออกไซด์/โคบอลต์ จากสารตั้งต้นโคบอลต์อะซิเตดเตรดตระไฮเดรตละลายในเอทิลีนไกลคอล และ 1,2-โพรเพนไดออล ในอัตราส่วนเอทิลีนไกลคอล ต่อ 1,2-โพรเพนไดออล 1 ต่อ 1 ส่วนละลายในอ่างน้ำมันร้อน 170 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นนำไปพ่นเคลือบด้วยไฟฟ้าสถิต 3 ชั่วโมง บนแผ่นทองแดงหนา 10 ไมโครเมตร และให้ความร้อนแก่ฐานรองรับเป็นอุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส เข้มที่ใช้มีเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.7 มิลลิเมตร มีระยะห่างจากฐานรองรับขณะพ่นเคลือบ 3 – 4 เซนติเมตร ใช้ความต่างศักย์ในการพ่นเคลือบ 9 – 11 กิโลโวลต์ และ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต่ออ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อัตราการพ่นเคลือบ 1.8 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง หลังจากพ่นเคลือบ 3 ชั่วโมง จะได้น้ำหนักฟิล์มบาง ประมาณ 2 – 3 มิลลิกรัม จากนั้นนำไปเผาที่ความร้อน 400 และ 500 องศาเซลเซียส ในเตาเผาบรรยากาศไนโตรเจน เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นปล่อยให้เย็นตัวในอุณหภูมิห้อง

เมื่อได้ฟิล์มบางวัสดุประกอบโคบอลต์(II)ออกไซด์/โคบอลต์แล้ว นำมาทำการวิเคราะห์เชิงความร้อน (Thermogravimetric Analysis) เพื่อเปรียบเทียบกับผลจากการวิเคราะห์การเสี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่าภายหลังการเผา เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจริง ทั้งที่เงื่อนไขความร้อนในการเผา 400 และ 500 องศาเซลเซียส ผลจากการถ่ายภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนพบว่าผิวของฟิล์มมีลักษณะเป็นอนุภาคทรงกลมจับตัวกัน มีความเป็นรูพรุนสูง ฟิล์มจากการถ่ายภาพตัดขวางมีความหนาประมาณ 5 ไมโครเมตร จากนั้นนำไปวิเคราะห์องค์ประกอบโดยใช้เทคนิควิเคราะห์การสูญเสียพลังงานของอิเล็กตรอน พบอิเล็กตรอนของออกซิเจน ในชั้นเคลือบถึงอิเล็กตรอนของโคบอลต์ ที่ชั้นแอล 2 และ แอล 3 จึงทำให้สามารถสรุปได้ว่า เกิดโครงสร้างทั้ง โคบอลต์ออกไซด์ และโคบอลต์จริง สุดท้ายนี้ ได้ทำการวัดความจุของแบตเตอรี่โดยใช้ขั้วเป็นฟิล์มบางวัสดุประกอบโคบอลต์(II)ออกไซด์/โคบอลต์ ที่นำไปเผาที่ความร้อน 400 และ 500 องศาเซลเซียส ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์การอัดและคายประจุไฟฟ้า ในเงื่อนไขที่นำไปเผาที่ความร้อน 400 องศาเซลเซียส มีค่าการเก็บประจุมากกว่า อยู่ที่ 1182.1 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อกรัม ในขณะที่ เงื่อนไขที่นำไปเผาที่ความร้อน 500 องศาเซลเซียส มีค่าการเก็บประจุอยู่ที่ 632.8 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อกรัม

- สมบัติทางแสงของฟิล์มโคบอลต์ออกไซด์ที่ถูกเตรียมด้วยวิธีการการจุ่มเคลือบด้วยโซล-เจล

[9]

เนื่องด้วย ฟิล์มโคบอลต์ออกไซด์มีสมบัติที่น่าสนใจมากในปัจจุบัน เนื่องจากมีสมบัติทางไฟฟ้าเคมีที่มีผลต่อความจุไฟฟ้าในอุปกรณ์ตัวเก็บประจุความจุสูง และยังมีสมบัติการเปลี่ยนสีเมื่อให้กระแสไฟฟ้า (Electrochromic) มีสมบัติทางแสงเป็นตัวกรองแสงอาทิตย์ เป็นชั้นเคลือบในเซรามิกสามารถเตรียมได้หลายวิธีเช่น การระเหยด้วยลำอิเล็กตรอนพลังงานสูง , การเคลือบด้วยวิธีทางไฟฟ้าเคมี , การพ่นเคลือบด้วยไฟฟ้าสถิต เป็นต้น ด้วยเหตุผลดังกล่าว Romana Drasovean และคณะ[9] จึงได้ทำการศึกษาค้นคว้าผลกระทบจากความหนาของฟิล์มที่มีผลต่อสมบัติทางแสง

จากการศึกษาและทำการวิจัยของ Romana Drasovean และคณะ[9] ได้ทำการเตรียมฟิล์มโคบอลต์ออกไซด์บนกระจกโดยทำการจุ่มเคลือบด้วยสารละลายโคบอลต์อะซิเตตเตรตระไฮเดรตในเมทานอล หลังจากนั้นทำการเป่าให้แห้งด้วยอุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส และนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ

300 องศาเซลเซียส ทำการทำซ้ำ โดยให้ความร้อนเป็นจำนวนครั้งในการจุ่ม เป่าแห้ง และให้ความร้อน 2, 3, 4, 5, 6 และ 7 ครั้ง จากนั้นนำไปเผาที่ความร้อน 500 องศาเซลเซียส

เมื่อนำฟิล์ม โคบอลต์ออกไซด์มาวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบว่าฟิล์มทุกเงื่อนไขเป็นฟิล์มของโคบอลต์ออกไซด์ ซึ่งมีสเปกตรัมการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของโคบอลต์ออกไซด์ทั้งหมด จากนั้นนำมาวิเคราะห์การดูดกลืนแสงในช่วงอัลตราไวโอเล็ต และแสงขาวพบว่า ที่รอบการจุ่มน้อยจะมีค่าความเข้มแสงที่ทะลุผ่านมาก และมีการดูดกลืนแสง 2 ช่วงที่ตำแหน่งความยาวคลื่น 430 และ 750 นาโนเมตร ต่อมาได้ทำการคำนวณหาแถบพลังงานต้องห้าม โดยค่าที่คำนวณได้อยู่ในช่วง 1.2 – 1.3 อิเล็กตรอนโวลต์ และ 2.09 – 2.1 อิเล็กตรอนโวลต์

2.2 โคบอลต์ออกไซด์

2.2.1 โครงสร้างทางเคมีของโคบอลต์ออกไซด์

โคบอลต์ออกไซด์เป็นสารประกอบประเภทโลหะออกไซด์ ประกอบด้วยอะตอมของโคบอลต์เป็นอะตอมกลาง กับออกซิเจน มีอยู่ด้วยกัน 2 โครงสร้างหลักๆ คือ $\text{Co}^{2+} - \text{O}$ และ $\text{Co}^{3+} - \text{O}$ ทั้งสองโครงสร้างเป็นพันธะไอออนิก จับตัวกันเป็นโครงผลึก ลักษณะของโครงสร้างนั้น $\text{Co}^{2+} - \text{O}$ เป็นแบบทรงแปดหน้า (Octahedral) ในโมเลกุลของ CoO ในขณะที่ใน Co_3O_4 นั้น $\text{Co}^{2+} - \text{O}$ มีโครงสร้างแบบทรงสี่หน้า (Tetrahedral) ในส่วนของ $\text{Co}^{3+} - \text{O}$ นั้นพบใน Co_3O_4 มีโครงสร้างแบบทรงแปดหน้าเมื่อประกอบกันกันทำให้โครงสร้างของโคบอลต์(II)ออกไซด์ CoO และ Co_3O_4 เป็นแบบ Cubic

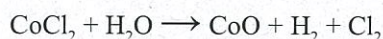
โครงสร้างทางเคมีของโคบอลต์ออกไซด์โดยทั่วไปมี 3 โครงสร้างทางเคมีคือ โคบอลต์(II)ออกไซด์ หรือ CoO , โคบอลต์(III)ออกไซด์ หรือ Co_2O_3 และโครงสร้างสุดท้าย โคบอลต์(II),(III)ออกไซด์หรือ Co_3O_4 ซึ่งทั้ง 3 โครงสร้างมีสมบัติที่แตกต่างกัน ทำให้สารโคบอลต์ออกไซด์มีสมบัติที่หลากหลายเหมาะกับการนำมาวิจัย

2.2.2 การสังเคราะห์โคบอลต์ออกไซด์

สารตั้งต้นในการสังเคราะห์โคบอลต์ออกไซด์ ที่นิยมใช้ส่วนใหญ่มี โคบอลต์ไนเตรดเฮกซะไฮเดรต ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) โคบอลต์คลอไรด์เฮกซะไฮเดรต ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) และโคบอลต์ไฮดรอกไซด์ ($\text{Co}(\text{OH})_2$) ปฏิริยาที่ใช้สังเคราะห์เริ่มจากการสังเคราะห์เป็น โคบอลต์(II)ออกไซด์ หลังจากนั้นจึงทำการสังเคราะห์โคบอลต์ออกไซด์โครงสร้างอื่นๆ โดยใช้โคบอลต์(II)ออกไซด์เป็นสารตั้งต้น

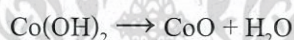
ปฏิกิริยาไฮโดรฮาโลเจเนชัน (Hydrohalagenation) ของโคบอลต์เฮไลด์

เป็นปฏิกิริยาการแทนที่หมู่ฮาโลเจนด้วยออกซิเจนจากน้ำ ทำให้หมู่แฮไลด์หลุดออกกลายเป็นไอออน จากนั้นเมื่อระเหยน้ำทิ้งจะได้โคบอลต์(II)ออกไซด์ดังปฏิกิริยา [14]



ในที่นี้หมู่แฮไลด์คือคลอรีน เมื่อทำการระเหยน้ำออกจะได้ก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคลอรีนเป็นผลิตภัณฑ์ออกมาพร้อมๆกัน

ปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน(Dehydration) ของโคบอลต์ไฮดรอกไซด์ เป็นปฏิกิริยาที่เกิดจากสารตั้งต้น โคบอลต์ไฮดรอกไซด์จากนั้นทำการให้ความร้อนจนกระทั่งไฮดรอกซี (OH-) หายไปจากนั้นโคบอลต์ที่ไม่เสถียรทางเคมีจะสามารถรวมตัวกับออกซิเจนภายนอกได้ทำให้เกิดโคบอลต์(II)ออกไซด์ดังปฏิกิริยา [14]



ในปฏิกิริยาจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นไอน้ำออกมาด้วย เช่นเดียวกับการเผาเพื่อให้หมู่ฟังก์ชันทางเคมีอินทรีย์สลาย ปฏิกิริยานี้สามารถใช้กับโคบอลต์ในเตรตเฮกซะไฮเดรตได้เช่นกัน แต่ต้องใช้อุณหภูมิที่สูงกว่าในการทำให้หมู่ในเตรตสลายออกจากโมเลกุลของโคบอลต์ในเตรตเฮกซะไฮเดรต

2.2.3 สมบัติของโคบอลต์ออกไซด์

โคบอลต์(II)ออกไซด์ หรือ CoO มีลักษณะเป็นของแข็งสีดำ ฅ อุณหภูมิห้อง มีความหนาแน่น 6.44 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร มีจุดหลอมเหลวอยู่ที่ 1,933 องศาเซลเซียส มีมวลโมเลกุล 74.933 กรัมต่อโมล ไม่สามารถละลายในน้ำได้ ไม่สามารถติดไฟได้ มีโครงผลึกแบบ Cubic

โคบอลต์(III)ออกไซด์ หรือ Co₂O₃ มีลักษณะเป็นของแข็งสีดำ ฅ อุณหภูมิห้อง มีความหนาแน่น 5.18 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร มีจุดหลอมเหลวอยู่ที่ 1,900 องศาเซลเซียส มีมวลโมเลกุล 165.86 กรัมต่อโมล ละลายในน้ำได้เล็กน้อย ไม่สามารถติดไฟได้ มีโครงผลึกแบบ Trigonal

โคบอลต์(II),(III)ออกไซด์ หรือ Co₃O₄ มีลักษณะเป็นของแข็งสีดำ ฅ อุณหภูมิห้อง มีความหนาแน่น 6.11 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร มีจุดหลอมเหลวอยู่ที่ 895 องศาเซลเซียส และจุดเดือดอยู่ที่ 900 องศาเซลเซียส มีมวลโมเลกุล 240.80 กรัมต่อโมล ไม่สามารถละลายในน้ำได้แต่ละลายในสารละลายกรดและตัวทำละลายอินทรีย์บางชนิด ไม่สามารถติดไฟได้ มีโครงผลึกแบบ Cubic

2.3 ระบบเตรียมฟิล์มบางโดยการพ่นเคลือบด้วยไฟฟ้าสถิต

2.3.1 การเตรียมฟิล์มบาง

ขั้นตอนของการผลิตฟิล์มบางนั้นมีด้วยกันหลายวิธี และอาจแบ่งชนิดตามการเปลี่ยนแปลงสถานะของสารในการปลูกฟิล์ม โดยทั่วไปแล้วในการปลูกฟิล์ม หรือ เคลือบสารนั้นจะพิจารณาจากวัสดุ (source) ที่จะนำมาปลูกฟิล์มว่าอยู่ในสถานะใดซึ่งอาจจะอยู่ในสถานะของแข็ง ของเหลวไอระเหย หรือก๊าซ จากนั้นก็จะพิจารณาในเรื่องการนำส่งวัสดุไปยังฐานรองรับ (transport) ซึ่งการนำส่งนั้นก็จะแบ่งได้เป็นการนำส่งในสถานะสุญญากาศ (vacuum), ของไหล (fluid) หรือ พลาสมา (plasma) โดยเทคนิคพื้นฐานในการผลิตฟิล์มบางมีอยู่ด้วยกันหลายวิธี ดังเช่น เทคนิคการเคลือบสารด้วยการระเหยของแข็ง (Physical Vapor Deposition), เทคนิคการเคลือบสารด้วยปฏิกิริยาเคมีของไอระเหยก๊าซ (Chemical vapor deposition)

การเตรียมฟิล์มบางของแข็งเพื่อที่จะใช้ในการปรับแต่งสมบัติด้านหน้าพื้นผิวของธาตุหรือเครื่องมือวัดทางวิทยาศาสตร์ และทางด้านอุปกรณ์ทางอิเล็กทรอนิกส์ กระบวนการพ่นด้วยไฟฟ้าสถิตคือ กระบวนการที่เตรียมฟิล์มของสารต่างๆ ลงบนแผ่นฐานรองรับ ด้วยแรงไฟฟ้า (electrical force) โดยเริ่มแรก กระบวนการพ่นด้วยไฟฟ้าสถิตจะถูกนำมาใช้กับพวกผลผลิตที่เป็นชั้นๆ ของธาตุกัมมันตภาพรังสี เช่น α หรือ β ในแหล่งกำเนิด หรือเตรียมเป่าสำหรับการกักกัมมันต์ของการเร่งอนุภาค หรือปฏิกิริยานิวเคลียร์ เมื่อไม่นานมานี้ กระบวนการพ่นด้วยไฟฟ้าสถิตถูกนำมาใช้สำหรับการเตรียมฟิล์มทางด้านนาโนเทคโนโลยีและนาโนอิเล็กทรอนิกส์ซึ่งมีหลายวิธีที่ทำการเตรียมฟิล์มลงบนฐานรองรับ เช่น

1. การเตรียมฟิล์มลงบนฐานรองรับโดยการเตรียมสารละลายหรือสารแขวนลอยจากนั้นทำการระเหยตัวทำละลายออก
2. การพ่นลงจั่วแคโทด หรือนำไปปรับใช้กับการเตรียมพวกชั้นโลหะ
3. การเตรียมฟิล์มโดยการควบแน่นของไอระเหยของสาร
4. การเตรียมฟิล์มด้วยกระบวนการฉาบด้วยโลหะ โดยใช้คลื่นความถี่วิทยุ
5. การใช้เลเซอร์ในการตัดเป็นชั้นๆ
6. การระเหยเป็นไอทางเคมี
7. การระเหยเป็นไอทางกายภาพ
8. การใช้คลื่นไมโครเวฟ-พลาสมาในการเคลือบชั้น
9. การเตรียมฟิล์มโดยการระเหยเป็นไอด้วย เฟรม-แอสซิส
10. การเตรียมฟิล์มโดยวิธีอิเล็กโตรไลซิสที่ใช้กับการเตรียมฟิล์มพวกโลหะ

11. การเตรียมฟิล์มด้วยการพ่นด้วยไฟฟ้าสถิต

มีหลายวิธีที่ทำให้สารจำนวนมากที่เกิดการสูญเสียโดยไปติดเกาะอยู่กับห้องสุญญากาศขณะทีวิธีการพ่นละอองของหัวแคโทด วิธีการระเหยเป็นไอทางเคมี และการควบแน่นของไอระเหยได้มีการนำมาใช้ เมื่อสารละลายหรือสารแขวนลอยได้นำมาพ่นด้วยเครื่องทำให้แตกตัวก็จะทำให้สารก่อตัวขึ้นเป็นชั้น โดยชั้นจะไม่ค่อยมีความเรียบและไม่ค่อยสมบูรณ์ ซึ่งส่งผลให้ความหนาไม่สมบูรณ์ตามไปด้วยคุณภาพของฟิล์มบางที่ก่อตัวเกิดขึ้นบนฐานรองรับจะแน่นหรือแข็ง ขึ้นอยู่กับขนาดของอนุภาคและหยดเล็กๆ ที่เกิดการก่อตัวเป็นชั้นๆ และขึ้นอยู่กับความเรียบของพื้นผิวซึ่งขึ้นอยู่กับการกระจายตัวของสารบนฐานรองรับ อนุภาคที่มีขนาดเล็กๆ จะเกิดการกระจายตัวกันแบบใกล้เคียงๆ กันทำให้ช่วยลดขนาดของการเกิดช่องว่างได้ นอกจากนี้ยังช่วยลดความไม่สมบูรณ์ของฟิล์ม และการแตกตัวของฟิล์มได้ หยดละอองเล็กๆ จะกระจายตัวกันอย่างสมบูรณ์และมีความเป็นระเบียบบนฐานรองรับ ซึ่งจะทำให้เกิดเป็นชั้นๆ เกิดขึ้นเป็นความหนาของฟิล์ม ซึ่งจะเห็นว่าทั้งหมดนี้กระบวนการพ่นด้วยไฟฟ้าสถิตเป็นเครื่องมือที่สามารถเตรียมชั้น และฟิล์มบางได้อย่างมีประสิทธิภาพสูงเพราะสามารถเตรียมฟิล์มได้อย่างที่ต้องการและอย่างสมบูรณ์ เทคนิคการพ่นด้วยไฟฟ้าสถิตสามารถที่จะทำให้เกิดละอองหยดเล็กๆ ในระดับไมโครเมตร และในระดับเล็กกว่าไมโครเมตร โดยในกระบวนการแรงทางไฟฟ้าสถิตจะทำให้เกิดการแพร่กระจายละอองหยดเล็กๆ อย่างสม่ำเสมอระหว่างช่องว่างของหัวเข็มกับฐานรองรับ ซึ่งกระบวนการนี้จะสามารถควบคุมได้ง่ายโดยการปรับ อัตราการไหลของสาร และปรับความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ทำการให้กับหัวเข็มนอกจากนี้เมื่อเทียบต้นทุนในกระบวนการสร้างฟิล์มบาง กระบวนการพ่นด้วยไฟฟ้าจะราคาถูกกว่ากระบวนการที่สร้างฟิล์มด้วยวิธีการระเหยเป็นไอทางเคมีและทางกายภาพหรือกระบวนการพ่นด้วยพลาสมาซึ่งต้องใช้ระบบสุญญากาศสูงในระบบด้วย ในส่วนความหนาฟิล์มสามารถควบคุมได้โดยการปรับความเข้มข้นและอัตราการไหลของสารละลายที่นำมาใช้การพ่น

2.3.2 การเตรียมฟิล์มบางโดยการพ่นเคลือบด้วยไฟฟ้าสถิต [17]

การเตรียมฟิล์มบางโดยวิธีการพ่นเคลือบด้วยไฟฟ้าสถิต (Electrostatic spray deposition) เป็นกระบวนการที่สามารถทำให้ของเหลวแตกตัว หยดของเหลว(droplet) ที่ได้จากกระบวนการนี้จะมีความเป็นประจุสูงซึ่งเป็นไปตามกฎของเรเลย์ (Rayleigh limit) มีขนาดเล็กมาก ซึ่งอยู่ในระดับ 10 นาโนเมตร ความเป็นประจุและขนาดของหยดเล็กๆ จะสามารถควบคุมได้โดยจากไฟฟ้าที่ให้เข้าไป การเคลื่อนที่ของหยดประจุจะสามารถควบคุมได้จากสนามไฟฟ้า ประสิทธิภาพของประจุที่เกิดจากการปลูกด้วยการพ่นจะมีประสิทธิภาพความเป็นประจุที่ดีกว่าแบบหยดที่ไม่มีประจุ กระบวนการพ่นด้วยไฟฟ้าสถิตได้มีการนำมาใช้ประยุกต์อย่างมากมายในกระบวนการอุตสาหกรรมและอุตสาหกรรม

เครื่องมือทางด้านวิทยาศาสตร์ ซึ่งจะเห็นว่ากระบวนการพ่นด้วยไฟฟ้าสถิตนี้สามารถนำมาใช้ประยุกต์กับเทคโนโลยีด้านวัสดุศาสตร์ ทางด้านไมโครอิเล็กทรอนิกส์ เครื่องมือระดับไมโคร และเทคโนโลยีในระดับนาโน

ในปี 1912 Smoluchowski ได้เสนอถึงทฤษฎีของการเกิดประจุขึ้นเองตามธรรมชาติ โดยประจุของหยดของของเหลว จะขึ้นอยู่กับจำนวนของไอออนบวกและไอออนลบที่อยู่ในปริมาตรของของเหลวในหลอด ในทางตรงกันข้ามประจุที่เกิดจากการให้ไฟฟ้าจากภายนอกเข้าไปในระหว่างกระบวนการ จะทำให้เกิดเป็นประจุอย่างชัดเจน และมีประสิทธิภาพดีกว่าการเกิดขึ้นเองโดยธรรมชาติ ซึ่งกระบวนการที่กล่าวมานี้เรียกว่า การเหนี่ยวนำให้เกิดประจุ ซึ่ง ลอร์ด เคลวิน(Lord Kelvin's) ได้ยกตัวอย่างและอธิบายไว้จากการทำเครื่องหยดน้ำ ในปี ค.ศ.1876 โดย ลอร์ด เคลวิน ได้อธิบายว่าประจุที่เกิดขึ้น จะเกิดจากการหยดของหยดน้ำจากปลายเข็ม 2 หัว ที่เค้าทำการให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าเข้าไป 10 kV และในปี 1915 Zeleny ทำการวิจัยการเกิดละอองด้วยไฟฟ้า(Electrospray) ของสารละลายเอทานอล ด้วยการใช้ความต่างศักย์ไฟฟ้า 1-5 kV การเกิดละอองดังกล่าวมีปัจจัยที่สำคัญ คือ ความต่างศักย์ไฟฟ้า อัตราการไหลของของเหลว สมบัติของของเหลวและระยะห่างระหว่างปลายหลอดแก้วถึงแผ่นแพลต(Ground plate)กระบวนการพ่นด้วยไฟฟ้าสถิตเป็นวิธีการที่ทำให้ของเหลวแตกตัวเป็นหยดเล็กๆ ด้วยแรงทางไฟฟ้า (electrical force) หรือ เรียกว่าแรงทางไฟฟ้าสถิต (electrostatic force) หัวเข็มที่ทำให้แตกตัวเป็นไอออนนี้จะทำจากหลอดโลหะซึ่งมีปลายเข็มที่เล็กมาก ซึ่งเมื่อทำการให้กระแสไฟฟ้าแรงสูงเข้าไป จะเกิดการกดด้านข้าง(shear stress) บนพื้นผิวของของเหลว เนื่องจากเกิดสนามไฟฟ้าเกิดขึ้นทำให้เกิดการยืดตัวของของเหลวที่ปลายเข็ม และเจ็ทออกมา จากนั้นจะมีการแตกสลายตัวของของเหลวกลายเป็นหยดเล็กๆ กระจัดกระจายออกมา โดยหยดเล็กๆ ที่ได้จากกระบวนการพ่นนี้จะมีขนาดเล็กมากๆ ซึ่งมีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตร ข้อดีของการวิธีการนี้ คือ ละอองหยดจะมีความเป็นประจุสูงมากซึ่งเป็นไปตามกฎของเรเลย์ (Rayleigh limit) ซึ่งจะเกี่ยวข้องกับประจุของหยดที่ตกลงมา ซึ่งประจุพวกนี้สามารถเอาชนะแรงตึงของพื้นผิวแล้วทำให้เกิดแตกตัวของอะตอมในที่สุด

การเคลื่อนที่ของหยดประจุสามารถควบคุมได้ง่ายโดยสนามไฟฟ้า การปลุกด้วยการพ่นหรืออนุภาคที่ตกลงมาจะมีประสิทธิภาพมากกว่าที่ไม่มีประจุ เครื่องมือระบบการพ่นด้วยไฟฟ้าสถิตจะสามารถทำได้ง่าย ใช้งานได้ง่าย และถูก แต่ก็มีข้อบกพร่องที่สำคัญ คือ วิธีการพ่นด้วยไฟฟ้าสถิตนี้จะถูกจำกัดในการใช้ทางด้านอุตสาหกรรม ซึ่งจะใช้ได้ช่วงขณะหนึ่ง ซึ่งวิธีการแก้ปัญหานี้ ได้มีการนำหัวแบบหลายหัว (multi-nozzle) หรือ หัวแบบสลิต (slit-nozzle) มาใช้ในระบบ เครื่องระบบการพ่นที่มีโรตารี หรือมีหัวฉีดแบบนิวมेटิก ที่มีกราวด์และขั้วบวกของไฟฟ้าแรงสูง จะทำให้เกิดการเหนี่ยวนำของขั้วทั้ง

สองทำให้เกิดการแตกตัวเป็นประจุจำนวนมาก อย่างไรก็ตามประจุที่เกิดตามกระบวนการนี้จะมีขนาดเล็กกว่าของเรเลย์ (Rayleigh limit)

ข้อที่สำคัญอย่างมากในการแบ่งลักษณะระบบการพ่นก็คือ โหมดในการพ่นสเปรย์ ซึ่งมีอยู่หลายโหมดด้วยกันที่นำมากล่าวถึงตามรายจ่ายวิจัยต่างๆ แต่จะสามารถแบ่งเป็น 2 กลุ่มใหญ่ คือ

1. ในกลุ่มแรกจะเป็นลักษณะของการแตกตัวเป็นหยด หลุดออกอย่างกระจัดกระจายมาของของเหลวที่บริเวณปลายเข็ม ซึ่งส่วนที่หลุดออกมาจะมีลักษณะหยดที่ใหญ่ หยดขนาดเล็กและลักษณะของหยดที่กำลังยึดตัวอยู่ในขณะนั้นๆ

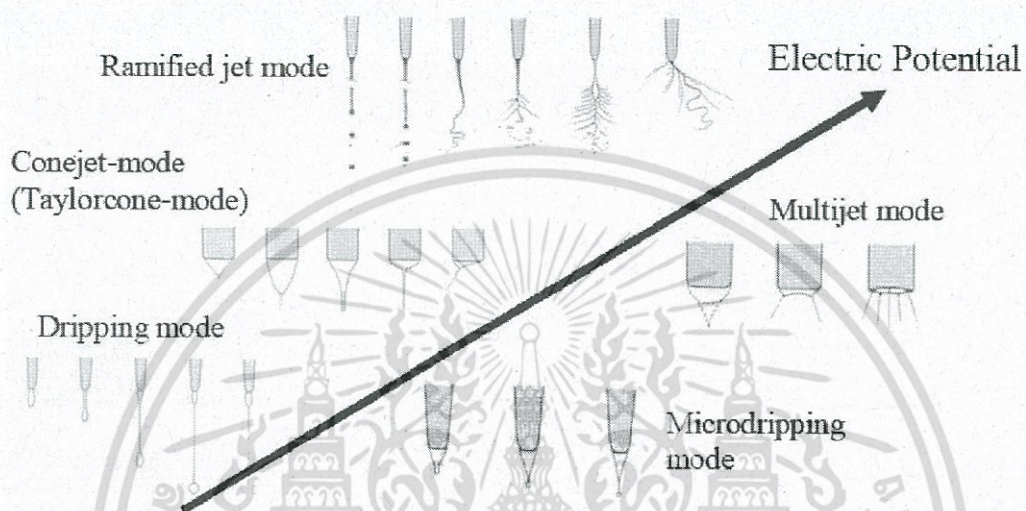
2. ส่วนในกลุ่มที่สองจะเป็นลักษณะของการแตกตัวเป็นฝอยๆ จากของเหลวที่ยึดออกมา ซึ่งจะทำให้เกิดการแตกสลายตัวกลายเป็นหยดเล็กๆ เนื่องจากความไม่เสถียรของ และจากการสังเกตจะพบว่าการเป็นฝอยหยดเล็กๆ จะมีความราบเรียบและความสมบูรณ์มาก และบางครั้งจะเห็นรัศมีของการเป็นฝอยเกิดขึ้นบริเวณปลายเข็มเกิดขึ้นหยดของเหลวเกิดจากการปลดปล่อยในโหมด liquid jet และจากปรากฏการณ์ดังกล่าว จะสามารถอธิบายไปสู่การแตกตัวแบบการพ่น(Electrostatic spray) ได้ต่อไป โดยในปี ค.ศ. 2003 Duft และคณะวิจัย มีการศึกษาถึงผลของขนาดหยดของเหลว (ethylene glycol droplet) โดยมีการเปลี่ยนแปลงเงื่อนไข ทำให้ได้ขนาดหยดของของเหลวจาก 58 ไมโครเมตรลดลงถึง 24 ไมโครเมตรดังแสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 การหยดแบบเรเลย์ [16]

สำหรับระบบการพ่นด้วยไฟฟ้ามีส่วนประกอบที่สำคัญ คือ การนำไฟฟ้าของหลอดCapillary นำไฟฟ้าที่เกิดจากการให้ศักย์ไฟฟ้าที่มีขนาดสูงและแผ่นกรวด โดยของเหลวจะถูกส่งผ่านมายังหลอดCapillary และเกิดการแตกตัวโดยสนามไฟฟ้าภายนอก Capillary Cloupeau andPrunet-Foch อธิบายถึง

ความแตกต่างในโหมดการพ่นของโหมดต่างๆ ได้โดยปัจจัยทาง geometry(ตัวอย่างเช่น ระยะทางระหว่างหลอด (Capillary) และ ระหว่าง plate หรือวาล์วของหลอด(Capillary), อัตราการไหล, สมบัติของของเหลว (แรงตึงผิว, การนำไฟฟ้า และศักย์ไฟฟ้า โดยโหมดในการพ่นแบบต่างๆ สามารถอธิบายได้โดยรูปที่ 2.2 และสามารถแบ่งได้เป็น



รูปที่ 2.2 โหมดการพ่นด้วยไฟฟ้าสถิตแบบต่างๆ [23,16]

- Dripping mode มีลักษณะเป็นแบบหยดต่อหยด (drop by drop) ลักษณะดังกล่าวเกิดจากการเพิ่มศักย์ไฟฟ้า จากศูนย์ จนกระทั่งของเหลวไหลลงและเกิดเป็นหยดของเหลวที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางมากกว่าปลายหลอด capillary
- Micro dripping mode มีลักษณะเป็นหยดของเหลวที่มีขนาดเล็กกว่าใน Dripping mode โดยลักษณะที่ปลายหลอด และหยดของเหลวที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่าปลายหลอด capillary
- Cone jet mode (Taylorcone-mode) มีลักษณะหยด คือ มีรูปร่างเป็นโคน(cone) ที่ปลาย capillary มีลำของเหลว(jet) ต่อจาก cone และปลายของ jet จะเกิดเป็นละอองฝอยเนื่องจากไฟฟ้า(Electrospray) โดยลักษณะของละอองฝอยที่เกิดจาก cone jet mode นี้ มีการกระจายตัวของละอองที่สม่ำเสมอ เป็นการแตกตัวที่สมบูรณ์
- Multijet mode มีลักษณะของละอองฝอยที่เกิดจากการเร่งด้วยสนามไฟฟ้าที่มีค่าสูง และเกิดละอองฝอยที่ปลายของหลอด capillary

- Ramified jet mode มีลักษณะของ jet ที่เกิดจาก jet ออกมา ส่วนของลำของเหลว มีลักษณะที่แตกต่างจาก cone jet ตรงที่ตำแหน่งในการเกิดละอองฝอย

การพ่นแบบ Cone jet mode

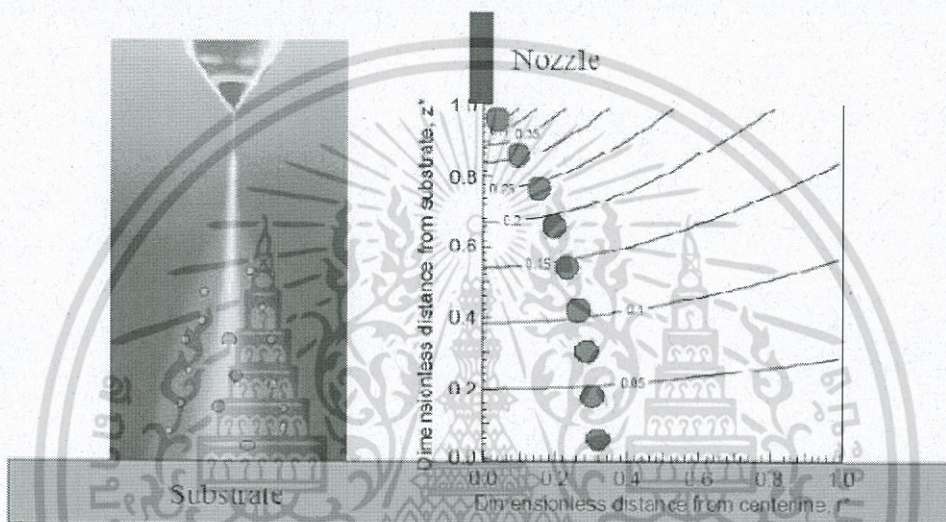
ในการเตรียมฟิล์มบางโดยการพ่น จะใช้โนโหมคของ Cone jet mode ในการทำให้ของเหลวแตกตัวลงบนฐานรองรับในปี 1952 Vonnegut และ Neubauer ได้ทำการทดลองการพ่นด้วยไฟฟ้า โดยไฟฟ้ากระแสตรงและกระแสสลับ และทำให้เกิดการพ่นในโนโหมคต่างๆ ในที่นี้มีทั้ง Dripping mode และ Cone jet mode Like Zeleny พบว่าเป็นการยากที่จะทำให้เกิดการพ่นแบบ Cone jet mode บนน้ำไม่บริสุทธิ์ เนื่องจากค่าการนำไฟฟ้าที่มีค่าสูง แต่มีประสบความสำเร็จในการพ่นสารละลายจำพวก แอลกอฮอล์ น้ำมันหล่อลื่น และน้ำบริสุทธิ์ ซึ่งเป็นผลมาจากค่าการนำไฟฟ้าที่ต่ำและค่าของแรงตึงผิว ตัวอย่างสมบัติที่สำคัญของของเหลวที่สามารถทำให้เกิด Cone jet mode แสดงดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 สารละลายที่ใช้ในการพ่นด้วยไฟฟ้าสถิตแล้วทำให้เกิดการแตกตัวแบบ cone jet [23,16]

Liquid	ρ [kg/m ³]	μ [Pa s]	γ [N/m]	ϵ_r	K	Reference
Acetone	790	0.0032	0.023	20.7	53	Gañán-Calvo et al.(1997)
n-Butanol 99%pure	810	0.00294	0.0246	17.8	15	Rob Hartman (1998)
n-Butanol 99%+LiCl	810	0.00276	0.0252	17.3	101/216	Rob Hartman (1998)
Dioxane+ 2/4%formamide	1030	0.00139	0.03	2.3/2.5	0.24/1.1	Gañán-Calvo et al.(1997)
Ethylene glycol	1110	0.02	0.046	38.8	1	Jaworek and Krupa(1999)
Ethanol	789	0.00116	0.022	25	30	Jaworek and Krupa(1999)
Ethylene glycol	1109	0.02	0.048	37	76	Rob Hartman (1998)
Formamide	1130	0.0037	0.058	114	28400	Fernandez dela Mora and Loscertales (1994)
Glycerol	1262	0.92(25°C)	0.0063	X	1.57	Ku and Kim (2002)
Isopropanol	X	X	X	X	50	Ragucci et al. (2000)
Methanol	795	0.0059	0.021	33.6	85	Gañán-Calvo et al.(1997)

สำหรับการพัฒนาการพ่นแบบ Cone jet มีส่วนที่สำคัญได้แก่ การปรับปรุงรูปร่างของ cone, การทำให้ของเหลวแตกตัวจากปลาย cone และ การส่งผ่านละอองของเหลวลงบนแผ่นเพลท ทฤษฎี conejet อธิบายได้โดย Taylor (1964) โดยอธิบายรูปร่างของ cone มีมุมอยู่ที่ 49.3° หรือที่เรียกว่า Taylor-cone ในปี Smith (1986) สังเกตได้ว่า cone เกิดได้จากศักย์ไฟฟ้า, รัศมีของ หลอด capillary การนำและ

ความหนืดของของเหลว นอกจากนั้นได้มีการวิจัยและพัฒนาทฤษฎี ของสนามไฟฟ้าที่ผลกับแรงดึงดูด ความดันภายในของเหลวที่มีรูปร่างแบบ cone ในปี 1999 แสดง ให้เห็นถึงโมเดลในการคำนวณรูปร่าง ของ cone และ jet ได้สำเร็จ โดยสามารถอธิบายได้ถึงสนามไฟฟ้าภายในและภายนอก cone รวมถึง ความหนาแน่นประจุที่พื้นผิวของ cone ในท้ายสุดสามารถประมาณค่าความเร็วของเหลวที่พื้นผิวของ cone ได้ จากที่กล่าวข้างต้นกระบวนการดังกล่าวสามารถอธิบายได้ ดังรูปที่ 2.3

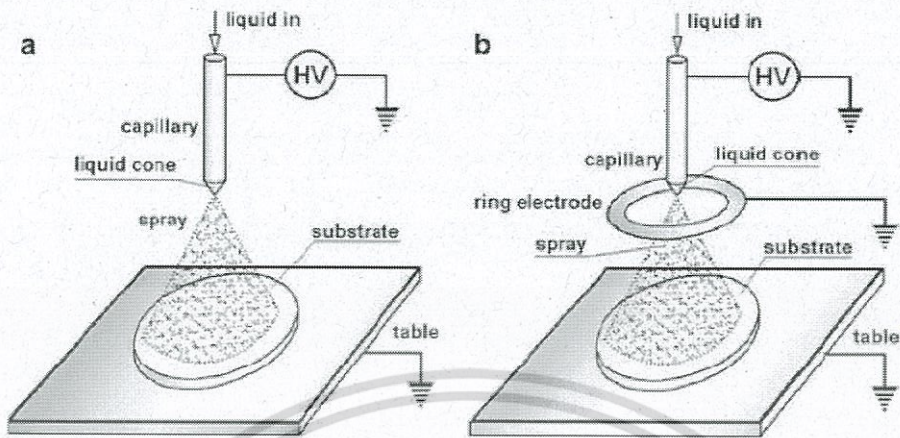


รูปที่ 2.3 ผลของกระแสไฟฟ้าภายนอกที่มีผลต่อการแตกตัวเป็นละอองฝอย [23,16]

ระบบหลักๆ ของการพ่นด้วยไฟฟ้าสถิตที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบางจะมีอยู่ 2 ระบบหลักๆ คือ

1. ระบบแบบหัวเข็มธรรมดาซึ่งจะทำการพ่นละอองออกมายังฐานรองรับโดยตรง ความต่างศักย์แรงสูงจะถูกป้อนเข้าไปให้ที่ระหว่างหัวเข็มกับฐานรองรับซึ่งฐานรองรับจะวางอยู่บนขั้วไฟฟ้าซึ่งทำหน้าที่เป็นกราวด์ของระบบดังรูปที่ 2.4 (ก)

2. ระบบแบบหัวเข็มที่สามารถรองรับได้ ซึ่งในระบบจะสามารถแยกทำได้อย่างอิสระต่อกันจากฐานรองรับ ที่บริเวณหัวเข็มจะทำการให้ความต่างศักย์ขณะที่ตัวกรองและฐานรองรับจะเป็นกราวด์ในระบบดังรูปที่ 2.4 (ข)



รูปที่ 2.4 การเตรียมฟิล์มบางโดยการพ่นด้วยไฟฟ้าสถิต

(ก) ระบบแบบหัวเข็มธรรมดา (ข) ระบบแบบหัวเข็มที่สามารถกรองได้ [24,16]

ข้อเสียของระบบแรก คือ ระบบจะมีหัวเข็มเพียงตำแหน่งเดียวที่บริเวณฐานรองรับ โดยจะไม่สามารถให้กระแสผ่านไปยังฐานรองรับได้โดยตรง เพราะจะทำให้มีการเสียหายเกิดขึ้นที่ฐานรองรับ ในขณะที่ระบบที่สองจะมีตัวกรองเป็นหัวด้วย นอกเหนือจากที่บริเวณฐานรองรับแล้วอย่างไรก็ตาม ข้อเสียของระบบที่สองนี้ก็คือ มีการแยกจำนวนของละอองหยดเล็กๆ ด้วยหัวตัวกรองและยังต้องมีการใช้อย่างเฉพาะและระมัดระวังเพื่อที่จะทำการจัดวางละอองบางส่วนที่จะตกลงไปยังฐานรองรับ โดยระบบนี้ได้มีการใช้อย่างแพร่หลาย ซึ่งในระบบนี้ก็สามารที่จะทำให้เกิดหยดละอองเล็กๆ ร่วงตกลงมาด้วยสนามไฟฟ้าและลงมายังแผ่นฐานรองรับในที่สุด

2.3.2.1 แรงที่มีผลต่อการกระทำกับสารที่พ่นออกมา

1. แรงโน้มถ่วง (Gravimetric force)
2. แรงไฟฟ้าสถิต (Electrostatic force) ที่พาสารจากหัวเข็มไปยังฐานรองรับ
3. แรงผลักแบบคูลอมบ์ (Columbic force) แรงคูลอมบ์ซึ่งพยายามที่จะผลักประจุใกล้เคียงภายในสารละลายที่ถูกพ่นออกมา ซึ่งจะทำให้เกิดการกระจายของสารที่ฉีดออกมาระหว่างที่พุ่งไปสู่ฐานรองรับ
4. แรงวิสโคอีลาสติก (Viscoelastic forces) ซึ่งจะพยายามปกป้องกระแสของพอลิเมอร์ไม่ให้ถูกขยายออก
5. แรงตึงผิว (Surface tensions) ซึ่งจะกระทำกับแรงขยายออกของผิวสารละลายพอลิเมอร์
6. แรงแบบลาก (Drag forces) จากการเสียดสีระหว่างประจุของสารละลายพอลิเมอร์กับอากาศ

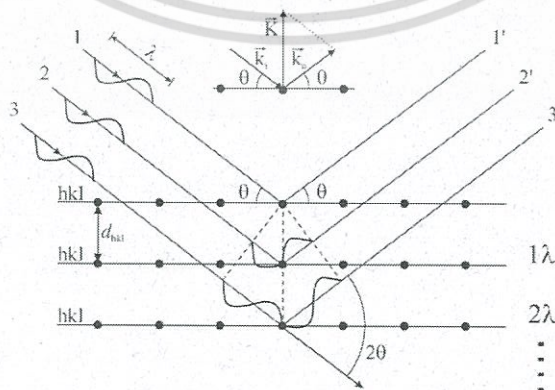
2.3.2.2 ปัจจัยที่มีผลต่อเตรียมฟิล์มโดยกระบวนการพ่นด้วยไฟฟ้าสถิต

1. น้ำหนักโมเลกุล การกระจายของน้ำหนักโมเลกุล และโครงสร้างของสาร
2. สมบัติของสารละลาย (ความหนืด, การนำไฟฟ้าและแรงตึงผิว)
3. ศักย์ไฟฟ้า อัตราการไหล และความเข้มข้น
4. ระยะห่างระหว่างปลายหัวเข็มกับแผ่นฐานรองรับ
5. อุณหภูมิ ความชื้น และความเร็วของอากาศ
6. การเคลื่อนที่ของแผ่นฐานรองรับ

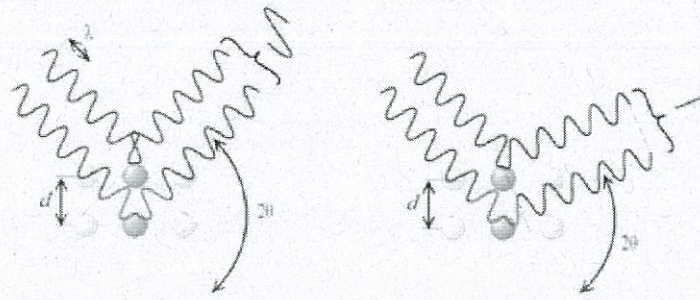
2.4 หลักการเครื่องมือวิเคราะห์สมบัติเฉพาะของฟิล์ม

2.4.1 การศึกษาโครงสร้างผลึกจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เป็นวิธีที่ใช้ศึกษาโครงสร้างผลึกของฟิล์มทำให้เราทราบว่าฟิล์มนั้นมีค่าคงที่แลตติซ (Lattice constant) เท่าใดและมีระนาบอะโรบ่างในฟิล์มรังสีเอกซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีพลังงานสูงและมีความยาวคลื่นระหว่าง 0.5-2.5 อังสตรอม รังสีเอกซ์เกิดจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนที่ถูกเร่งในสนามไฟฟ้าให้มีพลังงานสูงมากวิ่งชนเป้าซึ่งทำด้วยโลหะหนักเช่นทองแดงผลของการชนก่อให้เกิดรังสีเอกซ์ 2 ชนิด คือรังสีเอกซ์ต่อเนื่อง (Continuous X-Ray) กับรังสีเอกซ์เฉพาะตัว (Characteristic X-Ray) รังสีเอกซ์จะแสดงสมบัติเชิงคลื่นคือเกิดการเลี้ยวเบน (Diffraction) เมื่อผ่านช่องว่างระหว่างอะตอมในผลึกและหลังจากคลื่นผ่าน โครงสร้างผลึกออกมาจะเกิดการแทรกสอด (Interference) ทั้งแบบเสริมและแบบหักล้างกันถ้าหากพิจารณาเฉพาะบริเวณที่รังสีเอกซ์ตกกระทบอะตอมรังสีเอกซ์จะแสดงสมบัติเชิงอนุภาคคือกระเจิงออกทุกทิศทางเมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบกับอะตอมซึ่งเรียงตัวอยู่บนระนาบของโครงสร้างผลึกอะตอมนี้ จะทำหน้าที่กระเจิงรังสีเอกซ์ทำให้มีสภาพเหมือนกับว่ารังสีเอกซ์ที่ตกกระทบลงมามีการสะท้อน



รูปที่ 2.5 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากระนาบในผลึกตามกฎของแบรกก์ [24]



รูปที่ 2.6 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากระนาบในกรณีคลื่นแทรกสอดและเสริมกัน [16]

พิจารณารูปที่ 2.5 เมื่อมีรังสีเอกซ์ตกกระทบบนระนาบของผลึกโดยระยะห่างระหว่างระนาบเป็น d จากรูปรังสีเอกซ์ตกกระทบบนจุด D และ B ทำมุม θ กับระนาบแล้วสะท้อนออกมาจากระนาบเป็นมุม θ ผลต่างทางเดินของรังสีเอกซ์ทั้งสองมีค่าเท่ากับ $AB + BC$ ซึ่งเท่ากับ $2d \sin \theta$ โดยการแทรกสอดแบบเสริมของรังสีจะเกิดขึ้นได้เมื่อผลต่างทางเดินรังสีจะต้องมีค่าเท่ากับ $n \lambda$ โดย n เป็นจำนวนเต็ม และ λ คือความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์แสดงได้ดังสมการที่ 2.1

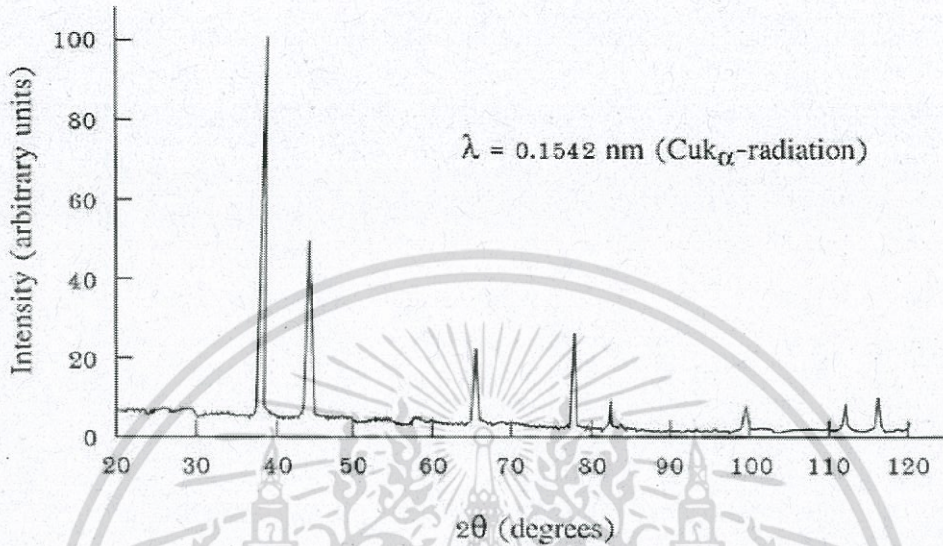
$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \tag{2.1}$$

เมื่อ $n =$ ลำดับการเลี้ยวเบนมีค่าตั้งแต่ 1,2,3,...

สมการที่ (2.8) เรียกว่ากฎของแบรกก์ (Bragg's law) ในทางผลึกวิทยา (Crystallography) สามารถมองผลึกว่าประกอบด้วยระนาบของอะตอมต่างๆ โดยการระบุระนาบจะใช้สัญลักษณ์ $(h k l)$ ซึ่งค่า hkl เรียกว่าดัชนีมิลเลอร์ (Miller indices) เป็นเลขจำนวนเต็มตั้งแต่ 0,1,2,... ระยะห่างระหว่างระนาบในชุดเดียวกันขึ้นอยู่กับดัชนีมิลเลอร์ (hkl) และค่าคงที่ของโครงผลึก $(a,b,c,\alpha,\beta,\gamma)$ ความสัมพันธ์ระหว่างระยะห่างของระนาบกับค่าคงที่ของโครงผลึกจะมีต่างกันไปตามระบบผลึกแบบต่างๆ

ระนาบต่างๆ ในผลึกไม่ได้ก่อให้เกิดการเลี้ยวเบนเสมอไป ระนาบใดที่รังสีเอกซ์ตกกระทบบแล้วกระเจิงออกมาสอดคล้องกับกฎของแบรกก์เรียกว่าระนาบแบรกก์ (Bragg plane) มุมที่รังสีสะท้อนทำกับระนาบที่ขนานกับรังสีตกกระทบบเรียกว่ามุมเลี้ยวเบน (Diffraction angle) ซึ่งมีค่าเป็น 2 เท่าของมุมสะท้อนเมื่อนำฟิล์มบางที่เตรียมขึ้นมาไปวัดด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer ความเข้มของรังสีเอกซ์ที่เลี้ยวเบนและมุมเลี้ยวเบนต่างๆ จะถูกตรวจหาค่าทั้งสองจะนำไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของฟิล์มบางกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง ความเข้มและมุมเลี้ยวเบนที่ได้

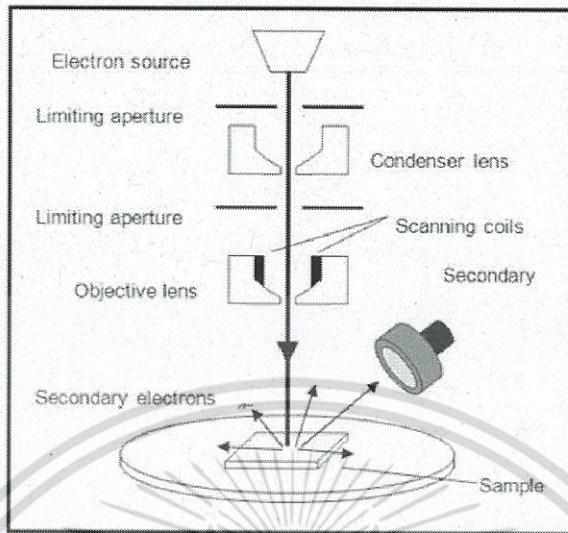
เรียกว่าแบบอย่างการเลี้ยวเบน (Diffraction pattern) ซึ่งจะมลักษณะเฉพาะสำหรับธาตุหรือสารประกอบชนิดเดียวกัน



รูปที่ 2.7 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ [16]

2.4.2 การศึกษาสภาพพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราด

หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราดพิจารณาได้จากรูปที่ 2.8 ซึ่งสามารถอธิบายการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราดได้ดังนี้แหล่งกำเนิดของอิเล็กตรอน (Electron gun) ซึ่งเป็นขั้วแคโทดมีอยู่ 3 ชนิดคือทังสเตน, Lanthanum Hexaboride (LaB6), และ Field emission ทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนจาก Filament และเร่งกลุ่มอิเล็กตรอนด้วยสนามไฟฟ้าในช่วง 1 - 40 kV และกลุ่มอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจะถูกบีบให้เป็นลำอิเล็กตรอน โดย Condenser lens และปรับโฟกัสโดย Objective lens และถ้าต้องการให้ลำอิเล็กตรอนกวาดไปทั่วผิวของตัวอย่างก็สามารถควบคุมได้โดยใช้ Scanning coils ซึ่งจะกวาดบนระนาบ x-y ทำให้เกิดสัญญาณขึ้นมาแล้วหัววัด (Detector) จะวัดสัญญาณที่เกิดขึ้นและถูกแปลงเป็นข้อมูลที่ต้องการโดยชุดระบบทางอิเล็กทรอนิกส์ เมื่อลำอิเล็กตรอนที่ออกมาจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนโฟกัสลงบนผิวของตัวอย่างจะทำให้เกิดอันตรกิริยากันระหว่างอิเล็กตรอนที่ถูกยิงลงมาและอะตอมของตัวอย่างอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนที่ถูกยิงลงมากับอะตอมของตัวอย่างสามารถแบ่งได้ 2 แบบตามลักษณะการชนคือแบบยืดหยุ่น (Elastic) และแบบไม่ยืดหยุ่น (Inelastic) ซึ่งทั้งสองลักษณะจะให้สัญญาณที่จะนำมาใช้งานแตกต่างกัน



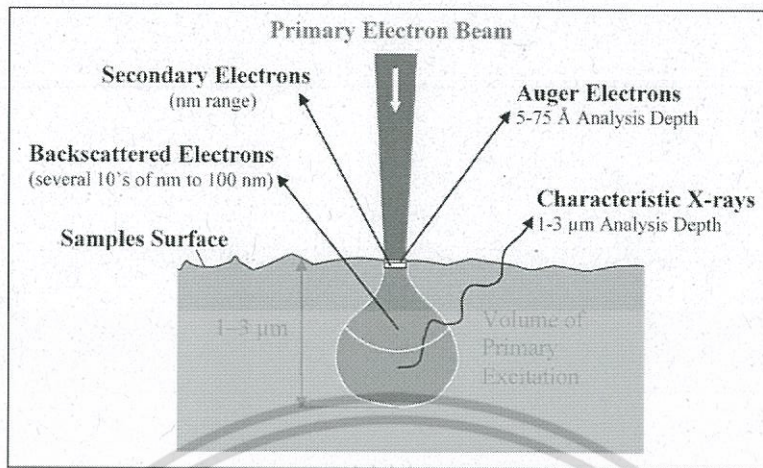
รูปที่ 2.8 โครงสร้างหลักกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราด [21]

1. การชนแบบยืดหยุ่น (Elastic scattering)

เมื่อกลุ่มอิเล็กตรอนจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งเป็นอิเล็กตรอนปฐมภูมิ (Primary electron) ตกกระทบลงบนตัวอย่างทำให้อิเล็กตรอนปฐมภูมิกระเจิงออกมาและมีการสูญเสียพลังงานบางส่วนซึ่งน้อยมากให้กับอะตอมของตัวอย่างอิเล็กตรอนที่กระเจิงออกมาระเรียกว่า Backscatter electron ซึ่งสามารถนำสัญญาณดังกล่าวมาสร้างเป็นสัญญาณภาพบนจอ CRT ได้

2. การชนแบบไม่ยืดหยุ่น (Inelastic scattering)

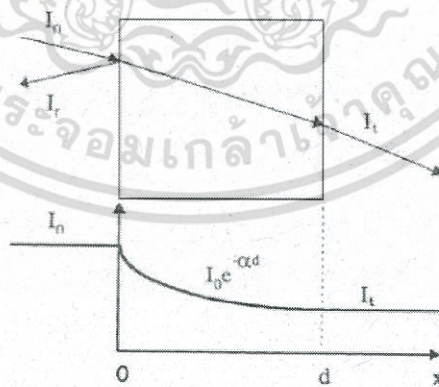
กลุ่มของอิเล็กตรอนปฐมภูมิเมื่อชนกับอะตอมของตัวอย่างแล้วจะเกิดการถ่ายเทพลังงานจลน์และเกิดอันตรกิริยากันกับอะตอมของตัวอย่างทำให้เกิดสัญญาณต่างๆซึ่งเป็นสัญญาณที่ Detector สามารถวัดได้ ได้แก่ อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electrons), Auger electrons, Characteristics X-ray, Continuous X-ray และ Fluorescence X-ray เป็นต้น ดังรูปที่ 2.9 อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) เกิดจากอิเล็กตรอนปฐมภูมิถ่ายเทพลังงานให้กับอิเล็กตรอนที่อยู่ในชั้นโคจร (Shell) ต่างๆของอะตอมตัวอย่างถ้าพลังงานที่ให้มากกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในชั้นโคจรกับนิวเคลียสของอะตอมตัวอย่างจะทำให้อิเล็กตรอนในชั้นโคจรหลุดออกมาเราเรียกอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาว่าอิเล็กตรอนทุติยภูมิซึ่งสามารถนำไปใช้ศึกษาลักษณะผิวหน้าของตัวอย่างได้



รูปที่ 2.9 ผลจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมตัวอย่าง [22]

2.4.3 การศึกษาสมบัติทางแสงด้วยระบบยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี

การศึกษาสมบัติทางแสงด้วยระบบยูวี-วิสิเบิล(UV-Vis) สเปกโทรสโกปี มาใช้ในการวิเคราะห์สารเริ่มเมื่อประมาณปี ค.ศ. 1930 ซึ่งนับเป็นสเปกโทรสโกปีแบบดูดซับชนิดแรก ช่วงความยาวคลื่นที่ใช้ในช่วงของยูวีอยู่ระหว่าง 190 -400 นาโนเมตร และขยายไปถึงช่วงของวิสิเบิล (VIS)จะอยู่ระหว่าง 380-800 นาโนเมตรโดยหลักการการทะลุผ่านของแสงก็คือเมื่อแสงเดินทางไปตกกระทบวัสดุ แสงบางส่วนจะสะท้อนกลับที่ผิววัสดุและจะมีแสงบางส่วนเดินทางเข้าไปข้างในวัสดุแสงบางส่วนดังกล่าวจะถูกดูดกลืนและจะมีบางส่วนที่ทะลุออกมา ดังรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 ลักษณะการเดินทางของแสงทะลุผ่านตัวกลาง

เมื่อ I_0 คือ ความเข้มแสงที่ตกกระทบผิววัสดุ

I_r คือ ความเข้มแสงที่สะท้อนจากผิววัสดุ

I₄ คือ ความเข้มแสงที่ทะลุผ่านผิววัสดุ

ในการศึกษาสมบัติทางแสงของสารอินทรีย์นั้น โดยระดับพลังงานในแต่ละช่วง มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงภายในของโมเลกุลที่มีสภาวะการเร้าต่างกันของการวัด โดยที่ช่วงของรังสีแกมมา (γ -ray) และรังสีเอกซ์มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของอิเล็กตรอนและทำให้เกิดการแตกของพันธะซึ่งนำไปสู่รายละเอียดของการวิเคราะห์โครงสร้างของสารได้ช่วงของ รังสีไกลอินฟราเรด(far infrared) คาบเกี่ยวกับไมโครเวฟมีผลต่อการเร้าให้เกิดการหมุนหรือการเคลื่อนที่ของโมเลกุลระดับพลังงานในช่วงของอัลตราไวโอเลตจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนที่เกิดพันธะเกิดสภาวะเร้าระดับออร์บิทัลที่มีพลังงานสูงขึ้น ซึ่งจะสามารถบอกลักษณะของโมเลกุล ของสารประกอบอินทรีย์บางอย่างได้เช่น มีพันธะคู่ที่คอนจูเกต (conjugated double bond) เนื่องจากผลจากการเคลื่อนที่ย้ายของอิเล็กตรอน (electron delocalization) เป็นผลให้ช่องว่างของระดับพลังงานระหว่าง HOMO และ LUMO ลดลง ซึ่งหมายถึงพลังงานที่ใช้ในการกระตุ้นการเร้าของอิเล็กตรอนก็จะน้อยลงด้วย การดูดซับพลังงานของโมเลกุลประเภทนี้จึงอยู่ที่ความถี่ต่ำลง

ในการดูดกลืนแสงช่วงยูวีปริมาณแสงที่พอเหมาะทำให้เกิดการเร้าอิเล็กตรอน (electronic excitation) จากสภาวะพื้น (ground state) ไปสู่สภาวะเร้า (excited state) กล่าวคืออิเล็กตรอนจากระดับที่มีพลังงานต่ำจะถูกกระตุ้นให้ขึ้นไปอยู่ที่ระดับพลังงานที่สูงกว่า พลังงานที่ดูดกลืนโดยโมเลกุลหรืออะตอมนั้นจะมีค่าเท่ากับผลต่างของพลังงานที่สูงกว่า พลังงานที่ถูกดูดกลืนโดยโมเลกุลหรืออะตอมนั้นจะมีค่าเท่ากับผลต่างของพลังงาน (ΔE) ระหว่างสภาวะเร้ากับสภาวะพื้นในการเร้าอิเล็กตรอนของพันธะซิกมา (σ -bond) จะใช้พลังงานสูงกว่า (ความยาวคลื่นสั้นกว่า) ในพันธะไพ (π -Bond) เนื่องจากช่วงพลังงานระหว่างออร์บิทัลที่ไม่ก่อพันธะ (nonbonding) กับออร์บิทัลก่อพันธะ (bonding) ของพันธะซิกมากว่าในพันธะไพ โมเลกุลที่ดูดกลืนแสงยูวีช่วงความยาวคลื่นต่ำประมาณ 150 นาโนเมตรลงมา มักจะประกอบด้วยพันธะซิกมาเนื่องมาจากเป็นพลังงานที่สามารถเร้าอิเล็กตรอนของพันธะซิกมาได้ แต่เนื่องจากช่วงของความยาวคลื่นที่ใช้มักอยู่ที่ประมาณ 200 -400 นาโนเมตรสำหรับยูวีและช่วง 200-800 nm สำหรับยูวี-วิสซิเบิล ดังนั้น โมเลกุลส่วนใหญ่ที่เกี่ยวข้องกับยูวีสเปกโทรโฟโตมิเตอร์มักจะมีสารประกอบที่มีพันธะไพ

โมเลกุลที่ดูดกลืนแสงยูวีช่วงความยาวคลื่นต่ำประมาณ 150 นาโนเมตรลงมา มักจะประกอบด้วยพันธะซิกมาเนื่องมาจากเป็นพลังงานที่สามารถเร้าอิเล็กตรอนของพันธะซิกมาได้ แต่เนื่องจากช่วงของความยาวคลื่นที่ใช้มักอยู่ที่ประมาณ 200 -400 นาโนเมตรสำหรับยูวีและช่วง 200-800

nm สำหรับยูวี-วิสิเบิล ดังนั้นโมเลกุลส่วนใหญ่ที่เกี่ยวข้องกับยูวีสเปกโทรโฟโตมิเตอร์มักจะมีสารประกอบที่มีพันธะไพอ

ตารางที่ 2.2 ค่าของความยาวคลื่น, พลังงาน และชนิดของการ excitation [16]

Spectral Region	Wavelength Length(nm)	Energy Range(cm^{-1})	Energy Range(eV)	Type of Excitation
Vacuum-UV	10-180	1×10^5 -55,600	124-6.89	Electronic
UV	200-400	55,600-25,000	6.89-3.10	Electronic
Visible	400-750	25,500-13,300	3.10-1.65	Electronic
Near IR	750-2,500	13,300-4,000	1.65-0.496	Electronic, Vibrational, overtones
IR	2,500-25,000	4,000-40,000	0.496-0.0496	Vibrations, Phonons

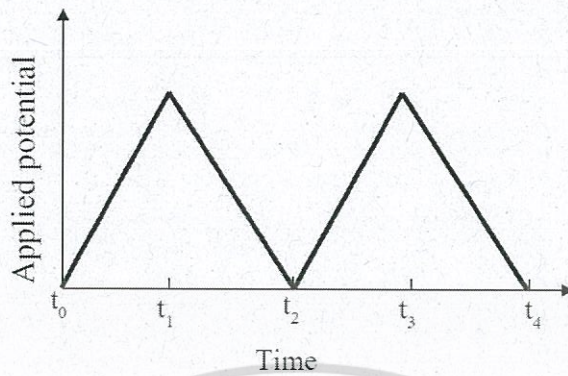
2.4.4 การศึกษาสมบัติการเก็บประจุด้วยเทคนิคไซคลิกโวลตามิตรี [17]

ไซคลิกโวลแทมเมตรี (cyclic voltammetry) เรียกย่อ ๆ ว่าเทคนิค CV เป็นเทคนิคหนึ่งที่มาใช้กันอย่างแพร่หลายในการวิเคราะห์เชิงปริมาณ (quantitative analysis) ทางด้านสาขาเคมีและสาขาอื่นๆ ที่เกี่ยวข้อง นอกจากนี้ยังมีการนำมาศึกษาในด้านที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการรีดอกซ์ (redox process) การเกิดสารตัวกลาง (intermediates) และความคงตัวของสารผลิตภัณฑ์ เป็นต้น

ทางด้านนักเคมีอินทรีย์ได้ใช้เทคนิคนี้ศึกษาปฏิกิริยาทางชีวสังเคราะห์ และปฏิกิริยาที่ให้อนุมูลอิสระและนักเคมีอนินทรีย์ได้ใช้เทคนิคนี้เพื่อหาผลของลิแกนด์ต่อค่าศักย์ของโลหะไอออนตรงกลางในสารประกอบเชิงซ้อน รวมทั้งใช้ศึกษาการเร่งของเอนไซม์

รูปแบบศักย์ (Waveform)

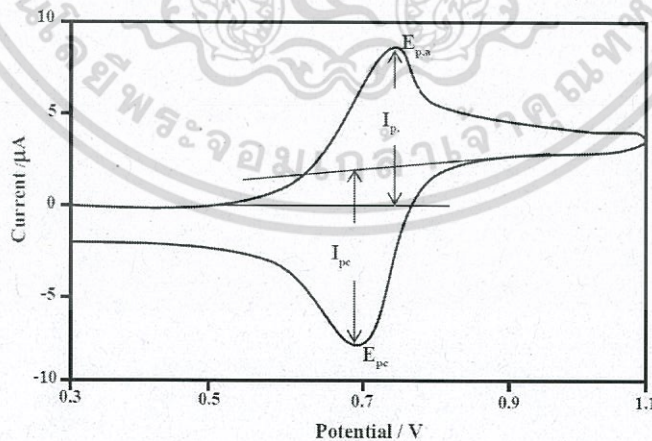
ไซคลิกโวลแทมเมตรีมีการให้ศักย์ไฟฟ้าเป็นไซเคิลที่มีลักษณะเป็นสามเหลี่ยมไปยังขั้วไฟฟ้าที่จุ่มอยู่ในสารละลายที่อยู่หนึ่งแล้ววัดกระแสที่เกิดขึ้น ศักย์ที่ขั้วไฟฟ้าทำงานจะถูกควบคุมเมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงได้แก่ ขั้วไฟฟ้าคาโลเมอิลอิ่มตัว (saturated calomel electrode : SCE) หรือขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์ซิลเวอร์คลอไรด์ (silver/silver chloride) เมื่อพลอตกราฟระหว่างแกนตั้งเป็นศักย์ไฟฟ้า และแกนนอนเป็นเวลาเมื่อมีการให้ศักย์ไฟฟ้าเข้าไปในเซลล์ เมื่อเวลาผ่านไปศักย์ที่ให้อาจเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ เรียกศักย์ไฟฟ้านี้ว่า การสแกนไปข้างหน้า (forward scan) เมื่อสแกนไปถึงจุดหนึ่งที่กำหนดไว้ แล้วศักย์ไฟฟ้าก็จะเริ่มลดลงด้วยอัตราการสแกนเท่าเดิมเรียกว่า การสแกนย้อนกลับ (reverse scan) จนกระทั่งศักย์ไฟฟ้ามีค่าเท่ากับศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นจะได้เป็นหนึ่งไซเคิลดังรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 แบบของศักย์ไฟฟ้าที่ให้ในไซคลิกโวลแทมเมตรี [17]

ไซคลิกโวลแทมโมแกรม (Cyclic Voltammogram)

ไซคลิกโวลแทมโมแกรมที่วัดได้จากกระแสที่ชั่วไฟฟ้าทำงานในระหว่างการสแกนศักย์ เมื่อนำมาพลอตกราฟระหว่างกระแส (แกนตั้ง) กับศักย์ไฟฟ้า (แกนนอน) จะได้ดังภาพที่ 4 เมื่อพิจารณาพิกัดด้านบนจากจุดยอดของพีกบวกเส้นมาตัดแกนศักย์จะได้ตำแหน่งศักย์ของพีกทางด้านพีกแอโนดิก (anodic peak potential) หรือ E_{pa} ซึ่งมีค่าเป็นบวก ในทำนองเดียวกันพีกด้านล่างเป็นกระแสแคโทดิก หรือ E_{pc} (cathodic peak potential) ของ ส่วนความสูงของพีกทางด้านบนคือกระแสของพีกแอโนดิก (anodic peak current), i_{pa} และความสูงของพีกด้านล่างเป็นกระแสของพีกแคโทดิก (cathodic peak current), i_{pc} ซึ่งกระแสของพีกจะแปรผันตามความเข้มข้นของสาร และตำแหน่งศักย์ของพีกก็เป็นค่าเฉพาะของสารแต่ละตัวเหมือนกับเทคนิคอื่นๆ

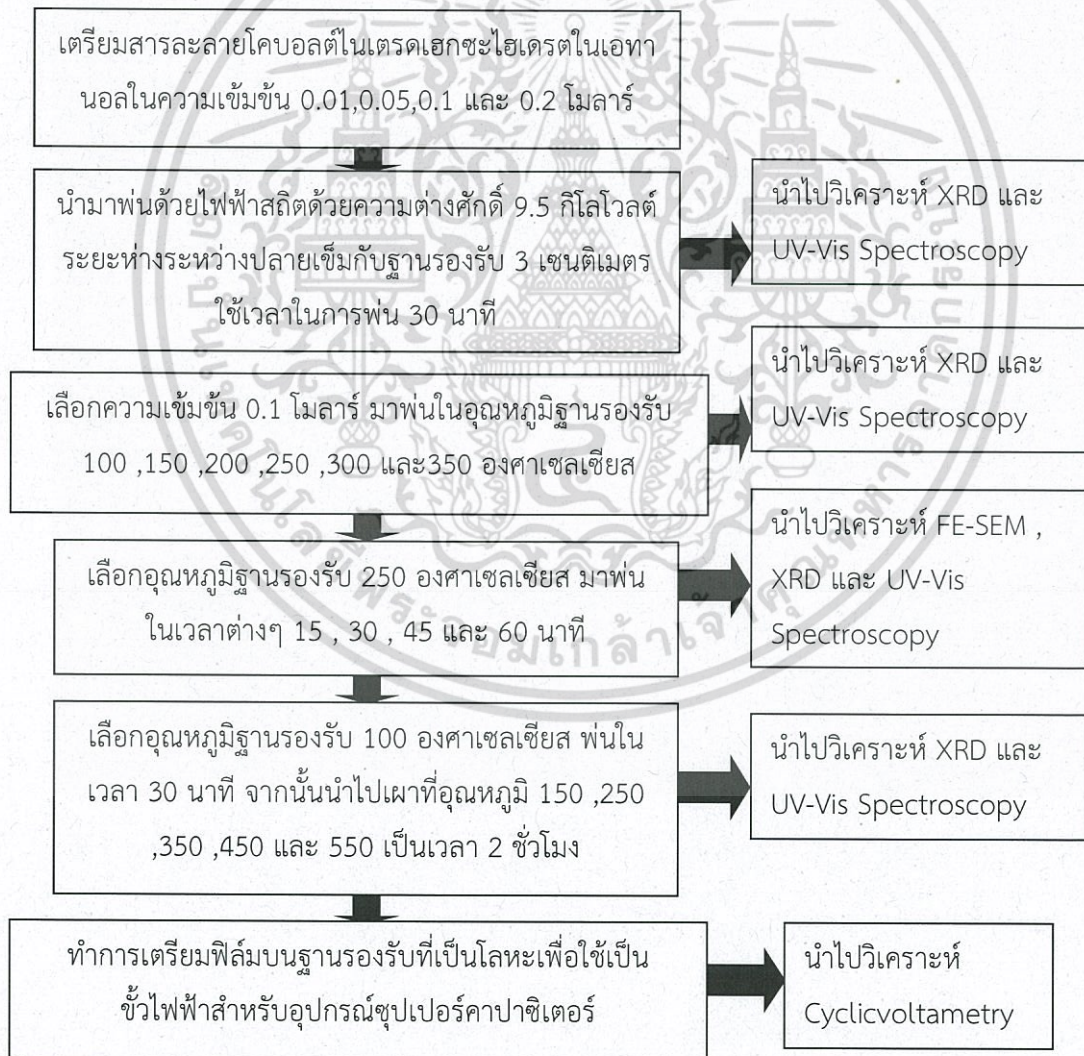


รูปที่ 2.12 ไซคลิกโวลแทมโมแกรม [16]

บทที่ 3

ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

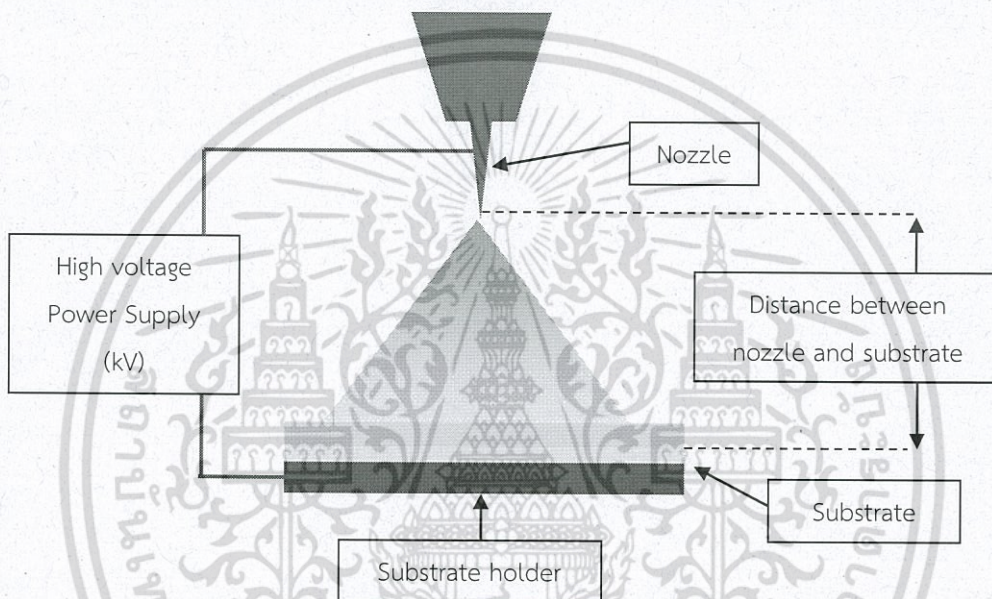
จากการศึกษาและค้นคว้าข้อมูลเบื้องต้นของสาร โคบอลต์ออกไซด์ และเทคนิคการพ่นด้วยไฟฟ้าสถิตย์แล้วนั้น ในบทนี้จะกล่าวถึงขั้นตอนและวิธีดำเนินงาน เริ่มจากการเตรียมตัวอย่างบนฐานรองรับ การเตรียมตัวอย่างในเงื่อนไขต่างๆ เพื่อศึกษาผลกระทบของเงื่อนไขนั้นๆต่อสมบัติของฟิล์มโคบอลต์ออกไซด์ เช่น โครงสร้างทางเคมี ความเป็นผลึก ลักษณะพื้นผิว สมบัติทางแสง และยังศึกษาสมบัติการเก็บประจุไฟฟ้า เพื่อนำเงื่อนไขที่ดีไปสร้างเป็นขั้วไฟฟ้าของตัวเก็บประจุ และทำการคำนวณค่าความจุต่อไป



รูปที่ 3.1 แผนผังแสดงขั้นตอนการดำเนินงาน

3.1 การเตรียมฟิล์มบางโดยระบบการพ่นด้วยไฟฟ้าสถิต

ในงานวิจัยนี้จะทำการเตรียมฟิล์มบางโคบอลต์ออกไซด์ด้วยระบบการพ่นด้วยไฟฟ้าสถิตเพื่อประยุกต์ใช้งานในการสร้างอุปกรณ์ต่อไป โดยระบบการเตรียมฟิล์มด้วยเทคนิคดังกล่าวมีส่วนประกอบที่สำคัญ ได้แก่ แหล่งกำเนิดไฟฟ้าศักย์สูง หลอดบรรจุสาร หัวเข็ม แผ่นฐานรองรับ และห้องสำหรับการพ่น (Chamber) สำหรับรูปที่ 3.2 แสดงส่วนประกอบของระบบการเตรียมฟิล์มด้วยวิธีดังกล่าว

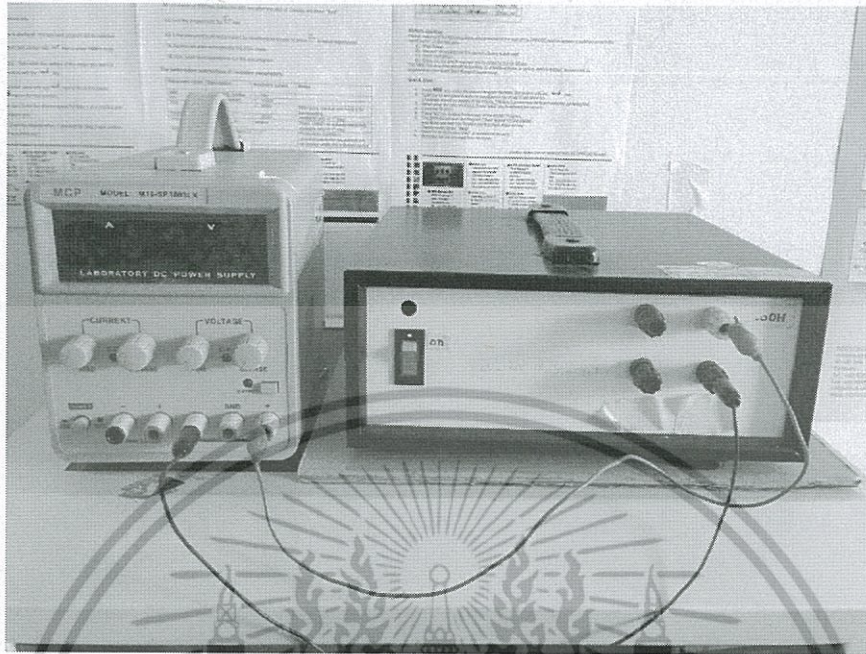


รูปที่ 3.2 ระบบการเตรียมฟิล์มบางโดยการพ่นเคลือบด้วยไฟฟ้าสถิต

องค์ประกอบของการเตรียมฟิล์มบางโดยการพ่นด้วยไฟฟ้าสถิต ของระบบนี้จะประกอบด้วย

3.1.1 แหล่งกำเนิดไฟฟ้าศักย์สูง

ในงานวิจัยนี้ ใช้แหล่งกำเนิดไฟฟ้าศักย์สูง (High voltage power supply) ชนิดกระแสตรง (direct current) โดยสามารถปรับค่าแรงดันไฟฟ้าตามที่ต้องการได้



รูปที่ 3.3 แหล่งกำเนิดไฟฟ้าศักย์สูงกระแสตรง

3.1.2 หลอดบรรจุสารและหัวเข็ม (Syringe and nozzle)

หลอดบรรจุสารในการทดลองใช้ขนาดบรรจุ 3 ml และหัวเข็มสำหรับการพ่นละอองฝอย [16] มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.19 มิลลิเมตร



รูปที่ 3.4 หลอดบรรจุสาร และ หัวเข็มสำหรับการพ่น

3.1.3 แผ่นฐานรองรับ

ในการทดลองใช้แผ่นฐานรองรับที่เป็นโลหะนำไฟฟ้าเพื่อทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าลบของแหล่งกำเนิดไฟฟ้าศักย์สูงกระแสตรง โดยที่แผ่นฐานรองรับดังกล่าวจะมีขดลวดให้ความร้อน และหัววัดอุณหภูมิติดอยู่ เพื่อที่จะสามารถควบคุมอุณหภูมิของแผ่นฐานรองรับในขณะที่ทำการเตรียมฟิล์มได้



รูปที่ 3.5 แผ่นฐานรองรับ

3.1.4 ระบบป้อนสาร

ในระบบการเตรียมฟิล์มบางโดยการพ่นด้วยไฟฟ้าสถิตนั้น สิ่งที่สำคัญส่วนหนึ่งในการทำงานของระบบคือระบบที่ป้อนสารตั้งต้นให้ออกมาจากหลอดบรรจุสาร หรือเรียกว่า syringe pump โดย syringe pump จะทำหน้าที่กำหนดว่าจะให้สารตั้งต้นไหลออกมาจากหลอดบรรจุสารในอัตราเท่าใด โดยอัตราการไหลดังกล่าวจะต้องสัมพันธ์กับค่าแรงดันไฟฟ้าศักย์สูงที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มและค่าอุณหภูมิของแผ่นฐานรองรับที่ สำหรับงานวิจัยนี้ ได้ใช้ syringe pump รุ่น NE1000 ของบริษัท New Era Pump Systems ดังแสดงรูปของอุปกรณ์ที่ใช้ในรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6 syringe pump รุ่น รุ่น NE1000 ของบริษัท New Era Pump Systems

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2 การทำความสะอาดแผ่นฐานรองรับ

ในการเตรียมฟิล์มบางนั้นจะต้องมีฐานรองรับ (substrate) เพื่อให้วัสดุของสารเกาะยึดบนฐานรองรับดังกล่าว ซึ่งก่อนที่เราจะนำฐานรองรับมาใช้งานนั้นจะต้องมีกระบวนการในการทำความสะอาดฐานรองรับเพื่อขจัดคราบสิ่งสกปรกที่ติดค้างอยู่เสียก่อน โดยใช้กระบวนการล้างที่เรียกว่า Alcohol process ซึ่งการเตรียมฟิล์มบางอนุภาคนาโนเงินจะมีขั้นตอนการทำความสะอาด ดังนี้

- (1) นำกระจกไปล้างด้วยน้ำยาล้างคราบไขมัน
- (2) ล้างกระจกด้วยน้ำใ้ประจุในเครื่องอัลตราโซนิค (ultrasonic cleaner) เป็นเวลา 10 นาที
- (3) ล้างกระจกด้วยอะซิโตน (Acetone; CH_3COCH_3) ในเครื่องอัลตราโซนิค เป็นเวลา 10 นาที
- (4) ล้างกระจกด้วยเมทานอล (Methanol; CH_3OH) ในเครื่องอัลตราโซนิคเป็นเวลา 10 นาที
- (5) ล้างกระจกด้วยไอโซโพรพานอล (Isopropanol; $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$) ในเครื่องอัลตราโซนิคเป็นเวลา 10 นาที
- (6) อบที่อุณหภูมิ 120 องศา เป็นเวลา 10 นาที

3.3 การเตรียมฟิล์มบางโคบอลต์ออกไซด์

ในการทดลองจะทำการเตรียมฟิล์มโคบอลต์ออกไซด์โดยใช้ไฟฟ้าศักย์สูง โดยจะทำการสร้างเงื่อนไข แต่ละเงื่อนไขมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของโคบอลต์ออกไซด์ ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้สนใจ 4 เงื่อนไขหลักๆ คือ ระยะเวลาในการปลูกฟิล์ม ความเข้มข้นของสารละลายโคบอลต์ในเตรตที่ใช้ในการปลูกฟิล์ม อุณหภูมิฐานรองรับ และอุณหภูมิในการเผา โดยเงื่อนไขทั้งหมดจะทำการพ่นด้วยศักย์ไฟฟ้า 9.5 กิโลโวลต์ และระยะห่างระหว่างหัวเข็มกับฐานรองรับ 3 เซนติเมตร

3.3.1 เงื่อนไขความเข้มข้นของสารละลายโคบอลต์ในเตรตที่ใช้ในการปลูกฟิล์ม

เตรียมสารละลายโคบอลต์ในเตรตเฮกซะไฮเดรต ละลายในเอทานอล ในความเข้มข้น 0.01 , 0.05 , 0.1 และ 0.2 โมลาร์ ตามลำดับ จากนั้นนำสารละลายโคบอลต์ในเตรตเฮกซะไฮเดรตมาบรรจุในหลอดแล้วพ่นบนกระจกสไลด์ ในความร้อนฐานรองรับที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 30 นาที

3.3.2 เงื่อนไขอุณหภูมิในการเผา

นำสารละลายโคบอลต์ในเตรตเฮกซะไฮเดรตความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ มาบรรจุในหลอดแก้ว ฟันบนกระจกสไลด์ และแผ่นสแตนเลส ในอุณหภูมิฐานรองรับ 100 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 30 นาที จากนั้นนำไปเผา ในเตาเผา เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง ในความร้อน ที่อุณหภูมิ 150 , 250 , 350 , 450 และ 550 องศาเซลเซียสตามลำดับ

3.3.3 เงื่อนไขอุณหภูมิฐานรองรับ

นำสารละลายโคบอลต์ในเตรตเฮกซะไฮเดรตความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ มาบรรจุในหลอดแก้ว ฟันบนกระจกสไลด์ และแผ่นสแตนเลส โดยให้ความร้อนกับฐานรองรับ ที่อุณหภูมิ 100 , 150 , 200 , 250 , 300 และ 350 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 30 นาที

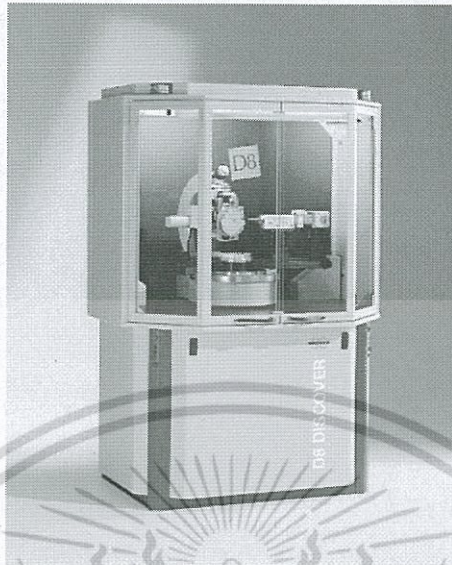
3.3.4 เงื่อนไขระยะเวลาในการปลูกฟิล์ม

นำโคบอลต์ในเตรตเฮกซะไฮเดรต ของบริษัท Aldrich ละลายในเอทานอล ในความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ จากนั้นนำสารละลายดังกล่าวมาใส่ในหลอดบรรจุสารเพื่อทำการฟันลงบนกระจกสไลด์ และแผ่นซิลิกอน เป็นระยะเวลา 15 , 30 , 45 และ 60 นาที ตามลำดับ บนอุณหภูมิฐานรองรับ 250 องศาเซลเซียส

3.4 การตรวจสอบสมบัติของฟิล์ม

3.4.1 การตรวจสอบสมบัติของฟิล์ม

การตรวจสอบ โครงสร้างผลึกด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์อาศัยหลักการของการเลี้ยวเบน ที่เป็นไปตามกฎของแบรกก์ กราฟที่ได้จากการตรวจสอบจะเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์และมุมของการเลี้ยวเบนเรียกว่า รูปแบบการเลี้ยวเบน ซึ่งธาตุและสารประกอบแต่ละชนิด จะมีลักษณะรูปแบบการเลี้ยวเบนเฉพาะตัว เครื่องมือวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ รุ่น bruker d8 discover



รูปที่ 3.7 เครื่องมือวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ รุ่น bruker d8 discover [19]

3.4.2 การตรวจสอบลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราด
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเรื่อนกราด ใช้ในการส่องดูลักษณะพื้นผิวของตัวอย่างโดยการ
บังคับลำอิเล็กตรอนให้กวาดไปบนพื้นผิวแล้วแสดงผลบนจอคอมพิวเตอร์ มีลักษณะภาพเป็นภาพขาว
ดำมีกำลังขยาย 10 - 300,000 เท่า ขึ้นกับชนิดของตัวอย่าง หลักการทำงาน คือ อันตรกิริยาของ
อิเล็กตรอนกับตัวอย่างทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ และจับสัญญาณโดยตัวตรวจจับสัญญาณนำ
สัญญาณไปขยายและสร้างเป็นภาพออกมา แล้วนำสัญญาณที่ได้ไปขยายและสร้างเป็นภาพแสดงบน
หน้าจอ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเรื่อนกราดรุ่น JEOL JEM 6340



รูปที่ 3.8 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราดรุ่น JEOL JEM 6340

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4.3 การตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยเครื่อง UV-VIS Spectrophotometer

UV-VIS Spectrophotometer เป็นเทคนิคการวิเคราะห์สารโดยใช้หลักการดูดกลืนแสงที่อยู่ในช่วงอัลตราไวโอเล็ตและช่วงที่ตามองเห็น นั่นก็คือช่วงความยาวคลื่นประมาณ 190-1000 นาโนเมตร (nm) ของสารเคมีต่างๆ ได้แก่ สารอินทรีย์ (organic compound) สารประกอบเชิงซ้อน (complex compound) หรือสารอนินทรีย์ (inorganic compound) โดยนำสารตัวอย่างใส่ในที่ใส่ตัวอย่าง (Sample Holder) แล้ววางในบริเวณใกล้แหล่งกำเนิดแสง สารตัวอย่างจะดูดกลืนรังสี หรือแสงบางส่วนไว้ แสงที่ไม่ดูดกลืนจะผ่านออกมายังตัวตรวจวัดแสงที่เป็นโฟโตมัลติพลายเออร์ (photomultiplier tube, PMT) เครื่องวัดแสงจะทำการวัดปริมาณแสงที่ออกมา โดยการหักล้างกับปริมาณของแสงก่อนดูดกลืน จากนั้น จะทำ การประมวลผลเป็นเส้นสเปกตรัม ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสง (absorbance) และค่าความยาวคลื่น

3.4.4 การตรวจสอบสมบัติการเก็บประจุด้วยเทคนิคไซคลิกโวลตามิตรี

ไซคลิกโวลแทมเมตรี (cyclic voltammetry) เรียกย่อ ๆ ว่าเทคนิค CV เป็นเทคนิคหนึ่งที่มาใช้กันอย่างแพร่หลายในการวิเคราะห์เชิงปริมาณ (quantitative analysis) ทางด้านสาขาเคมีและสาขาอื่นๆ ที่เกี่ยวข้อง นอกจากนี้ยังมีการนำมาศึกษาในด้านที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการรีดอกซ์ (redox process) การเกิดสารตัวกลาง (intermediates) และความคงตัวของสารผลิตภัณฑ์ เป็นต้น โดยการวัดจะวิเคราะห์ผ่านเครื่องมือ Potentiostatic ง่ายค่าความต่างศักย์ที่อัตราเพิ่ม และลดต่างๆกัน จากนั้นนำข้อมูลมาสร้างกราฟความสัมพันธ์กระแสไฟฟ้า กับความต่างศักย์ไฟฟ้าเพื่อนำไปใช้วิเคราะห์ต่อไป



รูปที่ 3.9 เครื่อง Multi Autolab PGSTAT101 [20]

บทที่ 4

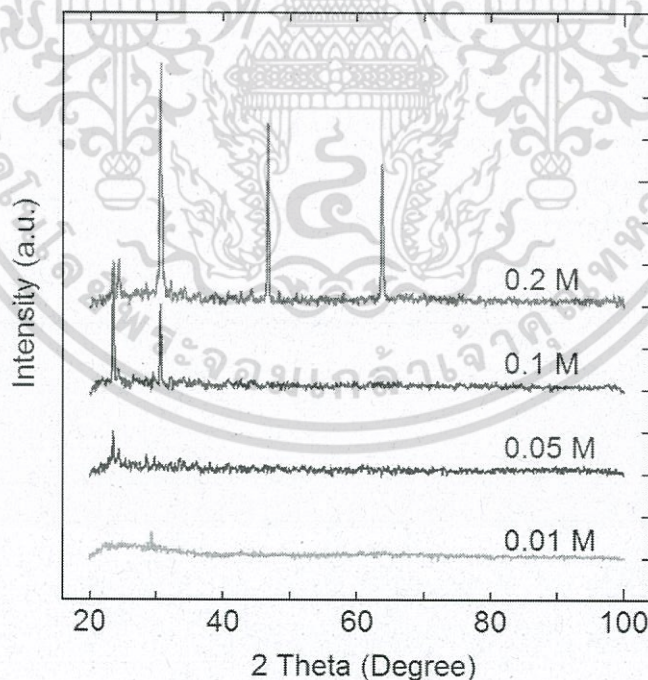
ผลการดำเนินงานวิจัย

ในบทนี้จะกล่าวถึงผลการตรวจวิเคราะห์ และอภิปรายผล จากผลกระทบในเงื่อนไขความเข้มข้นของสารละลายโคบอลต์ในเตรตที่ใช้ในการปลูกฟิล์ม เงื่อนไขอุณหภูมิฐานรองรับ จากเงื่อนไขอุณหภูมิในการเผา และเงื่อนไขระยะเวลาในการปลูกฟิล์มว่ามีผลอย่างไรกับโครงสร้างของโคบอลต์ออกไซด์ และมีผลกระทบอย่างไรต่อสมบัติทางแสงของฟิล์ม จากนั้นจะกล่าวถึงการนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวเก็บประจุไฟฟ้า การวิเคราะห์ความจุ และคำนวณหาความจุจำเพาะต่อไป

4.1 ผลของเงื่อนไขความเข้มข้นของสารละลายโคบอลต์ในเตรตที่ใช้ในการปลูกฟิล์ม

4.1.1 ผลการตรวจสอบสมบัติทางโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์

การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มตัวอย่าง ที่เตรียมจากเงื่อนไขความเข้มข้นของสารละลายโคบอลต์ในเตรตที่ใช้ในการปลูกฟิล์มที่แตกต่างกันนั้น สามารถแสดงได้ดังรูปต่อไปนี้

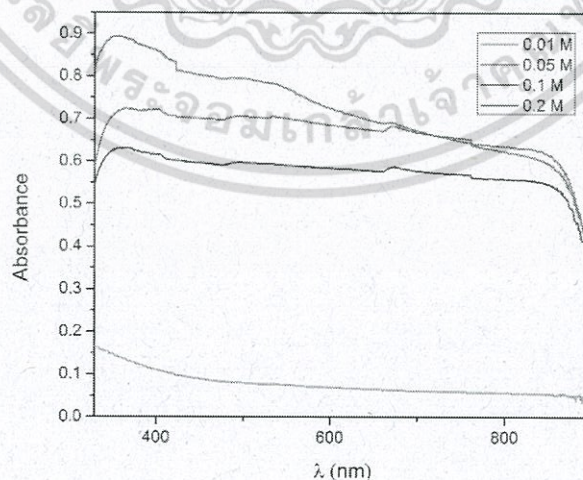


รูปที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มโคบอลต์ออกไซด์ที่ ค่าความเข้มข้นของสารละลายโคบอลต์ในเตรตแตกต่างกัน

จากผลการวิเคราะห์ตัวอย่างที่ใช้ความเข้มข้นของโคบอลต์ในเตรด 0.01 โมลาร์ ในการปลูกฟิล์มนั้น การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบยอดของการเลี้ยวเบนที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 29.3 องศา ซึ่งเป็นหนึ่งในยอดการเลี้ยวเบนของโคบอลต์ในเตรด โดยมีความสูงของยอดที่ไม่มาก เนื่องจากสารที่อยู่บนตัวอย่างมีปริมาณน้อย สำหรับฟิล์มตัวอย่างที่ใช้ความเข้มข้นของโคบอลต์ในเตรด 0.05 โมลาร์ ในการปลูกฟิล์ม การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบยอดของการเลี้ยวเบนที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 23.4 องศา และ 29.3 องศา ซึ่งเป็นยอดการเลี้ยวเบนของโคบอลต์ในเตรด มีความสูงของยอดที่มากขึ้นกว่าตัวอย่างที่ใช้ความเข้มข้นของโคบอลต์ในเตรด 0.01 โมลาร์ เนื่องจากมีประมาณของโคบอลต์ในเตรดบนตัวอย่างมากขึ้น ตัวอย่างที่ใช้ความเข้มข้นของโคบอลต์ในเตรด 0.1 โมลาร์ ในการปลูกฟิล์ม การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบยอดของการเลี้ยวเบนที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 23.4 องศา และ 31.3 องศา ซึ่งเป็นยอดการเลี้ยวเบนของโคบอลต์ในเตรด มีความสูงของยอดมากซึ่งบ่งบอกว่ามีสารโคบอลต์ในเตรดปริมาณมากและสุดท้าย ตัวอย่างที่ใช้ความเข้มข้นของโคบอลต์ในเตรด 0.2 โมลาร์ ในการปลูกฟิล์ม การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบยอดของการเลี้ยวเบนที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 23.4 องศา , 29.3 องศา , 47.2 องศา และ 64.1 องศา โดยค่ามุมเลี้ยวเบน 2 ค่าแรกเป็นยอดการเลี้ยวเบนของโคบอลต์ในเตรด แต่ในส่วนของมุมที่ 47.2 องศา และ 64.1 องศา เป็นยอดการเลี้ยวเบนของโคบอลต์ (II) ออกไซด์ ซึ่งอาจจะเกิดมาจากการที่มีโครงสร้างของโคบอลต์ออกไซด์ และโคบอลต์ในเตรดผสมกันในเนื้อฟิล์มขณะที่ทำการเตรียมฟิล์ม

4.1.2 ผลการตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยระบบยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี

การดูดกลืนแสงในช่วงแสงขาว และแสงยูวีของตัวอย่างจากเงื่อนไขความเข้มข้นของสารละลายโคบอลต์ในเตรด ที่ใช้ในการปลูกฟิล์มนั้นสามารถวิเคราะห์ได้ดังนี้

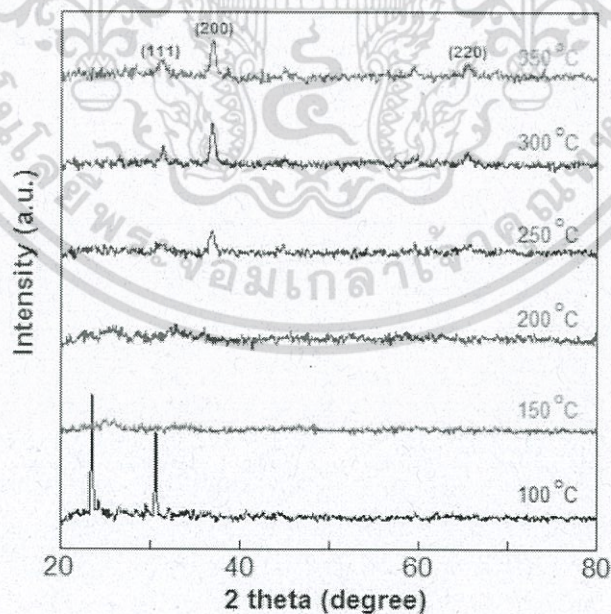


รูปที่ 4.2 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของฟิล์มโคบอลต์ออกไซด์ที่เงื่อนไขของความเข้มข้นของสารละลายโคบอลต์ในเตรดแตกต่างกัน

จากผลการวิเคราะห์ตัวอย่างที่ใช้ความเข้มข้นของโคบอลต์ไนเตรด 0.01 โมลาร์ ในการปลูกฟิล์มนั้น มีค่าการดูดกลืนต่ำในทุกช่วงความยาวคลื่น เนื่องจากฟิล์มมีปริมาณสารโคบอลต์ไนเตรดอยู่น้อย การดูดกลืนแสงจึงมีค่าน้อย ตัวอย่างที่ใช้ความเข้มข้นของโคบอลต์ไนเตรด 0.05 โมลาร์ ในการปลูกฟิล์ม มีค่าช่วงการดูดกลืนที่กว้าง ตั้งแต่ค่าความยาวคลื่นแสง 350 – 880 นาโนเมตร และมีการดูดกลืนที่สูงกว่าในตัวอย่างที่ใช้ความเข้มข้นของโคบอลต์ไนเตรด 0.01 โมลาร์ ในการปลูกฟิล์ม เนื่องจากมีปริมาณสารโคบอลต์ไนเตรดที่อยู่บนตัวอย่าง ซึ่งสอดคล้องกับผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ตัวอย่างที่ใช้ความเข้มข้นของโคบอลต์ไนเตรด 0.1 โมลาร์ ในการปลูกฟิล์ม มีค่าช่วงการดูดกลืนที่กว้าง ตั้งแต่ 350-880 นาโนเมตร มีการดูดกลืนที่สูงกว่า ตัวอย่างที่ใช้ความเข้มข้นของโคบอลต์ไนเตรด 0.05 โมลาร์ ด้วยเหตุผลเดียวกัน และสุดท้ายตัวอย่างที่ใช้ความเข้มข้นของโคบอลต์ไนเตรด 0.2 โมลาร์ มีค่าช่วงการดูดกลืนที่กว้าง ตั้งแต่ 350 – 880 นาโนเมตร เช่นกัน เนื่องจากเป็นสารชนิดเดียวกัน และมีค่าการดูดกลืนสูงสุดด้วยเหตุผลเดียวกัน

4.2 ผลกระทบจากเงื่อนไขอุณหภูมิฐานรองรับ

4.2.1 ผลการตรวจสอบสมบัติทางโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวอย่างจากเงื่อนไขอุณหภูมิฐานรองรับที่ใช้ในการปลูกฟิล์ม นั้นสามารถวิเคราะห์ได้ดังนี้

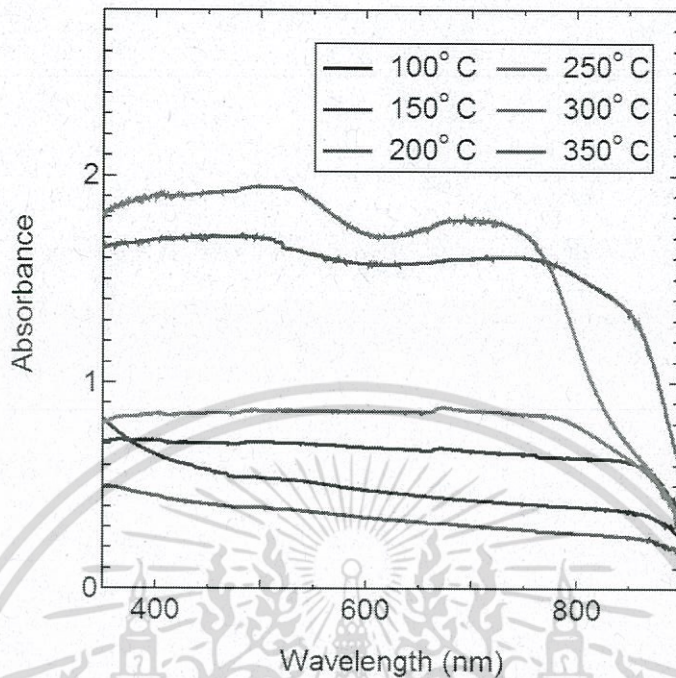


รูปที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่อุณหภูมิฐานรองรับแตกต่างกัน

จากผลการวิเคราะห์ตัวอย่างที่ใช้อุณหภูมิฐานรองรับ 100 องศาเซลเซียส ในการปลูกฟิล์มนั้น การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบยอดของการเลี้ยวเบนที่ตำแหน่ง 2 θ เท่ากับ 23.4 องศา และ 31.3 องศา ซึ่งเป็นยอดการเลี้ยวเบนของโคบอลต์ในเตรค มียอดการเลี้ยวเบนที่สูง ซึ่งแสดงให้เห็นว่าที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส สารตัวอย่างที่พบยังคงไม่เปลี่ยนแปลงโครงสร้าง สำหรับตัวอย่างที่ใช้อุณหภูมิฐานรองรับ 150 องศาเซลเซียส ในการปลูกฟิล์ม ไม่พบยอดการเลี้ยวเบน เนื่องจากเป็นช่วงที่สารหรือฟิล์มยังไม่อยู่ในรูปโครงสร้างที่เป็นผลึก จึงไม่พบยอดการเลี้ยวเบนใดๆ เช่นเดียวกับ ตัวอย่างที่ใช้ อุณหภูมิฐานรองรับ 200 องศาเซลเซียส ในการปลูกฟิล์ม แต่ในตัวอย่างที่ใช้อุณหภูมิฐานรองรับ 250 องศาเซลเซียส ในการปลูกฟิล์ม พบยอดการดูดกลืนที่เปลี่ยนไปอย่างชัดเจน โดยพบในตำแหน่งยอด การเลี้ยวเบนที่ 2 θ เท่ากับ 33.0 องศา , 37.3 องศา และ 67.5 องศา ซึ่งเป็นยอดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ของโคบอลต์ (II) ออกไซด์ ที่ระนาบผลึก (111) , (200) และ (220) ตามลำดับ (JCPDS card no 74-2392) เป็นการยืนยันได้ว่าการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างขึ้นในเงื่อนไขนี้ ต่อมาตัวอย่างที่ใช้อุณหภูมิ ฐานรองรับ 300 องศาเซลเซียส ในการปลูกฟิล์มพบยอดของการเลี้ยวเบนที่ตำแหน่ง 2 θ เท่ากับ 33.0 องศา , 37.3 องศา และ 67.5 องศา ซึ่งเป็นยอดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของโคบอลต์(II)ออกไซด์ เช่นเดียวกัน แต่มียอดการเลี้ยวเบนที่สูงขึ้น แสดงให้เห็นถึงปริมาณที่มากขึ้นของโคบอลต์ออกไซด์บน ตัวอย่าง สุดท้ายตัวอย่างที่ใช้อุณหภูมิฐานรองรับ 350 องศาเซลเซียส ในการปลูกฟิล์มพบยอดของการ เลี้ยวเบนที่ตำแหน่ง 2 θ เท่ากับ 33.0 องศา , 37.3 องศา และ 67.5 องศา และ ยังพบที่มุมเลี้ยวเบนที่ค่ามุม 47.2 องศา และ 62.5 องศา ซึ่งเป็นยอดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของโคบอลต์(II),(III)ออกไซด์ ที่ ระนาบผลึก (400) และ (511) .ในส่วนของยอดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของโคบอลต์ (II) ออกไซด์มี ยอดการเลี้ยวเบนที่ต่ำลง แต่กลับพบยอดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของโคบอลต์ (II), (III) ออกไซด์ เนื่องจากปริมาณของโคบอลต์ (II) ออกไซด์บางส่วนถูกเปลี่ยนไปเป็นโคบอลต์ (III) ออกไซด์

4.2.2 ผลการตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยระบบยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี

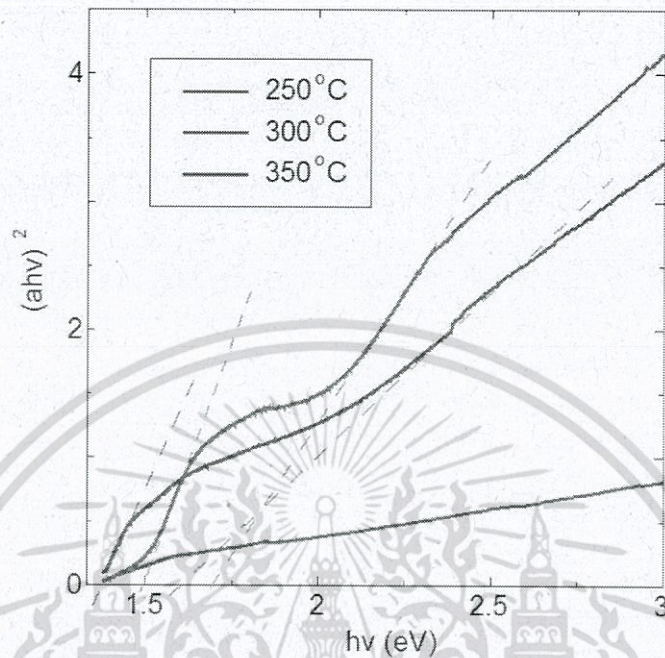
การดูดกลืนแสงในช่วงแสงขาว และแสงยูวีของตัวอย่างจากเงื่อนไขอุณหภูมิฐานรองรับที่ใช้ ในการปลูกฟิล์มนั้นสามารถวิเคราะห์ได้ดังนี้



รูปที่ 4.4 ลักษณะการดูดกลืนแสงของฟิล์มโคบอลต์ออกไซด์ที่เงื่อนไขอุณหภูมิฐานรองรับแตกต่างกัน

จากผลการวิเคราะห์ตัวอย่างที่เตรียมที่อุณหภูมิฐานรองรับ 100, 150 และ 200 องศาเซลเซียส ในการปลูกฟิล์มนั้นจะเห็นได้ว่าเป็นช่วงที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้นแต่การดูดซับกลับลดลงเนื่องจากเป็นอุณหภูมิที่เกิดการสลายสารอินทรีย์ ในที่นี้คือหมู่นิเตรด ซึ่งสอดคล้องกับผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ณ อุณหภูมิฐานรองรับ 100, 150 และ 200 องศาเซลเซียส ซึ่งจะไม่พบยอดของการเลี้ยวเบนของโคบอลต์ออกไซด์ในตัวอย่างที่เตรียมที่อุณหภูมิฐานรองรับดังกล่าว การสลายหมู่นิเตรดทำให้ได้ฟิล์มเปลี่ยนสีจากนั้น ตัวอย่างที่เตรียมที่อุณหภูมิฐานรองรับ 250 องศาเซลเซียส จะพบว่าการดูดกลืนสูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเนื่องจากเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทำให้สีของฟิล์มเข้มขึ้นมาก เมื่อเปรียบเทียบกับผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบว่ามีความสอดคล้องกัน เนื่องจากช่วงการดูดกลืนที่พบ 350 – 880 นาโนเมตรเป็นการดูดกลืนของสารโคบอลต์ (II) ออกไซด์ ในส่วนของตัวอย่างที่เตรียมที่อุณหภูมิฐานรองรับ 300 องศาเซลเซียส พบว่าจะปรากฏยอดของการดูดกลืนแสงที่ตำแหน่งความยาวคลื่นแสงบริเวณ 470 และ 700 นาโนเมตร ซึ่งเป็นผลมาจากการเพิ่มขึ้นของปริมาณโคบอลต์(III)ออกไซด์ในโครงสร้างขึ้นมา ทำให้ช่วงการดูดกลืนแยกออกเป็น 2 ช่วงส่งผลให้เกิดสมบัติใหม่ โดยเมื่อนำผลการดูดกลืนแสงในช่วงแสงขาวและยูวี ของตัวอย่างที่เตรียมที่อุณหภูมิฐานรองรับ 250, 300 และ 350 องศาเซลเซียส มาวิเคราะห์เพื่อคำนวณหาแถบพลังงานต้องห้าม โดยใช้ Tauc Plot ดังรูปที่ 4.5

[2×10^{-37}]



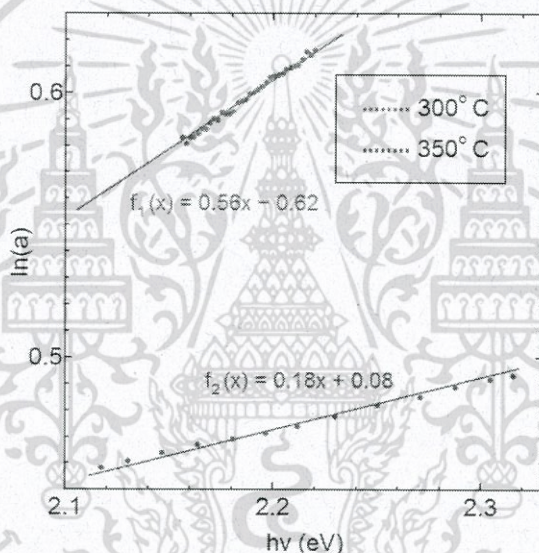
รูปที่ 4.5 Tauc Plot ที่เงื่อนไขอุณหภูมิฐานรองรับแตกต่างกัน

จากการเขียนกราฟเปรียบเทียบเพื่อหาแถบพลังงานต้องห้าม โดยใช้เทคนิค Tauc Plot กับของตัวอย่างที่เตรียมที่อุณหภูมิฐานรองรับ 250, 300 และ 350 องศาเซลเซียส พบว่าตัวอย่างที่เตรียมที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ไม่สามารถหาแถบพลังงานต้องห้ามได้ แต่สำหรับตัวอย่างที่เตรียมที่อุณหภูมิฐานรองรับ 350 และ 300 องศาเซลเซียส สามารถหาแถบพลังงานต้องห้ามได้ โดยแต่ละเงื่อนไขจะพบค่าพลังงานต้องห้าม 2 ค่าพลังงาน ซึ่งเป็นของโครงสร้างทางเคมีระหว่าง $\text{Co}^{2+} - \text{O}$ และ $\text{Co}^{3+} - \text{O}$ สอดคล้องกับผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่พบยอดการเลี้ยวเบนของโคบอลต์ (III) ออกไซด์ จากนั้นนำข้อมูลด้านบนมาลากเส้นตัดแกนนอน เพื่อหาแถบพลังงานต้องห้าม โดยใช้ส่วนของเส้นโค้งที่มีความชันมากที่สุดจะได้ค่าพลังงานต้องห้ามดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 แถบพลังงานต้องห้ามของโคบอลต์ออกไซด์ที่คำนวณได้ในเงื่อนไขอุณหภูมิฐานรองรับ

อุณหภูมิฐานรองรับ (องศาเซลเซียส)	ค่าพลังงานต้องห้ามที่ 1 (eV)	ค่าพลังงานต้องห้ามที่ 2 (eV)
300	1.50	1.71
350	1.20	1.59

จากตารางที่ 4.1 จะพบว่าค่าแถบพลังงานต้องห้ามที่เตรียมที่อุณหภูมิฐานรองรับ 300 และ 350 องศาเซลเซียส มีแนวโน้มลดลง แต่กลับมีผลต่างของแถบพลังงานต้องห้ามของทั้งสองแถบพลังงานต้องห้ามมากขึ้น ซึ่งเป็นผลกระทบของ $\text{Co}^{3+} - \text{O}$ ในโครงสร้างซึ่งค่อยๆ มีบทบาทมากขึ้นเมื่อเตรียมที่อุณหภูมิฐานรองรับสูงขึ้น และทำให้โครงสร้างของโคบอลต์ (II) ออกไซด์ ในฟิล์มมีข้อบกพร่องในผลึก (ในที่นี้คือโครงสร้างของ $\text{Co}^{3+} - \text{O}$) ทำให้เกิดการเลื่อนของยอดการดูดกลืนที่ความยาวคลื่นสูง ส่งผลให้แถบพลังงานต้องห้ามมีค่าน้อยลง และ ความต่างของแถบพลังงานต้องห้ามมากขึ้นตามลำดับ จากนั้นเพื่อศึกษาเปรียบเทียบปริมาณ $\text{Co}^{3+} - \text{O}$ ที่อยู่ในฟิล์มของเงื่อนไขของอุณหภูมิฐานรองรับเป็น 300 และ 350 องศาเซลเซียส จึงนำข้อมูลดังกล่าวมาทำการเขียนกราฟ โดยใช้ Urbach's rule แสดงดังรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.6 ผลจากการวิเคราะห์โดยใช้ Urbach's rule ในเงื่อนไขอุณหภูมิฐานรองรับแตกต่างกัน

จากกราฟพบว่าที่ฟิล์มที่เตรียมที่อุณหภูมิฐานรองรับ 300 องศาเซลเซียส มีค่าความชันของกราฟ 0.56 ซึ่งมีค่ามากกว่าของค่าที่ได้จากฟิล์มที่เตรียมที่อุณหภูมิฐานรองรับ 350 องศาเซลเซียส ซึ่งมีความชันเท่ากับ 0.18 เมื่อนำความชันดังกล่าวมาคำนวณหา Urbach Energy ตามสมการ (4.1)

$$a = a_0 \exp\left(\frac{hv - E_0}{\Delta E_{11}}\right) \quad (4.1)$$

- โดยที่ a คือ สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง
- a_0 คือ ค่าการดูดกลืนแสงเริ่มต้น
- $h\nu$ คือ พลังงานของโฟตอน

E_0 คือ พลังงานของแสงที่เริ่มดูดกลืน

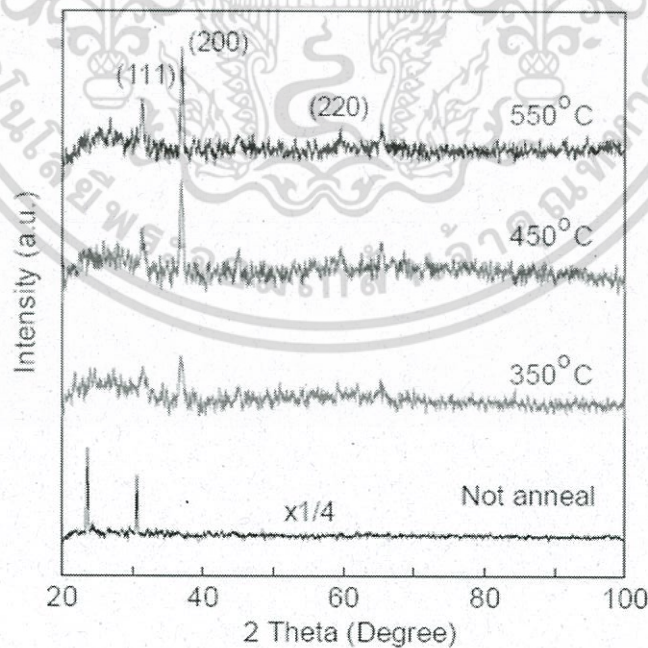
ΔE_u คือ Urbach Energy

จะได้ผลการคำนวณดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ผลการคำนวณ Urbach Energy ของเงื่อนไขอุณหภูมิจานรองรับ

อุณหภูมิฐานรองรับ (องศาเซลเซียส)	ความชัน (eV) ⁻¹	Urbach Energy (eV)
300	0.56	1.78
350	0.18	5.56

ค่า Urbach Energy แสดงให้เห็นถึงปริมาณตำหนิที่อยู่ในฟิล์มโคบอลต์ออกไซด์(ในที่นี้คือโครงสร้างของ $Co^{3+} - O$) จากตารางพบว่าค่า Urbach Energy ของฟิล์มที่เตรียมที่อุณหภูมิฐานรองรับ 300 องศาเซลเซียส มีค่า 1.78 eV ซึ่งมีค่าน้อยกว่าฟิล์มที่เตรียมที่อุณหภูมิฐานรองรับ 350 องศาเซลเซียส ที่มีค่า Urbach Energy อยู่ 5.56 eV แสดงให้เห็นถึงปริมาณตำหนิของ $Co^{3+} - O$ ที่พบในฟิล์มที่เตรียมที่อุณหภูมิฐานรองรับ 350 องศาเซลเซียส มากกว่าในอุณหภูมิฐานรองรับ 300 องศาเซลเซียส ซึ่งจะสอดคล้องกับผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

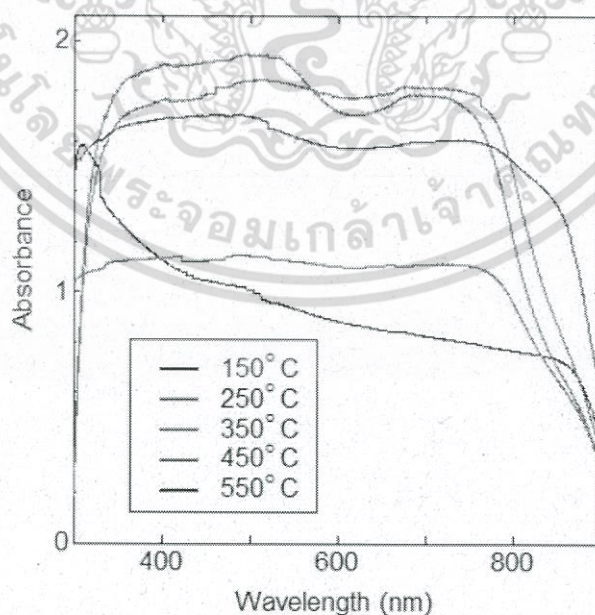


รูปที่ 4.7 ผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวอย่างจากผลกระทบบของอุณหภูมิในการเผา

4.3 ผลกระทบจากเงื่อนไขอุณหภูมิในการเผา

4.3.1 ผลการตรวจสอบสมบัติทางโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์

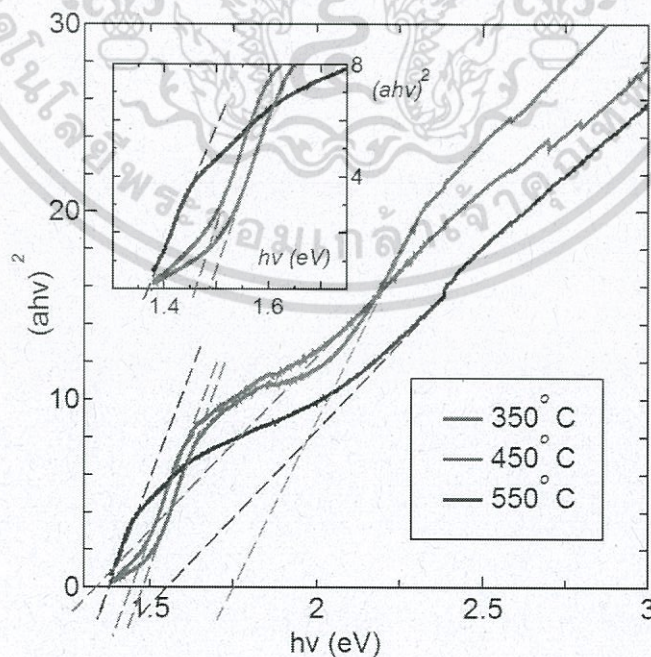
การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวอย่างจากเงื่อนไขอุณหภูมิในการเผาที่ใช้ในการปลูกฟิล์มนั้นสามารถวิเคราะห์ได้ดังรูปที่ 4.7 โดยจากผลการวิเคราะห์ตัวอย่างที่ใช้อุณหภูมิฐานในการเผา 150 องศาเซลเซียส ในการปลูกฟิล์ม ไม่พบยอดการเลี้ยวเบน เนื่องจากเป็นช่วงที่สารไม่อยู่ในรูปผลึก เป็นช่วงที่น้ำหรือสารอินทรีย์กำลังสลายออกไป จึงไม่พบยอดการเลี้ยวเบนใดๆ ในขณะที่ตัวอย่างที่ใช้อุณหภูมิในการเผา 250 องศาเซลเซียส ในการปลูกฟิล์ม พบยอดการดูดกลืนที่เปลี่ยนไปอย่างชัดเจน พบในตำแหน่งยอดการเลี้ยวเบนที่มุม 2θ เท่ากับ 33.0 องศา , 37.3 องศา และ 67.5 องศา ซึ่งเป็นยอดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของโคบอลต์ (II) ออกไซด์ ที่ระนาบผลึก (111) , (200) และ (220) ตามลำดับ (JCPDS card no 74-2392) จากมุมเลี้ยวเบนดังกล่าว เป็นการยืนยันได้ว่าการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างขึ้นในเงื่อนไขนี้ สำหรับตัวอย่างที่ใช้อุณหภูมิในการเผา 350 องศาเซลเซียส จะพบยอดของการเลี้ยวเบนที่ตำแหน่งมุม 2θ เท่ากับ 33.0, 37.3 และ 67.5 องศา และ ยังพบที่มุม 47.2 องศา และ 62.5 องศา ซึ่งเป็นยอดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของโคบอลต์(II),(III)ออกไซด์ ที่ระนาบผลึก (400) และ (511) สำหรับในส่วนของยอดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของโคบอลต์(II)ออกไซด์มียอดการเลี้ยวเบนที่ต่ำลงแต่กลับพบยอดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของโคบอลต์(II),(III)ออกไซด์ เนื่องจากปริมาณของโคบอลต์(II)ออกไซด์บางส่วนถูกเปลี่ยนไปเป็นโคบอลต์(III)ออกไซด์



รูปที่ 4.8 ลักษณะการดูดกลืนแสงของฟิล์มโคบอลต์ออกไซด์ที่อุณหภูมิในการเผาแตกต่างกัน

4.3.2 ผลการตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยระบบยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี

การดูดกลืนแสงในช่วงแสงขาว และแสงยูวีของตัวอย่างจากเงื่อนไขอุณหภูมิฐานรองรับที่ใช้ในการปลูกฟิล์มนั้นสามารถวิเคราะห์ได้ดังรูปที่ 4.8 โดยจากผลการวิเคราะห์ตัวอย่างที่ใช้อุณหภูมิในการเผา 150 องศาเซลเซียส เป็นอุณหภูมิที่เกิดการสลายสารอินทรีย์ ในที่นี้คือหมู่ไนเตรด ซึ่งสอดคล้องกับผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ณ อุณหภูมิในการเผา 150 องศาเซลเซียส ซึ่งไม่พบยอดของการเลี้ยวเบนของโคบอลต์ออกไซด์ในตัวอย่างที่ใช้อุณหภูมิฐานรองรับดังกล่าว การสลายหมู่ไนเตรดทำให้ได้ฟิล์มสีใสขึ้นจากนั้น ตัวอย่างที่ใช้อุณหภูมิในการเผา 250 องศาเซลเซียส มีการดูดกลืนสูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเนื่องจากเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทำให้สีของฟิล์มเข้มขึ้นมาก เมื่อเปรียบเทียบกับผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบว่ามีความสอดคล้องกัน เนื่องจากการดูดกลืนแสงที่พบในช่วงความยาวคลื่น 350-880 นาโนเมตร ซึ่งเป็นการดูดกลืนของสารโคบอลต์(II)ออกไซด์ สำหรับในส่วน of ตัวอย่างที่ใช้อุณหภูมิในการเผา 350, 450 และ 550 องศาเซลเซียส พบว่าเกิดยอดของการดูดกลืนขึ้นที่ตำแหน่งความยาวคลื่นแสงบริเวณ 470 และ 700 นาโนเมตร ซึ่งเป็นผลมาจากการเพิ่มขึ้นของ โคบอลต์ (II), (III) ออกไซด์ในโครงสร้างขึ้นมา ทำให้ช่วงการดูดกลืนแยกออกเป็น 2 ช่วงส่งผลให้เกิดสมบัติใหม่เช่นเดียวกับผลของอุณหภูมิฐานรองรับ เมื่อนำผลการดูดกลืนแสงในช่วงแสงขาวและยูวี ของตัวอย่างอุณหภูมิในการเผา 350, 450 และ 550 องศาเซลเซียส มาวิเคราะห์แถบพลังงานต้องห้ามโดยใช้ Tauc Plot ดังรูปที่ 4.9

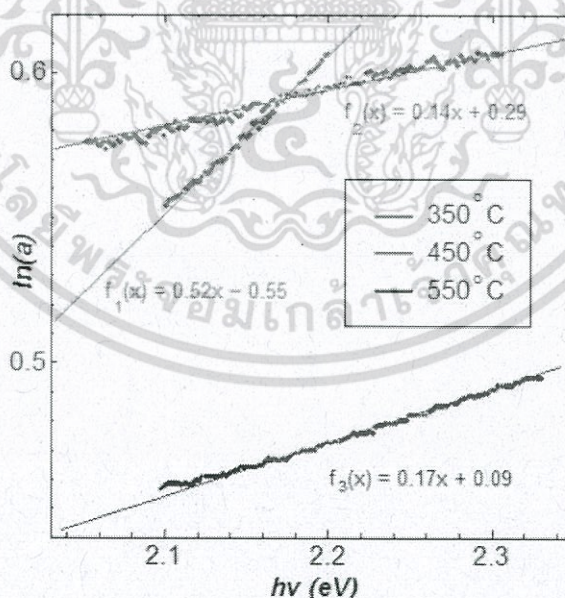


รูปที่ 4.9 Tauc Plot ของเงื่อนไขอุณหภูมิในการเผาแตกต่างกัน

จากการเขียนกราฟเปรียบเทียบเพื่อหาแถบพลังงานต้องห้าม โดยใช้เทคนิค Tauc Plot กับของตัวอย่างที่เผาที่อุณหภูมิในการเผาเป็น 350, 450 และ 550 องศาเซลเซียส พบว่าฟิล์มที่เผาที่อุณหภูมิในการเผาทั้งสามค่า จะสามารถหาแถบพลังงานต้องห้ามได้ทั้ง 3 เงื่อนไข โดยค่าจะพบค่าระดับในแต่ละเงื่อนไขเป็น 2 ระดับแถบพลังงาน เนื่องจากโครงสร้างทางเคมี $\text{Co}^{2+} - \text{O}$ และ $\text{Co}^{3+} - \text{O}$ ซึ่งจะสอดคล้องกับผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ที่พบยอดการเลี้ยวเบนของโคบอลต์(III)ออกไซด์ จากนั้นนำข้อมูลที่ได้มาทำการลากเส้นตัดแกนนอน เพื่อหาแถบพลังงานต้องห้าม โดยใช้ส่วนของเส้นโค้งที่มีความชันมากที่สุดจะได้ค่าแถบพลังงานต้องห้ามดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 แถบพลังงานต้องห้ามของโคบอลต์ออกไซด์ที่คำนวณได้ในเงื่อนไขอุณหภูมิในการเผา

อุณหภูมิในการเผา (องศาเซลเซียส)	แถบพลังงานต้องห้ามที่ 1 (eV)	แถบพลังงานต้องห้ามที่ 2 (eV)
350	1.49	1.75
450	1.46	1.12
550	1.37	1.56



รูปที่ 4.10 ผลจากการวิเคราะห์โดยใช้ Urbach's rule ในเงื่อนไขอุณหภูมิในการเผาแตกต่างกัน

จากตารางที่ 4.3 จะเห็นได้ว่าค่าแถบพลังงานต้องห้ามของฟิล์มที่ทำการเผาที่อุณหภูมิในการเผา เป็น 350, 450 และ 550 องศาเซลเซียส มีแนวโน้มลดลง แต่กลับมีผลต่างของแถบพลังงานต้องห้ามของ ทั้งสองแถบพลังงานต้องห้ามมากขึ้น ซึ่งเป็นผลกระทบของ $\text{Co}^{3+} - \text{O}$ ในโครงสร้างซึ่งค่อยๆ มีบทบาท มากขึ้นที่อุณหภูมิสูงขึ้น และทำให้โครงสร้างของโคบอลต์(II)ออกไซด์ในฟิล์มมีข้อบกพร่องในผลึก (ในที่นี้คือโครงสร้างของ $\text{Co}^{3+} - \text{O}$) ทำให้เกิดการเลื่อนของยอดการดูดกลืนที่ความยาวคลื่นสูงส่งผลให้ แถบพลังงานต้องห้ามมีค่าน้อยลง และ ความต่างของแถบพลังงานต้องห้ามมากขึ้นตามลำดับ ยกเว้นใน อุณหภูมิในการเผา 450 องศาเซลเซียส ซึ่งมีค่าไม่เป็นที่ไปตามแนวโน้มในด้านผลต่าง เนื่องจาก แถบพลังงานต้องห้ามที่ 2 มีค่าน้อยกว่าแถบพลังงานต้องห้ามที่ 1 อาจเป็นเพราะปริมาณ $\text{Co}^{2+} - \text{O}$ และ $\text{Co}^{3+} - \text{O}$ มีค่าใกล้เคียงกัน จึงทำให้ผลการคำนวณค่าแถบพลังงานต้องห้ามใช้วิธีนี้ไม่ได้ จึงนำข้อมูล ดังกล่าวมาทำการเขียนกราฟ โดยใช้ Urbach's rule แสดงดังรูปที่ 4.10

จากกราฟพบว่าฟิล์มที่เผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส มีค่าความชันของกราฟเป็น 0.52 ซึ่งมี ค่ามากกว่า ค่าความชันของฟิล์มที่เผาที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส ซึ่งมีความชันเป็น 0.14 และค่าความ ชันของฟิล์มที่เผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส ซึ่งมีความชันเป็น 0.17 โดยเมื่อนำค่าความชันดังกล่าว มาคำนวณหา Urbach Energy ตามสมการ (4.1) จะได้ผลการคำนวณดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 ผลการคำนวณ Urbach Energy ของเงื่อนไขอุณหภูมิในการเผา

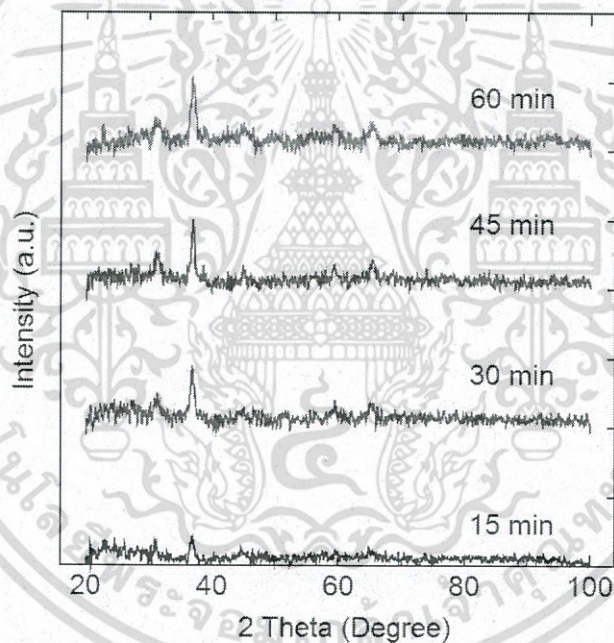
อุณหภูมิในการเผา (องศาเซลเซียส)	ความชัน (eV) ⁻¹	Urbach Energy (eV)
350	0.52	1.92
450	0.14	7.14
550	0.17	5.88

ค่า Urbach Energy แสดงให้เห็นถึงปริมาณตำหนิที่อยู่ในฟิล์มโคบอลต์ออกไซด์(ในที่นี้คือ โครงสร้างของ $\text{Co}^{3+} - \text{O}$) จากตารางพบว่าค่า Urbach Energy ของตัวอย่างที่เผาที่อุณหภูมิ 350 องศา เซลเซียส จะมีค่าเป็น 1.92 eV ซึ่งมีค่าน้อยกว่าตัวอย่างที่เผาที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส ซึ่งมีค่า Urbach Energy อยู่ 7.14 eV ซึ่งจะแสดงให้เห็นถึงปริมาณความบกพร่องในผลึกของ $\text{Co}^{3+} - \text{O}$ ว่าใน ตัวอย่างที่ทำการเผาที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส มากกว่าตัวอย่างที่เผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส สำหรับในส่วนของค่า Urbach Energy ของตัวอย่างที่ใช้อุณหภูมิในการเผา 550 องศาเซลเซียส พบว่ามี ค่าเท่ากับ 5.88 eV ซึ่งมีค่าน้อยกว่าที่อุณหภูมิในการเผา 450 องศาเซลเซียสนั้น เนื่องจากมีปริมาณของ

$\text{Co}^{3+} - \text{O}$ มากจน โครงผลึกส่วนใหญ่กลายเป็นผลึกของโคบอลต์(II),(III)ออกไซด์ และทำให้ตำหนักกลายเป็น $\text{Co}^{2+} - \text{O}$ แทนค่า Urbach Energy จึงมีค่าน้อยลง ดังนั้นในกรณีที่ 2 จึงเป็นกรณีที่น่าสนใจ คือ ในอุณหภูมิในการเผา 450 องศาเซลเซียส มีปริมาณ $\text{Co}^{2+} - \text{O}$ และ $\text{Co}^{3+} - \text{O}$ มีค่าใกล้เคียงกัน จึงทำให้ผลการคำนวณค่าแถบพลังงานต้องห้ามมีค่าที่แตกต่างกันออกไป

4.4 ผลกระทบจากเงื่อนไขระยะเวลาในการปลูกฟิล์ม

4.4.1 ผลการตรวจสอบสมบัติทางโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวอย่างจากเงื่อนไขระยะเวลาในการปลูกฟิล์มที่ใช้ในการปลูกฟิล์มนั้นสามารถวิเคราะห์ได้ดังนี้



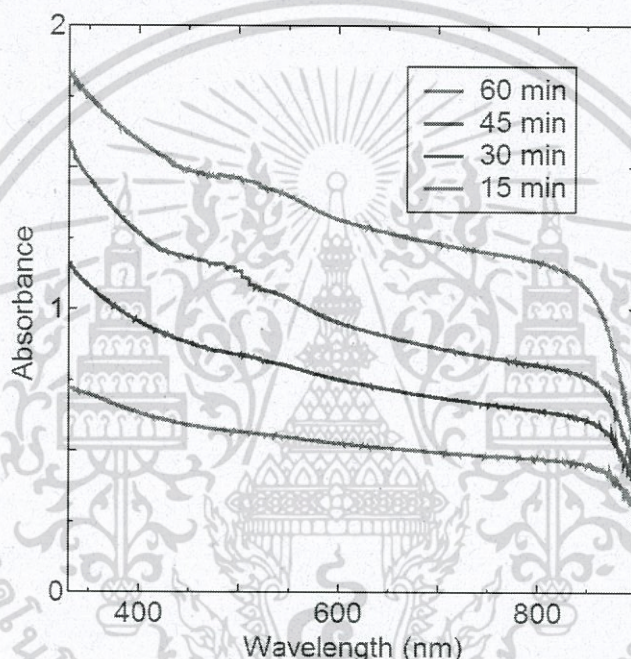
รูปที่ 4.11 ผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวอย่างจากผลกระทบของระยะเวลาในการปลูก

จากผลการวิเคราะห์ตัวอย่างที่ใช้ระยะเวลาในการปลูก 15 นาที พบในตำแหน่งยอดการเลี้ยวเบนที่มุม 2θ เท่ากับ 33.0 องศา, 37.3 องศา และ 67.5 องศา ซึ่งเป็นยอดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของโคบอลต์(II)ออกไซด์ ที่ระนาบผลึก (111), (200) และ (220) ตามลำดับ (JCPDS card no 74-2392) เป็นการยืนยันได้ว่าพบโคบอลต์(II)ออกไซด์ ในเงื่อนไขนี้ ตัวอย่างที่ใช้ระยะเวลาในการปลูก 15 นาที

พบในตำแหน่งยอดการเลี้ยวเบนมุม 2 θ เท่ากับ 33.0 องศา , 37.3 องศา และ 67.5 องศา เช่นเดียวกัน แต่มีความสูงของยอดการเลี้ยวเบนมากขึ้น เช่นเดียวกับเงื่อนไขระยะเวลาในการปลูก 45 และ 60 นาที ตามลำดับ แสดงให้เห็นถึงความหนาของฟิล์มที่เพิ่มขึ้นทำให้สภาพความเป็นผลึกของฟิล์มมีค่าที่ดีขึ้น

4.4.2 ผลการตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยระบบยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี

การดูดกลืนแสงในช่วงแสงขาว และแสงยูวีของตัวอย่างจากเงื่อนไขระยะเวลาที่ใช้ในการปลูกฟิล์มนั้นสามารถวิเคราะห์ได้ดังนี้

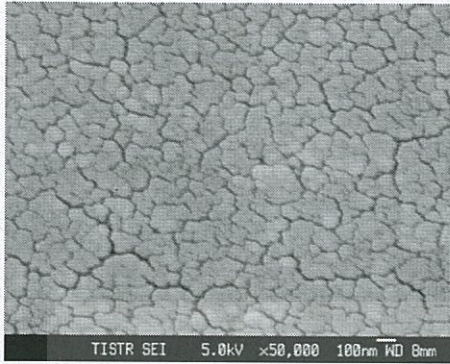


รูปที่ 4.12 ลักษณะการดูดกลืนแสงของฟิล์ม โคบอลต์ออกไซด์ที่ระยะเวลาในการปลูกฟิล์มแตกต่างกัน

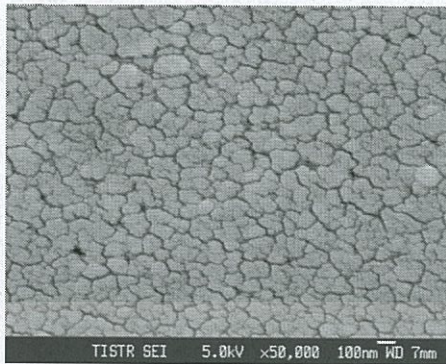
จากผลการวิเคราะห์ตัวอย่างที่ใช้ระยะเวลาในการปลูก 15 นาที พบการดูดกลืนในช่วงกว้าง เช่นเดียวกับ ตัวอย่างที่ใช้ระยะเวลาในการปลูก 30 , 45 และ 60 นาที แตกต่างกันตรงค่าการดูดกลืนแสง ที่ 15 นาที มีค่าน้อยที่สุด และสูงขึ้นตามลำดับ ซึ่งเกิดจากปริมาณสารบนตัวอย่างและความหนาของฟิล์ม

4.4.3 ผลการตรวจสอบลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราด

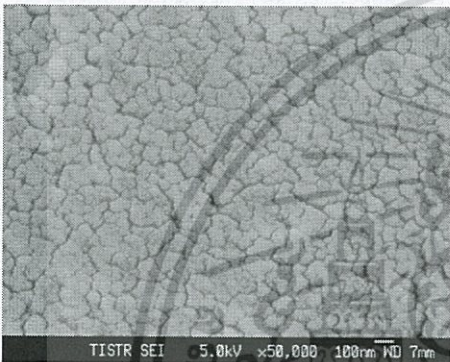
ลักษณะพื้นผิวของตัวอย่างจากเงื่อนไขระยะเวลาที่ใช้ในการปลูกฟิล์มนั้นสามารถวิเคราะห์ได้ดังนี้



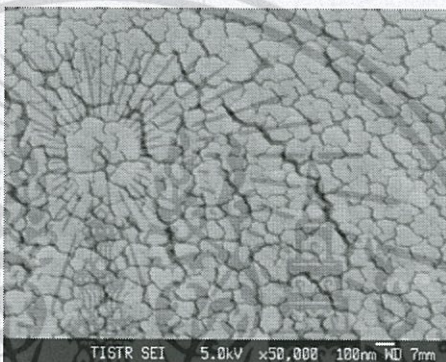
(ก)



(ข)



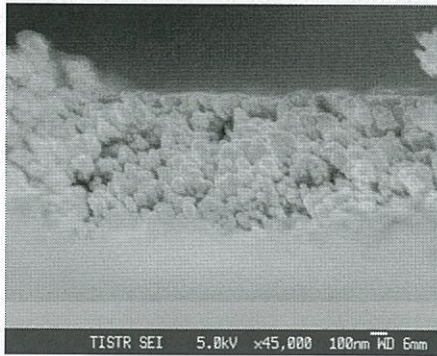
(ค)



(ง)

รูปที่ 4.13 ภาพพื้นผิวของฟิล์มในเงื่อนไขระยะเวลาในการปลูกจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (ก) 15 นาที (ข) 30 นาที (ค) 45 นาที (ง) 60 นาที

ภาพพื้นผิวของฟิล์มในเงื่อนไขระยะเวลาในการปลูกจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดในกำลังขยาย 50,000 เท่า พบว่าขนาดของเกรนมีค่ามากขึ้นเมื่อเวลาในการปลูกมากขึ้น เป็นผลมาจากระยะเวลาที่สารสามารถเกิดโครงผลึกมีมากทำให้เกิดการขยายของขอบเกรนได้มาก และยังพบรอยแตกมากในรูปที่ 4.13 (ง) ซึ่งใช้เวลาในการปลูก 60 นาที ดังนั้นในเวลาดังกล่าวจึงไม่เหมาะสมกับการนำไปใช้งาน เนื่องจากอาจเกิดการลัดวงจรของตัวเก็บประจุ ทำให้ไม่สามารถเก็บประจุได้ เงื่อนไขที่เหมาะสมควรจะเป็นที่ 30 นาที เนื่องจากผิวฟิล์มมีความขรุขระพอสมควรและไม่มีรอยแตก จึงนำเงื่อนไขดังกล่าวมาหาความหนาฟิล์ม โดยทำการตัดขวางและถ่ายภาพโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ดังรูปที่ 4.14 สำหรับการวัดขนาดความหนาของฟิล์ม จะทำได้โดยการถ่ายภาพตัดขวางของฟิล์มด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด โดยจะพบว่าฟิล์มที่ปลูกที่ระยะเวลาในการปลูก 30 นาที จะมีความหนาของฟิล์มที่ 814 นาโนเมตร โดยใช้กำลังขยายของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่ 45,000 เท่า

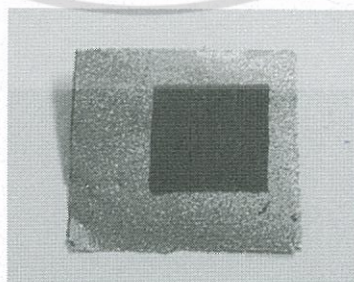


รูปที่ 4.14 ภาพตัดขวางของฟิล์มที่ปลูกโดยใช้ระยะเวลา 20 นาที วัดโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

4.5 การประยุกต์ใช้ฟิล์มโคบอลต์ออกไซด์เป็นขั้วไฟฟ้าในอุปกรณ์ซูเปอร์คาปาซิเตอร์

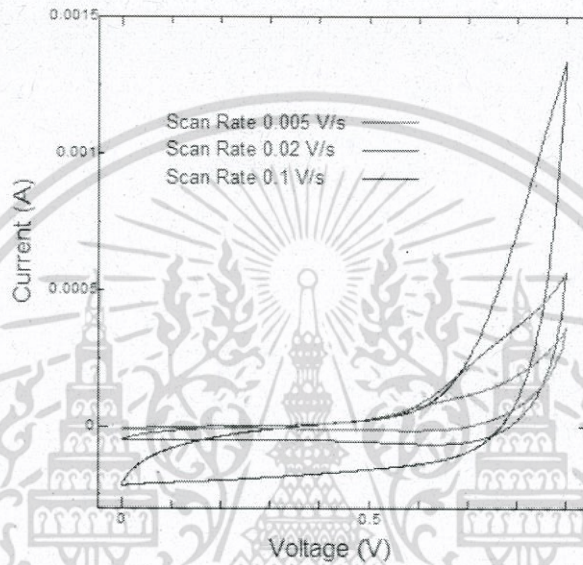
4.5.1 สมบัติการเก็บประจุไฟฟ้าจากฟิล์มที่เตรียมด้วยเงื่อนไขของอุณหภูมิฐานรองรับที่

สำหรับการศึกษาผลของเงื่อนไขของอุณหภูมิฐานรองรับในขณะที่ทำเตรียมฟิล์มโคบอลต์ออกไซด์ ในการสร้างเป็นอุปกรณ์ซูเปอร์คาปาซิเตอร์นั้น จะทำได้โดยการวัดค่าความจุไฟฟ้าจากเทคนิคไซคลิกโวลตามิสทรีโดยใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เป็น โซเดียมซัลเฟต ความเข้มข้น 1 โมลาร์ (1M, NaSO₄) และใช้ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเป็นขั้ว Ag/AgCl สำหรับขั้วไฟฟ้า counter ใช้เป็นแผ่นแพลทินัม (Pt sheet) สำหรับฟิล์มตามเงื่อนไขอุณหภูมิฐานรองรับที่ใช้ในการปลูกฟิล์มนั้น เนื่องจากจะพบว่าจะมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างในตัวเนื้อฟิล์มในขณะที่ทำการเตรียมฟิล์มตัวอย่างทำให้สามารถนำไปใช้สร้างเป็นอุปกรณ์ได้เลย และไม่ต้องนำไปเผาเพื่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างอีก ดังนั้นผลการตรวจสอบสมบัติการเก็บประจุด้วยเทคนิคไซคลิกโวลตามิสทรีสามารถวิเคราะห์ได้ สำหรับรูปที่ 4.15 แสดงรูปของฟิล์มโคบอลต์ออกไซด์ที่เตรียมบนฐานรองรับที่เป็นโลหะเพื่อใช้เป็นขั้วไฟฟ้าในอุปกรณ์ซูเปอร์คาปาซิเตอร์

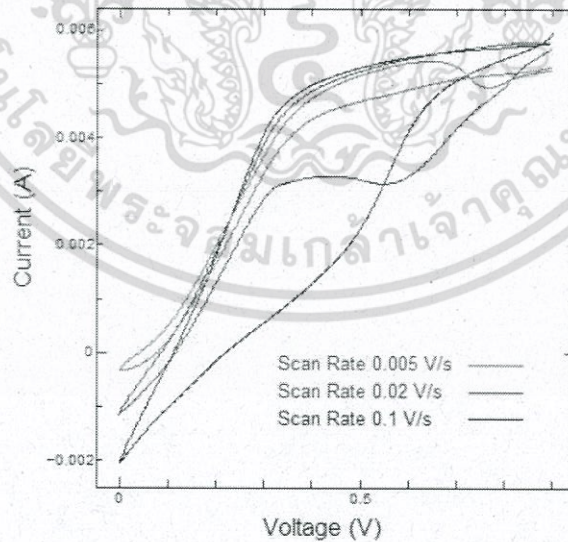


รูปที่ 4.15 ฟิล์มโคบอลต์ออกไซด์ที่เตรียมบนฐานรองรับที่เป็นโลหะเพื่อใช้เป็นขั้วไฟฟ้าในอุปกรณ์ซูเปอร์คาปาซิเตอร์

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลตามิสมิตรี จะเห็นได้ว่าจากตัวอย่างที่อุณหภูมิฐานรองรับ 200 องศาเซลเซียสดังรูปที่ 4.16 ไม่พบการเปลี่ยนแปลงทางเคมีอันเนื่องมาจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน และค่ากระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ 0.0014 แอมแปร์ รูปร่างของกราฟไซคลิกแสดงให้เห็นถึงการเก็บประจุไฟฟ้าที่ไม่ดีนัก ผลจากอัตราการสแกนที่มีค่ามากจะทำให้ขนาดของไซคลิกมีขนาดใหญ่ ซึ่งเป็นไปตามทฤษฎีของตัวเก็บประจุ

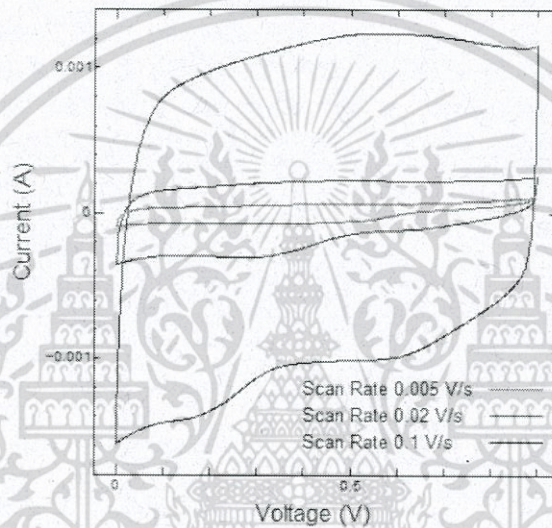


รูปที่ 4.16 ผลการวิเคราะห์หาค่าความจุไฟฟ้าของเงื่อนไขอุณหภูมิฐานรองรับ 200 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.17 ผลการวิเคราะห์หาค่าความจุไฟฟ้าของเงื่อนไขอุณหภูมิฐานรองรับ 250 องศาเซลเซียส

สำหรับตัวอย่างที่เตรียมที่อุณหภูมิฐานรองรับ 250 องศาเซลเซียสนั้น จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลตามิตรีดังรูปที่ 4.17 จะเห็นได้ว่าจากตัวอย่างที่อุณหภูมิฐานรองรับ 250 องศาเซลเซียส พบการเปลี่ยนแปลงทางเคมีอันเนื่องมาจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันแต่ยังได้ผลที่ไม่ดีนัก แต่มีความแตกต่างจากที่อุณหภูมิฐานรองรับ 250 องศาเซลเซียส และค่ากระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ 0.006 แอมแปร์ รูปร่างของไซคลิกแสดงให้เห็นถึงการเก็บประจุไฟฟ้าที่ไม่ดีนัก ผลจากอัตราการสแกนที่มีค่ามากจะทำให้ขนาดของไซคลิกมีขนาดใหญ่ ซึ่งเป็นไปตามทฤษฎีของตัวเก็บประจุ

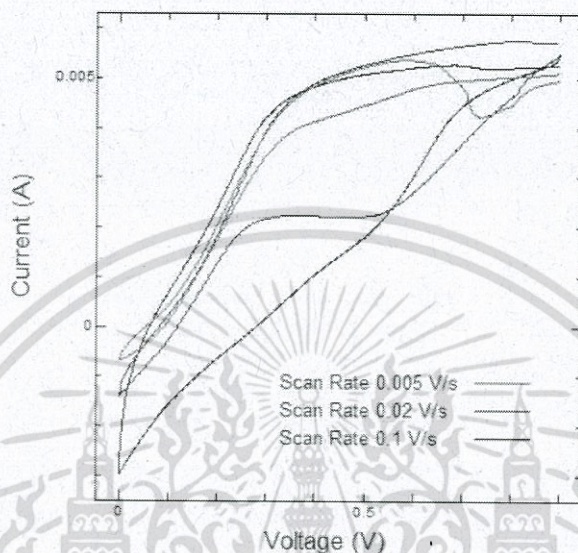


รูปที่ 4.18 ผลการวิเคราะห์ค่าความจุไฟฟ้าของเงื่อนไขอุณหภูมิฐานรองรับ 300 องศาเซลเซียส

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลตามิตรีดังรูปที่ 4.18 จะเห็นได้ว่าจากตัวอย่างที่เตรียมที่อุณหภูมิฐานรองรับ 300 องศาเซลเซียส จะพบการเปลี่ยนแปลงทางเคมีอันเนื่องมาจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน แต่มีความแตกต่างจากที่อุณหภูมิฐานรองรับ 200 และ 250 องศาเซลเซียส และค่ากระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ 0.0012 แอมแปร์ รูปร่างของไซคลิกแสดงให้เห็นถึงการเก็บประจุไฟฟ้าที่ดี แต่มีค่ากระแสที่ต่ำ เนื่องจากลักษณะของผิวฟิล์มยังไม่มีพื้นที่ผิวมากพอจะเก็บประจุปริมาณมาก อย่างไรก็ตามเงื่อนไขนี้สามารถพัฒนาต่อเพื่อให้ได้ความจุไฟฟ้าสูงขึ้นได้ จึงทำให้ค่ากระแสต่ำ ผลจากอัตราการสแกนที่มีค่ามากจะทำให้ขนาดของไซคลิกมีขนาดใหญ่ ซึ่งเป็นไปตามทฤษฎีของตัวเก็บประจุ

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลตามิตรีดังรูปที่ 4.19 จะเห็นได้ว่าจากตัวอย่างที่อุณหภูมิฐานรองรับ 350 องศาเซลเซียส จะพบการเปลี่ยนแปลงทางเคมีอันเนื่องมาจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันแต่ไม่ดีขึ้น แต่มีความแตกต่างจากที่อุณหภูมิฐานรองรับ 200 และ 300 องศาเซลเซียส และค่ากระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ 0.006 แอมแปร์ รูปร่างของไซคลิกแสดงให้เห็นถึงการเก็บประจุ

ไฟฟ้าที่ไม่ดีนัก แต่มีค่าผลต่างกระแสสูงสุด และต่ำสุดมาก จึงทำให้ได้ไซคลิกที่ใหญ่ ให้ผลของความจุได้ดี แต่ต้องพัฒนาด้วยการปรับปรุงโครงสร้าง ผลจากอัตราการสแกนที่มีค่ามากจะทำให้ขนาดของไซคลิกมีขนาดใหญ่ ซึ่งเป็นไปตามทฤษฎีของตัวเก็บประจุ



รูปที่ 4.19 ผลการวิเคราะห์ค่าความจุไฟฟ้าของเงื่อนไขอุณหภูมิฐานรองรับ 350 องศาเซลเซียส

จากนั้นนำผลที่ได้ทั้งหมดมาคำนวณความจุไฟฟ้าจำเพาะของอุปกรณ์ที่สร้างจากขั้วไฟฟ้าที่เป็นฟิล์มโพลีออกไซด์ จากสมการ

$$C = \int_{E_1}^{E_2} \frac{i(E)dE}{2(E_2 - E_1)mv} \quad (4.2)$$

เมื่อ C คือค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะของอุปกรณ์ที่สร้างขึ้น E_1 และ E_2 คือค่าแรงดันไฟฟ้าในการวัดไซคลิกโวลตามิสมิ $i(E)$ คือค่ากระแสไฟฟ้าที่ขึ้นกับแรงดันในการวัดไซคลิกโวลตามิสมิ m คือ มวลของชั้นฟิล์มที่ปลูก

โดยผลที่ได้จากการคำนวณความจุจำเพาะถูกแสดงดังตารางที่ 4.5 โดยจากผลการคำนวณดังตารางที่ 4.5 พบว่า ที่ เงื่อนไขอุณหภูมิฐานรองรับ 350 องศาเซลเซียส ณ อัตราการสแกน 0.02 V/s จะมีค่าความจุจำเพาะมากที่สุด ที่ 57.425 ฟารัดต่อกรัม F/g รองลงมาคือ เงื่อนไขอุณหภูมิฐานรองรับ 300 องศาเซลเซียส มีค่าความจุจำเพาะ 31.718 F/g และที่น้อยที่สุดคือที่ เงื่อนไขอุณหภูมิฐานรองรับ 200 องศาเซลเซียส มีค่าความจุจำเพาะ 1.543 F/g

ตารางที่ 4.5 ผลการคำนวณค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่เงื่อนไขของการเตรียมที่อุณหภูมิฐานรองรับแตกต่างกัน

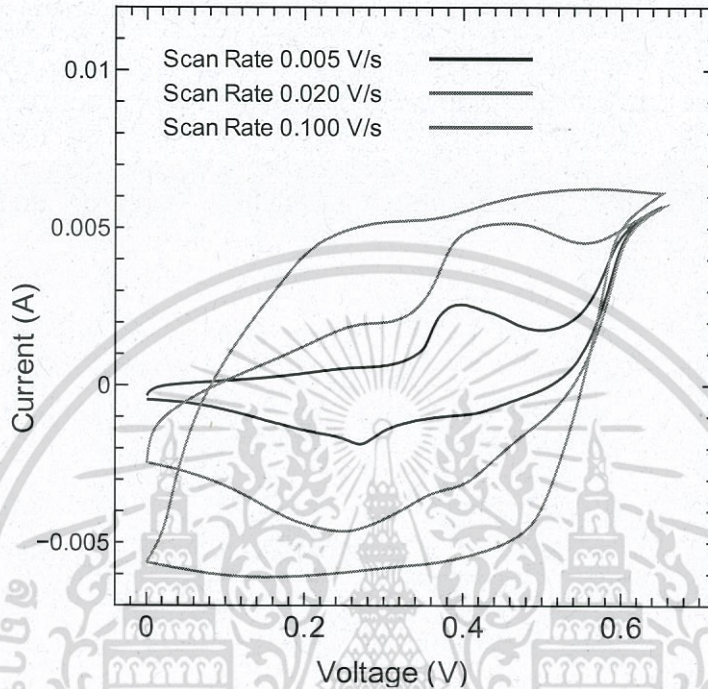
อุณหภูมิฐานรองรับ (องศาเซลเซียส)	Scan Rate (V/s)	ความจุไฟฟ้าจำเพาะ (F/g)
200	0.100	0.603
	0.020	1.543
	0.005	2.500
250	0.100	9.276
	0.020	30.791
	0.005	29.253
300	0.100	34.537
	0.020	31.718
	0.005	29.793
350	0.100	18.222
	0.020	57.425
	0.005	38.218

4.5.2 สมบัติการเก็บประจุไฟฟ้าจากฟิล์มที่เตรียมด้วยเงื่อนไขของอุณหภูมิในการเผา

สำหรับการศึกษาผลของเงื่อนไขของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาที่แตกต่างกัน โดยจะทำการเตรียมฟิล์มโคบอลต์ออกไซด์ที่อุณหภูมิฐานรองรับ 100 องศาเซลเซียส แล้วนำฟิล์มที่เตรียมได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 350, 450 และ 550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในบรรยากาศปกติ แล้วนำฟิล์มที่ได้มาสร้างเป็นอุปกรณ์ซูเปอร์คาปาซิเตอร์โดยใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เป็น โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ (1M, KOH) และใช้ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเป็นขั้ว Ag/AgCl สำหรับขั้วไฟฟ้า counter ใช้เป็นแผ่นแพลทินัม (Pt sheet) หลังจากนั้นจะทำการวัดค่าความจุไฟฟ้าจากเทคนิคไซคลิกโวลตามิสทรีสำหรับฟิล์มตามเงื่อนไขของอุณหภูมิที่เผาที่แตกต่างกันนั้น เนื่องจากจะพบว่าจะมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างในตัวเนื้อฟิล์มทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างภายในตัวเนื้อฟิล์ม ดังนั้นผลการตรวจสอบสมบัติการเก็บประจุด้วยเทคนิคไซคลิกโวลตามิสทรีสามารถวิเคราะห์ได้

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลตามิสทรี จะเห็นได้ว่าจากตัวอย่างที่เผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ดังรูปที่ 4.20 จะพบการเปลี่ยนแปลงทางเคมีอันเนื่องมาจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน

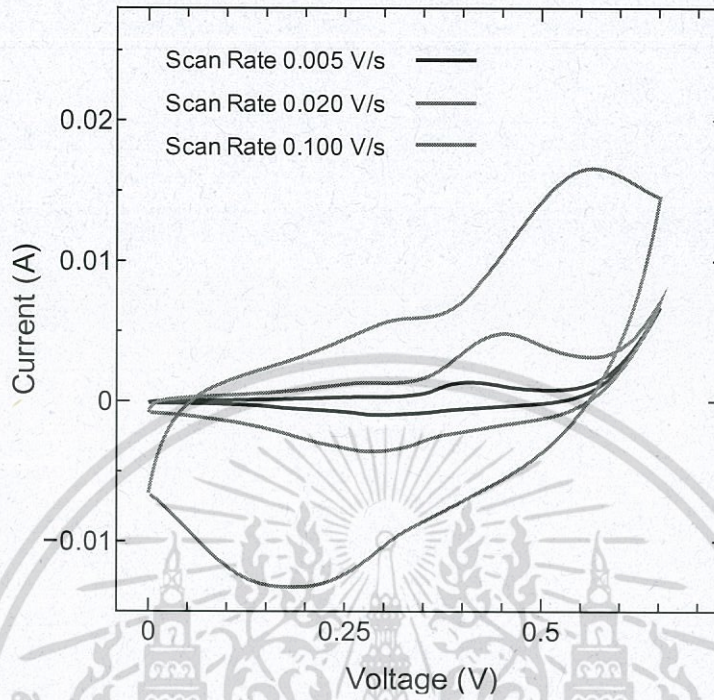
และค่ากระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ 0.006 แอมแปร์ รูปร่างของกราฟไซคลิกแสดงให้เห็นถึงลักษณะการเก็บประจุไฟฟ้า ผลจากอัตราสแกนที่มีค่ามากจะทำให้ขนาดของไซคลิกมีขนาดที่ใหญ่มากขึ้น



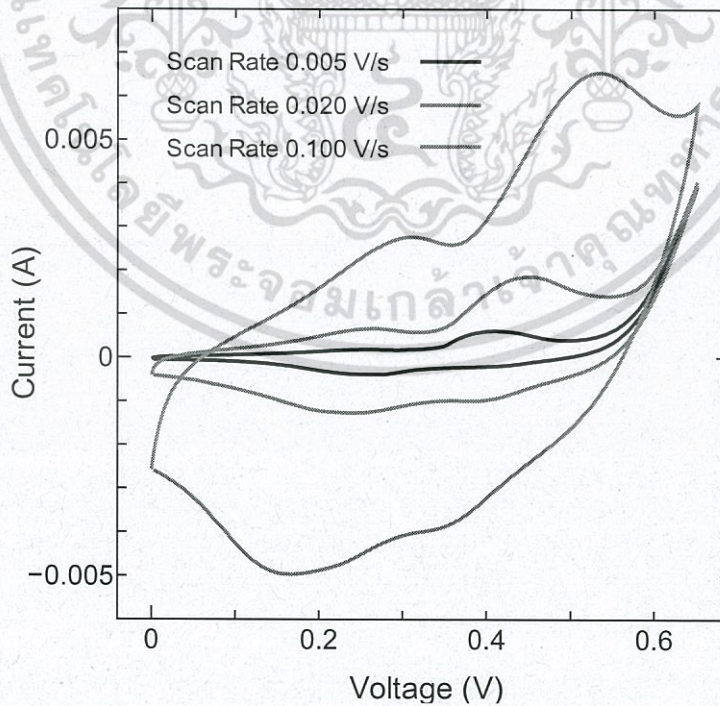
รูปที่ 4.20 ผลการวิเคราะห์หาค่าความจุไฟฟ้าของเงินไอการเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส

สำหรับตัวอย่างที่เผาที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลตามิตรี จะแสดงดังรูปที่ 4.21 จากรูปจะพบการเปลี่ยนแปลงทางเคมีอันเนื่องมาจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันในชั้นฟิล์ม และค่ากระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ 0.015 แอมแปร์ รูปร่างของกราฟไซคลิกแสดงให้เห็นถึงลักษณะการเก็บประจุไฟฟ้า โดยที่ผลจากอัตราสแกนที่มีค่ามากจะทำให้ขนาดของไซคลิกมีขนาดที่ใหญ่มากขึ้น

สำหรับตัวอย่างที่เผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลตามิตรี จะแสดงดังรูปที่ 4.22 จากรูปจะพบการเปลี่ยนแปลงทางเคมีอันเนื่องมาจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันในชั้นฟิล์ม และค่ากระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ 0.007 แอมแปร์ รูปร่างของกราฟไซคลิกแสดงให้เห็นถึงลักษณะการเก็บประจุไฟฟ้า โดยที่ผลจากอัตราสแกนที่มีค่ามากจะทำให้ขนาดของไซคลิกมีขนาดที่ใหญ่มากขึ้น



รูปที่ 4.21 ผลการวิเคราะห์ค่าความจุไฟฟ้าของเงินไอการเผาที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.22 ผลการวิเคราะห์ค่าความจุไฟฟ้าของเงินไอการเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส

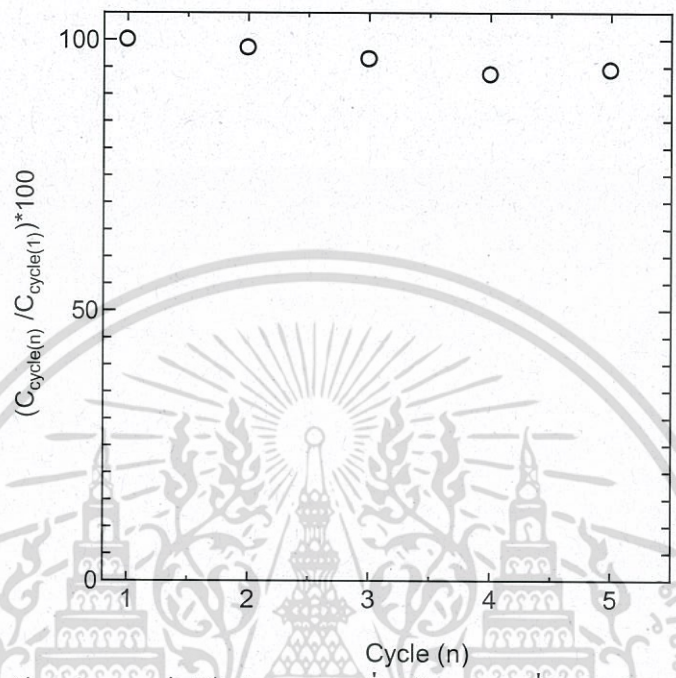
จากนั้นนำผลที่ได้ทั้งหมดมาคำนวณความจุไฟฟ้าจำเพาะของอุปกรณ์ที่สร้างจากขั้วไฟฟ้าที่เป็นฟิล์มโพลีเอทิลีนออกไซด์ ตามสมการที่ (4.2) โดยผลที่ได้จากการคำนวณความจุจำเพาะของฟิล์มบางโพลีเอทิลีนออกไซด์ที่เงื่อนไขของอุณหภูมิในการเผาที่แตกต่างกัน จะแสดงดังตารางที่ 4.6 โดยจากการคำนวณดังตาราง พบว่า ที่เงื่อนไขของอุณหภูมิในการเผาที่ 350 องศาเซลเซียส ที่ อัตราการสแกน 0.005 V/s จะมีค่าความจุจำเพาะมากที่สุด ที่ 375.480 F/g รองลงมาคือที่ เงื่อนไขอุณหภูมิในการเผาเดียวกันที่ อัตราการสแกน 0.020 V/s มีค่าความจุจำเพาะ 182.451 F/g และที่น้อยที่สุดคือที่ เงื่อนไขอุณหภูมิในการเผาที่ 550 องศาเซลเซียส ที่อัตราการสแกน 0.100 V/s โดยมีค่าความจุจำเพาะที่ 8.268 F/g

ตารางที่ 4.6 ผลการคำนวณค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่เงื่อนไขของการเผาที่อุณหภูมิแตกต่างกัน

อุณหภูมิที่ใช้ในการเผา (องศาเซลเซียส)	Scan Rate (V/s)	ความจุไฟฟ้าจำเพาะ (F/g)
350	0.100	60.015
	0.020	182.451
	0.005	375.480
450	0.100	41.931
	0.020	57.529
	0.005	90.693
550	0.100	8.268
	0.020	12.652
	0.005	24.187

สำหรับการศึกษาเสถียรภาพของค่าความจุไฟฟ้า จะทำได้โดยจากการวัดค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะของฟิล์มที่เผาที่อุณหภูมิ 350 ในเงื่อนไขของ Scan rate ที่ 0.005 V/s เป็นจำนวน 5 รอบ เพื่อศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงของค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะ ดังรูปที่ 4.23 ซึ่งจะพบว่าเมื่อทำการวัดค่าความจุไฟฟ้าที่เสมือนเป็นการทำงานของตัวเก็บประจุในรูปแบบของการอัดประจุ (charge) และคายประจุ (discharge) เป็นรอบนั้น เมื่อคำนวณค่าความจุไฟฟ้าแล้วเปรียบเทียบกับค่าความจุไฟฟ้าเริ่มต้นจะพบว่าเมื่อจำนวนรอบของการอัดและการคายประจุผ่านไปจำนวน 5 รอบจะพบว่าค่าความจุไฟฟ้า ยังมีค่าอยู่ที่ประมาณ 94% ของค่าความจุไฟฟ้าแรกเริ่มซึ่งแสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางโพลีเอทิลีนออกไซด์ที่ เตรียม ได้มีประสิทธิภาพที่น่าจะสามารถนำไปใช้สร้างเป็นอุปกรณ์ซูเปอร์คาปาซิเตอร์ โดยการลดลงของค่าความ

จุลไฟฟ้านั้น อาจเกิดจากการเสื่อมสภาพของฟิล์ม โลบอลลอกไซด์อันเนื่อง มาจากกระบวนการอัดและ คายประจุนั่นเอง



รูปที่ 4.23 ผลการเปรียบเทียบค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะของเงื่อนไขการเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียสที่ จำนวนครั้งต่างๆ

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและแนวทางการพัฒนา

จากผลการทดลองพบว่าผลของความเข้มข้นของสารละลายโคบอลต์ในเตรตที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการปลูกฟิล์ม ส่งผลกระทบกับปริมาณสารที่อยู่บนตัวอย่างเท่านั้น ไม่ส่งผลกระทบต่อโครงสร้างใดๆ ต่อตัวอย่าง ผลกระทบของอุณหภูมิฐานรองรับมีผลกับการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของโคบอลต์ออกไซด์บนตัวอย่างอย่างเห็นได้ชัด ในอุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส พบโครงสร้างโคบอลต์(II)ออกไซด์ ยืนยันได้จากผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ และยังพบการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างที่อุณหภูมิฐานรองรับ 300 และ 350 องศาเซลเซียส พบโครงสร้างโคบอลต์(II),(III)ออกไซด์ ยืนยันได้จากผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เช่นกัน ผลการวิเคราะห์สมบัติทางแสง พบว่าโคบอลต์ออกไซด์ที่อยู่บนตัวอย่างมี 2 โครงสร้างคือ โคบอลต์(II)ออกไซด์ และโคบอลต์(II),(III)ออกไซด์ โดยพบ 2 แถบพลังงานต้องห้ามในอุณหภูมิฐานรองรับ 300 และ 350 องศาเซลเซียส และได้ตรวจสอบจนทราบถึงโครงสร้างหลัก เป็นโคบอลต์(II)ออกไซด์ ส่วนตำหนักเกิดจาก โคบอลต์(II),(III)ออกไซด์ ที่มี Co^{3+} อยู่ในโครงสร้าง อีกเงื่อนไขที่มีผลกระทบต่อเปลี่ยนแปลงโครงสร้างอย่างเห็นได้ชัดคือผลกระทบของอุณหภูมิในการเผา เนื่องจากเป็นการให้ความร้อนกับตัวอย่างเหมือนกัน โดยพบการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเป็นแบบผสม โคบอลต์(II)ออกไซด์ และโคบอลต์(II),(III)ออกไซด์ ในอุณหภูมิ 350 , 450 และ 550 องศาเซลเซียส พบการเลื่อนตำแหน่งของการดูดกลืนแสง ที่ความยาวคลื่นประมาณ 700 นาโนเมตร ส่งผลให้แถบพลังงานต้องห้ามมีค่าลดลง เนื่องจากมีตำหนักของ Co^{3+} มากขึ้น และในอุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส คาดว่าปริมาณของโคบอลต์(II)ออกไซด์ และโคบอลต์(II),(III)ออกไซด์มีค่าใกล้เคียงกัน ซึ่งดูจากปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นจากการคำนวณแถบพลังงานต้องห้าม ผลกระทบจากระยะเวลาในการปลูกฟิล์ม ส่งผลกับปริมาณสารที่อยู่บนตัวอย่าง และส่งผลกับลักษณะผิวของฟิล์ม เมื่อระยะเวลาในการปลูกมาก ฟิล์มยังมีขนาดของเกรนใหญ่ขึ้น และมีโอกาสพบรอยแตกมากขึ้น สุดท้ายจากการศึกษาสมบัติการเก็บประจุไฟฟ้าโดยเลือกเงื่อนไขอุณหภูมิฐานรองรับ พบว่าที่อุณหภูมิฐานรองรับ 300 องศาเซลเซียส มีลักษณะการเก็บประจุที่ดี แต่มีค่ากระแสสูงสุดต่ำ จึงต้องพัฒนาในส่วนของพื้นที่ผิวต่อไป เพื่อให้ได้ความจุไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น ส่วนเงื่อนไขที่ให้ความจุดีที่สุดคือ ที่ เงื่อนไขอุณหภูมิในการเผาที่ 350 องศาเซลเซียส ที่ อัตราการสแกน 0.005 V/s จะมีค่าความจุจำเพาะมากที่สุด ที่ 375.480 F/g รองลงมาคือ ที่ เงื่อนไขอุณหภูมิในการเผาเดียวกันที่อัตราการสแกน 0.020 V/s มีค่าความจุจำเพาะ 182.451 F/g สำหรับการศึกษาลักษณะของค่าความจุไฟฟ้า จะทำได้โดยจากการวัดค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะ ของฟิล์มที่เผาที่อุณหภูมิ 350 ในเงื่อนไขของ Scan rate ที่ 0.005 V/s เป็นจำนวน 5 รอบค่าความจุไฟฟ้า ยังมี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ค่าอยู่ที่ประมาณ 94% ของค่าความจุไฟฟ้าแรกเริ่มซึ่งแสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางโคบอลต์ออกไซด์ที่เตรียมได้มีประสิทธิภาพที่น่าจะสามารถนำไปใช้สร้างเป็นอุปกรณ์ซูเปอร์คาปาซิเตอร์ โดยการลดลงของค่าความจุไฟฟ้านั้น อาจเกิดจากการเสื่อมสภาพของฟิล์มโคบอลต์ออกไซด์อันเนื่องมาจากกระบวนการอัดและคายประจุนั่นเอง



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

- [1] Jun Zheng, Jing Liu ,Dongping Lv, Qin Kuang, Zhiyuan Jiang, Zhaoxiong Xie, RongbinHuang and Lansun Zheng, “A Facilesynthesisofflower-like Co₃O₄ porous spheresforthelithium-ion battery electrode”, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 183, pp. 600-650, 2010
- [2] Abdullah M. Al-Enizi, Ahmed A. Elzatahry, Abdel-Rahman I. Soliman and Salem S.Al-Theyab, “Electrospinning Synthesis and Electrochemical Performance of Cobalt oxide/Carbon Nanofibers Nanocomposite Based PVA for Fuel Cell Applications”, *International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE*, vol. 7, pp. 12646-12655, 2012
- [3] Long Wang, Yan Yu, Pi-Ce Chen and Chun-Hua Chen, “Electrospun carbon–cobalt composite nanofiber as an anode material for lithium ion batteries”, *Scripta Materialia*, vol. 58, pp. 405-408, 2008.
- [4] Yi Sun, Chun Du, Xu-Yong Feng, Yan Yu, Ingo Lieberwirth and Chun-Hua Chen, “Electrostatic spray deposition of nanoporous CoO/Co composite thin films as anode materials for lithium-ion batteries”, *Applied Surface Science*, vol. 259, pp. 769-773, 2012.
- [5] Daixiong Zhang, Xueming Lin, Xiaogang Guo and Chuan Lai, “Fabrication of cobaltoxide (Co₃O₄) coating by electrophoretic deposition”, *Materials Letters* , vol. 126, pp. 211-213, 2014.
- [6] Hai-jing Liu, Shou-hang Bo, Wang-jun Cui, Feng Li, Cong-xiao Wang and Yong-yao Xia, “ Nano-sized cobalt oxide/mesoporous carbon sphere composites as negative electrode material for lithium-ion batteries”, *Electrochimica Acta*, vol. 53, pp. 6497-6503, 2008.
- [7] Wen-Li Yao, Jiu-Lin Wang, Jun Yang and Guo-Dong Du, “ Novel carbon nanofiber-cobalt oxide composites for lithium storage with large capacity and high reversibility”, *Journal of Power Sources*, vol. 176, pp. 369-372, 2008.
- [8] Hui Qiao, Lifen Xiao, Zhi Zheng, Haowen Liu, Falong Jia and Lizhi Zhang, “ One-pot synthesis of CoO/C hybrid microspheres as anode materials for lithium-ion batteries”, *Journal of Power Sources*, vol. 185, pp. 486-491, 2008.

- [9] Romana Drasovean , Regina Monteiro , Elvira Fortunato and Viorica Musat, “ Optical properties of cobalt oxide films by a dipping sol–gel process”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 352, pp. 1479-1485, 2006.
- [10] K.K. Purushothaman , B.Sethuraman , M.P.Anupama , M.Dhanasankar and G. Muralidharan , “Optical structural and electrochromic properties of cobalt oxide films prepared via the sol–gel route ”, *Materials Science in Semiconductor Processing* , vol. 16, pp. 1410-1415, 2013.
- [11] J.M. Xu , J. Zhang , B.B. Wang and F. Liu, “ Shape-regulated synthesis of cobalt oxide and its gas-sensing property”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 619, pp. 361-367, 2015.
- [12] Kiran Kumari, Vazid Ali, Rajesh Gupta, G.B.V.S. Lakshmi and M. Zulfeqar, “ Synthesis and Characterization of Cobalt Nitrate Hexahydrat Co (NO₃)₂·6H₂O Doped Polyaniline Composite”, *Chitkara Chemistry Review*, vol. 1, pp. 35-45, 2013.
- [13] Wenli Yao, Jun Yang, Jiulin Wang and Liang Tao, “Synthesis and electrochemical performance of carbon nanofiber–cobalt oxide composites”, *Electrochimica Acta*, vol. 53, pp. 7326-7330, 2008.
- [14] Nasser A. M. Barakat, Myung Seob Khil, Faheem A. Sheikh and Hak Yong Kim, “Synthesis and Optical Properties of Two Cobalt Oxides (CoO and Co₃O₄) Nanofibers Produced by Electrospinning Process”, *J. Phys. Chem.*, vol. 112, pp. 12225-12233, 2008.
- [15] C.H. Chen, E.M. Kelder and J. Schoonman “Unique porous LiCoO₂ thin layers prepared by electrostatic spray deposition”, *Journal of Materials Science*, vol. 31, pp. 5437-5447, 1996.
- [16] ยูวัฒน์ บุญหนัก, “การปลูกฟิล์มบางอนุภาคนาโนเงินโดยระบบการพ่นด้วยไฟฟ้าสถิตสำหรับการประยุกต์ใช้เป็นเซนเซอร์ความชื้น”, วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, 2554.
- [17] ชานินทร์ แดงกวารัมย์ และ จิราภรณ์ กิตติกุล, “การประดิษฐ์ไมโครเซนเซอร์ทางเคมีไฟฟ้าสำหรับตรวจวัดตะกั่วสำหรับงานภาคสนามในน้ำฝิ่งในเขตอำเภอแม่ริม จังหวัดเชียงใหม่”, รายงานผลการวิจัย มหาวิทยาลัยแม่โจ้, 2557.
- [18] [online], Available: en.globtek.com/power-supplies
- [19] [online], Available: www.bruker.com/.../d8-discover
- [20] [online], Available: www.metrohm-autolab.com

- [21] [online], Available: www2.warwick.ac.uk/fac/sci/physics/current/postgraduate/regs/mpags/ex5/techniques/structural/sem3/
- [22] [online], Available: <http://www.surfgroup.be/semedx>
- [23] Oliver Wilhelm. “Electrohydrodynamic spraying – Transport, mass and heat transfer of charged droplets and their application to the deposition of thin functional films” Doctor of sciences Swiss Federal Institute of Technology Zurich. 2004.
- [24] A. Jaworek, “Electrospray droplet sources for thin film deposition”, Journal of Materials Science, vol. 42, 2007, pp. 266-297.
- [25] [online], Available: <https://fys.kuleuven.be/iks/nvsf/experimental-facilities/x-ray-diffraction-2013-bruker-d8-discover>
- [26] ทุดิยาภรณ์ ทิววงศ์. “การปลูกฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำไฮบริดแบบหลายชั้นสารอินทรีย์คอปเปอร์ฟทาโลไซยาไนน์และสารอนินทรีย์ซิงค์ซีลีไนด์โดยระบบระเหยสารด้วยลำอิเล็กตรอน” วิทยานิพนธ์ปรัชญาดุษฎีบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. 2552.

ข้อมูลประวัติคณะผู้วิจัย

1. ประวัติส่วนตัว

ชื่อ-สกุล นายเบญจพล ต้นอู๋

ตำแหน่งปัจจุบัน ผู้ช่วยศาสตราจารย์

ประวัติการศึกษา

ชื่อย่อปริญญา	สาขา	สถาบันที่จบ	ปีที่จบ
วท.บ.	ฟิสิกส์ประยุกต์	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้า เจ้าคุณทหารลาดกระบัง	2544
วท.ม.	ฟิสิกส์ประยุกต์	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้า เจ้าคุณทหารลาดกระบัง	2548
ปร.ค.	ฟิสิกส์ประยุกต์	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้า เจ้าคุณทหารลาดกระบัง	2552

สาขาวิจัยที่มีความชำนาญพิเศษ: ฟิล์มบาง สารกึ่งตัวนำ ไมโครคอนโทรลเลอร์

ผลงานวิจัย/งานสร้างสรรค์ที่ตีพิมพ์เผยแพร่ (ระดับชาติและนานาชาติ)

1. S. Khantham, **B. Tunhoo**, K. Onlaor, T. Thiawong, J. Nukeaw, "Electrical properties of dye-doped color tunable organic light emitting diode", *Canadian Journal of Chemical Engineering*, **90** (2012) 903-908. (IF2011: 0.748)
2. K. Onlaor, **B. Tunhoo**, P. Keeratithiwakorn, T. Thiawong, J. Nukeaw, "Electrical bistable properties of copper phthalocyanine at different deposition rates", *Solid-State Electronics*, **72** (2012) 60-66. (IF2011: 1.397)
3. K. Onlaor, **B. Tunhoo**, T. Thiawong, J. Nukeaw, "Electrical bistability of tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq3)/ZnSe organicinorganic bistable device", *Current Applied Physics*, **12** (2012) 331-336. (IF2011: 1.900)
4. S. Vanitparinyakul, P.Pattamang, A. Chanhom, T. Thiawong, **B. Tunhoo**, S.Porntheeraphat and J. Nukeaw, "Study of PDMS Compounds Using the Adhesion Force Determined by AFM Force Distance Curve Measurements", *Advanced Materials Research*, **93-94** (2010) 141-144.

5. Y. Boonnuk, A. Chanhom, T. Thiawong, **B. Tunhoo**, and J. Nukeaw, "Surface Morphology and Optical Properties of Silver Thin Film Prepared by Electrostatic Spray Deposition", *Advanced Materials Research*, **93-94** (2010) 149-152.
6. K. Onlaor, S. Khantham, **B. Tunhoo**, T. Thiawong, J. Nukeaw, "Charge Transfer Mechanism in Organic Memory Device", *Advanced Materials Research*, **93-94** (2010) 235-238.
7. P. Keeratithivakorn, **B. Tunhoo**, T. Thiawong, J. Nukeaw, "CoPc/CdS Hybrids Photovoltaic Device", *Advanced Materials Research*, **93-94** (2010) 570-573.
8. **B. Tunhoo** and J. Nukeaw, "Structural and Optical Properties of Low Temperature Evaporated Iron Phthalocyanine Thin Films", *Materials Research Innovations*, **13** (2009) 145-148. (IF2009: 1.723)
9. J. Nukeaw, K. Upracoat, S. Rahong, **B. Tunhoo**, and W. Yindeesuk, "Observation of optical transition energy in ZnSe/tris(8-hydroxyquinoline) aluminum(Alq3)/ZnSe single quantum wells by photoreflectance spectroscopy", *Physica E: low-dimensional systems & nanostructures*, **21** (2004) 1070-1073. (IF2004: 0.898)

2. ประวัติส่วนตัว

ชื่อ-สกุล นางสาวทศิยาภรณ์ ทิววงศ์

ตำแหน่งปัจจุบัน ผู้ช่วยศาสตราจารย์

ประวัติการศึกษา

ชื่อย่อปริญญา	สาขา	สถาบันที่จบ	ปีที่จบ
วท.บ.	ฟิสิกส์อุตสาหกรรม	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้า พระนครเหนือ	2541
วท.ม.	ฟิสิกส์ประยุกต์	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้า เจ้าคุณทหารลาดกระบัง	2545
ปร.ด.	ฟิสิกส์ประยุกต์	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้า เจ้าคุณทหารลาดกระบัง	2552

สาขาวิจัยที่มีความชำนาญพิเศษ: Thin film technology, Optical Characterization , Nanomaterials

ผลงานวิจัย/งานสร้างสรรค์ที่ตีพิมพ์เผยแพร่ (ระดับชาติและนานาชาติ)

1. K. Onlaor, B. Tunhoo, T. Thiwawong, J. Nukeaw, "Electrical properties and switching mechanisms of flexible organic-inorganic bistable devices", Applied Physics A, 112 (2013) 495-500. (IF2012: 1.545)
2. P. Keeratithiwakorn, K. Onlaor, T. Thiwawong and B. Tunhoo, "Impedance spectroscopy studies of DCM doped Alq₃ organic material", Advanced Materials Research, 802 (2013) 59-63. (SCOPUS)
3. T. Thiwawong, K. Onlaor, B. Tunhoo, "A humidity sensor based on silver nanoparticles thin film prepared by electrostatic spray deposition process", Advances in Materials Science and Engineering, (2013) 640428. (IF2012: 0.500)
4. S. Khantham, B. Tunhoo, K. Onlaor, T. Thiwawong, J. Nukeaw, "Electrical properties of dye-doped color tunable organic light emitting diode", Canadian Journal of Chemical Engineering, 90 (2012) 903-908. (IF2011: 0.748)

5. K. Onlaor, B. Tunhoo, P. Keeratithiwakorn, T. Thiwawong, J. Nukeaw, "Electrical bistable properties of copper phthalocyanine at different deposition rates", *Solid-State Electronics*, 72 (2012) 60-66. (IF2011: 1.397)
6. K. Onlaor, B. Tunhoo, T. Thiwawong, J. Nukeaw, "Electrical bistability of tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq3)/ZnSe organic-inorganic bistable device", *Current Applied Physics*, 12 (2012) 331-336. (IF2011: 1.900)
7. S. Vanitparinyakul, P. Pattamang, A. Chanhom, T. Thiwawong, B. Tunhoo, S. Porntheeraphat and J. Nukeaw, "Study of PDMS Compounds Using the Adhesion Force Determined by AFM Force Distance Curve Measurements", *Advanced Materials Research*, 93-94 (2010) 141-144.
8. Y. Boonnuk, A. Chanhom, T. Thiwawong, B. Tunhoo, and J. Nukeaw, "Surface Morphology and Optical Properties of Silver Thin Film Prepared by Electrostatic Spray Deposition", *Advanced Materials Research*, 93-94 (2010) 149-152. (SCOPUS)
9. K. Onlaor, S. Khantham, B. Tunhoo, T. Thiwawong, J. Nukeaw, "Charge Transfer Mechanism in Organic Memory Device", *Advanced Materials Research*, 93-94 (2010) 235-238. (SCOPUS)
10. P. Keeratithiwakorn, B. Tunhoo, T. Thiwawong, J. Nukeaw, "CoPc/CdS Hybrids Photovoltaic Device", *Advanced Materials Research*, 93-94 (2010) 570-573. (SCOPUS)
11. T. Thiwawong, J. Nukeaw, "Organic/Inorganic Multilayer Hybrid Thin Film of: Effect of Substrate Temperature", *Materials Research Innovations*, 13 (2009) 165-167. (IF2009: 1.723)

3. ประวัติส่วนตัว

ชื่อ-สกุล นาย กรกช อ่อนละออ

ตำแหน่งปัจจุบัน อาจารย์

ประวัติการศึกษา

ชื่อย่อปริญญา	สาขา	สถาบันที่จบ	ปีที่จบ
วท.บ.	ฟิสิกส์ประยุกต์	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้า เจ้าคุณทหารลาดกระบัง	2550
ปร.ด.	นาโนวิทยาและนาโน เทคโนโลยี	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้า เจ้าคุณทหารลาดกระบัง	2555

สาขาวิจัยที่มีความชำนาญพิเศษ: Thin film technology, Optical Characterization , Nanomaterials

ผลงานวิจัย/งานสร้างสรรค์ที่ตีพิมพ์เผยแพร่ (ระดับชาติและนานาชาติ)

1. K. Onlaor, B. Tunhoo, T. Thiawong, J. Nukeaw, "Electrical properties and switching mechanisms of flexible organic-inorganic bistable devices", Applied Physics A, 112 (2013) 495-500. (IF2012: 1.545)
2. P. Keeratithiwakorn, K. Onlaor, T. Thiawong and B. Tunhoo, "Impedance spectroscopy studies of DCM doped Alq3 organic material", Advanced Materials Research, 802 (2013) 59-63. (SCOPUS)
3. T. Thiawong, K. Onlaor, B. Tunhoo, "A humidity sensor based on silver nanoparticles thin film prepared by electrostatic spray deposition process", Advances in Materials Science and Engineering, (2013) 640428. (IF2012: 0.500)
4. S. Khantham, B. Tunhoo, K. Onlaor, T. Thiawong, J. Nukeaw, "Electrical properties of dye-doped color tunable organic light emitting diode", Canadian Journal of Chemical Engineering, 90 (2012) 903-908. (IF2011: 0.748)
5. K. Onlaor, B. Tunhoo, P. Keeratithiwakorn, T. Thiawong, J. Nukeaw, "Electrical bistable properties of copper phthalocyanine at different deposition rates", Solid-State Electronics, 72 (2012) 60-66. (IF2011: 1.397)

6. K. Onlaor, B. Tunhoo, T. Thiwawong, J. Nukeaw, "Electrical bistability of tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq₃)/ZnSe organic-inorganic bistable device", *Current Applied Physics*, 12 (2012) 331-336. (IF2011: 1.900)
7. K. Onlaor, S. Khantham, B. Tunhoo, T. Thiwawong, J. Nukeaw, "Charge Transfer Mechanism in Organic Memory Device", *Advanced Materials Research*, 93-94 (2010) 235-238. (SCOPUS)





เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้