

การเตรียมและวิเคราะห์สมบัติของผงอินเดียมทินออกไซด์
ด้วยเทคนิคตกตะกอนผ่านเยื่อเลือกผ่าน

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF INDIUM TIN OXIDE
POWDER BY SELECTIVE MEMBRANE PRECIPITATION TECHNIQUE

พัชราภรณ์ อธิวิสิษฐ์

PATCHARAPORN ITTHIVISIT

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

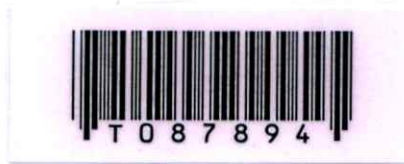
พ.ศ. 2551

KMITL-2008-SC-M-012-046

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การเตรียมและวิเคราะห์สมบัติของผงอินเดียมทินออกไซด์
ด้วยเทคนิคตกตะกอนผ่านเยื่อเลือกผ่าน

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF INDIUM TIN OXIDE
POWDER BY SELECTIVE MEMBRANE PRECIPITATION TECHNIQUE



พัชรภรณ์ อิทธีวิสิษฐ์

PATCHARAPORN ITTHIVISIT

เลขหมู่.....
เลขทะเบียน..... 87894
วัน,เดือน,ปี..... 19 ส.ค. 2552



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
พ.ศ. 2551

KMITL-2008-SC-M-012-046

**PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF INDIUM TIN OXIDE
POWDER BY SELECTIVE MEMBRANE PRECIPITATION TECHNIQUE**

PATCHARAPORN ITTHIVISIT

**A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE IN CHEMISTRY
FACULTY OF SCIENCE
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
2008
KMITL-2008-SC-M-012-046**

COPYRIGHT 2008

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ใบรับรองวิทยานิพนธ์

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การเตรียมและวิเคราะห์สมบัติของผงอินเดียมทินออกไซด์ ด้วยเทคนิคตกตะกอนผ่านเยื่อเลือกผ่าน
Preparation and Characterization of Indium Tin Oxide Powder by Selective Membrane Precipitation Technique

นักศึกษา นางสาวพัชราภรณ์ อธิธิวิศิษฎ์
รหัสประจำตัว 46068804
ปริญญา วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา เคมี (เคมีอนินทรีย์)
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ รศ.ดร.ศักดา ไตรศักดิ์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ดร.สามารถ กงทวีเลิศ

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์		ลายมือชื่อ
ดร.นราธิป	วิทยาการ	นราธิป วิชากร
รศ.ดร.ศักดา	ไตรศักดิ์	ศักดา ไตรศักดิ์
ดร.สามารถ	กงทวีเลิศ	สามารถ กงทวีเลิศ
รศ.ดร.สมศักดิ์	วรมงคลชัย	สมศักดิ์ วรมงคลชัย
ดร.ณัฐจิตา	ชวนเกริกกุล	ณัฐจิตา ชวนเกริกกุล

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

วัน / เดือน / ปี ที่สอบ 13 ตุลาคม 2551 เวลา 13.30 น. เป็นต้นไป

สถานที่สอบ ณ อาคารจุฬารามวลัยลักษณ์ 2 ห้อง 308

คณะวิทยาศาสตร์รับรองแล้ว

ธีรวัฒน์ มงคลอัครวัฒน์

(รองศาสตราจารย์ ดร.ธีรวัฒน์ มงคลอัครวัฒน์)

คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

วันที่ 29 เดือน ตุลาคม พ.ศ. 2551

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การเตรียมและวิเคราะห์สมบัติของผงอินเดียมทินออกไซด์ด้วยเทคนิคตกตะกอนผ่านเยื่อเลือกผ่าน
นักศึกษา	นางสาวพัชรภรณ์ อธิธิวิศิษฎ์
รหัสประจำตัว	46068804
ภาควิชา	ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปริญญา	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา	เคมี (เคมีอนินทรีย์)
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	รศ.ดร.ศักดา ไตรศักดิ์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ดร.สามารถ คงทวีเลิศ

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ ได้ทำการเตรียมผงอินเดียมทินออกไซด์ (ITO) ที่เตรียมด้วยเทคนิคการตกตะกอนผ่านเยื่อเลือกผ่านโดยกระบวนการโซล เจล ให้ได้สัดส่วนโดยโมลของอินเดียมต่อทิน ที่เหมาะสมต่อการเกิดวัฏภาคเชิงเดี่ยวของ ผงอินเดียมทินออกไซด์ ($\text{In}_2\text{Sn}_2\text{O}_{7-x}$) ศึกษาผ่านกระบวนการไฮโดรไลซิสของสารละลายผสม ทั้งนี้สารละลายผสมเตรียมได้จากการผสม อินเดียมคลอไรด์ (InCl_3) และ ทินคลอไรด์ ($\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ในสารละลายอะซิติกอะซิโตนที่อุณหภูมิห้อง โดยมีสัดส่วนโดยโมลของ อินเดียมต่อทินเท่ากับ 1:1 7:3 8:2 และ 9:1 ตามลำดับ นำสารละลายผสมใส่ลงในเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่านจากนั้นทำการไฮโดรไลซิสเพื่อให้ตกตะกอนโดยใช้สารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่เข้มข้น 1 โมลาร์ ตะกอนที่ได้ถูกล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนและแยกออกด้วยเทคนิคการปั่นเหวี่ยงที่จำนวน 3000 รอบต่อนาที ผงที่ผ่านการตกตะกอนถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการสลายตัวทางความร้อน (Thermal Gravimetric Analysis: TGA) ผลดังกล่าวถูกนำมาใช้พิจารณาเงื่อนไขในกระบวนการเผาแคลไซน์ผงอินเดียมทินออกไซด์ ผงละเอียดที่ผ่านการเผาแคลไซน์แล้วถูกตรวจสอบโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction: XRD) และ เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy: FT-IR) เพื่อหาความบริสุทธิ์และความเป็นผลึกของผงละเอียด

คำสำคัญ : อินเดียมทินออกไซด์(ITO) / โซล เจล / ตกตะกอน

Thesis Title	Preparation and Characterization of Indium Tin Oxide Powder by Selective Membrane Precipitation Technique
Student	Miss. Patcharaporn Itthivisit
Student ID.	46068804
Degree	Master of Science
Program	Chemistry (Inorganic Chemistry)
Year	2008
Thesis Advisors	Assoc. Prof. Dr. Sakda Trisak
Thesis Co-Advisor	Dr. Samart Kongtaweelert

ABSTRACT

In this research, Indium Tin Oxide (ITO) powders were prepared by selective membrane precipitation technique via sol gel process. The stoichiometry of In:Sn ratio for single phase Indium Tin Oxide ($\text{In}_2\text{Sn}_2\text{O}_{7-x}$) powder was studied by hydrolysis process of mixed solution. The mixed solution was prepared by mixing indium chloride (InCl_3) and tin chloride ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in acetylacetone at room temperature with indium to tin mole ratio 1:1, 7:3, 8:2, and 9:1 respectively. The mixed solutions were added into the membrane reactor then hydrolyzed to precipitate by 1 M NH_4OH solution. The precipitated powders were washed with deionized water and separated out by centrifuge at 3000 rpm. The precipitated powders were characterized by Thermogravimetric Analysis technique (TGA). The results are used to support the calcination processes of ITO powders. The XRD technique and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) are also used to investigate the purification and the crystallinity of powder.

Keyword: Indium Tin Oxide (ITO) / Sol gel / precipitation

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี ผู้วิจัยต้องขอกราบขอบพระคุณอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์อันประกอบด้วย รศ.ดร.ศักดา ไตรศักดิ์ และ ดร.สามารถ คงทวีเลิศ ที่ได้กรุณาถ่ายทอดความรู้ ให้แนวคิด คำแนะนำ คำปรึกษา และเอาใจใส่ในการดำเนินงานวิจัย ตลอดจนความปรารถนาดี ที่มีต่อศิษย์เสมอมา

ขอขอบพระคุณ ดร.นราธิป วิทยากร ที่กรุณาเป็นประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และให้คำแนะนำ ตรวจสอบวิทยานิพนธ์เพื่อให้วิทยานิพนธ์มีความสมบูรณ์มากขึ้น

ขอขอบพระคุณ รศ.ดร.สมศักดิ์ วรมงคลชัย และ ดร.ณัฐจิตา ชวนเกริกกุล ที่กรุณาเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และให้คำแนะนำ ตรวจสอบ แก้ไขวิทยานิพนธ์ให้ถูกต้องสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณอาจารย์ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่านที่ประสิทธิประสาทวิชาความรู้ และแนวคิดในการทำงานวิจัย

ขอขอบพระคุณนักวิทยาศาสตร์ เจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมี และเจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือคณะวิทยาศาสตร์ทุกๆ ท่าน ที่เอื้อเฟื้อ ให้ความอนุเคราะห์และช่วยเหลือให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี

ขอขอบคุณ พี่ๆ เพื่อนๆ น้องๆ ทุกท่าน สำหรับความปรารถนาดี กำลังใจ และความช่วยเหลืออันดี จนทำให้งานวิจัยสำเร็จลุล่วงด้วยดี ต้องขอภัยที่ไม่ได้เอ่ยนามมา ณ ที่นี้

สำหรับคุณงามความดีอันใดซึ่งเกิดจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ผู้เขียนขอมอบให้ครอบครัว อันประกอบด้วย บิดา มารดา น้องสาว น้องชาย น้องนิวตัน และ นัน ที่ให้กำลังใจ อยู่เคียงข้างด้วยความหวังดีตลอดมา

พัชราภรณ์ อธิวิศิษฎ์

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	V
สารบัญตาราง.....	VI
สารบัญรูปภาพ.....	VII
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของวิทยานิพนธ์.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 สมบัติทั่วไปของสารอินเดียมออกไซด์.....	4
2.2 อินเดียมทินออกไซด์.....	5
2.2.1 สมบัติทั่วไปของสารอินเดียมทินออกไซด์.....	5
2.2.2 สมบัติทางแสงของอินเดียมทินออกไซด์.....	6
2.2.3 สมบัติทางไฟฟ้าของอินเดียมทินออกไซด์.....	7
2.3 ทฤษฎีเกี่ยวกับสารกึ่งตัวนำ.....	8
2.4 การประยุกต์ใช้งาน.....	10
2.4.1 เซลล์แสงอาทิตย์.....	11
2.4.2 ไดโอดเปล่งแสงชนิดสารอินทรีย์(OLED).....	12
2.5.3 แก๊สเซนเซอร์.....	13
2.5.4 จอผลึกเหลว (LCD).....	13
2.5 กระบวนการสังเคราะห์อินเดียมทินออกไซด์.....	15
2.5.1 วิธีการตกตะกอน (Precipitation method).....	15
2.5.2 วิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal method).....	19
2.5.3 วิธีการทำให้แห้งแบบละออง (Spray drying method).....	19
2.5.4 วิธีการทำให้แห้งแบบเยือกแข็ง (Freeze drying method).....	20

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.5.5 วิธีแบบ โซล เจล (Sol gel method).....	21
2.6 เยื่อเลือกผ่าน.....	26
2.6.1 การจำแนกกระบวนการผ่านเยื่อเลือกผ่าน.....	26
2.6.2 ข้อดีของกระบวนการแยกผ่านเยื่อเลือกผ่าน.....	28
2.6.3 แนวโน้มและการใช้งาน.....	28
2.7 เครื่องมือที่ใช้ทดสอบ.....	28
2.7.1 การวิเคราะห์ทางความร้อน (TA).....	28
2.7.1.1 เครื่องเทอร์โมกราวิเมตริกอนาไลเซอร์.....	28
(Thermogravimetric Analyzer: TGA)	
2.7.1.2 เครื่องดิฟเฟอเรนเชียลเทอมอลอนาไลเซอร์.....	30
(Differential Thermal Analyzer: DTA)	
2.8.2 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์(X-ray diffractometer).....	30
2.8.3 ฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์.....	36
(Fourier Transform Infrared Spectrometer: FT-IR)	
2.7.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	37
(Scanning Electron Microscope: SEM)	
2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	42
บทที่ 3 การดำเนินงานวิจัย.....	45
3.1 สารเคมี.....	45
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์.....	45
3.3 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย.....	46
3.4 การทดลอง.....	46
3.4.1 การเตรียมเจลตั้งต้นอินเดียมทินออกไซด์.....	46
3.4.2 การเตรียมสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์.....	48
3.4.3 การเตรียมผงอินเดียมทินออกไซด์โดยวิธีการตกตะกอน.....	49
ผ่านเยื่อเลือกผ่าน	
3.5 การศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อความบริสุทธิ์ของผงอินเดียมทินออกไซด์.....	50

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.5.1 สัดส่วนโดยโมลของอินเดียมต่อทิน.....	50
3.5.2 เวลาในการเกิดปฏิกิริยา.....	50
3.5.3 อุณหภูมิในการแคลไซน์.....	50
3.6 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของผงละเอียดอินเดียมทินออกไซด์.....	52
3.6.1 การศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนและการเปลี่ยนแปลง.....	52
วิทยาของผงอินเดียมทินออกไซด์	
3.6.2 การศึกษาโครงสร้างผลึกของผงอินเดียมทินออกไซด์ด้วยเครื่อง.....	52
วัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)	
3.6.2.1 การคำนวณหาแลตทิซพารามิเตอร์(Lattice parameter).....	53
3.6.2.1 การคำนวณหาขนาดอนุภาค(Particle size).....	53
3.6.3 การวิเคราะห์และตรวจสอบเกี่ยวกับโมเลกุลของ.....	53
อินเดียมทินออกไซด์ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรด	
สเปกโตรมิเตอร์(FT-IR)	
3.6.4 การตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคของผงละเอียดอินเดียม.....	54
ทินออกไซด์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)	
บทที่ 4 การทดลองและอภิปรายผล.....	55
4.1 ลักษณะทางกายภาพของเจลดั้งตั้งอินเดียมทินออกไซด์ก่อนการแคลไซน์.....	55
และหลังการแคลไซน์	
4.2 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของเจลดั้งตั้งอินเดียมทินออกไซด์.....	56
ก่อนการแคลไซน์	
4.3 ผลการวิเคราะห์และตรวจสอบผงละเอียดอินเดียมทินออกไซด์.....	58
หลังการแคลไซน์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์	
4.4 ผลการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของผงละเอียดอินเดียมทินออกไซด์.....	59
ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์(XRD)	
4.4.1 การวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนของผงละเอียดอินเดียมทินออกไซด์.....	59
4.4.2 การวิเคราะห์ผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์อินเดียมต่อทินที่มี.....	69
ต่อขนาดอนุภาคของ ITO	

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.4.3 การวิเคราะห์ผลของสัดส่วนโดยโมลอินเดียมต่อทิน.....	73
และเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่มีต่อขนาดอนุภาคของ ITO	
4.4.4 การวิเคราะห์ผลของสัดส่วนโดยโมลอินเดียมต่อทินที่มีต่อ.....	74
ขนาดผลึกของผงละเอียดITO	
4.4.5 การวิเคราะห์ผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ที่มีต่อระนาบ (222).....	77
และการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของผงละเอียด ITO	
4.5 ผลการตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคของผงละเอียดอินเดียมทินออกไซด์.....	80
ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)	
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง.....	82
เอกสารอ้างอิง.....	84
ภาคผนวก ก ลักษณะทางกายภาพของเจ็ดตั้งต้น ITO ก่อนการเผาแคลไซน์.....	87
และหลังการเผาแคลไซน์	
ภาคผนวก ข ผลการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ผงละเอียด ITO ด้วยเทคนิค FT-IR.....	89
ภาคผนวก ค สมการของอาร์เรเนียส (Arrhenius equation).....	91
ภาคผนวก ง ผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ที่มีต่อการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ระนาบ (222).....	92
ประวัติผู้เขียน.....	97

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 การเปรียบเทียบข้อดีและเสียของการเตรียมอินเดียมทินออกไซด์..... ด้วยวิธีต่าง ๆ	25
3.1 น้ำหนักของอินเดียมคลอไรด์ (InCl_3) และทินคลอไรด์..... ไดไฮเดรต ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ที่ใช้ในการเตรียม โซล เจล ของ ITO ที่อัตราส่วนต่าง ๆ	47
4.1 อัตราส่วนของระนาบ (400)/(222) และ (622)/(222) ของผงอินเดียมทินออกไซด์..... ที่สกัดส่วนโดยโมลและสภาวะต่าง ๆ	67
4.2 ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของระนาบ (222) ของผงอินเดียมทินออกไซด์.....	79

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 โครงสร้างผลึกของ In_2O_3 กับตำแหน่งที่แตกต่างกัน 2 แบบของอินเดียม.....	4
2.2 โครงสร้างทรงลูกบาศก์แบบ Bixbyite ของอินเดียมทินออกไซด์.....	6
2.3 การเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอน จากแถบพลังงานวาเลนซ์ ไปสู่แถบการนำ เมื่อได้รับพลังงานมากกว่าค่าช่องว่างพลังงาน(E_g)	7
2.4 แถบพลังงานฉนวนและสารกึ่งตัวนำ.....	9
2.5 แถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น.....	10
2.6 แถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น และ พี.....	10
2.7 หลักการทำงานทั่วไปของเซลล์แสงอาทิตย์.....	12
2.8 โครงสร้างทั่วไปของ OLED.....	13
2.9 จอ LCD แบบ Passive matrix.....	14
2.10 Thin-Film-Transistor or active matrix displays.....	14
2.11 จอ LCD แบบ Active matrix.....	15
2.12 ลำดับของกระบวนการเตรียมผงดด้วยเทคนิคการตกตะกอน.....	17
2.13 ลักษณะของเครื่องมือที่ใช้ในการเตรียมผงดด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอล.....	19
2.14 ขั้นตอนการเตรียมผงดด้วยวิธีการทำให้แห้งแบบระเหย.....	20
2.15 ผลิตภัณฑ์รูปแบบต่าง ๆ ที่ได้จากเทคนิคโซล เจล.....	21
2.16 ขั้นตอนกระบวนการเตรียมด้วยเทคนิคโซล เจล แบบ พอลิเมอริ์.....	24
และ คอลลอยด์	
2.17 เครื่อง Thermogravimetric Analyser.....	29
2.18 ส่วนประกอบพื้นฐานของเครื่อง DTA.....	30
2.19 ลักษณะของการตรวจสอบวัฏภาคและแบบจำลองการพิสูจน์กฎของแบรกก์.....	32
2.20 การวิเคราะห์สารตัวอย่างเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน.....	34
2.21 การวิเคราะห์วัฏภาคสารตัวอย่างในเชิงปริมาณ.....	35
2.22 การวิเคราะห์ขนาดผลึกและความเครียดระดับจุลภาค.....	35
2.23 โครงสร้างของสารประกอบที่เปลี่ยนแปลงเมื่อได้รับความร้อน.....	36
2.24 เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์.....	37
2.25 การเกิดอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับสารตัวอย่าง.....	39
2.26 ส่วนประกอบพื้นฐานของ SEM.....	41

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.1 อุปกรณ์รีฟลักซ์.....	47
3.2 ขั้นตอนการเตรียมสารละลายโซล เจล ของอินเดียมทินออกไซด์.....	48
3.3 ขั้นตอนการเตรียมสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 M.....	48
3.4 การเตรียมอุปกรณ์ในการสังเคราะห์ผงอินเดียมทินออกไซด์.....	49
โดยวิธีตกตะกอนร่วม	
3.5 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์และวิธีการแคลไซน์.....	51
เจลตั้งต้นอินเดียมทินออกไซด์	
4.1 ลักษณะทางกายภาพของเจลตั้งต้นของ ITO ที่สังเคราะห์โดยโมล In:Sn (7:3).....	55
ณ เวลาเกิดปฏิกิริยา 10 ชั่วโมง	
4.2 แผนภาพ TGA/DTA ของเจลตั้งต้นอินเดียมทินออกไซด์ ที่สังเคราะห์โดยโมล.....	56
อินเดียมต่อทิน 9:1 ณ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 10 ชั่วโมง	
4.3 แสดงสเปกตรัม FT-IR ของผงละเอียดอินเดียมทินออกไซด์.....	59
4.4 กราฟแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่อุณหภูมิการแคลไซน์.....	66
600 700 และ 800 °C	
4.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคของ ITO เมื่อผ่านการแคลไซน์.....	71
ที่อุณหภูมิ 600 700 และ 800 °C	
4.6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคของผงละเอียด ITO.....	74
ที่สังเคราะห์ต่าง ๆ เทียบกับเวลาในการเกิดปฏิกิริยา	
4.7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (a) เทียบกับความเข้มข้น.....	77
ของทิน เมื่อผ่านกระบวนการแคลไซน์	
4.8 ภาพแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของระนาบ (222) ที่สังเคราะห์โดยโมล.....	78
อินเดียมต่อทิน 8:2 อุณหภูมิการแคลไซน์ 600-800 °C	
4.9 ภาพถ่าย SEM ของผงอินเดียมทินออกไซด์ เมื่อตกตะกอนด้วยเทคนิคไทเทรต	80
ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ณ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง	
โดยมีสัดส่วนของอินเดียมและทินเท่ากับ (ก) 1:1 (ข) 7:3 (ค) 8:2 (ง) 9:1	
4.10 ภาพถ่าย SEM ของผงอินเดียมทินออกไซด์ เมื่อตกตะกอนผ่านเยื่อเลือกผ่าน.....	81
ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ณ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง	

สารบัญญรูป (ต่อ)

รูปที่

หน้า

โดยมีสัดส่วนของอินเดียมและทินเท่ากับ (ก) 1:1 (ข) 7:3 (ค) 8:2 (ง) 9:1

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของวิทยานิพนธ์

ในปัจจุบันเทคโนโลยีทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ที่เกี่ยวข้องกับวัสดุนำไฟฟ้าโปร่งแสงได้มีการพัฒนาอย่างรวดเร็วดังจะเห็นได้ว่าการนำวัสดุนำไฟฟ้าโปร่งแสงมาใช้อย่างกว้างขวางเช่น ในกลุ่มเทคโนโลยีจอแสดงผลแบบจอแบน (Flat panel displays: FPDs) จอผลึกเหลว (Liquid crystal displays: LCDs) จอพลาสมา และจอไดโอดโปร่งแสงชนิดอินทรีย์ (Organic light emitting diodes: OLED) เป็นต้น เนื่องจากจอภาพเหล่านี้ใช้พลังงานต่ำ มีขนาดจอที่บางลงทำให้ใช้พื้นที่ติดตั้งน้อย นอกจากนี้ยังนำไปใช้งานทางด้านโซลาร์เซลล์รวมถึงงานทางด้านอณูรีขณ์พลังงาน เช่น กระจกฉนวนป้องกันความร้อน ที่มีการนำไปติดตั้งบนรถยนต์หรือกระจกอาคารเพื่อประหยัดพลังงานจากการใช้เครื่องปรับอากาศ อุปกรณ์ที่กล่าวมานี้ต้องการสัคส่วนอินเดียมต่อทินที่เหมาะสมเพื่อนำมาผลิตเป็นฟิล์มบางนำไฟฟ้าโปร่งแสง (Transparent conducting thin film) ที่มีทั้งการนำไฟฟ้าที่ดีและการส่องผ่านแสงในช่วงตามองเห็นที่สูง เพื่อนำไปใช้งานเป็นขั้วไฟฟ้าโปร่งใสในอุปกรณ์ต่าง ๆ เหล่านี้ วัสดุที่มีทั้งสมบัติการนำไฟฟ้าและความโปร่งใสอยู่ด้วยกันมีหลายชนิด แบ่งเป็น 2 กลุ่มใหญ่ ๆ คือ กลุ่มฟิล์มบางของโลหะ เช่น ทอง (Au) ทองแดง (Cu) และเงิน (Ag) เป็นต้น และกลุ่มสารกึ่งตัวนำออกไซด์ที่มีช่องว่างพลังงานที่กว้าง [1] ซึ่งเป็นกลุ่มที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย วัสดุกึ่งตัวนำโปร่งแสงที่ได้รับความสนใจ คือ อินเดียมทินออกไซด์ (Indium tin oxide: ITO)

อินเดียมทินออกไซด์ (ITO) นั้นสามารถนำมาประยุกต์ใช้งานในส่วนของขั้วไฟฟ้าโปร่งแสงเนื่องจากมีสมบัติการนำไฟฟ้าที่สูง และมีลักษณะที่โปร่งแสง ซึ่งฟิล์มอินเดียมทินออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำที่มีค่าช่องว่างพลังงาน สูงกว่า 3.75 eV หรือ อยู่ในช่วง 3.50-4.06 eV [1] การเตรียมผงละเอียดและฟิล์มบางของอินเดียมทินออกไซด์นั้นสามารถเตรียมได้หลายวิธี เช่น กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) กระบวนการทำให้แห้งแบบเยือกแข็ง (Freeze drying) กระบวนการทำให้แห้งแบบละออง (Spray drying) ซึ่งเป็นวิธีที่ทำให้ได้ผงละเอียดอินเดียมทินออกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์สูง และมีขนาดสม่ำเสมอ แต่กระบวนการเหล่านี้ยังต้องใช้พลังงานสูงและมีวิธีการเตรียมที่ยุ่งยาก

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงเลือกที่จะศึกษาวิธีการเตรียมเจลดั้งต้นอินเดียมทินออกไซด์ด้วยกระบวนการโซลเจล (Sol gel) ซึ่งเป็นเทคนิคที่ให้ขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตร มีความบริสุทธิ์และความเป็นเนื้อเดียวกันสูง (Homogenous) โดยมีขั้นตอนในการเตรียมที่ไม่ยุ่งยาก เครื่องมือที่ใช้มีราคาถูก ร่วมกับเทคนิคการตกตะกอน (Precipitation Technique) ในการเปลี่ยนจากสารละลายเจลดั้งต้นให้ได้เป็นผงละเอียดระดับนาโนเมตร วิธีการนี้เป็นวิธีที่ง่ายและใช้สารตั้งต้นที่อยู่ในรูปเกลือ

ที่มีราคาถูก และผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นผงละเอียดสม่ำเสมอมีความบริสุทธิ์สูง โดยทำการศึกษา นอกจากศึกษาปัจจัยต่างๆ เช่น ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยา ผลของสัดส่วนระหว่างหินต่อ อินเดียม และผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ ที่มีต่อความบริสุทธิ์และโครงสร้างผลึก ขนาดของ ผลึก ขนาดอนุภาคของผงละเอียดอินเดียมหินออกไซด์ที่เตรียมได้อีกด้วย

1.2 จุดประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อทำการสังเคราะห์อินเดียมหินออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นผงละเอียด โดยวิธีการตกตะกอน ผ่านเยื่อเลือกผ่าน
2. เพื่อศึกษาผลของสัดส่วน โดยโมลของอินเดียมต่อหิน ที่มีต่อความบริสุทธิ์ โครงสร้างผลึก และการเปลี่ยนวัฏภาค ของอินเดียมหินออกไซด์
3. เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิในการเผา ที่มีต่อความบริสุทธิ์ โครงสร้างผลึกและการ เปลี่ยนวัฏภาค ของอินเดียมหินออกไซด์
4. เพื่อศึกษาผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่มีต่อความบริสุทธิ์ โครงสร้างผลึกและการ เปลี่ยนวัฏภาค ของอินเดียมหินออกไซด์
5. เพื่อศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของการเกิดผงละเอียดอินเดียมหินออกไซด์
6. เพื่อศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของผงละเอียดอินเดียมหินออกไซด์

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1. ศึกษาวิธีการเตรียมผงอินเดียมหินออกไซด์
2. เตรียมผงอินเดียมหินออกไซด์จากสัดส่วน โดยโมล อินเดียมต่อหิน 4 สัดส่วน คือ 1:1 7:3 8:2 และ 9:1
3. เตรียมผงอินเดียมหินออกไซด์ที่เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 8 10 และ 12 ชั่วโมง
4. เผาแคลไซน์อินเดียมหินออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 600 700 และ 800 องศาเซลเซียส
5. ศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนและการเปลี่ยนวัฏภาคของอินเดียมหินออกไซด์ โดยการวิเคราะห์ทางความร้อน
6. ศึกษาและวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของอินเดียมหินออกไซด์ที่เตรียมได้
7. ศึกษาและวิเคราะห์ขนาดของอนุภาคของอินเดียมหินออกไซด์ที่คำนวณได้จากการ ตรวจสอบโดยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. สามารถเตรียมผงละเอียดในระดับนาโนของอินเดียมหินออกไซด์ได้

2. เข้าใจถึงหลักการวิธีการเตรียมผงอินเดียมทินออกไซด์โดยวิธีตกตะกอนโดยผ่านเชื้อเลือกผ่านด้วยวิธีโซล เจล
3. เข้าใจพฤติกรรมทางความร้อนของอินเดียมทินออกไซด์ที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการเผาแคลไซน์
4. เข้าใจผลของสัดส่วนโดยโมลของอินเดียมต่อทิน ที่มีต่อความบริสุทธิ์และการเปลี่ยนแปลงของผลึกอินเดียมทินออกไซด์
5. สามารถนำความรู้ที่ได้จากงานวิจัย ไปใช้เป็นแนวทางในการไปศึกษาต่อหรือพัฒนาเพิ่มเติม

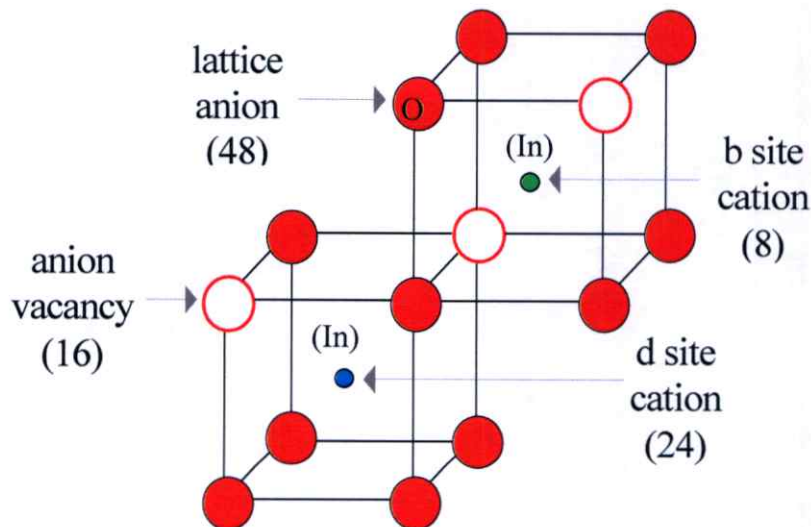
บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในบทนี้จะกล่าวถึง ทฤษฎี และหลักการเบื้องต้นที่สำคัญที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยนี้ ได้แก่ สมบัติทั่วไปของอินเดียมทินออกไซด์ หลักการเบื้องต้นในการสังเคราะห์อินเดียมทินออกไซด์ด้วยกระบวนการทางเคมี การประยุกต์ใช้งานของอินเดียมทินออกไซด์ และรวมถึงงานวิจัยต่างๆ ที่ผ่านมา

2.1 สมบัติทั่วไปของอินเดียมออกไซด์

โครงสร้างผลึกอินเดียมออกไซด์ (In_2O_3) อยู่ในกลุ่มโครงสร้างผลึก (crystallographic phase) ของคิวบิก (space group Ia-3) และ รอมโบฮีดรัล (space group R-3c) โดยจัดอยู่ในพวกแร่เอิร์ทออกไซด์ มีสูตรทั่วไปเป็น X_2O_3 เมื่อ X เป็นโลหะแรร่เอิร์ท โครงสร้างของอินเดียมออกไซด์ที่ความดันปกติและอุณหภูมิห้องเป็นคิวบิกบิกไบท์ ที่มี 80 อะตอมในหนึ่งหน่วยเซลล์ (unit cell) โครงสร้างแบบนี้พบว่าหนึ่งในสี่ของตำแหน่งแอนไอออน (anion) มีการหายไปแล้วมีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (lattice parameter) คือ 10.118 Å [1] ดังรูปที่ 2.1 แสดงโครงสร้างผลึกของอินเดียมออกไซด์ที่มีโครงสร้างที่แตกต่างกัน 2 แบบ โดยตำแหน่งของไอออน In^{3+} มีสมมาตรแบบ six-fold ส่วนไอออน O^{2-} ถูกจัดอยู่ในสมมาตรแบบ four-fold [2-3,29-31]



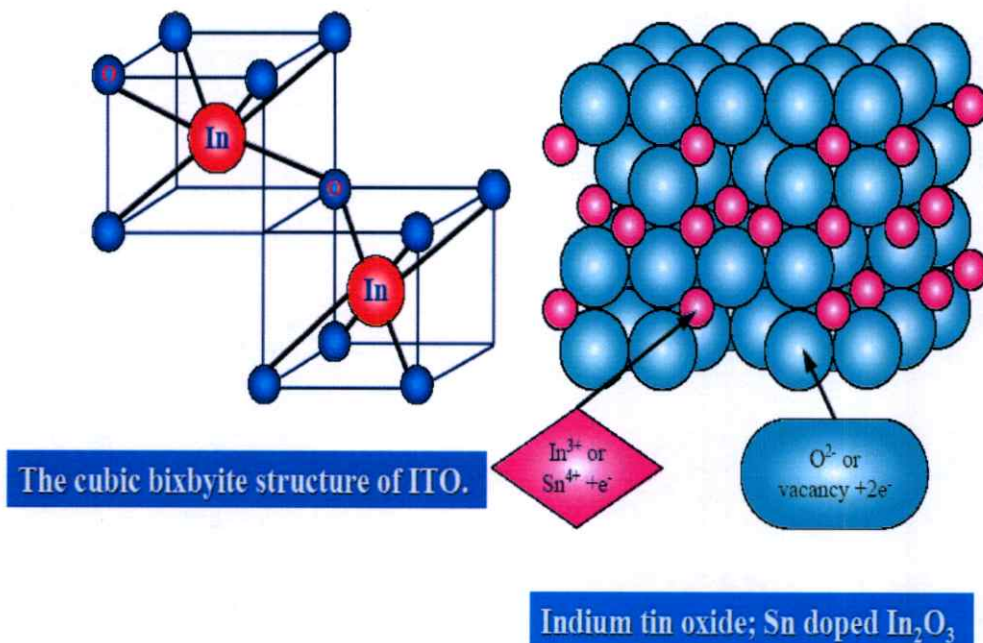
รูปที่ 2.1 โครงสร้างผลึกของ In_2O_3 กับตำแหน่งที่แตกต่างกัน 2 แบบของอินเดียม [2]

ในการเจือของสารอินเดียมออกไซด์มีอยู่ 2 แบบ คือ แบบแรกอินเดียมออกไซด์ถูกเจือโดยตัวเองซึ่งเป็นการเจือโดยการทำให้เกิดตำแหน่งว่างของออกซิเจน (oxygen vacancies) ในแลตทิซเขียนสัญลักษณ์เป็น $V_{O}^{\bullet\bullet}$ แต่ละตำแหน่งของช่องว่างออกซิเจนจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนอิสระ 2 ตัว ขึ้นไปยังแถบการนำ (conduction band) โดยได้มีการให้สัญลักษณ์สำหรับการเจือและโครงสร้างของอินเดียมออกไซด์ที่เจือลงในช่องว่างออกซิเจน เขียนได้ว่า $In_2O_{3-x}(V_{O}^{\bullet\bullet})_{2x}$ ซึ่ง e คือ อิเล็กตรอนอิสระพบว่าการเจือแบบนี้สามารถเพิ่มปริมาณความหนาแน่นของประจุอิสระได้ แบบที่สอง คือ การเจือสหายนอกเข้าไป เช่น อินเดียมออกไซด์ถูกเจือด้วยดีบุก จะทำให้อะตอมของดีบุกเข้าไปแทนที่ในแลตทิซของอินเดียมออกไซด์ โดย Sn^{4+} จะไปแทนที่ In^{3+} ในตำแหน่งแคตไอออน (cation) การเจือแบบนี้เขียนสัญลักษณ์เป็น $In_{2-y}Sn_yO_3$ การเจือจึงเป็นแนวทางในการเพิ่มค่าการนำไฟฟ้าที่ดีแต่จะส่งผลต่อความหนาแน่นของประจุอิสระและค่าโมบิลิตี ลักษณะทั่วไปพบว่าปริมาณของดีบุกควรจะอยู่ในช่วงระดับ 4-6% ซึ่งถ้าอยู่ในระดับที่สูงกว่านี้การเจือจะมีแนวโน้มไปลดปริมาณความหนาแน่นของประจุอิสระ เนื่องจากอาจมีการรวมตัวของสารประกอบทินออกไซด์เกิดขึ้นได้ [2]

2.2 อินเดียมทินออกไซด์

2.2.1 สมบัติทั่วไปของอินเดียมทินออกไซด์

สารอินเดียมทินออกไซด์ (ITO) ที่มาจากการเจือดีบุก (Sn) ลงไปในอินเดียมออกไซด์ โดยดีบุก (Sn) จะเข้าไปแทนที่อินเดียมไอออน (In^{3+}) ในโครงสร้างของอินเดียมออกไซด์และอะตอมของดีบุกนี้จะทำหน้าที่สองอย่างคือ เป็นตัวให้กำเนิดพลาสมาของอิเล็กตรอน และเป็นศูนย์กลางการเกิดไอออนไนซ์ซึ่งจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนอิสระ นั่นคืออะตอมของดีบุกจะรวมตัวกับ ออกซิเจน เกิดเป็นดีบุกออกไซด์ (SnO หรือ SnO_2) ขึ้นแล้วจะให้อิเล็กตรอนอิสระ +2 หรือ +4 อิเล็กตรอนอิสระเหล่านี้จะเป็นตัวช่วยในการนำไฟฟ้าของฟิล์มอินเดียมทินออกไซด์ มีโครงสร้างผลึกทรงลูกบาศก์แบบ Bixbyite ดังรูปที่ 2.2 เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor) ประเภทที่มีช่องว่างแถบพลังงานกว้าง (wide band gap) มีค่าประมาณ 3.5-4.3 อิเล็กตรอนโวลต์ มีค่าการผ่านแสงสูงในช่วงความยาวคลื่นที่ตามองเห็นและค่าการสะท้อนสูงในช่วงความยาวคลื่นอินฟราเรด มีค่าการนำไฟฟ้าที่สูง ($2500-5000 \Omega^{-1}cm^{-1}$) ดังนั้นจึงถูกนำมาใช้ทำการเคลือบเป็นตัวนำไฟฟ้าโปร่งใส ขั้วไฟฟ้า แก๊สเซนเซอร์ เป็นต้น



รูปที่ 2.2 โครงสร้างทรงลูกบาศก์แบบ Bixbyite ของอินเดียมทินออกไซด์ [3]

2.2.2 สมบัติทางแสงของอินเดียมทินออกไซด์

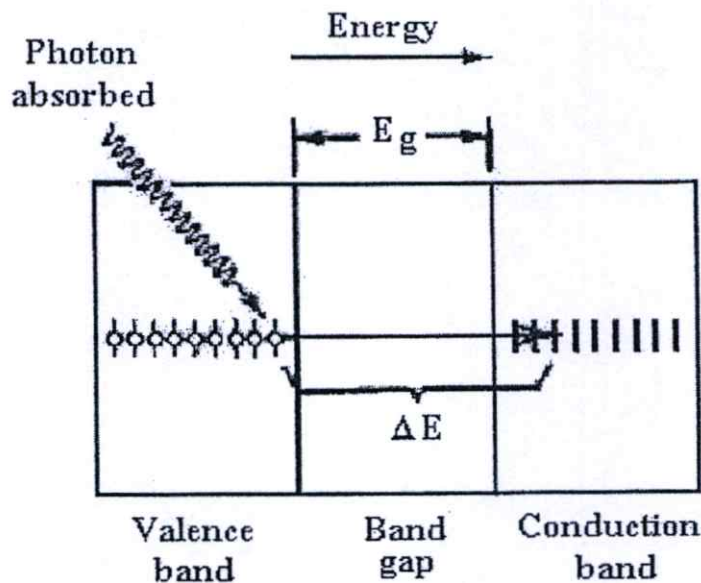
สมบัติทางแสงของฟิล์มบางอินเดียมทินออกไซด์ เกิดจากการที่อิเล็กตรอน หรือ ไอออนของอินเดียมทินออกไซด์ไปปฏิสัมพันธ์กับคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า แล้วเกิดการเปลี่ยนระดับพลังงานจากแถบพลังงานหนึ่งไปสู่แถบพลังงานหนึ่ง ซึ่งจะทำให้เกิดสมบัติต่างๆ ในวัสดุอันประกอบด้วยสมบัติการดูดกลืนแสง (Absorption) สมบัติการสะท้อนแสง (Reflection) และสมบัติการผ่านแสง (Transmission) โดยสมบัติการดูดกลืนและสมบัติการส่องผ่านแสงของวัสดุใดๆ จะสัมพันธ์กับช่องว่างพลังงาน (Energy Gap: E_g) ของวัสดุนั้นๆ โดยวัสดุจะมีการเปลี่ยนสภาพของตัวมันเองจากสภาพการส่องผ่านมาเป็นสภาพการดูดกลืนเมื่ออิเล็กตรอนได้รับพลังงานมากกว่าค่าช่องว่างพลังงานอันเป็นผลมาจากการเปลี่ยนระดับพลังงาน ของอิเล็กตรอนจากแถบพลังงานวาเลนซ์ (Valence Band) ไปสู่แถบการนำพลังงาน (Conduction Band) ดังรูปที่ 2.3 ในกรณีนี้วัสดุจะมีค่าการผ่านแสงน้อยแต่มีการดูดกลืนมาก แต่ถ้าอิเล็กตรอนได้รับพลังงานน้อยกว่าค่าช่องว่างพลังงาน จะทำให้อิเล็กตรอนไม่สามารถเปลี่ยนระดับพลังงานจากแถบวาเลนซ์ไปสู่แถบการนำได้ จะส่งผลให้วัสดุดูดกลืนแสงและยอมให้แสงส่องผ่านไปได้จึงทำให้วัสดุมีการผ่านแสงมากและค่าการดูดกลืนน้อย นอกจากนี้ค่าพลังงานที่ให้แก่อิเล็กตรอนจะสัมพันธ์กับค่าความยาวคลื่นแสง โดยจะสามารถหาค่าความยาวคลื่นแสงของจุดเปลี่ยนสภาวะ ได้จากสมการ 2.1

$$E_g = \frac{hc}{\lambda_g} = hv \quad (2.1)$$

เมื่อ

$$v = c/\lambda \quad (2.2)$$

- โดย λ_g เป็นค่าความยาวคลื่นแสงของจุดเปลี่ยนสภาวะ(m)
 h เป็นค่าคงที่ของพลังค์ ซึ่งมีค่าเท่ากับ 6.63×10^{-34} J.s
 c เป็นอัตราเร็วของแสง มีค่าเท่ากับ 3×10^8 m/s
 v เป็นความถี่ของคลื่นแสง(s^{-1})



รูปที่ 2.3 การเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอน จากแถบพลังงานวาเลนซ์ไปสู่แถบการนำเมื่อได้รับพลังงานมากกว่าค่าช่องว่างพลังงาน (E_g) [4]

2.2.3 สมบัติทางไฟฟ้าของอินเดียมทินออกไซด์

สมบัติที่สำคัญของอินเดียมทินออกไซด์ที่ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าโปร่งใสในจอแสดงผลแบบจอสัมผัสคือ สมบัติทางไฟฟ้าที่ต้องการให้ฟิล์มมีความต้านทาน (Resistivity) ต่ำ เพื่อให้ใช้พลังงานน้อยลงมีการนำไฟฟ้าที่ดีขึ้น สำหรับการนำไฟฟ้าของฟิล์มอินเดียมทินออกไซด์นั้น มาจาก 2 ปัจจัยคือ ผลของพาหะอิสระ และผลของความสามารถในการเคลื่อนตัว (Mobility: μ) ของพาหะอิสระดังนี้

ก. พาหะอิสระ (free carrier) แบ่งได้เป็น 2 แบบ คือ พาหะที่ได้จากสารเจือ (dopant) คือถูกทำให้ อิเล็กตรอนอิสระ 1 ตัว เมื่อเข้าไปแทนที่ตำแหน่งของอินเดียมใน โครงผลึก และพาหะที่เกิดจากการ ขาดออกซิเจน (oxygen deficiency) ที่จะทำให้อิเล็กตรอนอิสระ 2 ตัวต่อ 1 ตำแหน่งที่ขาดออกซิเจน

ข. ความสามารถในการเคลื่อนตัวของพาหะอิสระ ที่เกิดจากการกระเจิงของอิเล็กตรอน ซึ่ง ปัจจัยที่มีผลต่อการเคลื่อนตัวของอิเล็กตรอน คือ ลักษณะ โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มที่เกิดจาก กระบวนการเตรียมฟิล์มด้วยสถานะต่างๆ กัน เช่น ปริมาณความบกพร่องของเนื้อฟิล์ม การปรับปรุง การจัดเรียงอะตอมในทิศทางที่ชอบ เป็นต้น โดยความสัมพันธ์ดังกล่าวอธิบายได้ด้วย สมการที่ 2.3 [4]

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*c} \quad (2.3)$$

โดยที่

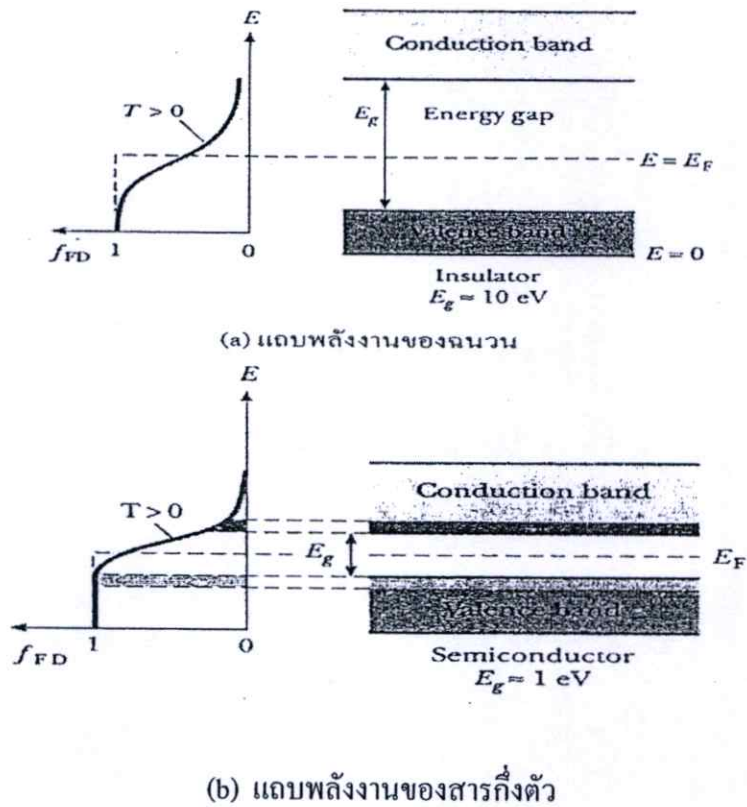
τ คือ Relaxation time ขึ้นอยู่กับวิธีและสถานะในการเตรียมฟิล์ม

m^*c คือ มวลประสิทธิผล (Effective mass) ขึ้นอยู่กับชนิดของสารกึ่งตัวนำ

วิธีและการเตรียมฟิล์มที่ดี จะให้ฟิล์มที่มีปริมาณเกรนและความบกพร่องน้อย ทำให้ค่า Relaxation time สูง นั่นคือฟิล์มจะมีการนำไฟฟ้าที่ดี สำหรับมวลประสิทธิผลนั้น ถ้ามีค่าต่ำจะทำให้ ฟิล์มนำไฟฟ้าดี ซึ่งการที่จะได้ค่า m^*c ต่ำกว่าสารที่มีอยู่ในปัจจุบันนั้น จะต้องทำการสังเคราะห์สาร กึ่งตัวนำใหม่ขึ้นมา จัดว่าเป็นวิธีที่ยากกว่าวิธีการปรับสภาวะการเคลื่อนมาก

2.3 ทฤษฎีเกี่ยวกับสารกึ่งตัวนำ

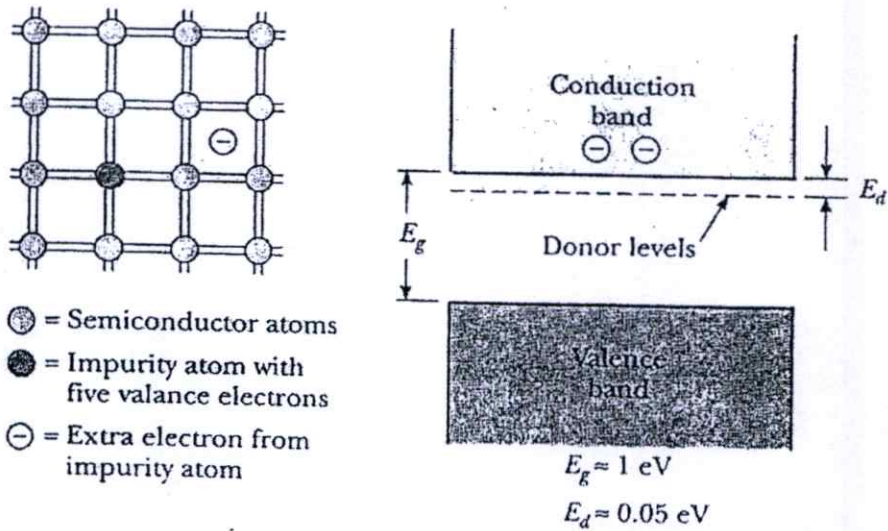
สารกึ่งตัวนำ (semiconductor) มีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (resistivity) อยู่ในระดับปานกลาง ระหว่างตัวนำไฟฟ้า (conductor) ที่ดี และฉนวนไฟฟ้า (insulator) ที่ดีเมื่อพิจารณาโครงสร้างของ แถบพลังงาน (band structure) ของสารกึ่งตัวนำจะมีลักษณะคล้ายกับฉนวนดังรูปที่ 2.4



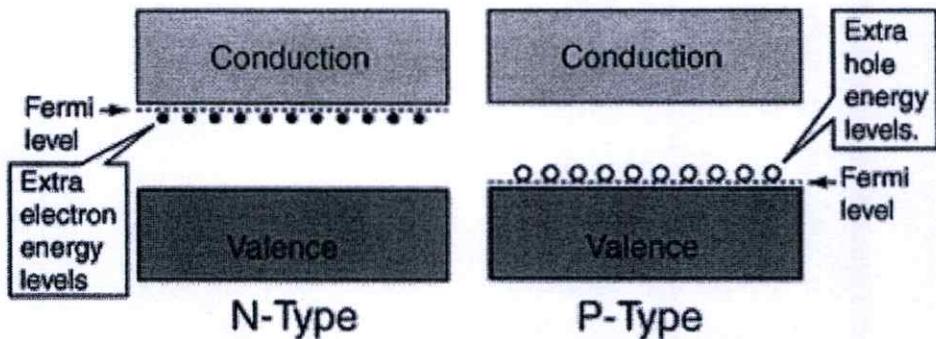
รูปที่ 2.4 แถบพลังงานฉนวนและสารกึ่งตัวนำ [5]

ความแตกต่างที่ชัดเจนของสารกึ่งตัวนำ คือ มีค่าช่องว่างพลังงาน (energy gap) หรือ E_g ที่น้อยกว่าฉนวนมาก ซึ่งค่านี้เป็นค่าระหว่างชั้นวาเลนซ์ (valence band) กับชั้นแถบการนำ (conduction band) สำหรับสารที่เป็นฉนวนพบว่าชั้นวาเลนซ์จะมีอิเล็กตรอนอยู่เต็ม โดยที่ชั้นแถบการนำไม่มีอิเล็กตรอนอยู่ทำให้มีค่าของ E_g ประมาณ 2-10 eV ในสารที่เป็นฉนวนจะไม่มีอิเล็กตรอนอิสระทำให้มีการนำไฟฟ้าที่ต่ำมาก ๆ ส่วนพวกสารกึ่งตัวนำจะมีอิเล็กตรอนอยู่เต็มชั้นวาเลนซ์ โดยในชั้นแถบการนำจะมีอิเล็กตรอนเหมือนกันแต่ถ้ามีการกระตุ้น (excite) ก็สามารถทำให้เกิดอิเล็กตรอนอิสระขึ้นไปสู่ชั้นแถบนำได้ เนื่องจากค่า E_g มีค่าต่ำประมาณ < 1 eV การกระตุ้นอุณหภูมิจึงทำให้สามารถนำไฟฟ้าได้ ในบางครั้งมีการเติมสารเจือ (impurity element) เข้าไปในสารกึ่งตัวนำ เรียกกระบวนการนี้ว่า โด๊ป (doping) การเจือสามารถเติมสารที่ทำให้ระดับชั้นต่ำสุดของชั้นแถบตัวนำต่ำลงมาเป็น E_d เรียกระดับนี้ว่า ระดับผู้ให้ (donor level) แสดงในรูปที่ 2.5 โดยอะตอมของสารเจือที่ใส่เข้าไปทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงขึ้นเรียกว่าธาตุผู้ให้ (donor) ในกรณีนี้ค่าการนำไฟฟ้ามาจากประจุลบเคลื่อนที่ จึงเรียกวัดคุณสมบัติว่า “สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น” (n-type semiconductor) วัสดุที่เป็นสารกึ่งตัวนำชนิด n-type เมื่อถูกเติมจะทำให้มีอิเล็กตรอนมีระดับสูงขึ้นใน semiconductor band gap ดังนั้นจึงสามารถที่จะถูกกระตุ้นให้ขึ้นไปยังชั้นแถบการนำ (conduction band) ได้ง่าย โดยจะทำให้เกิด hole ขึ้นระหว่างชั้นผู้ให้ กับชั้นแถบการนำ ซึ่งอิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนไปอยู่ในชั้นแถบการนำได้ เมื่อได้รับพลังงานมากระตุ้น นอกจากนี้ยังมี

“สารกึ่งตัวนำชนิดพี” (p-type semiconductor) โดยอะตอมของสารที่เจือที่ใส่เข้าไปทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงขึ้นเรียกว่าผู้รับ (acceptor) การเติมสารลงผู้รับจะทำให้เกิดโฮล (hole) ขึ้นที่อยู่ใกล้ชั้นวาเลนซ์ในช่องว่างสารกึ่งตัวนำ ทำให้อิเล็กตรอนถูกกระตุ้นในชั้นวาเลนซ์ไปยังชั้นที่เกิดขึ้นได้ง่าย เมื่อได้รับพลังงานอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่จากชั้นวาเลนซ์ไปยังโฮล ในแถบช่องว่าง



รูปที่ 2.5 พลังงานของสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น [5]



(a) แถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (b) แถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำชนิดพี

รูปที่ 2.6 แถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น และ พี [6]

2.4 การประยุกต์ใช้งาน

ฟิล์มบางตัวนำโปร่งใส คือ ฟิล์มที่สามารถนำไฟฟ้าได้ดีและมีการส่องผ่านแสงในช่วงที่ตามองเห็นที่ดี ซึ่งสมบัติทั้งสองนี้รวมอยู่ด้วยกันในฟิล์มเดียว งานวิจัยส่วนใหญ่มีการพัฒนาฟิล์มบางให้มีความโปร่งใสและมีการนำไฟฟ้าที่สูงโดยมีการให้ความสนใจไปที่สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-

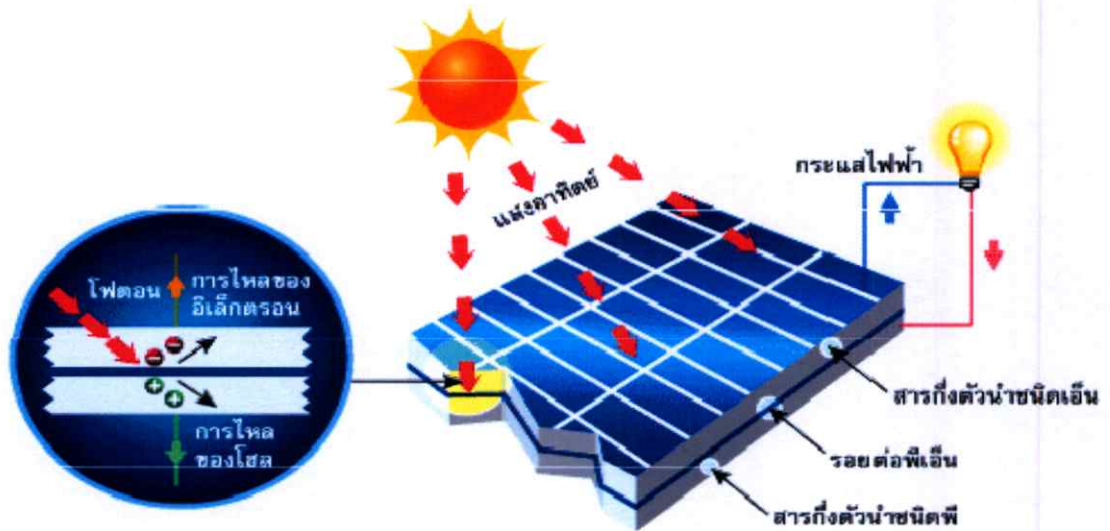
type) ที่ประกอบด้วยโลหะออกไซด์ ในอดีตที่ผ่านมาฟิล์มบางนำไฟฟ้าโปร่งใสออกไซด์ (TCO, transparent conducting oxide) ประกอบด้วยสารประกอบ 2 ชนิด เช่น SnO_2 และ In_2O_3 โดยถูกพัฒนาด้วยกระบวนการเคลือบทางเคมีและทางฟิสิกส์ ต่อมาก็มีการเจือสารเจือปน (impurity dope) เข้าไปเพื่อนำไปใช้งาน เช่น ทินออกไซด์ (SnO_2) มีการเติม Sb หรือ F เข้าไปกลายเป็น $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ หรือ $\text{SnO}_2:\text{F}$ นอกจากนี้ฟิล์มนำไฟฟ้าโปร่งแสงสามารถเตรียมได้จากวัสดุหลากหลายได้แก่ ออกไซด์ของสังกะสี แคดเมียมและสำหรับอินเดียมออกไซด์มีการเจือติบุกเข้าไปกลายเป็น $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (indium tin oxide: ITO) ในการเลือกวัสดุนำไฟฟ้าโปร่งใสมาใช้งานแต่ละประเภทยังมีปัจจัยมากมายที่ต้องพิจารณา เช่น ความคงทนทางกายภาพ ทางเคมี ทางความร้อน การนำไฟฟ้า เป็นต้น รวมถึงต้องพิจารณาลักษณะและสมบัติเฉพาะของฟิล์ม ให้เหมาะสมทั้งด้านการใช้งานและการเตรียมฟิล์มด้วย ซึ่งได้แสดงตัวอย่างการนำฟิล์มมาใช้งานดังนี้

2.4.1 เซลล์แสงอาทิตย์

ใช้ในการทำเซลล์แสงอาทิตย์ (Solar Cell) โดยใช้เป็นขั้วลบของเซลล์แสงอาทิตย์

หลักการทํางานทั่วไปของเซลล์แสงอาทิตย์

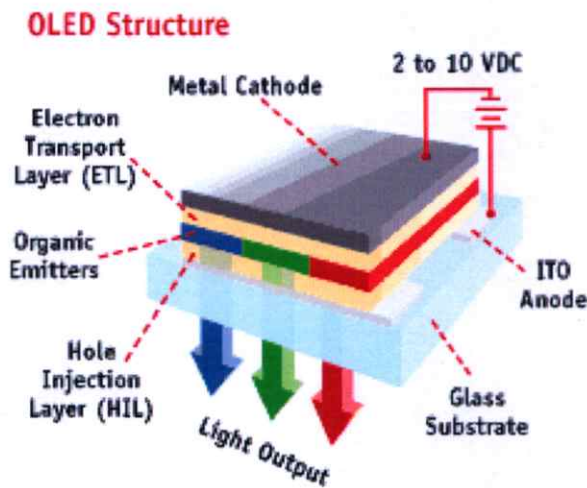
ผิวหน้าของเซลล์แสงอาทิตย์ถูกปกคลุมด้วยขั้วไฟฟ้าโปร่งใส กรณีที่เป็นเซลล์แสงอาทิตย์แบบฟิล์มจะใช้วัสดุตัวนำไฟฟ้าโปร่งใสเป็นขั้วอิเล็กโทรดที่ผิวหน้า เมื่อมีแสงอาทิตย์ตกกระทบเซลล์แสงอาทิตย์จะเกิดการสร้างพาหะนำไฟฟ้าประจุลบและบวกขึ้น ได้แก่ อิเล็กตรอน และ โฮล โครงสร้างรอยต่อพีเอ็นจะทำหน้าที่สร้างสนามไฟฟ้าภายในเซลล์ เพื่อแยกพาหะนำไฟฟ้าชนิดอิเล็กตรอนไปที่ขั้วลบ และพาหะนำไฟฟ้าชนิดโฮลไปที่ขั้วบวก (ปกติพื้นฐานจะใช้สารกึ่งตัวนำชนิดพี ขั้วไฟฟ้านด้านหลังจึงเป็นขั้วบวก ส่วนด้านรับแสงใช้สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นขั้วไฟฟ้าจึงเป็นขั้วลบ) ทำให้เกิดแรงดันไฟฟ้าแบบกระแสตรงที่ขั้วไฟฟ้าทั้งสองเมื่อต่อให้ครบวงจรไฟฟ้า จะเกิดกระแสไฟฟ้าไหลขึ้น (รูปที่ 2.7)



รูปที่ 2.7 หลักการทำงานทั่วไปของเซลล์แสงอาทิตย์ [7]

2.4.2 ไดโอดเปล่งแสงชนิดสารอินทรีย์ (Organic light emitting diode: OLED)

ฟิล์มบางอินเดียมทินออกไซด์นั้นจะทำหน้าที่เป็นแอโนด โดยถูกเคลือบอยู่ที่ชั้นหน้าสุดของกระจก โครงสร้างพื้นฐานของ OLED จะประกอบด้วย ชั้นสารอินทรีย์บาง (thin organic layers) จำนวนมาก ที่ซ้อนทับกันอยู่ระหว่างขั้วแอโนดโปร่งแสง (transparent anode) และขั้วโลหะแคโทด (metallic cathode) สำหรับชั้นของสารอินทรีย์ ประกอบด้วย hole-injection layer, hole-transport layer, an emissive layer, and an electron-transport layer เมื่อได้รับพลังงานศักย์ที่เหมาะสม (ประมาณ 2-10 โวลต์) จะกลายเป็นเซลล์ของประจุบวกและประจุลบ รวมกันอยู่ใน emissive layer เพื่อปลดปล่อยแสงออกมา (electro luminescence)



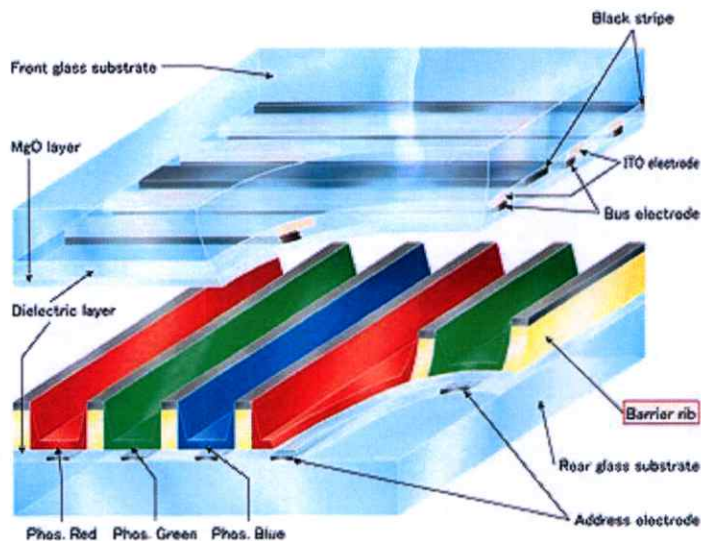
รูปที่ 2.8 โครงสร้างทั่วไปของ OLED [8]

2.4.3 แก๊สเซนเซอร์ (gas sensor)

ความสนใจในการควบคุมมลพิษที่เพิ่มขึ้น เช่น การตรวจวัดแก๊สพิษ และตรวจวัดของกระบวนการเผาไหม้ ซึ่งนำไปสู่การผลิตอุปกรณ์แก๊สเซนเซอร์ฟิล์มบางอินทรีย์ออกไซด์ถูกนำมาใช้เป็นอุปกรณ์แก๊สเซนเซอร์ เพื่อนำไปตรวจวัดก๊าซ คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) คาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) ก๊าซไฮโดรเจน (H₂) แอลกอฮอล์ และสารประกอบไฮโดรคาร์บอน โดยอุปกรณ์จะประกอบด้วยฟิล์มโลหะออกไซด์ และวัสดุรองรับที่เป็นฉนวน ที่มีโลหะอิเล็กโทรดของออกไซด์ 2 ชนิด

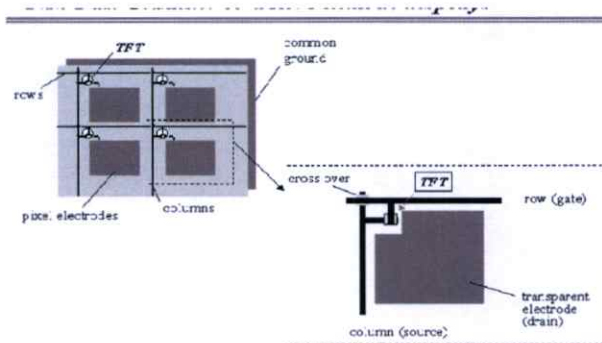
2.4.4 จอผลึกเหลว (Liquid Crystal Display: LCD)

โดยเริ่มจากชั้นแก้ว 2 ชั้น ที่เรียกว่าตัวรองรับ (Substrate) โดยชั้นหนึ่งจะเป็นการสร้างคอลัมน์ (Column) ส่วนอีกชั้นจะเป็นการสร้างแถว (Row) สร้างมาจากวัสดุนำไฟฟ้าที่โปร่งใสซึ่งโดยปกติใช้ Indium Tin Oxide แถวกับคอลัมน์จะถูกเชื่อมต่อเข้ากับวงจรไฟฟ้า ที่ทำหน้าที่ควบคุมว่า เมื่อใดแรงดันไฟฟ้า จะถูกจ่ายให้กับแถว หรือคอลัมน์ใด ผลึกเหลวจะถูกประกบเป็นแซนด์วิชกับชั้นตัวรองรับ แล้วฟิล์มหักเหแสงจะถูกเพิ่มเข้าไปในแต่ละด้านของตัวรองรับ เวลาที่จะให้พิกเซลใด ๆ ส่องแสงสว่างออกมา วงจรไฟฟ้าจะทำการจ่ายแรงดันไฟฟ้ามายังคอลัมน์ที่ต้องการ แล้วทำการเชื่อมกราวด์ (Ground) กับแถวที่ต้องการ ผลที่ได้คือกระแสไฟฟ้าจะไหลได้ครบวงจรพอดี ส่งผลให้คริสตัลเหลว ณ จุดนั้นเกิดการบิดตัว (รูปที่ 2.9)

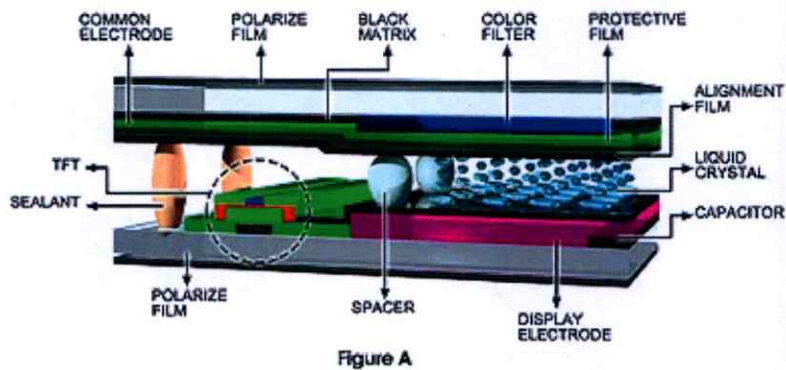


รูปที่ 2.9 จอผลึกเหลว แบบ Passive matrix [9]

ส่วนการใช้ทำมอนิเตอร์จอผลึกเหลว แบบ Active matrix (TFT LCD Monitor) จะใช้ทรานซิสเตอร์ชนิดฟิล์มบาง (Thin Film Transistor: TFT) โดยทำจากฟิล์มบางอินเดียมทินออกไซด์ ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวสวิตช์ซึ่งทรานซิสเตอร์และตัวเก็บประจุ (รูปที่ 2.10 และ 2.11)



รูปที่ 2.10 Thin-Film-Transistor or active matrix displays [9]



รูปที่ 2.11 จอ LCD แบบ Active matrix [9]

2.5 กระบวนการสังเคราะห์อินเดียมทินออกไซด์

การเตรียมผงให้ได้ขนาดที่เล็กมาก และ มีความบริสุทธิ์สูงนั้นสามารถทำได้โดยอาศัยเทคนิควิธีการเชิงเคมีแบบต่าง ๆ ที่มีการพัฒนาและปรับปรุงไปในลักษณะต่าง ๆ มาเป็นเวลานาน โดยเริ่มจากการเตรียมสารละลายที่ประกอบด้วยแคทไอออน (Cation) ตามที่ต้องการละลายในตัวทำละลายที่เป็นของเหลว จากนั้นจึงทำการแยกเอาเฟสที่เป็นของแข็งออกมา โดยอาจจะอาศัยวิธีการตกตะกอน การระเหยของเหลวออกไป หรือการปล่อยให้ไหลผ่านแผ่นกรองเพื่อแยกของแข็งออกมา เป็นต้น

การเตรียมผงด้วยวิธีเชิงเคมีสามารถช่วยลดปัญหาเรื่องการไหลเทไปอยู่ทางใดทางหนึ่ง (Segregation) ของกลุ่มอนุภาคให้น้อยลงได้เป็นอย่างดี โดยอาจจะทำให้พวกไอออนเข้ามายึดเกาะกันอยู่ในรูปของตะกอน หรือในรูปของเหลวหรืออาจจะใช้วิธีกำจัดตัวทำละลายออกจากละอองสารละลายหยดเล็ก ๆ ภายในเวลาอันรวดเร็ว เป็นต้น ซึ่งอนุภาคของแข็งที่เตรียมได้จากวิธีเชิงเคมีนั้นจะอยู่ในรูปของเกล็ดที่สามารถเกิดการสลายตัวได้ โดยไม่ต้องทำการหลอม หรืออาจจะใช้วิธีการเผาแคลไซน์ด้วยอุณหภูมิต่ำ แล้วค่อยนำผงที่ได้มาบดให้ละเอียดให้มีขนาดอนุภาคที่ต้องการต่อไป

2.5.1 การเตรียมผงจากการตกตะกอน [10]

การตกตะกอน (Precipitation) เป็นเทคนิคเชิงเคมีประเภท“ปริมาณวิเคราะห์” (Quantitative analysis) แบบเปียกประเภทหนึ่งที่มีมานาน และถูกนำมาใช้ในการเตรียมสารประกอบของเกลืออนินทรีย์ชนิดต่าง ๆ ได้อย่างมากมาย

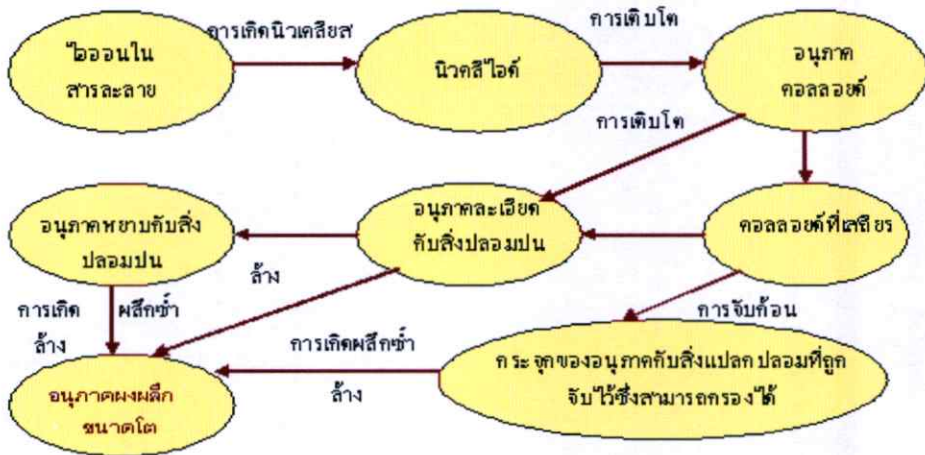
การตกตะกอนเป็นการทำให้โมเลกุลหรือไอออนที่ละลายอยู่ในสารละลายแยกตัวออกมาจากสารละลายโดยอาศัยการเติมสารเคมีที่เหมาะสมที่เรียกว่า “ตัวทำให้ตกตะกอน” (Precipitant) อย่างช้า ๆ ในปริมาณที่เหมาะสม หรือทำโดยการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ความดัน ความเข้มข้น และค่าความเป็นกรด่างของสาร เพื่อลดขีดความสามารถของการละลายของระบบทำให้มีการตกตะกอนเกิดขึ้น

การตกตะกอนประกอบด้วยกลไกสำคัญคือการเกิดนิวเคลียส (Nucleation) และการเติบโต (Growth) โมเลกุลหรือไอออนของสารแปลกปลอมที่ปะปนอยู่ในสารละลาย โดยการเกาะแนบอยู่กับพื้นผิวบางส่วนของอนุภาคอะตอม สามารถที่จะทำให้กลไกการเติบโตของระบบเปลี่ยนแปลงไปได้เสมอ นอกจากนี้การเติบโตของตะกอนตามแนวแกนของผลึกด้วยอัตราการเติบโตที่แตกต่างกันยังเป็นสาเหตุที่สำคัญที่ทำให้ตะกอนที่ได้มีรูปร่างเป็นแบบแอนไอโซทรอปี (Anisotropy)

สารละลายที่มีระดับของความอึดอัดแบบยิ่งยวดเพิ่มสูงขึ้นอาจจะมีอัตราการเกิดนิวเคลียสเพิ่มขึ้นด้วยส่งผลให้ตะกอนที่ได้มีขนาดอนุภาคที่เล็กลง หรืออาจจะทำให้ไอออนทั้งหมดเกิดการตกตะกอนอย่างรวดเร็ว การเติมตัวช่วยเร่งการตกตะกอนลงไป ในสารละลายด้วยปริมาณที่มากเกินไปอาจจะทำให้ตะกอนที่เกิดขึ้นละลายกลับคืนสู่สารละลายได้อีก ในขณะที่ทำการเติมตัวช่วยเร่งการตกตะกอนนั้นจะต้องคอยกวนสารละลายอย่างสม่ำเสมอเพื่อให้การตกตะกอนเป็นไปอย่างช้า ๆ และทั่วถึง จึงจะทำให้ตะกอนที่ได้มีขนาดโตและง่ายต่อการกรอง แต่ถ้าการตกตะกอนเกิดขึ้นเร็วเกินไปก็อาจจะทำให้มีโมเลกุลหรือไอออนของสารแปลกปลอมปะปนเข้าไปในเนื้อตะกอนแบบถาวรได้ซึ่งทำให้ตะกอนที่ได้ไม่บริสุทธิ์ บางครั้งจึงจำเป็นต้องมีการเพิ่มขึ้นตอนของการย่อยตะกอนเข้าไปอีก (Digestion) ซึ่งสามารถทำได้โดยการให้ความร้อนแก่สารละลายเพื่อให้ตะกอนที่มีขนาดเล็กละลายกลับคืนสู่สารละลายแล้วค่อยมีการตกตะกอนขึ้นมาใหม่ด้วยขนาดที่ใหญ่กว่าเดิม

การควบคุมการตกตะกอนสามารถกระทำได้โดยการควบคุมอัตราการผสมกันและอุณหภูมิของสารละลาย นอกจากนี้ยังมีตัวแปรที่สำคัญอื่น ๆ ได้แก่ ความเข้มข้นของสารละลาย ค่าพีเอช (pH) อัตราการผสมกันและการกวนสารละลายให้เข้ากัน ในการตกตะกอนนั้นจำเป็นต้องมีการทิ้งสารละลายเอาไว้ช่วงเวลานึงเพื่อให้การตกตะกอนเป็นไปอย่างสมบูรณ์บางกรณีใช้เวลาเพียง 5 นาที แต่ในบางกรณีต้องใช้เวลามากกว่า 24 ชั่วโมงทั้งนี้แล้วแต่ชนิดของปฏิกิริยา หลังจากทำการตกตะกอนแล้วบางครั้งจะต้องมีกระบวนการย่อยตะกอน การล้างตะกอน หรือในบางครั้งก็ต้องการตกตะกอนซ้ำอีกครั้ง แล้วจึงกรอง

เทคนิคการตกตะกอนถูกนำมาใช้ในการเตรียมผงของพวกสารประกอบออกไซด์กันอย่างแพร่หลายเนื่องจากสามารถให้ผงที่มีความบริสุทธิ์สูง และมีขนาดอนุภาคเล็กซึ่งในบางกรณีก็สามารถใช้ในการเตรียมผงที่มีขนาดอนุภาคเล็กเพียง 2 นาโนเมตรได้



รูปที่ 2.12 ลำดับของกระบวนการเตรียมผงด้วยเทคนิคการตกตะกอน [10]

เมื่อแคทไอออนในสารละลายมีขนาดใกล้เคียงกัน และมีความคล้ายคลึงกันทางเคมี การตกตะกอนของเกลือที่มีแคทไอออนอยู่ในสารละลายของแข็ง (Solid solution) ก็อาจจะเกิดขึ้นซึ่งเรียกกันว่าการตกตะกอนร่วม (Coprecipitation) ในการตกตะกอนที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกันนั้นความเข้มข้นของไอออนในเกลือจะแตกต่างไปจากในสารละลาย และอาจทำให้องค์ประกอบของการตกตะกอนร่วมนั้นเกิดมีการเปลี่ยนแปลงไปในระหว่างที่กำลังมีการตกตะกอนได้ พวกที่มีโครงสร้างเหมือนกันแต่สามารถละลายได้น้อยกว่าจะมารวมตัวกันอยู่ในส่วนของเกลือ การตกตะกอนร่วมแบ่งออกเป็น 3 แบบ คือ

ก. การตกตะกอนร่วมที่มีสารเจือปนแบบแทนที่ในแลตทิซผลึก

ในการเกิดผลึกของตะกอน เริ่มต้นด้วยไอออนในสารละลายเคลื่อนที่ไปสู่ผิวของอนุภาคตะกอนที่เกิดขึ้นเป็นครั้งแรกเพื่อพอกพูนตะกอนให้มีขนาดใหญ่ขึ้น อัตราการเคลื่อนที่ของไอออนจะขึ้นอยู่กับลักษณะของไอออน อุณหภูมิ และอัตราการคนสารละลาย หลังจากไอออนมาถึงผิวของตะกอนจะขึ้นอยู่กับความพอดีที่ไอออนนั้นจะเข้าไปอยู่ในแลตทิซผลึก โดยมีปัจจัยด้านความเข้มข้นของไอออน ลักษณะไอออน และสมบัติเฉพาะตัวทางเคมีของผิวผลึก ซึ่งจะเกี่ยวกับจำนวนประจุทั้งหมดบนผิวของผลึกเข้ามาเกี่ยวข้อง

ข. การตกตะกอนร่วมแบบดูดซับ

การตกตะกอนร่วมแบบนี้สารที่เจือปนอยู่จะถูกดูดซับบนผิวของตะกอน เช่น การตกตะกอนของ $BaSO_4$ โดยการเติมสารละลาย $BaCl_2$ เป็นรีเอเจนต์ที่ทำให้ตกตะกอน หลังตกตะกอนสมบูรณ์แล้ว ผิวของอนุภาคตะกอน $BaSO_4$ มีแนวโน้มดูดซับเอา Ba^{2+} ที่เติมลงไปมากเกินไปในชั้นดูดซับปฐมภูมิ ผลทำให้จำนวนประจุบนชั้นทั้งสองเท่ากัน ดังนั้นอนุภาคตะกอน $BaSO_4$ จึงมีแนวโน้มดูดซับเอา $BaCl_2$ ไว้บนผิวอนุภาค ตะกอนการดูดซับแบบนี้สามารถแก้ไขได้โดยการล้างตะกอนหรือแทนที่ไอออนทั้งสองด้วยไอออนที่สามารถทำให้ระเหยออกไปได้ง่าย

ค. การตกตะกอนร่วมแบบออกคลูชัน (Occlusion)

การตกตะกอนร่วมแบบนี้เกิดจากสารเจือปนถูกดูดซับไว้ภายในผลึกของตะกอนในกระบวนการตกตะกอน ส่วนรอบ ๆ ผิวอนุภาคตะกอนจะเกิดขึ้นจุดจับปฐมภูมิขึ้นดังที่ได้กล่าวมาแล้ว

สำหรับการเตรียมผงของสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อน (เช่น ไทเทเนตเฟร์ไรต์ และ อะลูมิเนียม) นิยมใช้เทคนิคการตกตะกอนร่วมจากสารละลาย หรือบางครั้งเรียกว่าเทคนิคการแยกสลายด้วยน้ำร่วม (Cohydrolysis) ที่มีการใช้สารละลายพวกแอลคอกไซด์ที่ผสมกัน เกลือที่ผสมกัน หรือการผสมร่วมกันระหว่างเกลือกับแอลคอกไซด์

ปัญหาพื้นฐานของการตกตะกอนร่วม คือ ตัวทำปฏิกิริยาต่างชนิดกันในสารละลายมีอัตราการแยกสลายด้วยน้ำที่ต่างกัน ส่งผลให้เกิดการแยกห่างออกจากกันของสารที่ตกตะกอนไปกองอยู่ด้านใดด้านหนึ่ง ดังนั้นจึงต้องพยายามหาเงื่อนไขที่เหมาะสมเพื่อทำให้การตกตะกอนมีความสม่ำเสมอเป็นเนื้อเดียวกัน

ปกติแล้วเทคนิคการตกตะกอนร่วมทำให้เกิดตะกอนผสมที่มีความใกล้เคียงกัน และในหลาย ๆ กรณีต้องมีการนำของผสมที่ได้ไปเผาแคลไซน์เพื่อให้ได้องค์ประกอบทางเคมีและวัฏภาคที่มีความเป็นผลึกตามที่ต้องการ แต่ก็ต้องระวังปัญหาเรื่องความจำเป็นต้องใช้เวลาบดย่อยเพิ่มเติมซึ่งจะก่อให้เกิดปัญหาการปนเปื้อนของสิ่งแปลกปลอม ดังนั้นการเลือกใช้เทคนิคการตกตะกอนที่ไม่ต้องมีการเผาแคลไซน์ และการบดย่อยจะดีกว่ามาก

เทคนิคการตกตะกอนร่วมนั้นเริ่มจากการผสมสารละลายของพวกโลหะที่เป็นเกลือ (ซึ่งมักจะอยู่ในรูปของไนเตรท) กับสารช่วยให้เกิดการตกตะกอน (Precipitation agent) ได้แก่ กรดออกซาลิก (เรียกว่าเทคนิคออกซาลेट) กรดซิตริก (เรียกว่าเทคนิคซิเตรท) พวกแคททีคอล (เรียกว่าเทคนิคแคททีคอลเลต) หรือพวกกรดอินทรีย์อื่น ๆ ซึ่งมีความสามารถในการละลายต่ำเป็นสมบัติที่สำคัญ

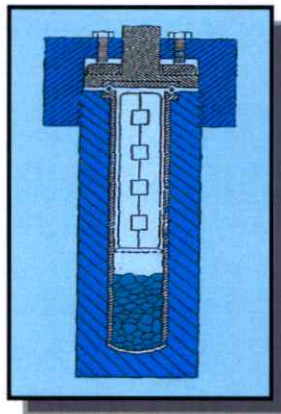
ในระหว่างที่ทำการตกตะกอนร่วมนั้นลักษณะของการตกตะกอนที่เป็นไปได้มีอยู่ด้วยกัน 2 แบบ คือ การตกตะกอนร่วมแท้ (True coprecipitation) ซึ่งเป็นการตกตะกอนของสารผสมระหว่างโลหะสารตั้งต้นที่มี Chemical stoichiometry จำเพาะ และการตกตะกอนร่วมที่มีการจับก้อนในเวลาเดียวกัน (Simultaneous precipitation and coaggregation) ซึ่งเป็นการตกตะกอนที่เกิดจากการจับก้อนของกระจุกตะกอนที่เกิดจากอนุภาคต่างกัน เช่น การจับก้อนของพวกคอลลอยด์ที่ไม่เสถียรกับพวกที่จับก้อนแบบไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (Hetero-coagulate) แล้วเกิดเป็นก้อนตะกอนตกลงมา

ส่วนการเกิดตะกอนแบบใดจะเกิดขึ้นได้บ้างนั้นขึ้นอยู่กับพฤติกรรมทางอุณหพลวัตของสารละลาย ซึ่งจะเป็นตัวกำหนดการก่อเกิดของวัฏภาคที่เป็นของแข็งต่อไป และยังถ้าสามารถตรวจสอบชนิดของสารเชิงซ้อนที่ประกอบด้วยโลหะหลายชนิดผสมกันอยู่ที่เกิดขึ้นในระหว่างที่ทำการตกตะกอนร่วมได้ การทำนายชนิดของตะกอนที่จะได้จะมีความสะดวกมากยิ่งขึ้น

2.5.2 วิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal method) [10]

เทคนิคไฮโดรเทอร์มอลเกี่ยวข้องกับการให้ความร้อนแก่ตัวทำปฏิกิริยาพวกเกลือของโลหะออกไซด์ ไฮดรอกไซด์ หรือผงโลหะต่างๆที่อยู่ในรูปของสารละลาย หรือสารแขวนลอย ด้วยอุณหภูมิและความดันที่สูง ซึ่งการตกตะกอนด้วยภาวะดังกล่าวนี้อาจทำให้เกิดผงที่ปราศจากน้ำ (anhydrous powders) ที่มีลักษณะเฉพาะค่อนข้างโดดเด่นเป็นพิเศษ นอกจากนี้ผงที่ได้ยังมีขนาดอนุภาคที่เล็กมาก มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคน้อย ส่วนใหญ่เป็นพวกอนุภาคของผลึกเชิงเดี่ยว มีความบริสุทธิ์สูง และมีความเป็นเนื้อเดียวกันทางเคมีดี

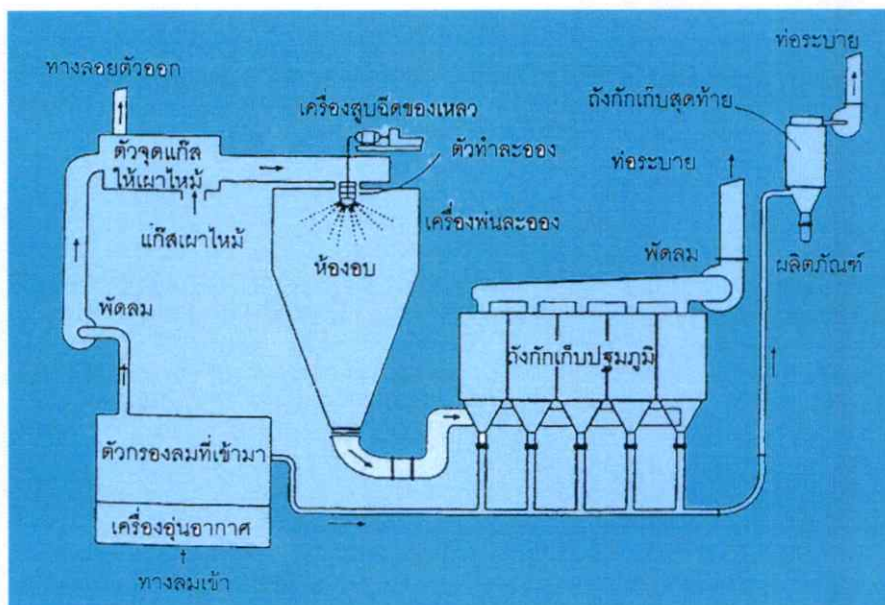
การเตรียมผงด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอลจะอาศัยการเกิดผลึกของสารเคมีภายในน้ำที่ร้อนภายใต้แรงดันสูง ซึ่งอุณหภูมิที่ใช้กันโดยทั่วไปจะอยู่ที่ประมาณ 100 ถึง 350 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันที่อาจสูงถึง 15 MPa จึงจำเป็นต้องทำการเตรียมในหม้อนึ่งอัดไอ (autoclave) ผงที่บริสุทธิ์และมีขนาดอนุภาคเล็กหลายชนิดสามารถเตรียมขึ้นมาได้โดยภาวะที่ใช้ อาจจะเป็นแบบที่เกิดการออกซิเดชันหรือรีดักชันก็ได้ และที่สำคัญผงที่เตรียมได้จะเป็นผลึกเชิงเดี่ยวที่ไม่จำเป็นต้องมีการเผาหรือการบดย่อยอีก (รูปที่ 2.13)



รูปที่ 2.13 ลักษณะของเครื่องมือที่ใช้ในการเตรียมผงด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอล [10]

2.5.3 วิธีการทำให้แห้งแบบละออง (Spray-drying method) [10]

การเตรียมผงด้วยวิธีการทำให้แห้งแบบละออง (spray-drying) จะอาศัยเครื่องทำละออง (atomizer) ซึ่งถือว่าเป็นอุปกรณ์ที่สำคัญตัวหนึ่งของเทคนิคนี้ เครื่องทำละอองนี้จะช่วยทำให้สารละลายแตกกระจายเป็นละอองหยดเล็กๆ พร้อมกับฉีดผ่านเข้าไปในห้องอบที่ร้อนจัดเพื่อทำให้ของเหลวภายในหยดละอองระเหยตัวออกไปอย่างรวดเร็วแล้วค่อยเก็บผงอนุภาคที่ได้ ซึ่งปกติจะเป็นกระดูกของอนุภาคที่มีขนาดประมาณ 30 ถึง 250 ไมโครเมตร ซึ่งประกอบด้วยอนุภาคปฐมภูมิขนาดประมาณ 0.1 ไมโครเมตรที่เกาะกันอยู่แบบหลวมๆ ซึ่งบางทีก็เรียกกันว่ากระดูกอนุภาคแบบอ่อน (รูปที่ 2.14)



รูปที่ 2.14 ขั้นตอนการเตรียมผงด้วยวิธีการทำให้แห้งแบบละช่อง [10]

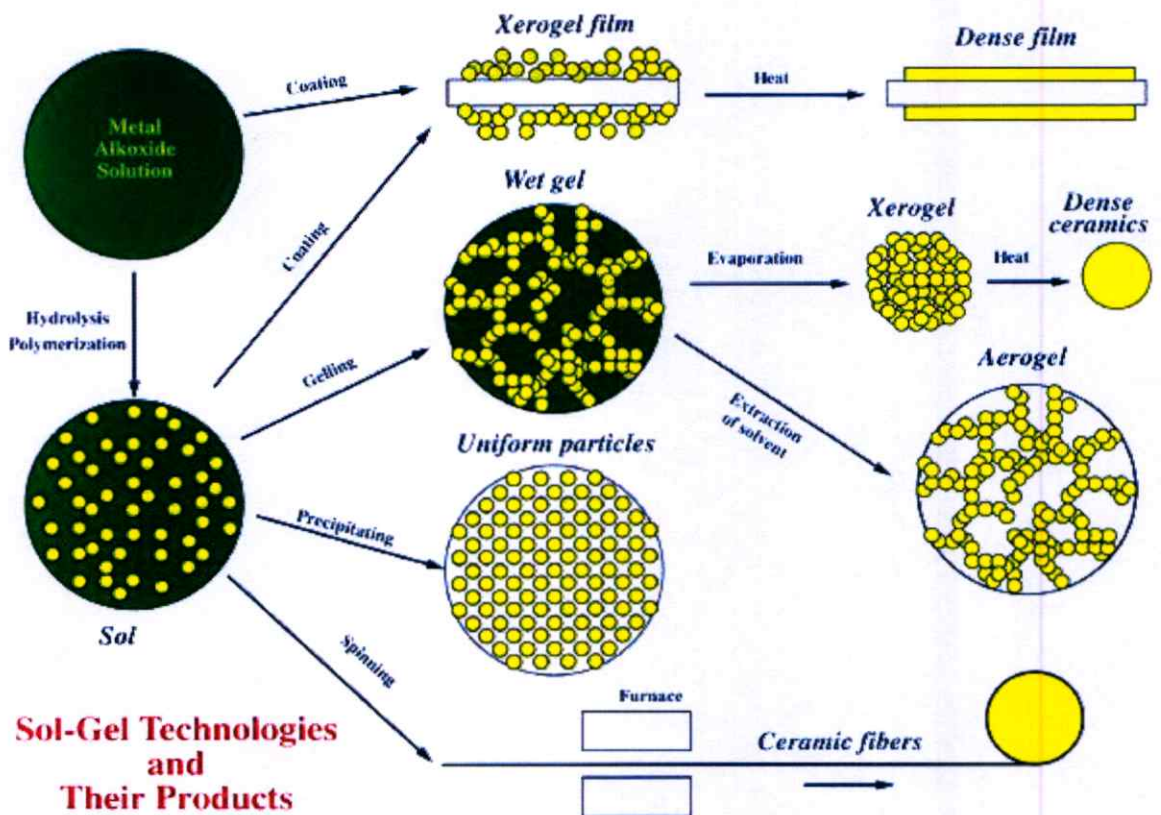
2.5.4 วิธีการทำให้แห้งแบบเยือกแข็ง (Freeze drying method) [10]

การเตรียมผงด้วยการทำให้แห้งแบบเยือกแข็ง (freeze drying) หรือที่เรียกกันว่ากระบวนการเคมีแบบเยือกแข็ง (cryochemical processing) เป็นกระบวนการเตรียมที่มีศักยภาพในการผลิตอนุภาคผงของผลึกที่มีความบริสุทธิ์สูงมากและมีขนาดเท่าๆกันอย่างสม่ำเสมอได้ดี ขั้นตอนดังนี้

1. เตรียมสารผสมของพวกเกลือที่ละลายน้ำได้ดี โดยมีไอออนของโลหะตามอัตราส่วนที่ต้องการละลายอยู่ในน้ำกลั่น
2. ทำให้สารละลายกลายเป็นละอองหยดเล็กๆที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 0.1 ถึง 0.5 มิลลิเมตร โดยการใช้เครื่องทำละช่อง และในขณะเดียวกันทำให้ละอองของสารละลายเกิดการเย็นตัวจนเยือกแข็งอย่างฉับพลันด้วยการฉีดพ่นละอองเหล่านี้เข้าไปในภาชนะที่เย็นจัด ขั้นตอนนี้จะช่วยป้องกันไม่ให้อุณหภูมิประกอบทางเคมีของละอองสารละลายเกิดการแยกออกไปจากกันได้ จึงสามารถเกิดเป็นผลึกที่มีนิวเคลียสเล็กๆมาขึ้นมาได้นั่นเอง
3. ปลอ่ยให้ละอองที่เยือกแข็งตกลงไปในห้องเย็นที่มีภาวะเป็นสุญญากาศ จะทำให้เกิดกระบวนการระเหิด (sublimation) โดยไม่มีวัฏภาคที่เป็นของเหลวเกิดขึ้นทำให้ห้องประกอบไม่เกิดการเทไปกองอยู่ข้างใดข้างหนึ่ง (segregation) ซึ่งในบางกรณีต้องมีการให้ความร้อนแก่ระบบเล็กน้อยเพื่อช่วยให้กระบวนการระเหิดสามารถเกิดได้ง่ายขึ้น
4. นำผงที่ได้ไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิที่เพียงพอต่อการสลายตัวของผลึกเกลือ เพื่อให้กลายเป็นผลึกผงละเอียดของสารประกอบออกไซด์

2.5.5 วิธีแบบโซล เจล (Sol-gel method) [10, 11]

กระบวนการเตรียมแบบโซล เจล (sol gel) เป็นกระบวนการเตรียมเชิงเคมีแบบเปียก (Wet process) ได้รับความนิยมเป็นอย่างมาก เนื่องจากเป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพสูงในการผลิตชิ้นงานที่มีคุณภาพและนอกจากนี้ยังสามารถนำไปดัดแปลงประยุกต์ใช้งานในการผลิตวัสดุได้หลายรูปแบบ เช่น การผลิตเป็นวัสดุเซรามิกโดยการทำให้กลายเป็นเจลและนำไปให้ความร้อน การผลิตเป็นแผ่นฟิล์มบางเคลือบบนผิววัสดุโดยการจุ่มวัสดุที่ต้องการเคลือบลงในโซล แล้วจึงนำไปให้ความร้อนจนกลายเป็นแผ่นฟิล์มที่มีความหนาแน่นมากขึ้น (dense film) การผลิตเป็นเส้นใยเซรามิก (ceramic fibers) โดยการดึงยัดภายใต้ภาวะที่มีอุณหภูมิสูง หรือ การผลิตเป็นผงขนาดเล็กและสม่ำเสมอ (รูปที่ 2.15)



รูปที่ 2.15 ผลิตภัณฑ์รูปแบบต่าง ๆ ที่ได้จากเทคนิคโซล เจล [12]

โดยทั่วไปกระบวนการเกิดโซล เจล คือ การสถานะจากของเหลวที่เรียกว่า “โซล” ซึ่งอยู่ในรูปของคอลลอยด์ที่มีขนาดอนุภาคประมาณ 0.1-1 ไมโครเมตร ไปเป็นสารที่จับตัวกันแข็งเป็นวุ้นมีความหนืดสูง ซึ่งเรียกว่า “เจล”

กระบวนการเกิดโซล เจล ประกอบด้วยขั้นตอนหลัก ๆ ดังนี้ คือ

1. ขั้นเตรียมโซล

การเตรียมโซลสามารถทำได้โดยการผสมสารตั้งต้นชนิดต่าง ๆ ที่มีขนาดอนุภาคเล็กกว่า 0.1 ไมโครเมตร ในปริมาณที่เหมาะสมลงในสารละลายที่เหมาะสม แล้วทำให้อนุภาคเหล่านี้กระจายตัวอยู่ในสารละลายมีสภาพคอลลอยด์อย่างเสถียร

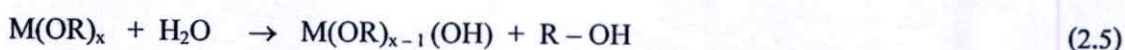
สารตั้งต้นที่นิยมใช้ในกระบวนการโซล เจล เป็นสารประกอบโลหะหรือกึ่งโลหะที่ถูกล้อมรอบด้วยลิแกนด์ที่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา เช่น โลหะอัลคอกไซด์ที่อยู่ในแอลกอฮอล์ที่เหมาะสม โลหะอัลคอกไซด์เหล่านี้มีสูตรทั่วไปว่า $M(OR)_4$ ซึ่งอาจได้มาจากพวกไฮดรอกไซด์ของโลหะ $M(OH)_4$ หรืออาจได้มาจากแอลกอฮอล์ (ROH) ที่มี R เป็นสารในกลุ่มแอลคิลที่มีโลหะ M เข้าไปแทรกอยู่ที่ไฮดรอกซิล โปรตรอน

2. ขั้นตอนการเกิดเจล

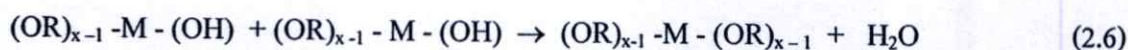
การเกิดเจลเป็นขั้นตอนของการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลาย โดยการระเหยของเหลวออกไปบางส่วน หรือปล่อยให้ไว้เป็นเวลานานเพื่อให้เกิดโครงสร้างโครงข่ายของอัลคอกไซด์ต่อเนื่องในสามมิติ โดยมีลักษณะคล้ายกับกระบวนการเกิดพอลิเมอร์ (polymerization) จากกระบวนการนี้ส่งผลให้โซลมีความหนืดขึ้นเรื่อย ๆ เกิดเป็นลักษณะมวลกึ่งแข็ง หรือ เจล สำหรับกระบวนการที่คล้ายการเกิดพอลิเมอร์นี้ เป็นกระบวนการที่สำคัญที่คอยควบคุมการยึดเกาะกันขององค์ประกอบทางเคมี และช่วยป้องกันการแยกออกไปกองอยู่ที่ข้างใดข้างหนึ่งมากเกินไปด้วย

เมื่อพิจารณาการเกิดเจล (Gelation) พบว่า ในการเกิดเจลนั้นจะอาศัยกลไกที่สำคัญ 2 กลไก คือ การแยกสลายด้วยน้ำ (Hydrolysis) และกลไกการควบแน่น (Condensation) โดยมีปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นดังนี้

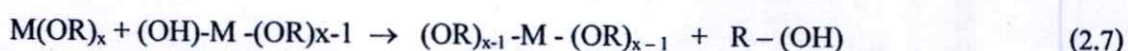
Hydrolysis :



Water condensation :



Alcohol condensation :



เมื่อ M คือ โลหะที่มีเวเลนซ์อิเล็กตรอนเท่ากับ x

R คือ หมู่อัลคิล (Alkyl group) หรือ หมู่แอริล (Aryl group)

ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเป็นปฏิกิริยาที่โลหะอัลคอกไซด์สายสั้น ๆ ถูกแยกสลายด้วยน้ำ ซึ่งโลหะอัลคอกไซด์ส่วนใหญ่มีความว่องไวต่อน้ำ ดังนั้นปฏิกิริยาอาจเกิดขึ้นอย่างรุนแรงเนื่องจากการคายความร้อนออกมามากเกินไปจึงต้องควบคุมให้มีการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำ โดยการควบคุมความเข้มข้นของตัวทำปฏิกิริยาและค่า pH ของสารละลายให้เหมาะสม บางกรณีอาจเติมสารประกอบประเภทคีเลต (Chelating agent) ลงไปเพื่อลดความว่องไวของการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและปฏิกิริยารวมตัว เนื่องจากลิแกนด์ที่เป็นสารคีเลต (Chelating ligand) จะสร้างพันธะกับอะตอมโลหะได้แข็งแรงจึงทำให้เกิดการแทนที่ได้ยากส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาได้ช้าลง สารประกอบคีเลตที่นิยมใช้ได้แก่ กรดอะซิติก (Acetic acid) อะซิetylอะซิโตน (Acetylacetone) หรือเอมีน (Amine)

ปฏิกิริยาต่อมาเป็นการต่อสายโซ่โดยการเกิดผ่านปฏิกิริยาการควบแน่น ซึ่งปฏิกิริยานี้จะเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่อง ทำให้เกิดเป็นสารที่มีโมเลกุลใหญ่ขึ้นกลายเป็นเจล เมื่อเกิดเป็นพอลิเมอร์โดยอาศัยการแยกสลายด้วยน้ำและการควบแน่นเกิดขึ้น และมีการเชื่อมต่อข้ามสายจนเกิดการพันกันเป็นโครงข่ายสามมิติ จะทำให้สารผสมมีความหนืดสูงขึ้นเรื่อย ๆ จนเข้าสู่สภาพเป็นเจล

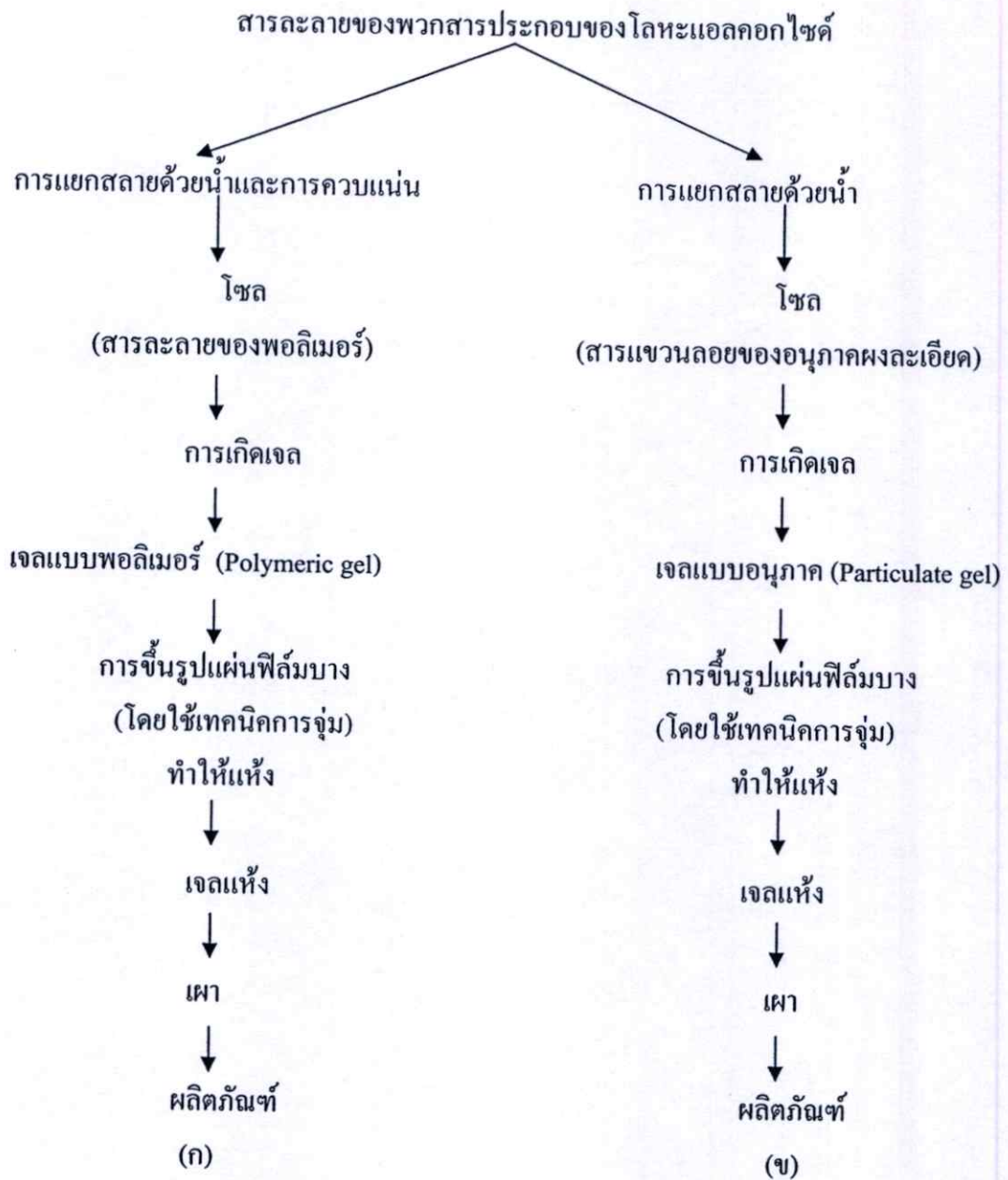
3. ขั้นตอนการระเหยของเหลว

กระบวนการต่อมา คือ การระเหยของเหลวที่อยู่ในตัวเจล (dehydration) ความแข็งแรงของตัวเจลจะช่วยป้องกันไม่ให้อะตอมย้ายตำแหน่งหรือหลุดแยกออกจากกันในระหว่างที่ทำให้เจลแห้ง จึงช่วยให้สามารถรักษาความสม่ำเสมอและเป็นเนื้อเดียวกันในระดับโมเลกุลให้คงอยู่ได้ นอกจากนี้การกำจัดของเหลวออกจากเจลภายใต้ภาวะวิกฤตยวดยิ่ง (supercritical) หรือสภาวะวิกฤตเกิน (hypercritical) นั้นแทบจะไม่ทำให้การหดตัวเกิดขึ้นเลย เจลที่แห้งแล้วจึงไม่มีการแน่นตัวเกิดขึ้น ทำให้มีความเปราะจึงสามารถบดย่อยให้กลายเป็นผงละเอียดได้ง่าย

4. ขั้นตอนการเผาเจล

ขั้นตอนสุดท้ายเป็นการเผาเจลที่ปราศจากน้ำให้กลายเป็นสารประกอบที่ต้องการ การจัดแบ่งประเภทของของวิธีการเตรียมแบบโซล เจล นั้น สามารถกระทำได้โดยพิจารณาจากการเลือกโซลหรือ สารละลายมาใช้เป็นสารตั้งต้น ดังแสดงใน (รูปที่ 2.16)

ข้อดีของเทคนิค โซล เจล คือ มีการรวมกันของทุกโมเลกุลเป็นเนื้อเดียวกัน สารประกอบที่ได้มีความบริสุทธิ์สูง มีขนาดอนุภาคเล็กมาก อยู่ในช่วงประมาณ 20 ถึง 50 นาโนเมตร ส่งผลให้มีพื้นที่ผิวหน้ามาก การเผาผลึกให้เกิดการแน่นตัวจึงสามารถกระทำได้ด้วยการใช้ อุณหภูมิที่ต่ำกว่าในกรณีของผงที่เตรียมได้จากวิธีการเตรียมเชิงกลแบบดั้งเดิม การจัดแบ่งประเภทของวิธีการเตรียมแบบโซล เจลนั้นสามารถกระทำได้โดยพิจารณาจากการเลือกโซลหรือสารละลายมาใช้เป็นสารตั้งต้น



รูปที่ 2.16 ขั้นตอนกระบวนการเตรียมด้วยเทคนิคโซล เจล แบบ (ก) พอลิเมอร์ และ (ข) คอลลอยด์

การเกิดเป็นพอลิเมอร์โดยอาศัยกลไกการแยกสลายด้วยน้ำและการควบแน่นแล้วเกิดมีการเชื่อมข้าม สายจนเกิดการพันกันเป็นโครงข่ายสามมิติจะทำให้สารผสมมีความหนืดสูงมากขึ้นเรื่อยๆ จนเข้าสู่สภาพที่เรียกว่า เจล จากวิธีที่กล่าวมาทั้งหมดสามารถสรุปเปรียบเทียบได้ดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 การเปรียบเทียบข้อดีและข้อเสียของการเตรียมผงอินเดียมทินออกไซด์ในแต่ละวิธี

วิธีการเตรียม	ข้อดี	ข้อเสีย
1. วิธีการตกตะกอน	- ได้ผงละเอียด ถ้าอัตราการตกตะกอนต่ำในสารละลายเจือจาง	- อนุภาคเกาะกันเกิดการรวมตัวเป็นก้อน - อาจจะต้องบดเพื่อให้ได้ผงละเอียดสม่ำเสมอ
2. วิธีไฮโดรเทอร์มอล	- ได้ผงละเอียด ความบริสุทธิ์สูง - สามารถควบคุมขนาดของอนุภาคได้	- ต้องควบคุม pH อุณหภูมิ และความเข้มข้นของสารที่เข้าทำปฏิกิริยาใน reactor ที่มีเครื่องควบคุมอัตราการคน อุณหภูมิ และความดัน ซึ่งมีราคาสูง
3. วิธีการทำให้แห้งแบบละออง	- การระเหยและการแคลไซน์รวมในขั้นตอนเดียวกัน	- จะได้อนุภาคทรงกลมที่กลวงภายใน (hollow spherical particles)
4. วิธีการทำให้แห้งแบบเยือกแข็ง	- ไม่มีของเหลวเหลืออยู่ขณะเกิดการระเหย - ไม่มีการตกตะกอนแบบเลือก (Selective precipitation) - ไม่เกิด Segregation (แยกออกจากส่วนรวม)	- อนุภาคที่ได้มีความหนาแน่นต่ำ - mixed salts ก่อนการแคลไซน์ จะลดความชื้น
5. วิธีแบบโซล เจล	- ได้ผงละเอียดสม่ำเสมอ - ความบริสุทธิ์สูง	- ต้องทิ้งไว้ให้เกิดปฏิกิริยา

2.6 กระบวนการแยกด้วยเยื่อเลือกผ่าน [13]

2.6.1 การจำแนกกระบวนการแยกผ่านเยื่อผ่าน

กระบวนการแยกผ่านเยื่อผ่าน เป็นกระบวนการที่ใช้เพื่อแยกสาร หรือเพิ่มความเข้มข้น หรือทำให้สารบริสุทธิ์ขึ้น สำหรับสารละลายหรือแก๊สผสม กระบวนการเยื่อผ่านสังเคราะห์ถูกค้นพบมานานกว่า 30 ปีแล้ว และมีการพัฒนาขึ้นมาเป็นลำดับ จนปัจจุบันนี้มีการใช้กระบวนการเยื่อผ่านหลายกระบวนการในอุตสาหกรรมต่าง ๆ โดยอาจนำไปใช้แทนกระบวนการอื่น ๆ หรือใช้เสริมในกระบวนการเดิม

หลักการสำคัญของกระบวนการเยื่อผ่าน คือ จะต้องมีความเข้มข้นที่ทำให้ของผสมหรือสารละลายไหลผ่านเยื่อเลือกผ่านและเกิดการแยก เช่น ผลต่างของความเข้มข้นหรือผลต่างของความดัน เป็นต้น โดยสามารถจำแนกเยื่อเลือกผ่านได้ตามหลักการของแรงขับเคลื่อน (เช่น ความเข้มข้น ความดัน ความต่างศักย์) ได้ดังนี้

กระบวนการไดอะไลซิส (Dialysis process) ใช้ผลต่างความเข้มข้นของตัวถูกละลายระหว่างสองด้านของเยื่อเลือกผ่านเป็นแรงขับเคลื่อนให้สารถ่ายเทผ่านเยื่อเลือกผ่าน ตัวถูกละลายขนาดเล็กจะถ่ายเทโดยการแพร่ผ่านเยื่อผ่าน จากด้านที่มีความเข้มข้นสูง ไปสู่ด้านที่มีความเข้มข้นของตัวถูกละลายต่ำ ดังนั้น จึงสามารถใช้ในการแยกเกลือและตัวถูกละลายที่มีขนาดเล็กออกจากตัวถูกละลายขนาดใหญ่ การประยุกต์ใช้ที่สำคัญอันดับแรก คือ ใช้เยื่อแผ่นเซลโลเฟน (cellophane) เพื่อแยกเกลือและตัวถูกละลายขนาดเล็กออกจากตัวถูกละลายขนาดใหญ่ เช่น โปรตีน และวัคซีนเซรุ่ม การใช้งานทางการแพทย์ คือ การทำเลือดให้บริสุทธิ์ (ไตเทียม) โดยแยกยูเรีย กรดยูริกและสารอื่นออกจากเลือด แต่การประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมยังไม่มากนัก

กระบวนการอิเล็กโตรไดอะไลซิส (Electrodialysis process) เป็นกระบวนการแยกองค์ประกอบที่มีประจุ (ไอออน) จากสารละลายอิเล็กโตรไลต์ โดยใช้ เยื่อเลือกผ่านแลกเปลี่ยนไอออนมาต่ออนุกรมกันและอยู่ระหว่างขั้วบวก (anode) และขั้วลบ (cathode) มีความต่างศักย์ระหว่างขั้วอิเล็กโตรดเป็นแรงขับเคลื่อนร่วมกับการเลือกผ่าน ไอออนของเยื่อเลือกผ่านจะแลกเปลี่ยนไอออนลบเท่านั้น เป็นผลให้ได้สารละลายที่มีความเข้มข้นของไอออนสูง และสารละลายเจือจาง การใช้งานที่สำคัญของกระบวนการอิเล็กโตรไดอะไลซิส คือ การผลิตน้ำดื่มจากน้ำกร่อย หรือน้ำทะเล การเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายเกลือ การบำบัดน้ำเสีย เช่น การแยกโลหะไอออนกลับคืนสู่อุตสาหกรรม การชุบเคลือบโลหะ

ออสโมซิสผกกลับ (Reverse osmosis) เป็นกระบวนการแยกสารละลายโดยใช้ผลต่างความดันระหว่างเยื่อเลือกผ่านเป็นแรงขับเคลื่อนเยื่อแผ่นออสโมซิสผกกลับ มีความสามารถในการกักกันโมเลกุลขนาดเล็ก เช่น เกลือ น้ำตาล (น้ำหนักโมเลกุล < 500 หรือมีขนาดประมาณ 0.1-1 nm) แต่ยอมให้น้ำผ่านได้ และเป็นเยื่อเลือกผ่านที่มีโครงสร้างแน่นหรือไม่มีรูพรุน การผ่านเยื่อเลือกผ่าน

ของสารเกิดจากความสามารถในการละลายและการแพร่ (solution diffusion) ในเยื่อเลือกผ่านและเนื่องจากสารละลายของตัวถูกละลายโมเลกุลเล็กมีความดันออสโมติกสูง ทำให้ความดันที่ใช้ในการป้อนสารละลายต้องมีค่าสูง คือ อยู่ระหว่าง 1-10 MPa หรือ 10-100 atm

การประยุกต์ใช้ที่แพร่หลายของกระบวนการออสโมซิสผันกลับ คือ การแยกเกลือออกจากน้ำกร่อย น้ำทะเล เพื่อผลิตน้ำจืด การเพิ่มความเข้มข้นของน้ำผลไม้ การผลิตน้ำที่มีความบริสุทธิ์สูง ตลอดจนการบำบัดน้ำทิ้งที่มีโลหะหนักเจือปน เช่น จากอุตสาหกรรมชุบเคลือบโลหะ

นาโนฟิลเตรชัน (Nanofiltration) เป็นกระบวนการที่ใกล้เคียงกับออสโมซิสผันกลับมาก คือ มีผลต่างของความดันเป็นแรงขับในการแยกตัวถูกละลายที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่า 1000 ออกจากสารละลาย ตัวอย่างเช่น น้ำตาล สารอินทรีย์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ความดันที่ใช้ป้อนสารละลายอยู่ระหว่าง 10-20 atm หรือ 1-2 MPa เยื่อแผ่นนาโนฟิลเตรชัน ส่วนมากเป็นเยื่อแผ่นเชิงประกอบคือประกอบด้วยชั้นผิวที่มีโครงสร้างหนาแน่น อยู่บนชั้นรองรับที่มีรูพรุนใหญ่กว่า ความสามารถในการกักกันเกลือประจุเดี่ยว เช่น NaCl ต่ำกว่าเยื่อแผ่นออสโมซิสผันกลับ คือ อยู่ระหว่าง 40-80%

อัลตราฟิลเตรชัน (Ultrafiltration) เป็นกระบวนการที่ใช้เยื่อแผ่นที่มีรูพรุนขนาดเล็ก (microporous) สำหรับแยกโมเลกุลใหญ่ คอลลอยด์ (colloid) ออกจากน้ำและสารโมเลกุลเล็ก เยื่อแผ่นอัลตราฟิลเตรชัน มีขนาดรูพรุนประมาณ 2-20 นาโนเมตร แรงขับดันที่ใช้คือในการแยกต่ำกว่าออสโมซิสผันกลับ การใช้งานหลัก ๆ คือ การแยกหรือเพิ่มความเข้มข้นของโปรตีน คอลลอยด์ การบำบัดน้ำทิ้ง การทำให้น้ำบริสุทธิ์ การทำน้ำผลไม้ให้ใส เป็นต้น

ไมโครฟิลเตรชัน (Microfiltration) เป็นกระบวนการแยกที่ใช้เยื่อเลือกผ่านที่มีรูพรุนขนาดค่อนข้างใหญ่ 0.1-10 ไมโครเมตร สำหรับแยกโมเลกุลใหญ่ ๆ สารแขวนลอย หรือ อนุภาคเล็ก ๆ ออกจากของเหลว โดยช่วงความดันหรือแรงขับดันในการป้อนสารละลายต่ำกว่าออสโมซิสแบบผันกลับและอัลตราฟิลเตรชัน จะทำให้เกิดการสะสมของเล็กเกิดบนผิวเยื่อแผ่น การใช้งานที่แพร่หลายคือ การบำบัดน้ำทิ้ง ใช้ในอุตสาหกรรมเครื่องดื่ม ใช้ในเทคโนโลยีชีวภาพร่วมกับกระบวนการหมักเพื่อแยกเซลล์จากผลิตภัณฑ์

เพอร์แวกพอเรชัน (Pervaporation) เป็นการแยกองค์ประกอบหนึ่ง ๆ ออกจากสารละลายผ่านเยื่อแบบแน่น ด้วยกลไกการละลาย และการแพร่ องค์ประกอบที่ผ่านเยื่อแผ่นแล้วจะอยู่ในรูปของไอ ซึ่งเกิดขึ้นเนื่องจากควบคุมความดันด้านพอมิเอทโดยการลดอุณหภูมิให้สารนั้นกลั่นตัวเป็นของเหลว หรือ อาจใช้ในโครเจน เป็นแก๊สดั้วพา พาไอของสารผลิตภัณฑ์ การประยุกต์ใช้งานจึงเป็นการแยกน้ำ เพื่อผลิตสารอินทรีย์ เช่น แอลกอฮอล์ความเข้มข้นสูงเป็นหลัก หรือการเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายอินทรีย์เจือจาง

2.6.2 ข้อดีของกระบวนการเยื่อผ่าน

กระบวนการเยื่อมีข้อผ่าน ได้เปรียบกระบวนการแยกสารอื่น ๆ ดังนี้

1. เป็นการแยกสารตามขนาดโมเลกุล (หรือรูปร่าง หรือชนิดของประจุ) จึงเหมาะสำหรับแยกสารที่อาจเสื่อมสภาพเพราะความร้อนได้
2. กระบวนการเยื่อผ่านส่วนใหญ่ใช้พลังงานในการแยกค่อนข้างต่ำ เพราะสามารถแยกได้โดยไม่ต้องเปลี่ยนวัฏภาค ตัวอย่างเช่น สำหรับกระบวนการแยกเกลือออกจากน้ำทะเล ถ้าใช้ออสโมซิสแบบผันกลับ หรืออิเล็กโตรไดอะไลซิส จะมีข้อได้เปรียบทางด้านพลังงานมากกว่าการกลั่นหรือการระเหย
3. ไม่ก่อให้เกิดของเหลือทิ้ง เพราะกระบวนการเยื่อผ่านทำให้สามารถแยกผลิตภัณฑ์ที่ต้องการได้
4. สามารถขยายขนาดจากระดับต้น ไปสู่ระดับอุตสาหกรรมได้ไม่ยาก
5. มีขนาดกะทัดรัดไม่เปลืองเนื้อที่

2.6.3 แนวโน้มและการใช้งาน

สำหรับประเทศไทยยังมีการประยุกต์ใช้กระบวนการเยื่อผ่านไม่มากนัก ส่วนมากใช้ออสโมซิสแบบผันกลับในการผลิตน้ำสะอาดจากน้ำบาดาลเพื่อใช้ในอุตสาหกรรม

กระบวนการเยื่อผ่านค่อนข้างจะมีลักษณะที่ต้องใช้แทนกระบวนการเดิมในบางขั้นตอน หรือร่วมกับกระบวนการอื่น คือ อาจไม่ใช่กระบวนการที่สำเร็จในตัวเอง ปัจจุบันเยื่อผ่านมีราคาถูกลงคุณภาพดีขึ้น อย่างไรก็ตามการนำไปใช้ยังเหมาะกับผลิตภัณฑ์ที่ต้องการความบริสุทธิ์สูง ในอนาคตกระบวนการเยื่อผ่านน่าจะมีบทบาทที่สำคัญด้านสิ่งแวดล้อม เพราะนอกจากจะสามารถบำบัดมลพิษและยังมีศักยภาพสำหรับการนำกลับมาใช้ใหม่ที่น่าสนใจ

2.7 เครื่องมือที่ใช้ทดสอบ

2.7.1 เครื่องวิเคราะห์ทางความร้อน (Thermal Analyzer: TA) [14]

เป็นเทคนิคที่วัดการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพ (Physical Properties) ของตัวอย่างภายใต้การเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิที่กำหนด (Temperature programme) ซึ่งหมายถึงการให้ความร้อน (Heating) การทำให้เย็นลง (Cooling) หรือการควบคุมอุณหภูมิให้คงที่ค่าหนึ่ง

2.7.1.1 เทอร์โมกราวิเมตริกอนาไลเซอร์ (Thermogravimetric Analyzer: TGA)

วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักสาร เมื่อสารตัวอย่างได้รับความร้อนสูงและเกิดการสลายตัว เครื่อง TGA มีประโยชน์ต่อการวิเคราะห์ทั้งเชิงคุณภาพและปริมาณวิเคราะห์ ระบบเครื่องซึ่งภายในเครื่องมีความละเอียดในการวิเคราะห์สูงถึง $0.1 \mu\text{g}$ มีความถูกต้องของน้ำหนักมากกว่า 0.1% ความ

แม่นยำของอุณหภูมิอยู่ในช่วงบวกลบ 5 องศาเซลเซียส แหล่งให้ความร้อนเป็นระบบเตาเผา สามารถควบคุมอุณหภูมิได้ตั้งแต่ 50-1500 องศาเซลเซียส มีอัตราการเพิ่มลดอุณหภูมิ 0.1-200 องศาเซลเซียสต่ออนาที มีระบบทำให้เตาเผาเย็นอย่างรวดเร็วโดยใช้อากาศ ระบบการทำงานและการประมวลผลถูกควบคุมโดยระบบคอมพิวเตอร์

การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของวัสดุนี้จำเป็นสำหรับการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของวัสดุต่าง ๆ เช่น โพลิเมอร์ สารอินทรีย์หรือสารอนินทรีย์ เซรามิกส์ โลหะ และวัสดุทั่วไปอื่น ๆ การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อน เป็นการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพหรือทางเคมีของวัสดุที่ขึ้นกับอุณหภูมิและเวลา ผลการวิเคราะห์จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับ สมบัติทางความร้อน เสถียรภาพต่อความร้อน เสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน และลักษณะการผ่านกระบวนการทางความร้อนของวัสดุ โดยทำการศึกษาน้ำหนักที่หายไปเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิความร้อนที่วัสดุคูดหรือคาย เมื่อเกิดการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิหรือเวลา และการเปลี่ยนแปลงขนาดของวัสดุ ซึ่งงานภายใต้การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิหรือเวลา

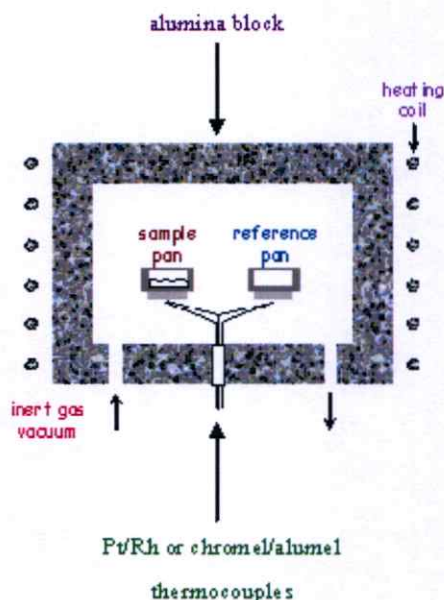


รูปที่ 2.17 เครื่อง Thermogravimetric Analyzer [14]

การประยุกต์ใช้

- การวิเคราะห์เชิงคุณภาพ เช่น พอลิเมอร์ ยาง และตัวอย่างทางวัสดุศาสตร์ เช่น เซรามิกส์ เป็นต้น
- การวิเคราะห์เชิงปริมาณ เช่น การหาปริมาณของตัวทำละลาย ความชื้น สารเติมแต่ง คาร์บอนแบล็ก พลาสติกไซเซอร์
- การศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนของตัวอย่าง เช่น พอลิเมอร์ ยาง ซึ่งวิเคราะห์ตัวอย่างได้ ทั้งสถานะของแข็ง ผง แผ่นฟิล์ม และเส้นใย

2.7.1.2 ดิฟเฟอเรนเชียลเทอมอลอนาไลเซอร์ (Differential Thermal Analyzer: DTA)



รูปที่ 2.18 ส่วนประกอบพื้นฐานของเครื่อง [14]

วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงความแตกต่างของอุณหภูมิระหว่างตัวอย่างกับสารอ้างอิง โดยสารที่เอามาวิเคราะห์จะมีการเปลี่ยนแปลงมวลหรือไม่ก็ได้ แต่จะต้องมีการเปลี่ยนแปลงความร้อนเพื่อหาความแตกต่างของอุณหภูมิตัวอย่างกับสารอ้างอิงซึ่งอาจจะเกิดในลักษณะที่เป็นการดูดความร้อน (Endothermic) หรือ การคายความร้อน (Exothermic) เครื่อง DTA มีประโยชน์ต่อการวิเคราะห์ทั้งเชิงคุณภาพและปริมาณวิเคราะห์ด้วย

การประยุกต์ใช้

การวิเคราะห์เชิงคุณภาพ ข้อมูลจาก DTA curve ได้แก่ รูปร่างของพีก ตำแหน่งของพีก จำนวนพีก สามารถที่จะบอกชนิดของสาร สมบัติของสาร หรือการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นได้

การวิเคราะห์เชิงปริมาณ ใช้พื้นที่ของพีกเพื่อคำนวณหาปริมาณของสารและคำนวณความร้อนที่เกิดในปฏิกิริยาหรือเอนทัลปีที่เปลี่ยนแปลง อีกทั้งยังสามารถหาพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาและอันดับของปฏิกิริยาได้อีกด้วย

2.7.2 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโตรมิเตอร์ (X-ray diffractometer: XRD)[15]

เมื่อปี ค.ศ.1895 W.C. Rontgen ได้ค้นพบรังสีเอกซ์ (X-rays) ซึ่งเป็นสเปกตรัมของการแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าช่วงหนึ่ง มีความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 0.1-100 อังสตรอม (Å) หรือเท่ากับ 0.01-10 นาโนเมตร แต่ที่ใช้ในทางเคมีวิเคราะห์จะอยู่ในช่วง 0.07-0.2 นาโนเมตร รังสีเอกซ์จัดว่าเป็นแหล่ง

พลังงานที่สำคัญในการศึกษาทางวิทยาศาสตร์หลาย ๆ ด้าน การเกิดอันตรกิริยาของรังสีเอกซ์กับสสารนั้นก่อให้เกิดปรากฏการณ์ต่าง ๆ เช่น เกิดการเปล่งแสงบางชนิด (emission) การดูดกลืน (absorption) การกระเจิง (scattering) หรือเกิดการเลี้ยวเบน (diffraction) เป็นต้น ซึ่งเป็ลักษณะเฉพาะของแต่ละสารที่สามารถนำมาใช้ในการวิเคราะห์ทางเคมีได้ดังนี้ คือ

- ก) ใช้วิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุต่าง ๆ ในสารทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ
- ข) ใช้ศึกษาโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งสามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับการเกิดพันธะเคมี
- ค) ใช้ศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึก หรือโมเลกุลของสารด้วยการใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์

2.7.2.1 หลักการทั่วไปของการเกิดรังสีเอกซ์

รังสีเอกซ์เกิดจากการระดมยิง (bombard) วัตถุ เช่น โลหะหรือสารประกอบ ด้วยอนุภาคที่มีพลังงานสูง เช่น ลำอิเล็กตรอน โปรตอน หรือ โฟตอน (รังสีเอกซ์หรือรังสีแกมมา) อิเล็กตรอนของอะตอมในวัตถุนั้น เมื่อถูกระดมยิงทำให้อิเล็กตรอนในชั้นภายในหลุดออกไป เมื่อเกิดที่ว่างขึ้น อิเล็กตรอนจากเชลล์นอกซึ่งมีพลังงานสูงกว่าจะเข้ามาแทนที่

2.7.2.3 สมบัติของรังสีเอกซ์

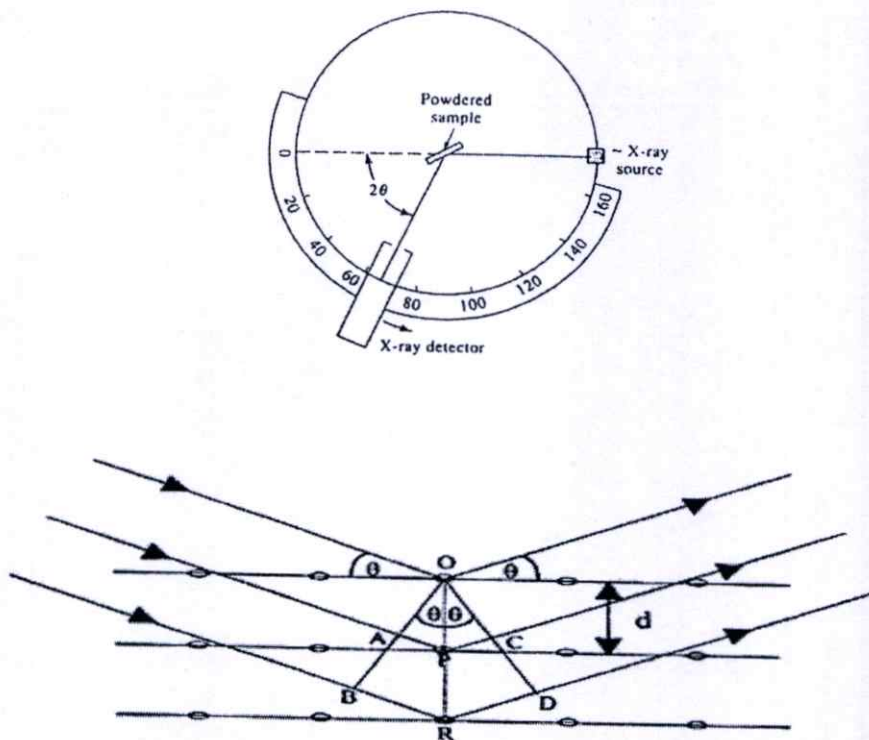
รังสีเอกซ์มีลักษณะคล้ายรังสีแกมมา ดังนั้นเมื่อรังสีเหล่านี้ผ่านเข้าไปในวัตถุจะเกิดปรากฏการณ์หลาย ๆ อย่าง เช่น การดูดกลืน การเลี้ยวเบน เกิดอันตรกิริยากับวัตถุ ทำให้วัตถุนั้นเกิดไอออไนเซชัน เป็นต้น

2.7.2.4 การดูดกลืนรังสีเอกซ์

เมื่อให้ลำรังสีเอกซ์แคบ ๆ ผ่านวัตถุที่บาง ๆ ความเข้มหรือกำลังของรังสีเอกซ์จะลดลงเนื่องจากถูกดูดกลืนและเกิดการกระเจิง ผลที่เกิดจากการกระเจิงสำหรับธาตุเบา ๆ จะมีน้อยมาก การดูดกลืนรังสีเอกซ์จะเกิดขึ้นมากกว่า เช่น ในกรณีการศึกษาแอมซอร์พชันสเปกตรัมของเงินและตะกั่ว พบว่า การทำให้อิเล็กตรอนในชั้น K ของเงินหลุดนั้นง่ายกว่าของตะกั่ว โดยที่ตะกั่วมีเลขอะตอมสูงกว่าเงิน ปรากฏการณ์จะเป็นเช่นนี้กับธาตุอื่น ๆ ด้วย นั่นคือ อิเล็กตรอนในชั้น K ของธาตุที่มีเลขอะตอมต่ำกว่าจะทำให้หลุดออกไปง่ายกว่าธาตุที่มีเลขอะตอมสูงกว่า

2.7.2.5 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

เมื่อลำรังสีเอกซ์ตกกระทบผิวหน้าผลึก โดยทำมุม θ บางส่วนของรังสีเอกซ์จะเกิดการกระเจิงด้วยชั้นอะตอมที่ผิวหน้า อีกส่วนหนึ่งของรังสีเอกซ์จะผ่านไปยังชั้นที่ 2 ของอะตอม ซึ่งบางส่วนก็เกิดการกระเจิงและส่วนที่เหลือก็จะผ่านเข้าไปยังชั้นที่ 3 ของอะตอม



รูปที่ 2.19 ลักษณะของการตรวจสอบวิฤภาคและแบบจำลองการพิสูจน์กฎของแบรกก์ [15-16]

ลำรังสีเอกซ์ที่ผ่านเข้าไปในแต่ละชั้นของอะตอม จะเกิดการเลี้ยวเบนเป็นแบบเดียวกัน ถ้าอะตอมในผลึกอยู่กันอย่างเป็นระเบียบและห่างเท่า ๆ กัน การเลี้ยวเบนนี้ก็มีลักษณะคล้ายกับการเลี้ยวเบนด้วยเกรตติงแบบสะท้อน (reflection) สิ่งสำคัญในการเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ขึ้นอยู่กับภาวะ 2 ประการ คือ

- รังสีที่ตกกระทบ รังสีที่เลี้ยวเบนและเส้นตรงตั้งฉากกับผิวหน้าต้องอยู่ระนาบเดียวกัน
- ระยะห่างระหว่างชั้นของอะตอมควรมีค่าใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

เมื่อปี ค.ศ. 1912 W.L.Bragg ได้ใช้ลำรังสีเอกซ์แคบ ๆ ให้กระทบผิวหน้าผลึกเป็นมุม θ เพื่อให้เกิดการเลี้ยวเบนและการกระเจิง เมื่อเกิดอันตรกิริยากับอะตอมที่ O, P และ R ถ้า

$$AP + PC = n\lambda \quad \text{เมื่อ } n = \text{ตัวเลขจำนวนเต็ม} \quad (2.8)$$

รังสีที่กระเจิงจะอยู่ในวิฤภาคที่ OCD ผลึกก็จะทำหน้าที่สะท้อนรังสีเอกซ์ จะเห็นว่า

$$AP = PC = d \sin \theta \quad (d = \text{ระยะระหว่างชั้นของผลึก}) \quad (2.9)$$

ดังนั้น อาจเขียนใหม่ได้ว่า เมื่อคลื่นแสงเกิดการแทรกสอดแบบเสริมกัน (constructive interference) ที่มุม θ ได้เป็น

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.10)$$

สมการนี้เรียกว่า Bragg equation

รังสีเอกซ์จะเกิดการสะท้อนจากผลึกได้ ถ้ามุมตกกระทบเป็นแบบ

$$\sin\theta = n\lambda / 2d \quad (2.11)$$

ส่วนมุมอื่น ๆ จะเกิดการหักล้างกัน (destructive interference)

เทคนิคนี้เป็นการตรวจสอบโดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบบนผิววัตถุซึ่งมีโครงสร้างเป็นรูปผลึกและมีการจัดเรียงของอะตอมอย่างเป็นระเบียบที่มีลักษณะเป็นระนาบ (hkl) จะทำให้เกิดการกระเจิง (scattering) ของรังสีเอกซ์เกิดขึ้น หลังจากนั้นรังสีเอกซ์จะเกิดการเลี้ยวเบน โดยที่มุมเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ออกจากผลึกจะเป็นลักษณะเฉพาะตามชุดระนาบนั้น ๆ และสามารถที่จะเกิดการแทรกสอดเสริมกันได้เมื่อเป็นรังสีที่เลี้ยวเบนมาจากชุดระนาบเดียวกัน เมื่อนำเครื่องตรวจวัด (detector) มาวางที่ตำแหน่งมุมที่เกิดการเลี้ยวเบน ก็จะสามารถตรวจสอบได้ว่ารังสีที่ตรวจจับได้นั้นมาจากระนาบใดและมีปริมาณเท่าใด โดยดูจากค่ามุมและความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ปรากฏ ซึ่งสารประกอบแต่ละชนิดจะมีรูปแบบการเลี้ยวเบนที่เป็นลักษณะเฉพาะแตกต่างกันไปตามลักษณะโครงสร้าง

2.7.2.6 ค่าคงที่แลตทิซ (lattice constant)

การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สามารถหาค่าตัวแปรต่าง ๆ จากยอด (peak) ของการเลี้ยวเบน ซึ่งค่าคงที่แลตทิซจะสามารถหาได้จากสมการ

$$a = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2.12)$$

- เมื่อ a คือ แลตทิซพารามิเตอร์ ซึ่งอยู่ในระนาบผลึกแบบคิวบิก มีลักษณะของหน่วยเซลล์ (Unit cell) ดังนี้ $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma$
- λ คือ ค่าความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์
- θ คือ มุมของการเลี้ยวเบน

h, k, l คือ ระนาบของการเลี้ยวเบน

2.7.2.8 ขนาดของอนุภาค (particle size)

จากสมการของ Sherrer's equation สามารถหาค่าขนาดของเม็ดผลึกได้ดังนี้

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.13)$$

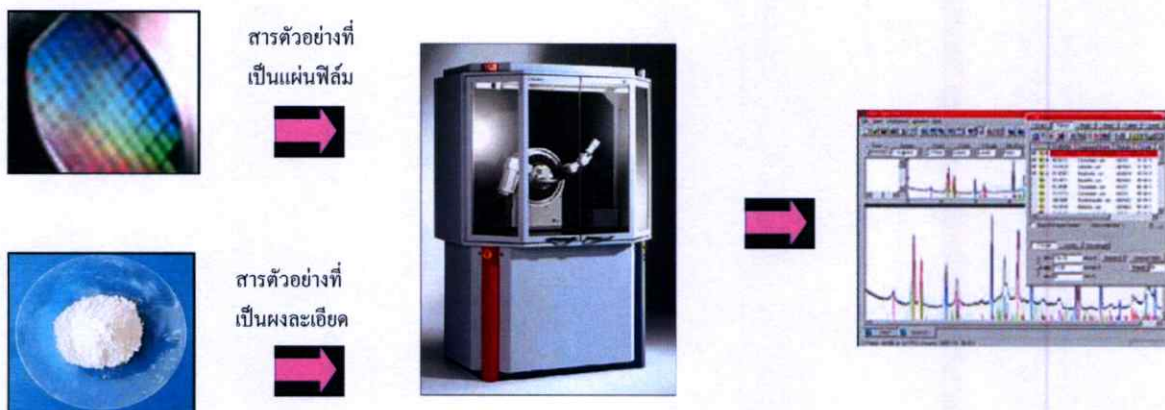
เมื่อ D คือ ขนาดอนุภาค

K คือ ค่าคงที่ซึ่งขึ้นกับขนาดและรูปร่างของเม็ดผลึก

β คือ ความกว้างของพีกที่ความสูงครึ่งหนึ่งของความสูงของพีก (FWHM)

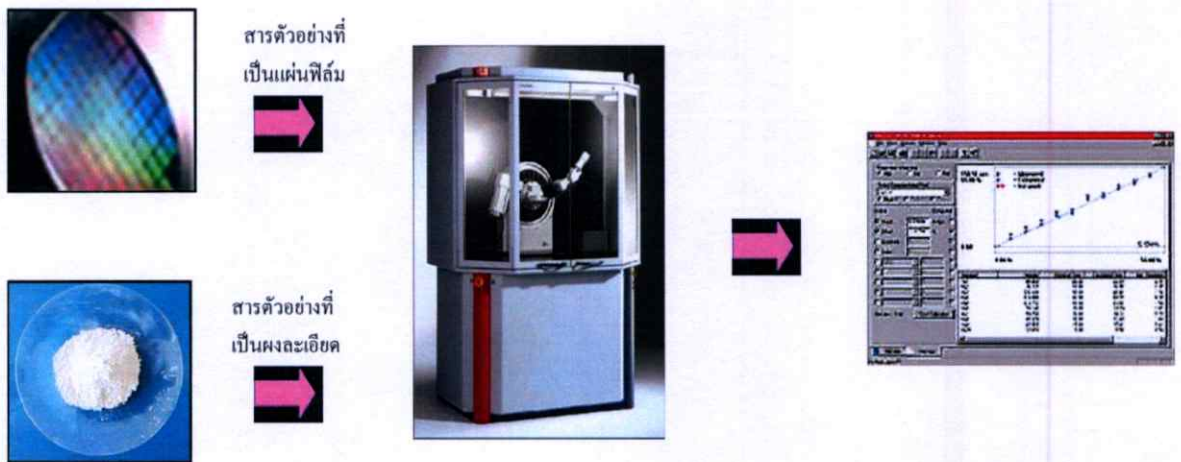
2.7.2.9 ความสามารถในการตรวจวิเคราะห์ของเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (x-ray diffractometer: XRD)

1. วิเคราะห์วัฏภาคโครงสร้างผลึกในสารตัวอย่างเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน (Phase analysis)



รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัฏภาคที่เป็นผลึกจะมีลักษณะแตกต่างกันขึ้นกับการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในผลึก ดังนั้นรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จึงสามารถใช้เป็นตัวชี้บ่งได้ว่าสารตัวอย่างนั้นประกอบด้วยวัฏภาคที่เป็นผลึกชนิดใดบ้าง

2. วิเคราะห์วัฏภาคองค์ประกอบในสารตัวอย่างในเชิงปริมาณ (Quantitative analysis)

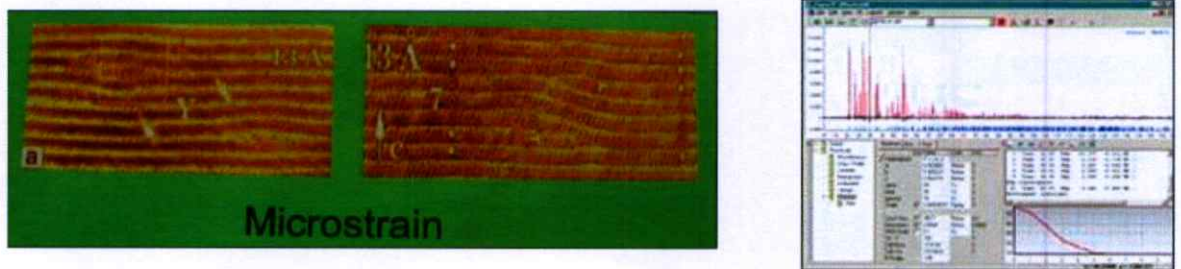


รูปที่ 2.21 การวิเคราะห์วัฏภาคสารตัวอย่างในเชิงปริมาณ [15-16]

ความเข้มของพีการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จะเป็นค่าที่แปรผันตามปริมาณของวัฏภาคที่เป็นผลึกภายในสารตัวอย่าง ดังนั้นจึงสามารถใช้ค่าความเข้มของพีการคำนวณหาปริมาณของวัฏภาคองค์ประกอบต่าง ๆ ในสารตัวอย่างได้

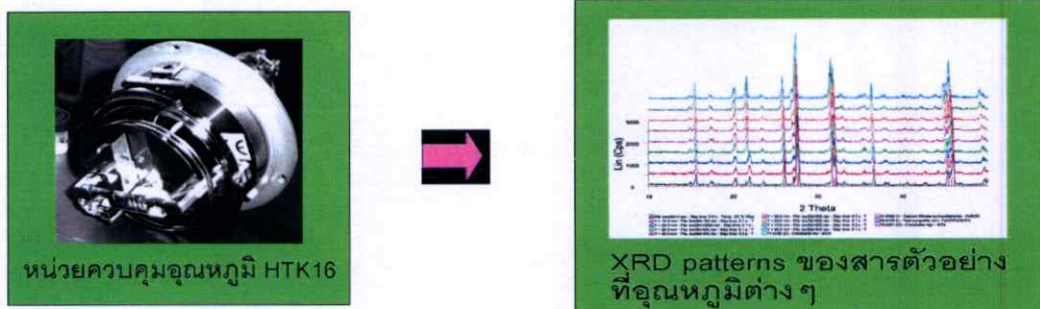
3. วิเคราะห์ขนาดของผลึก (Crystalline size) และ ความเครียดระดับจุลภาค (Microstrain)

ความกว้างของพีการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เป็นผลเนื่องมาจากเครื่องมือและลักษณะทางกายภาพของสารตัวอย่าง ได้แก่ ความเครียดจุลภาค ข้อบกพร่องของผลึก และขนาดของตัวอย่าง ดังนั้นจึงสามารถคำนวณหาขนาดผลึกและความเครียดจุลภาคจากความกว้างของพีการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ได้



รูปที่ 2.22 การวิเคราะห์ขนาดผลึกและความเครียดระดับจุลภาค [15-16]

4. วิเคราะห์โครงสร้างของสารประกอบที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อได้รับความร้อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน



รูปที่ 2.23 โครงสร้างของสารประกอบที่เปลี่ยนแปลงเมื่อได้รับความร้อน [15-16]

เมื่อใช้หน่วยควบคุมอุณหภูมิ HTK16 ร่วมกับเครื่อง XRD จะทำให้สามารถวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ภายใต้ภาวะตั้งแต่อุณหภูมิห้องจนถึง 1600 องศาเซลเซียส ทั้งในบรรยากาศปกติ สุญญากาศ หรือบรรยากาศของก๊าซเฉื่อยได้

2.7.3 พูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer: FT-IR)

เป็นเทคนิคหนึ่งในเทคนิค สเปกโทรสโคปี ใช้ในการวิเคราะห์ทางเคมีอินทรีย์ อนินทรีย์ โดยทำการตรวจวัดการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของสารตัวอย่างที่ความถี่ต่าง ๆ ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของแต่ละพันธะ หรืออาจเรียกได้ว่าเป็นลายพิมพ์โมเลกุล

การดูดกลืนรังสีอินฟราเรด

ที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิศูนย์องศาสัมบูรณ์ อะตอมทุกตัวในโมเลกุลจะมีการสั่นอยู่ตลอดเวลา เมื่อความถี่ของการสั่นมีค่าเท่ากับความถี่ของรังสีอินฟราเรดที่ฉายมาในโมเลกุล โมเลกุลจะดูดกลืนรังสี จำนวนแถบในการดูดกลืนทั้งหมดที่สังเกตได้จะมีค่าไม่เท่ากับการสั่นมูลฐานของโมเลกุลทั้งหมด โดยจะมีค่าลดลง ทั้งนี้เพราะจะมีบางแถบพลังงานที่ไม่มีการตอบสนองต่อพลังงานในช่วงอินฟราเรด

การทำงาน

โดยทั่วไปรังสีจากแหล่งกำเนิดจะผ่านสารตัวอย่างและถูกกระจายออกในช่วงความถี่ต่าง ๆ ด้วยโมโนโครเมเตอร์ หลังจากนั้นลำรังสีจะตกลงบนเครื่องตรวจวัดซึ่งจะทำให้เกิดเป็นสัญญาณไฟฟ้า แล้วทำการบันทึกสัญญาณ

การประยุกต์ใช้งาน

โดยทั่วไป FT-IR นั้นจะใช้ในการจำแนกประเภทของสารอินทรีย์ทุกประเภท และสารประกอบอนินทรีย์บางชนิด รวมถึงหมู่ฟังก์ชันในสารตัวอย่าง โดยทำการจับคู่สเปกตรัมของสารประกอบที่ต้องการเข้ากับสเปกตรัมอ้างอิง FT-IR ยังใช้ในการตรวจวัดโครงสร้างและสถานะของไอโซเมอร์ ใช้ในการบ่งบอกองค์ประกอบของสารที่เป็นตัวเกิดปฏิกิริยาหรือใช้ในการศึกษา

การเคลื่อนไหวของปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังใช้ในการตรวจสอบปริมาณของสารผสม สารที่ไม่บริสุทธิ์หรือสารที่เติมเข้าไปในปริมาณ 1 เปอร์เซ็นต์ และในบางกรณีนั้นสามารถตรวจสอบได้ต่ำถึง 0.01 เปอร์เซ็นต์

ข้อดีของเครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ ที่เห็นชัดเจน คือ ช่วยให้การวิเคราะห์หรือการวัดสเปกตรัมของสารตัวอย่างทำได้เร็วกว่าเครื่องอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ธรรมดาหลายเท่า เพราะการวัดด้วยเครื่องธรรมดาจะเป็นแบบวัดทีละความถี่ แต่ ฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ วัดที่ความถี่ต่าง ๆ อย่างต่อเนื่อง ทำให้ได้กำลังแสงสูงขึ้น และยังช่วยให้การแยกและความถูกต้องดีขึ้น



รูปที่ 2.24 เครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์

(Fourier Transform Infrared Spectrometer: FT-IR) [17]

2.7.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM)

2.7.4.1 ทฤษฎี

อนุภาคอิเล็กตรอนถูกค้นพบโดย Sir J.J. Thomson ในปี ค.ศ. 1897 หลังจากนั้นในปี ค.ศ. 1924 Louis de Broglie พบว่าอิเล็กตรอนมีพฤติกรรมคล้ายคลื่น จึงทำให้เกิดแนวความคิดว่าน่าจะสามารถนำอิเล็กตรอนมาสร้างเป็นเลนส์ซึ่งจะได้ลักษณะคล้ายกับกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง แต่จะมีกำลังในการแจกแจงสูงกว่ากล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงเนื่องจากความยาวคลื่นของอิเล็กตรอนมีค่าสั้นกว่าความยาวคลื่นของแสง ถ้าใช้ศักย์ไฟฟ้ามีค่ามากพอ โดย Carl Stormer ได้เริ่มทำการศึกษาลักษณะการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในสนามแม่เหล็กที่มีลักษณะสมมาตร ในปี ค.ศ.

1927-1928 ได้มีการสร้างเลนส์แม่เหล็กโดย Denis Gabor แต่ไม่ประสบความสำเร็จ เนื่องจากความรู้ในเรื่องระบบเลนส์แม่เหล็กยังไม่ดีพอ ต่อมา Max Knoll และ Ennst Ruska ได้สร้างและทดสอบเลนส์แม่เหล็กได้ผลเช่นกัน มีการนำแนวความคิดเรื่องระบบเลนส์ของ Carl Stormer มาใช้ในการออกแบบเลนส์แม่เหล็กและได้ปรับปรุงอยู่หลายครั้ง ในที่สุดก็ได้มีการสร้างกล้องแบบส่องกราดเป็นเครื่องแรกโดย Manfred Von Ardenne ในปี ค.ศ. 1930 ซึ่งลักษณะการทำงานโดยทั่วไปคือ เมื่อแคโทดซึ่งเป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนได้รับพลังงานจะปลดปล่อยอิเล็กตรอนแล้วอิเล็กตรอนจะถูกเร่งโดยสนามไฟฟ้าผ่านมายังระบบเลนส์และจะถูกควบคุมการกราดบนผิวของตัวอย่างโดย scanning coils ซึ่งพื้นที่ในการกราดบนผิวดังกล่าวนี้เป็นสัดส่วนกับกำลังขยายที่ปรากฏบนจอรับภาพ ซึ่งจะทำให้ความสามารถในการแจกแจงรายละเอียดภาพ (image resolution) ของกล้องชนิดนี้มีมากกว่ากล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงมากมายหลายเท่า และไม่เพียงแต่สามารถมองเห็นภาพของตัวอย่างที่จะศึกษาเท่านั้น ยังสามารถนำสัญญาณอื่น ๆ ที่เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับตัวอย่างมาใช้ศึกษาลักษณะอย่างอื่นของตัวอย่าง เช่น การวิเคราะห์หาธาตุในตัวอย่างที่สนใจและ ศึกษาการเรียงตัวของผลึกในตัวอย่าง เป็นต้น

ในกรณีที่เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุประกอบอยู่ด้วยเรียกว่ากล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนวิเคราะห์ (analytical electron microscope) โดยในการวิเคราะห์ธาตุจะเป็นการวิเคราะห์เฉพาะจุด (spot analysis) หรือพื้นที่เล็ก ๆ ที่อิเล็กตรอนเป็นหัววัดเรียกว่าอิเล็กตรอนโพรบไมโครอะนาไลซิส (electron probe microanalysis: EPMA) โดยใช้การวิเคราะห์ธาตุด้วยการวัดรังสีเอกซ์เฉพาะตัว (characteristic x-ray) ซึ่งมีทั้งแบบเวฟเลงคัสเพอร์สปีคโตรเมทรีสเปกโทรโฟโตเมทรี (wavelength dispersive x-ray spectrophotometry: WDS) และแบบเอนเนอร์ยีคัสเพอร์สปีคโตรเมทรีสเปกโทรโฟโตเมทรี (energy dispersive x-ray spectrophotometry: EDS)

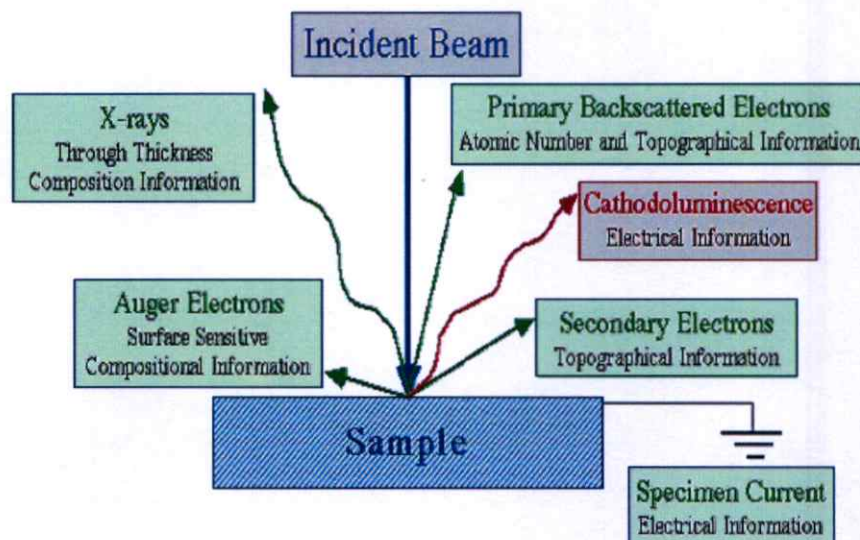
2.7.4.2 หลักการเกิดภาพ

อิเล็กตรอนปฐมภูมิจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนจะถูกเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าสูง (1000-3000 อิเล็กตรอนโวลต์ หรือมากกว่า) ที่สามารถปรับค่าได้ จากนั้นจึงถูกดึงดูดลงสู่เบื้องล่างโดยผ่านแผ่นแอโนด (anode plate) ภายใต้ภาวะความดันสุญญากาศ 10^{-5} ถึง 10^{-7} ทอร์ และมีชุดคอนเดนเซอร์เลนส์ที่จะปรับลำอิเล็กตรอนให้มีขนาดเล็กลง เพื่อที่จะเป็นการเพิ่มความเข้มของลำอิเล็กตรอน จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะวิ่งลงสู่เบื้องล่างโดยผ่านเลนส์วัตถุ ซึ่งทำหน้าที่ปรับลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้มีจุดโฟกัสบนผิวดังกล่าวพอดี และอิเล็กตรอนที่ตกกระทบผิววัตถุหรือตัวอย่างจะมีขนาดในช่วง 5-200 นาโนเมตร โดยมีชุดควบคุมการส่องกราดของลำอิเล็กตรอนทำหน้าที่ควบคุมทิศทางเคลื่อนที่ของลำอิเล็กตรอนบนผิวดังกล่าว ซึ่งผู้ใช้สามารถกำหนดได้โดยผ่านทางชุดควบคุมขณะที่ลำอิเล็กตรอนกระทบผิวดังกล่าวจะเกิดอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมธาตุ

ในวัตถุหรือตัวอย่างและเกิดการถ่ายโอนพลังงานที่ชั้นความลึกจากพื้นผิวที่ระดับต่าง ๆ สัญญาณภาพที่ได้จากสัญญาณอิเล็กทรอนิกส์ชนิดต่าง ๆ ที่เกิด คือ

1. สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron image: SEI) หรือเป็นกลุ่มอิเล็กตรอนพลังงานต่ำ 3-5 อิเล็กตรอน โวลต์ เกิดที่พื้นผิวระดับไมลิก (ไม่เกิน 10 นาโนเมตร) โดยเกิดกับธาตุที่มีแรงยึดเหนี่ยวที่ผิวต่ำ
2. สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (backscattered electron image: BEI) หรือเป็นกลุ่มอิเล็กตรอนที่สูญเสียพลังงานให้กับอะตอมในชิ้นงานเพียงบางส่วนและกระเจิงกลับออกมา ซึ่งมีพลังงานสูงกว่าอิเล็กตรอนทุติยภูมิ เกิดที่พื้นผิวระดับลึกกว่า 10 นาโนเมตร โดยเกิดได้ดีกับธาตุที่มีเลขอะตอมสูง
3. สัญญาณภาพจากรังสีเอกซ์ (X-ray image: XRI) ชนิดที่เป็นรังสีเอกซ์เฉพาะตัวเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่เกิดจากอิเล็กตรอนในระดับชั้นโคจรต่าง ๆ (K, M, L,...) ถูกกระตุ้น หรือได้รับพลังงานมากพอจนหลุดออกจากวงโคจรออกมา ทำให้อะตอมต้องรักษาสสมดุลของโครงสร้างรวมภายในอะตอมโดยการดึงอิเล็กตรอนจากชั้นโคจรถัดไปเข้ามาแทนที่ และต้องลดระดับพลังงานภายใน เนื่องจากอิเล็กตรอนที่ถูกดึงมาแทนที่มีระดับพลังงานสูงกว่า โดยปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า เพื่อให้ตัวเองมีพลังงานเท่ากับชั้นโคจรที่ไปแทนที่ ซึ่งคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านี้มีความยาวคลื่นเฉพาะในแต่ละธาตุ จึงสามารถนำมาใช้ประโยชน์กันในการวิเคราะห์ธาตุตามระดับพลังงานของตัวอย่างได้ทั้งเชิงปริมาณและคุณภาพ

การเกิดอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับตัวอย่าง



รูปที่ 2.25 การเกิดอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับตัวอย่าง [18]

สัญญาณภาพจากอิเล็กทรอนิกส์เหล่านี้จะถูกเปลี่ยนมาเป็นสัญญาณภาพปรากฏบนจอรับภาพได้ โดยต้องเลือกใช้อุปกรณ์ในการตรวจวัดให้เหมาะสมกับสัญญาณแต่ละชนิด โดยทั่วไปสัญญาณอิเล็กทรอนิกส์มีใช้ตัวตรวจวัดชนิดพลาสติกเรืองแสง (plastic scintillation detector) สัญญาณภาพจากอิเล็กทรอนิกส์กระเจิงกลับจะใช้ตัวตรวจวัดที่เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพีเอ็นจังก์ชันหรือ ตัวตรวจวัดชนิดโรบินสัน (Robinson detector) และสัญญาณภาพจากรังสีเอกซ์ จะใช้หัววัดรังสีชนิดสารกึ่งตัวนำประเภทซิลิกอนลิเทียม (lithium drifted silicon: Si(Li)) ทำงานร่วมกับอุปกรณ์ในการวิเคราะห์พลังงานของรังสีเอกซ์เฉพาะตัว ซึ่งอุปกรณ์ในการวิเคราะห์นั้นก็มีแบบช่องเดี่ยว (Single channel analyzer, SCA) และอุปกรณ์วิเคราะห์แบบหลายช่อง (Multichannel analyzer: MCA)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดทั่วไปประกอบด้วยโครงสร้างที่คล้ายคลึงกัน โครงสร้างที่เห็นได้ชัดเจนแบ่งออกเป็น 2 ส่วนใหญ่ ๆ คือ ส่วนที่ลักษณะคล้ายปล่องภายในกลวง เรียกว่า คอลัมน์ (column) และส่วนที่เป็นตู้ควบคุมระบบไฟฟ้าทั้งหมด เรียกว่า หน่วยคอนโซล (console unit) ทั้งสองส่วนนี้เป็นลักษณะภายนอกทั่วไปของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ไม่ว่าจะเป็นรุ่นใด โดยคอลัมน์ประกอบด้วยส่วนประกอบพื้นฐานที่ทำให้กำเนิดอิเล็กตรอนแล้วรวบรวมให้ส่องไปยังผิวของตัวอย่างที่วางอยู่ในช่องตัวอย่างบริเวณฐานคอลัมน์และอุปกรณ์ซึ่งรับสัญญาณที่เกิดภายหลังอิเล็กตรอนกระทบกับตัวอย่างก็จะถูกจัดวางไว้ในบริเวณนี้เช่นกัน ส่วนหน่วยคอนโซลนั้นภายในเป็นแผงควบคุมระบบไฟฟ้า ระบบสุญญากาศ และระบบถ่ายภาพ การควบคุมลำแสงอิเล็กตรอนภายในคอลัมน์ก็จำเป็นต้องใช้ปุ่มบังคับที่อยู่บนแผงควบคุมของหน่วยคอนโซลนอกเหนือจาก 2 ส่วน ซึ่งเป็นส่วนสำคัญของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแล้วยังมีส่วนประกอบอื่น ๆ อีก คือ ระบบทำสุญญากาศ ระบบทำไฟฟ้าแรงสูง และระบบทำความเย็น โดยการหมุนเวียนน้ำเย็น

2.7.4.3 ส่วนประกอบพื้นฐานของ SEM

ก) แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนอยู่ด้านปลายบนสุดของคอลัมน์ประกอบด้วยลวดโลหะทั้งสแตนท์ที่บิดเป็นรูปตัววี เรียกว่า ฟิลาเมนต์ (Filament) มีรูอยู่ปลายกรวย เมื่อกระแสไฟฟ้าตั้งแต่ 100 โวลต์ เข้าสู่ฟิลาเมนต์ลวดตัววีดังกล่าวก็จะมีความร้อนสูงประจุอิเล็กตรอนซึ่งเป็นประจุลบก็จะกระจายออกมาและถูกดึงดูดด้วยแผ่นขั้วบวกที่อยู่ด้านล่าง ผ่านรูของกรวยลงสู่สนามแม่เหล็กที่สามารถรวบรวมประจุอิเล็กตรอนที่มีอยู่ให้เป็นลำแสงอิเล็กตรอนที่มีความหนาแน่นพอที่จะฉายลงบนสารตัวอย่าง

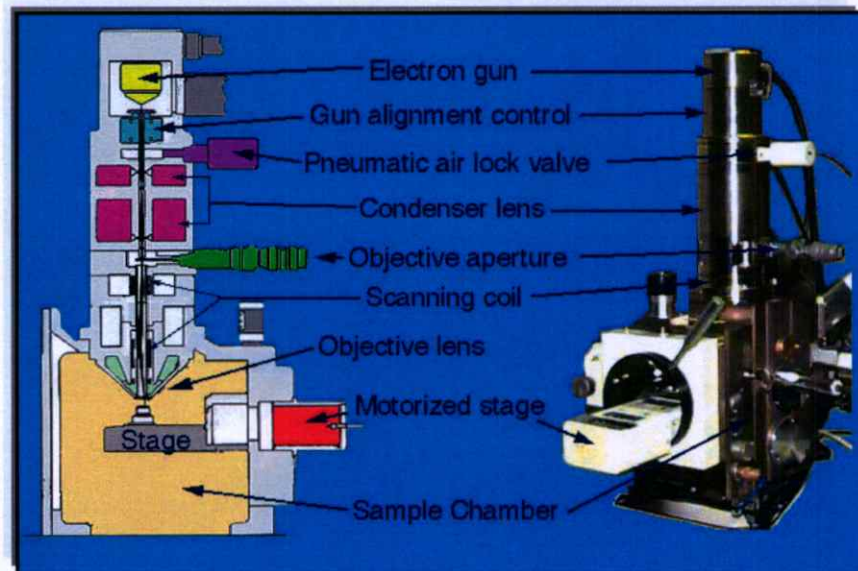
ข) เลนส์ควบคุมลำแสงอิเล็กตรอนและขดลวดขับเคลื่อนลำแสงอิเล็กตรอน เป็นชุดอุปกรณ์ที่ทำงานร่วมกัน เลนส์ควบคุมลำแสงอิเล็กตรอนจะทำหน้าที่รวบรวมอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้เป็นลำแสงรูปกรวยที่เล็กที่สุดและสมมาตรที่สุดเท่าที่จะเป็นไปได้ก่อนตกกระทบบนผิวตัวอย่าง พร้อมกับใช้ขดลวดสนามแม่เหล็กไฟฟ้า ซึ่งเรียกว่าสแกนคอยล์ (Scan coil) ขับหรือผลักให้ลำแสง

อิเล็กตรอนปฐมภูมิเคลื่อนที่กราดไปบนผิวของตัวอย่างในแนวที่ต้องการเป็นบริเวณรูปสี่เหลี่ยมจัตุรัส

ค) ช่องใส่ตัวอย่าง เป็นช่องสุญญากาศอยู่ใต้เลนส์ มีอุปกรณ์ตรวจสอบ หรือ รวบรวมสัญญาณต่าง ๆ ที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างลำแสงอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับผิวตัวอย่าง ส่วนที่สำคัญที่สุดของช่องใส่ตัวอย่าง คือ ฐานวางตัวอย่าง และ ปุ่มควบคุมเพื่อเลื่อนฐานนี้ให้เคลื่อนที่ไปมาภายในช่องใส่ตัวอย่างได้อย่างน้อย 6 ทิศทาง คือ แนวนอน หรือ แนวราบ 4 ทิศทาง (X, Y direction) และแนวตั้งขึ้น-ลง พร้อมทั้งมีส่วนที่ควบคุมการเอียงและการหมุนของตัวอย่างได้รอบทิศทาง ช่องใส่ตัวอย่างของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดสมัยใหม่ประกอบด้วย 2 ส่วน คือ ส่วนในซึ่งเป็นช่องใหญ่ อีกส่วนหนึ่งเป็นส่วนนอก ตัวอย่างที่ต้องการจะตรวจสอบต้องใส่ในช่องเล็กภายนอกแล้วดูดอากาศออกให้เป็นภาวะสุญญากาศ ก่อนจะเปิดประตูกันระหว่างช่องเล็กกับช่องใหญ่ภายในเพื่อสอดใส่ตัวอย่าง

ง) อุปกรณ์รวบรวมสัญญาณ เป็นแท่งแก้วใสฉาบผิวด้วยอะลูมิเนียม ส่วนปลายของแท่งนี้ล้อมด้วยตาข่ายที่ต่อกับวงจรไฟฟ้าประจุบวกขนาด 30-250 โวลต์ เพื่อดึงดูดอิเล็กตรอนทุติยภูมิอันเกิดจากปฏิกิริยาระหว่างประจุอิเล็กตรอนปฐมภูมิกระทบกับผิวตัวอย่างให้มากที่สุดเท่าที่จะทำได้

จ) อุปกรณ์สร้างภาพ และ ถ่ายภาพทำหน้าที่เปลี่ยนแปลงสัญญาณที่ได้รับเป็นภาพ และภาพที่ปรากฏบนจอ CRT จะถูกบันทึกด้วยกล้องถ่ายรูปแบบง่าย ๆ อุปกรณ์สร้างภาพจะประกอบด้วยท่อนำแสง และ เครื่องขยาย และเปลี่ยนสัญญาณอิเล็กตรอนให้เป็นแสงไฟฟ้าปรากฏบนจอภาพ



รูปที่ 2.26 ส่วนประกอบพื้นฐานของ SEM [18]

2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Shitao L. และคณะ [19] ทำการศึกษาผลของอุณหภูมิในการสังเคราะห์และอุณหภูมิในการแคลไซน์ผงอินเดียมทินออกไซด์ โดยศึกษาที่อุณหภูมิ 40 ถึง 100 องศาเซลเซียส และ 85 ถึง 1000 องศาเซลเซียสตามลำดับ ผลการวิเคราะห์ด้วย TG/DTA พบว่าเกิดการสลายตัวของ อินเดียมไฮดรอกไซด์ ($\text{In}(\text{OH})_3$) เป็น In_2O_3 ที่อุณหภูมิสูงกว่า 315 องศาเซลเซียส และ ทิน(IV)ไฮดรอกไซด์ สลายตัวเป็น SnO_2 ที่อุณหภูมิสูงกว่า 400 องศาเซลเซียส เมื่อทำการวิเคราะห์ด้วย XRD พบว่าพีค XRD และ d-spacing ที่ระนาบ (222) จะเกิดการเปลี่ยนแปลงเมื่อเปลี่ยนอุณหภูมิในการแคลไซน์ โดยตำแหน่งของพีค 2 θ จะเลื่อนตำแหน่งไปทางมุมที่มากขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการเผามากขึ้น

Chi H.H. และคณะ [20] ได้เสนอวิธีการใหม่ที่เรียกว่า โซล เจล คอมบัสชัน สำหรับเตรียมผงอินเดียมทินออกไซด์ (ITO) และฟลูออไรด์ทินออกไซด์ (FTO) ให้มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตร โดยใช้อะเซททิลีนแบค (Acetylene back) เป็นเชื้อเพลิง การเตรียมผงอินเดียมทินออกไซด์เตรียมจากการละลายอินเดียมไนเตรท เพนตะไฮเดรต ($\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) และทิน(IV)คลอไรด์ (SnCl_4) ในน้ำปอลอปรระจุ ที่อัตราส่วนโดยโมลอินเดียมต่อทิน ($\text{In}:\text{Sn}$) เป็น 90 :10 อะเซททิลีนแบค จะนำมาเติมลงไปในการละลายผสมอินเดียม ทิน ก่อนที่จะค่อยๆ หยดแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) ลงไป แล้วจึงทำการปั่นกวนด้วยอัตราการปั่นกวนที่จนเกิดเป็น โซลเจลเกิดขึ้น โซลเจลที่ได้จะถูกนำไปอบให้แห้งที่ 120 องศาเซลเซียส ก่อนที่จะนำผง ITO ที่ได้ไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที เมื่อทำการวิเคราะห์ด้วย TG/DTA พบว่า จะเกิดพีคกว้าง เป็นปฏิกิริยาคายความร้อนที่อุณหภูมิ 636 องศาเซลเซียส โดยมีการสูญหายของน้ำหนัก (weight loss) ตั้งแต่อุณหภูมิ 550 ถึง 700 องศาเซลเซียส และเมื่อพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วย XRD และ SEM พบว่า อุณหภูมิในการเผา 750 องศาเซลเซียส นั้นจะเกิดวัฏภาคอินเดียมทินออกไซด์เพียงอย่างเดียว (เป็นโครงสร้าง In_2O_3 และ SnO_2) โดยมีขนาดอนุภาคอยู่ระหว่าง 16 ถึง 38 นาโนเมตร

Nimai C.P. และคณะ [21] ทำการศึกษาผลของสัดส่วนโดยโมลของอินเดียม ต่อ ทิน (ที่ $\text{In}:\text{Sn}$ เป็น 90:10 70:30 และ 50:50) ที่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลง (transformation) วัฏภาคอินเดียมไฮเดรต และทิน(IV)ไฮดรอกไซด์ เป็นอินเดียมทินออกไซด์ และทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ดังนี้ 60, 120, 300, 450 และ 675 องศาเซลเซียส ภายใต้สภาวะบรรยากาศแก๊สออกซิเจน จากการพิสูจน์เอกลักษณ์พบว่า อินเดียม(III)ไฮดรอกไซด์ และทิน(IV) ไฮดรอกไซด์ เกิดการเปลี่ยนแปลงเป็น In_2O_3 และ SnO_2 ที่อุณหภูมิ 330 และ 590 ตามลำดับ

Jin S.L. และ Sung C.C. [22] ศึกษาผลของตัวทำละลายที่มีต่อการสังเคราะห์ผงอินเดียมทินออกไซด์ระดับนาโนเมตร ด้วยเทคนิคที่เรียกว่า โซลโวเทอร์มอล (Solvothermal process) โดยใช้ อินเดียม(III)ไนเตรท n ไฮเดรต ($\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) และ ทิน(IV)คลอไรด์ เพนตะไฮเดรต ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) เป็นสารตั้งต้น ที่มีสัดส่วนโดยโมลอินเดียมต่อทิน เป็น 92:8 แล้วตกตะกอนด้วยสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ตะกอนที่ได้จะไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10

ชั่วโมง แล้วแบ่งผงอินเดียมทินออกไซด์แห้ง ไปทำการปั่นควนกับตัวทำละลายอินทรีย์ (เอทิลีน ไกลคอล และเอทานอล) จากนั้นจึงนำไปเผาที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียสด้วยอัตราการให้ความร้อนในการเผา 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ผลการศึกษาพบว่า ผงอินเดียมทินออกไซด์ที่ได้เป็นสีน้ำเงินและพบโครงสร้างคิวบิกของอินเดียมออกไซด์ (In_2O_3) เท่านั้น ความหนืดของตัวทำละลายมีผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าและทางแสงของอินเดียมออกไซด์ ขนาดอนุภาคจะเพิ่มขึ้นเมื่อความหนืดของตัวทำละลายเพิ่มขึ้น โดยพบว่าโพลีเอทิลีนไกลคอล (PEG) ให้ขนาดผลึกใหญ่ที่สุด คือ 25.02 นาโนเมตร

Sutapa R.R. [23] ได้ศึกษาเรื่องกระบวนการผลิตฟิล์มบาง ITO ใช้ในกระบวนการจุ่มเคลือบ โดยใช้เกลือของโลหะ ซึ่ง เตรียมจากสารละลายแอลกอฮอล์ และทิน(IV)คลอไรด์ แล้วนำไปเคลือบบนแก้วอ่อน ที่มี อัตราส่วนของ In:Sn เป็น 95:5 90:10 85:15 และ 80:20 มีความหนา ในช่วง 10 ถึง 490 นาโนเมตร จากการศึกษา การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่งกราดพบว่าฟิล์มที่ได้มีลักษณะเป็นพหุผลึกซึ่งมี ขนาดของเกรนในช่วง 20 ถึง 60 นาโนเมตร โดยมีวัฏภาคเป็น In_2O_3 เท่านั้น จากการศึกษาการส่องผ่านของฟิล์มด้วย UV-Spectrometer พบว่าค่าเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านจะลดลง เมื่อความหนาของฟิล์มเพิ่มขึ้น

Tang. S และคณะ [25] ทำการศึกษาการเตรียมอินเดียมทินออกไซด์ (ITO) ที่มีโครงสร้างเป็นวัฏภาคเชิงเดี่ยว ด้วยสารละลายตั้งต้น อินเดียมไนเตรท ($\text{In}(\text{NO}_3)_3$) และ ทินคลอไรด์ (SnCl_4) ที่ สัดส่วนโดยโมลอินเดียมต่อทินเป็น 10:1 ณ อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา 95 องศาเซลเซียส และ ศึกษาการสลายตัวทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA/DTA แล้วตรวจสอบความเป็นผลึกและ โครงสร้างทางจุลภาคด้วยเทคนิค XRD และ SEM ตามลำดับ พบว่า พบวัฏภาคเชิงเดี่ยวของอินเดียมทินออกไซด์เท่านั้น โดยอินเดียมทินออกไซด์ที่เตรียมได้มีความโปร่งแสงสูงในช่วง Uv-visible และมีสภาพการนำไฟฟ้าที่ดีเมื่อนำไปใช้งานในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ทางด้านแสง

Stotica T.F. และคณะ [29] ทำการเตรียมและวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะฟิล์มบางอินเดียมทินออกไซด์ด้วยกระบวนการ โซล เจล และทำการขึ้นรูปฟิล์มโดยเทคนิคการปั่นเคลือบ โดยการละลายตั้งต้น ทินโพรพอกไซด์ ($\text{Sn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) และ อินเดียมโพรพอกไซด์ ($\text{In}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$) ในสารละลายไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์และเอทานอล ที่สัดส่วนโดยโมลอินเดียมต่อทิน (In:Sn) เป็น 9:1 ทำการขึ้นรูปฟิล์มบนวัสดุรองรับซิลิคอน ความเร็วในการปั่นเคลือบ 1000 รอบต่อวินาที ด้วยจำนวนรอบ 3 รอบ และ 5 รอบ ฟิล์มบางที่ได้จะนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที ก่อนที่จะนำไปทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส ผลการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะพบว่า อินเดียมทินออกไซด์ ($\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$) มีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิก ที่มีความเป็นเนื้อเดียวกันสูง และยึดจับกับวัสดุรองรับได้ดี เมื่อทำการวัดสภาพความต้านทานทางไฟฟ้าด้วยเทคนิค four-probe ที่อุณหภูมิห้อง ฟิล์มบางอินเดียมทินออกไซด์ที่ทำการปั่นเคลือบจำนวน 3 รอบ มีสภาพความ

ด้านทาน $34 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ ในขณะที่ฟิล์มบางที่ทำการปั่นเคลือบจำนวน 5 รอบมีสภาพความด้านทานเป็น $33 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$

Nadaud N. และคณะ [31] ทำการศึกษาโครงสร้างอินเดียมทินออกไซด์ ($\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$) ที่เกิดจากผสมผงละเอียดอินเดียมออกไซด์และทินออกไซด์ ที่ปริมาณการเจือทิน 0.5-9 เปอร์เซ็นต์ โดยทำการเผาที่อุณหภูมิ 1550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมงภายใต้สภาวะบรรยากาศ การศึกษาผลของปริมาณ Sn ที่เติมลงไปอินเดียมออกไซด์ ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงค่าแลตทิซพารามิเตอร์ศึกษาโดยใช้เทคนิค neutron powder diffraction และ เทคนิค Mössbauer spectroscopy พบว่าสภาพการนำไฟฟ้ามีค่าลดลงเมื่อปริมาณการเจือทินและความดัน oxygen partial มีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งเกิดจากการบิดเบี้ยวของพันธะ Sn-O และระยะทางของความยาวพันธะที่สั้นลง ที่ปริมาณการเจือทินร้อยละ 6 พบว่า เกิดวิฤภาคของ $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ ที่มีโครงสร้างเป็นแบบบรอมโบฮีดรอล โดยพบว่าค่าแลตทิซพารามิเตอร์มีค่าสูงขึ้น (10.1247 \AA) เนื่องจากการแทนที่ของทินในตำแหน่งอินเดียมในช่องว่างออกตะฮีดรอล

Yingying G. และ Liping Q. [37] ทำการศึกษาการเจือทินลงในอินเดียมทินออกไซด์ด้วยเทคนิคโซลโวลเทอร์มอด จากการผสมสารละลายตั้งต้นอินเดียมซัลเฟต ($\text{In}(\text{SO}_4)_3$) กับ สารละลายทินคลอไรด์ (SnCl_4) ที่อัตราส่วนโดยโมลอินเดียมต่อทินเป็น 9:1 โดยหยดสารละลายแอมโมเนีย (NH_3) ลงไปในสารละลายผสมตั้งต้นขณะทำการปั่นกวนที่ความเร็วรอบในการปั่นกวนเป็น 300 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 40 นาที เพื่อทำการตกตะกอน ทำการศึกษาผลของอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ และค่า pH ของสารละลายขณะตกตะกอน ผลการศึกษา พบว่า พบการปะปนกันระหว่างวิฤภาคของ ITO และ Sn_3O_4 ที่ pH เท่ากับ 6 และเมื่อ pH ของสารละลาย เท่ากับ 9 จะพบวิฤภาคของ ITO เท่านั้น โดยเมื่อทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 250 องศาเซลเซียส ผงละเอียดที่ได้มีสีเหลืองอ่อนและเกิดวิฤภาคของ InOOH ปะปนกับ ITO แต่เมื่อทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงกว่า 250 องศาเซลเซียส ผงละเอียดเปลี่ยนไปเป็นสีน้ำเงิน และไม่พบการวิฤภาคของ InOOH เกิดขึ้น มีเพียงวิฤภาค ITO ที่มีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิกเท่านั้น

Ki. Y.M. และคณะ [39] ศึกษาวิธีการเตรียมและควบคุมขนาดอนุภาค ITO จากสารละลายตั้งต้น $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ โดยเทคนิคการตกตะกอนร่วมด้วยสารละลายแอมโมเนีย (NH_3) แล้วทำการศึกษาผลของอุณหภูมิการแคลไซน์ (ทำการเผาแคลไซน์ในช่วง 400-700 องศาเซลเซียส) และ ค่า pH ของสารละลาย ($\text{pH} = 6.75-10.13$) พบว่า อินเดียมทินออกไซด์มีขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้นเมื่ออุณหภูมิการแคลไซน์เพิ่มขึ้น ในขณะที่ จะมีขนาดอนุภาคเล็กลงเมื่อ pH ของสารละลายลดลง โดยที่ pH ของสารละลายเท่ากับ 6.75 อินเดียมทินออกไซด์จะมีขนาดอนุภาค 20 นาโนเมตร และมีโครงสร้างเป็นเฮกซะโกนอล เมื่อเพิ่ม pH ของสารละลายเป็น 9.75 พบว่า อินเดียมทินออกไซด์มีขนาดอนุภาค 60 นาโนเมตร และมีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิก

บทที่ 3

การดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมี

1. อินเดียมคลอไรด์ (InCl_3) ของบริษัท Aldrich สหพันธ์รัฐเยอรมันนี ความบริสุทธิ์ 98%
2. ทินคลอไรด์ ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ของบริษัทเมอร์ค (Merck) สหพันธ์รัฐ เยอรมันนี ความบริสุทธิ์ 98%
3. สารละลายแอมโมเนียเข้มข้น 65% (Conc. NH_3) ของบริษัท CARLO ERBA
4. แอซิติลแอซีโตน (Acetyl Acetone ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$)) ผลิตโดยบริษัท Laboratory Rasayan
5. น้ำมันพาราฟิน (parafin oil)

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

1. บริภัณฑ์เครื่องแก้ว
2. แท่งแม่เหล็กสำหรับกวน
3. เทอร์โมมิเตอร์
4. ครุชเบิลชนิดพอสแตนและอะลูมินา
5. เครื่องเทอร์โมกราวิเมตริกอนาไลเซอร์ (Thermogravimetric Analyzer: TGA) บริษัท Perkin Elmer รุ่น Pyris 1 TGA
6. เครื่องดิฟเฟอเรนเชียลเทอมอลอนาไลเซอร์ (Differential Thermal Analyzer: DTA) บริษัท Perkin Elmer รุ่น DTA 7
7. เครื่องวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer: XRD) บริษัท Bruker AXS GmbH รุ่น D8 Advance
8. เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrophotometer: FT-IR) บริษัท Perkin Elmer รุ่น FTIR Spectrum GX
9. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM) รุ่น LEO 1455 VP บริษัท LEO Electron Microscope
10. เตาเผาสาร บริษัท Thermolyne รุ่น Furnace 6000
11. เครื่องชั่งน้ำหนักอย่างละเอียด 4 ตำแหน่ง บริษัท Denver Instrument รุ่น TC – 254
12. ตู้อบ บริษัท Fisher Scientific รุ่น Isotemp
13. ถุงเซลโลเฟน (cellophane bag)
14. เครื่องให้ความร้อนชนิดแผ่น (Hot plate) บริษัท Fisher Scientific

3.3 ขั้นตอนดำเนินงานวิจัย

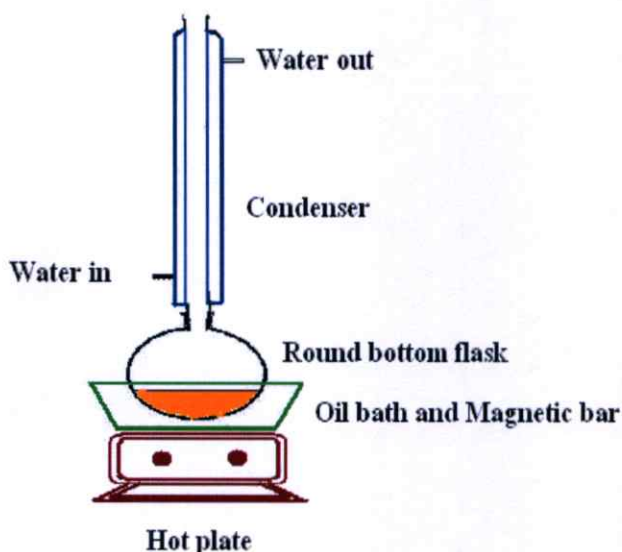
1. รวบรวมข้อมูลทางทฤษฎีและการวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเตรียม การพัฒนาผงอินเดียมทินออกไซด์ที่มีการศึกษาในปัจจุบันและในอดีตที่ผ่านมา
2. ศึกษาข้อมูลทางทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเตรียมผงอินเดียมทินออกไซด์
3. จัดเตรียมเครื่องมือ วัสดุคิบ และสารเคมี
4. ออกแบบกระบวนการและขั้นตอนการทดลองอย่างมีประสิทธิภาพ พร้อมทั้งการวิเคราะห์สมบัติของอินเดียมทินออกไซด์
5. เตรียมผงอินเดียมทินออกไซด์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมที่สภาวะต่างๆ
6. วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงทางความร้อนและการเปลี่ยนวัฏภาคของเจลตั้งต้นอินเดียมทินออกไซด์
7. วิเคราะห์และตรวจสอบเกี่ยวกับ โมเลกุลของเจลตั้งต้นและผงอินเดียมทินออกไซด์
8. วิเคราะห์องค์ประกอบพื้นฐานและ โครงสร้างของผงอินเดียมทินออกไซด์ด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)
9. ตรวจสอบ วิเคราะห์ และศึกษาเกี่ยวกับ โมเลกุลของผงอินเดียมทินออกไซด์
10. วิเคราะห์ความสัมพันธ์ระหว่างค่าที่วิเคราะห์ได้เบื้องต้นกับสภาวะต่างๆ ในการเตรียมผงอินเดียมทินออกไซด์
11. สรุปผลการเตรียมผงอินเดียมทินออกไซด์

3.4 การทดลอง

3.4.1 การเตรียมโซลตั้งต้นอินเดียมทินออกไซด์ที่อัตราส่วนต่าง ๆ

ทำการเตรียมสารละลาย โซลตั้งต้นของอินเดียมทินออกไซด์ที่สัดส่วน โดยโมลของอินเดียมต่อทิน (In : Sn) เป็น 1:1 7:3 8:2 และ 9:1 ปริมาตร 100 มิลลิลิตรตามขั้นตอนดังนี้

1. ชั่งอินเดียมคลอไรด์ (Indium chloride: InCl_3) และทินคลอไรด์ (Tin chloride: $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ตามอัตราส่วนโดยโมลต่างๆ (In : Sn = 9:1 7:3 8:2 และ 1:1) ตามตารางที่ 3.1
2. นำสารที่ชั่งไว้ในข้อ 1 ละลายในอะซิโตนอะซิโตน (Acetylacetone: $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$) ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิห้อง
3. เทสารละลายที่ได้ในข้อ 2 ลงในขวดก้นกลมขนาด 250 มิลลิลิตร
4. ทำการรีฟลักซ์สารละลายที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ที่เวลาในการรีฟลักซ์ดังนี้ คือ 8 10 และ 12 ชั่วโมง

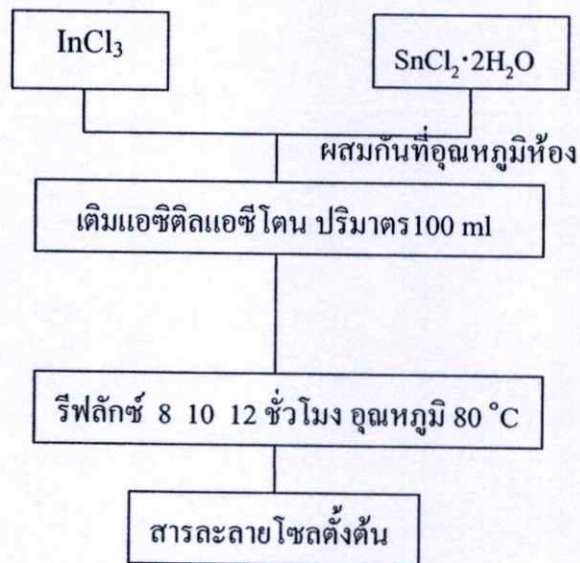


รูปที่ 3.1 อุปกรณ์รีฟลักซ์

สารละลายโซลตั้งต้นของอินเดียมทินออกไซด์ทุกความเข้มข้นที่เตรียมได้ จะถูกนำไปใช้เป็นสารละลายตั้งต้น (Precursor solution) ในการตกตะกอนด้วยถุงเซลโลเฟน เพื่อใช้ในการเตรียมผงละเอียดอินเดียมทินออกไซด์ต่อไป

ตารางที่ 3.1 น้ำหนักของอินเดียมคลอไรด์ (InCl_3) และ ทินคลอไรด์ ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ที่ใช้ในการเตรียมสารละลายโซลของอินเดียมทินออกไซด์ (Indium Tin Oxide Sol Solution) ที่อัตราส่วนต่าง ๆ

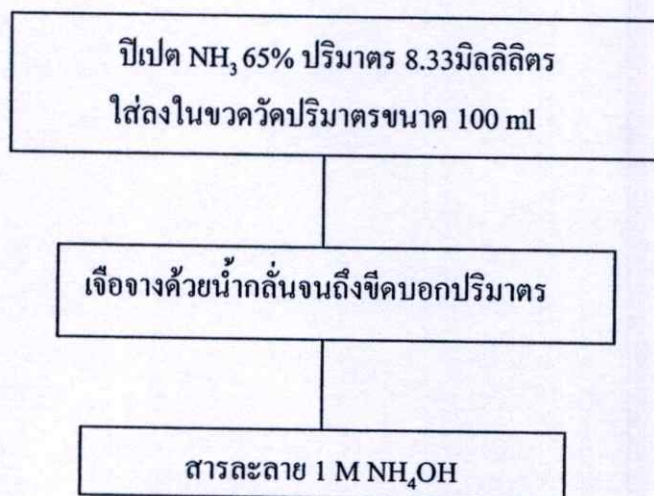
อัตราส่วน	น้ำหนัก (กรัม)	
	InCl_3	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
1:1	1.0845	1.1282
7:3	0.7591	0.3384
8:2	0.8675	0.2256
9:1	0.9760	0.1128



รูปที่ 3.2 ขั้นตอนการเตรียมสารละลายโซลตั้งต้นอินเดียมทินออกไซด์ [20-22]

3.4.2 การเตรียมสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 1 โมลาร์ (1 M NH_4OH)

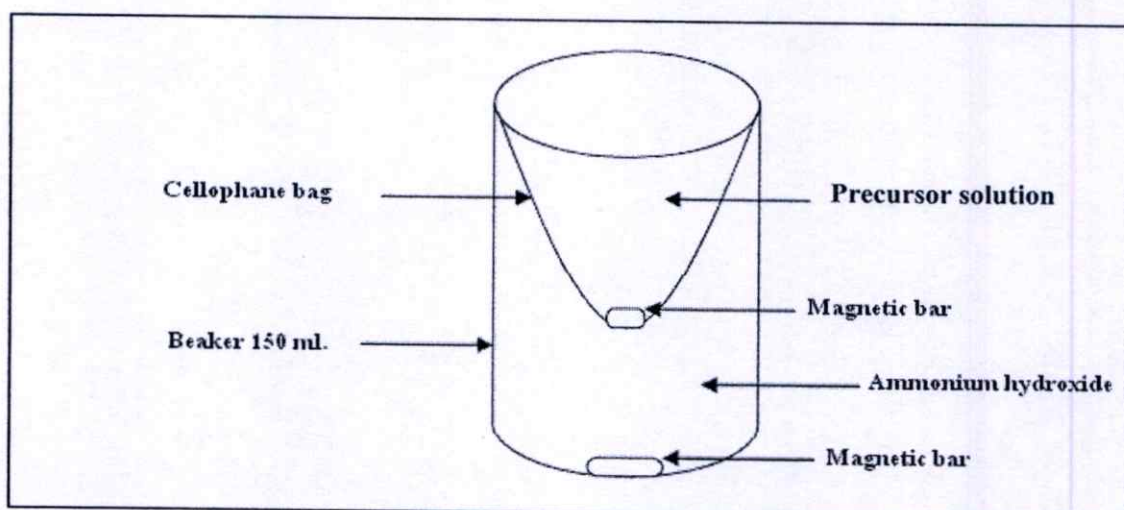
1. ปิเปตสารละลายแอมโมเนียเข้มข้นปริมาตร 8.33 มิลลิลิตร ใส่ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร
2. ปรับปริมาตรสารละลายด้วยน้ำกลั่นจนถึงขีดบอกปริมาตร
3. สารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 1 โมลาร์ ที่ได้จะถูกนำมาใช้ในการตกตะกอน



รูปที่ 3.3 แผนภาพขั้นตอนการเตรียมสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 โมลาร์ [19,21]

3.4.3 การเตรียมผงอินเดียมทินออกไซด์โดยวิธีการตกตะกอนแบบใช้เยื่อเลือกผ่าน

1. ปิเปิดสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 1 โมลาร์ ปริมาตร 80 มิลลิลิตร ใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 150 มิลลิลิตร ที่ตั้งอยู่บนเครื่องปั่นกวน
2. นำถุงเซลโลเฟนที่ภายในบรรจุด้วยสารละลายโซลของอินเดียมทินออกไซด์ ปริมาตร 20 มิลลิลิตร และ แท่งแม่เหล็ก จุ่มลงในบีกเกอร์ที่มีสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 1 โมลาร์ ปริมาตร 80 มิลลิลิตร
3. ใช้ elastic rubber ช่วยในการยึดและพองถุงเซลโลเฟนกับบีกเกอร์ ดังรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 การเตรียมอุปกรณ์ในการสังเคราะห์ผงอินเดียมทินออกไซด์โดยวิธีตกตะกอน

4. เปิดเครื่องปั่นกวน และ ทิ้งไว้ให้เกิดการตกตะกอนนาน 24 ชั่วโมงเพื่อให้เกิด การตกตะกอนอย่างสมบูรณ์ ทดสอบด้วยการหยดสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เจือจาง 2-3 หยดถ้าไม่มีตะกอนเกิดขึ้นแสดงว่าการตกตะกอนเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์แล้ว
5. ตะกอนที่ได้รวมทั้งสารละลายที่อยู่ในถุงเซลโลเฟนมาเหวี่ยง ด้วยเครื่องหมุนเหวี่ยงที่ความเร็ว 3000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 20 นาที
6. เทชั้นสารละลายทิ้ง และทำการล้างตะกอนครั้งแรกด้วยแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เจือจางเข้มข้น 0.1 M จำนวน 3 ครั้ง
7. ล้างด้วยน้ำกลั่น จำนวน 5 ครั้ง
8. ล้างตะกอนด้วยอะซิโตน 1 ครั้ง เพื่อให้ตะกอนแห้งเร็วขึ้น แล้วนำตะกอนที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส จนตะกอนแห้ง เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

7. นำตะกอนที่ได้ไปเผาแคลไซน์ 600 700 และ 800 องศาเซลเซียส เพื่อให้ได้ผงอินเดียมทินออกไซด์ที่อยู่ในวัฏภาคที่ต้องการ โดยมีการรบกวนจากอินเดียมออกไซด์ และทินออกไซด์ที่ไม่เกิดปฏิกิริยาน้อยที่สุด

3.5 การศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อความบริสุทธิ์ของผงอินเดียมทินออกไซด์

3.5.1 การศึกษาสัดส่วนโดยโมลของอินเดียมต่อทิน

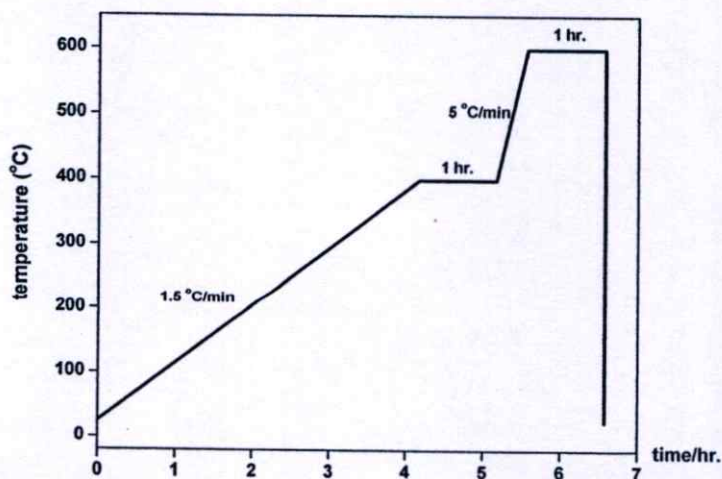
การศึกษาผลของสัดส่วนโดยโมลอินเดียมต่อทินของเจลดั้งต้นอินเดียมทินออกไซด์ จะทำการศึกษาทั้งหมด 4 สัดส่วน คือ 1:1 7:3 8:2 และ 9:1 ซึ่งอัตราส่วนโดยโมลดังกล่าวแสดงไว้ในตารางที่ 3.1

3.5.2 การศึกษาเวลาในการเกิดปฏิกิริยา

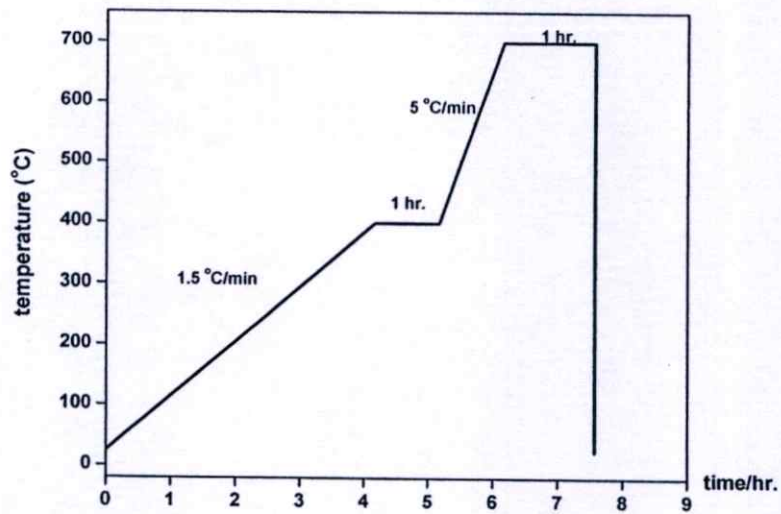
การศึกษาผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยา ของเจลดั้งต้นอินเดียมทินออกไซด์ ทำการศึกษาเวลาในการเกิดปฏิกิริยาทั้งหมด 3 เวลา คือ 8 10 และ 12 ชั่วโมง ตามลำดับ

3.5.3 การศึกษาอุณหภูมิในการแคลไซน์

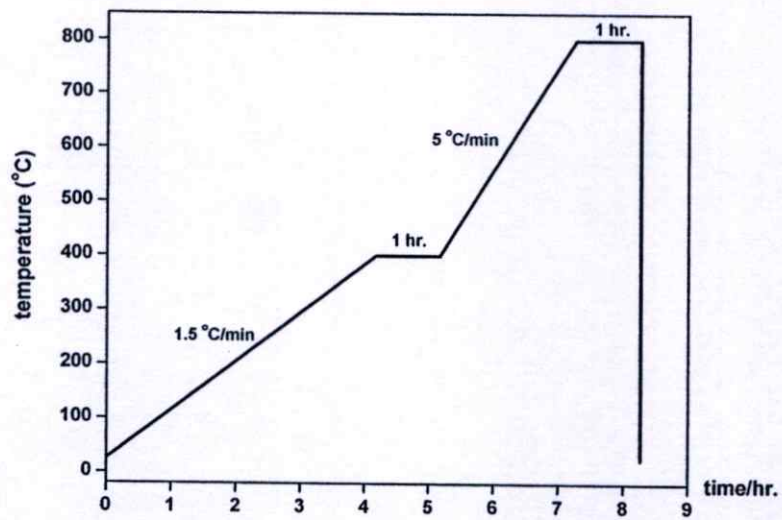
ทำการเผาแคลไซน์เจลดั้งต้นอินเดียมทินออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 600 700 และ 800 องศาเซลเซียส โดยกำหนดอัตราเร็วในการเพิ่มอุณหภูมิ (Heating rate) เป็น $1.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ จนถึงอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส แช่วไว้ในอุณหภูมิที่กำหนดเป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตราเร็วในการเพิ่มอุณหภูมิ (Heating rate) เป็น $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ จนถึงอุณหภูมิที่ทำการศึกษา คือ 600 700 และ 800 องศาเซลเซียส จากนั้นแช่วไว้ในอุณหภูมิที่กำหนดเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จึงปล่อยให้เย็นตัวลงด้วยอิสระในเตาเผาจนถึงอุณหภูมิห้องดังแสดงไว้ในรูปที่ 3.5



(ก)



(ข)



(ค)

รูปที่ 3.5 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิในการเผาและเวลาในการแคลไซน์เจลตั้งคั้งต้นอินเดียมทิน
ออกไซด์ (ก) 600 °C (ข) 700 °C และ (ค) 800 °C

3.6 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของผงละเอียดอินเดียมทินออกไซด์

3.6.1 การศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนและการเปลี่ยนแปลงวัฏภาคของผงอินเดียมทินออกไซด์

ในกระบวนการเกิดปฏิกิริยาเคมีหรือการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างของสารนั้นจะมีการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนเกิดขึ้น โดยความร้อนที่เปลี่ยนแปลงไปนั้นสามารถตรวจวัดได้ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอลอนาไลซิส (Differential thermal analysis: DTA) ส่วนพฤติกรรมการสลายตัวของสารเมื่อได้รับความร้อนสามารถวิเคราะห์ได้โดยใช้เทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอนาไลซิส (Thermogravimetric analysis: TGA) ข้อมูลที่จากวิเคราะห์ ทำให้ทราบถึงอุณหภูมิโดยประมาณในการเกิดปฏิกิริยาเคมีและการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างของสาร โดยช่วงอุณหภูมิดังกล่าวจะใช้เป็นตัวกำหนดช่วงอุณหภูมิในการแคลไซน์เจลดั้งต้นอินเดียมทินออกไซด์

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษา การเปลี่ยนแปลงทางความร้อนและการเปลี่ยนแปลงวัฏภาคของเจลดั้งต้นอินเดียมทินออกไซด์ด้วยเครื่อง TGA/DTA ที่มีสภาวะการวิเคราะห์ดังนี้

ช่วงอุณหภูมิในการแคลไซน์	50 – 1200 °C
อัตราในการให้ความร้อน	10 °C /min
ปริมาณสารตัวอย่าง	20 – 30 mg
บรรยากาศที่ใช้ในการวิเคราะห์	ออกซิเจน

3.6.2 การศึกษาโครงสร้างผลึกของผงละเอียดอินเดียมทินออกไซด์ด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (XRD)

เจลดั้งต้นอินเดียมทินออกไซด์ที่ผ่านกระบวนการแคลไซน์แล้ว จะนำมาตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เพื่อศึกษาสมบัติทางโครงสร้าง ชนิดและปริมาณโครงสร้างที่เกิดขึ้น โดยทำการวิเคราะห์เพื่อดูการจัดเรียงตัวของระนาบผลึกของผงละเอียดอินเดียมทินออกไซด์ เนื่องจากผลการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่แสดงในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างความเข้ม (Intensity: I) กับค่ามุม 2θ มีความเฉพาะเจาะจงต่อโครงสร้างของผลึกแต่ละชนิด

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาสมบัติทางโครงสร้าง ชนิดและปริมาณโครงสร้างที่เกิดขึ้น โดยทำการวิเคราะห์เพื่อดูการจัดเรียงตัวของระนาบผลึกของผงละเอียดอินเดียมทินออกไซด์ด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (X-ray Diffractometer: XRD) ที่มีสภาวะการวิเคราะห์ดังนี้

แหล่งกำเนิดรังสี	CuK _α
พลังงานที่ใช้ในการผลิตรังสีเอกซ์	30 kV
กระแส	30 mA

2 θ เริ่มต้น – สิ้นสุด	20° – 80°
อัตราการสแกน	0.1 deg/min
Time/ step	3 min

3.6.2.1 การคำนวณหาค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (Lattice parameter)

สำหรับค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของโครงสร้างผลึกของอินเดียมทินออกไซด์ (ITO) ที่มีระบบผลึกเป็นแบบคิวบิก สามารถคำนวณได้จากสมการ

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (3.1)$$

เมื่อ hkl คือ ระนาบผลึก

a คือ แลตทิซพารามิเตอร์ ซึ่งอยู่ในระนาบผลึกแบบคิวบิก
มีลักษณะของหน่วยเซลล์ (Unit cell) ดังนี้ $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma$

λ คือ ค่าความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

θ คือ มุมของการเลี้ยวเบน

3.6.2.2 การคำนวณหาขนาดอนุภาค (Particel size)

การคำนวณหาขนาดอนุภาคของผงละเอียดอินเดียมทินออกไซด์ (ITO) สามารถคำนวณหาได้จากสมการของเชียร์ (Scherer equation) ดังสมการที่ 3.2

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.2)$$

เมื่อ D คือ ขนาดอนุภาค

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ (1.5406 อังสตรอม)

β คือ ความกว้างของพีคที่ความสูงครึ่งหนึ่งของความสูงของพีค
(FWHM)

3.6.3 การวิเคราะห์และตรวจสอบเกี่ยวกับโมเลกุลของอินเดียมทินออกไซด์ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer: FT-IR)

ศึกษาและวิเคราะห์ประเภทของสาร และหมู่ฟังก์ชันซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของแต่ละพันธะ โดยจะทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (FT-IR)

ด้วยการอัดสารตัวอย่างผสมกับผงโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) และอัดลงบนแผ่น transparent disk ที่ความดันสูง สเปกตรัมที่ได้จากเทคนิคนี้จะอยู่ในช่วงระหว่าง $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$

3.6.4 การตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคของผงละเอียดอินเดียมทินออกไซด์ (ITO) ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

ผงละเอียดอินเดียมทินออกไซด์ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ จะนำศึกษา โครงสร้างในระดับจุลภาค ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ที่มีกำลังขยาย 50,000 เท่า (Magnification = 50000x)

บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผล

ในบทนี้จะเสนอผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลองที่ได้จากการเตรียมผงละเอียดของอินเดียมทินออกไซด์ (ITO) โดยเจลดั้งเดิมของ ITO จะนำมาตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนเพื่อให้ทราบช่วงอุณหภูมิโดยประมาณสำหรับการเผาแคลไซน์ รวมทั้งศึกษาและวิเคราะห์ประเภทของสาร และหมู่ฟังก์ชันซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของเจลดั้งเดิม ITO ผงละเอียด ITO ที่ผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์แล้วจะนำมาศึกษาและวิเคราะห์ประเภทของสาร และหมู่ฟังก์ชันของสารอีกครั้งหนึ่งเพื่อนำมาศึกษาการเปลี่ยนแปลงวัฏภาคของ ITO ก่อนและหลังการเผาแคลไซน์ร่วมกับตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์

4.1 ลักษณะทางกายภาพของเจลดั้งเดิม ITO ก่อนการเผาแคลไซน์และหลังการเผาแคลไซน์



(ก) เจลดั้งเดิม ITO



(ข) 600 °C



(ค) 700 °C



(ง) 800 °C

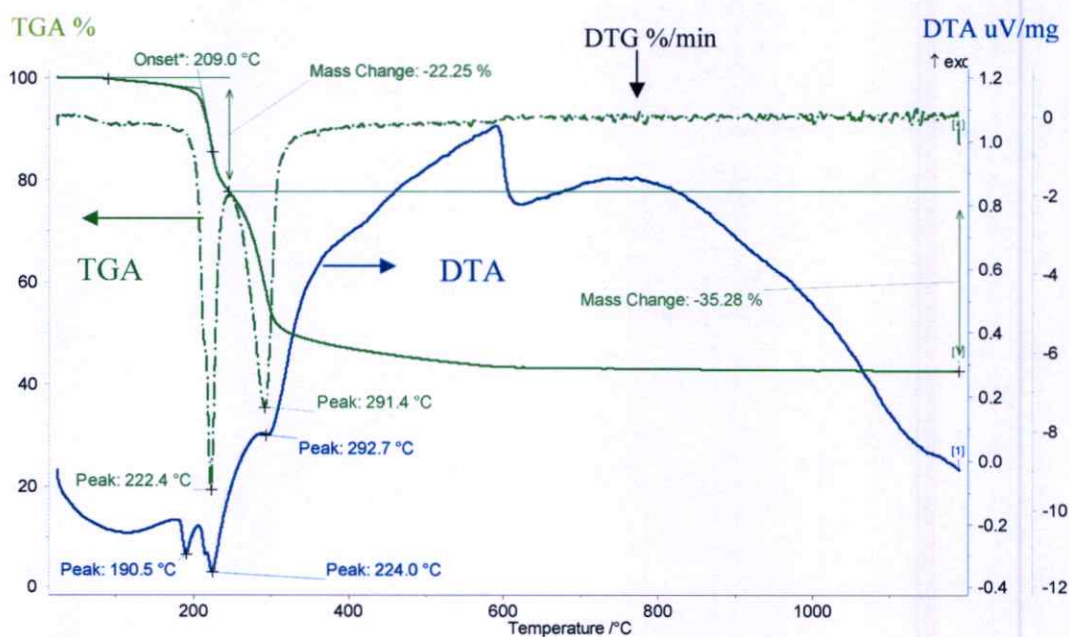
รูปที่ 4.1 ลักษณะทางกายภาพของเจลดั้งเดิมของ ITO ที่สัดส่วนโดยโมล In:Sn (7:3)

ณ เวลาเกิดปฏิกิริยา 10 ชั่วโมง (ก) ก่อนการเผาแคลไซน์ และ (ข-ง) หลังการเผาแคลไซน์

เจลตั้งต้นของ ITO ที่เตรียมได้จากกระบวนการโซลเจล และตกตะกอนด้วยเทคนิคการตกตะกอนผ่านถุงเซลโลเฟนมีลักษณะทางกายภาพเป็นผงสีเหลืองอ่อน ดังรูปที่ 4.1 (ก) แต่เมื่อนำเจลตั้งต้นไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 700 และ 800 องศาเซลเซียส พบว่า ผงหลังการเผาแคลไซน์มีสีเหลืองเข้มขึ้นแต่ลักษณะทางกายภาพทั่วไปยังคงคล้ายกับของเจลตั้งต้น ITO ดังรูปที่ 4.1 (ข-ง) ทั้งนี้เนื่องจากในกระบวนการเผาแคลไซน์จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของเจลตั้งต้นในสองรูปแบบ แบบแรกคือเกิดการสลายตัวทางความร้อนของสารประกอบอินทรีย์ และแบบที่สองคือการที่สารตั้งต้น อินเดียมและทินเกิดการแพร่เข้าหากันและทำปฏิกิริยาทางความร้อนเกิดเป็นสารประกอบออกไซด์ ลักษณะทางกายภาพของเจลตั้งต้น ITO ก่อนการเผาแคลไซน์และหลังการเผาแคลไซน์ที่สัดส่วนอื่น ๆ ให้ผลสอดคล้องกัน ดังแสดงในภาคผนวก ก

4.2 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของเจลตั้งต้นอินเดียมทินออกไซด์ ก่อนการแคลไซน์

การศึกษาพฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอนาไลซิส (TGA) และเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์โมแอนาไลซิส (DTA) จะทำให้ทราบข้อมูลการสลายตัวทางความร้อนในการเกิดปฏิกิริยาและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของสาร โดยข้อมูลการศึกษาดังกล่าวจะนำมาใช้ในการกำหนดช่วงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ของเจลตั้งต้นอินเดียมทินออกไซด์



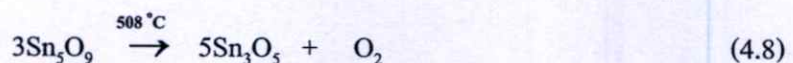
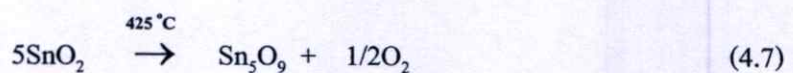
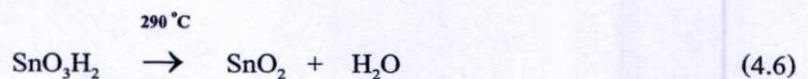
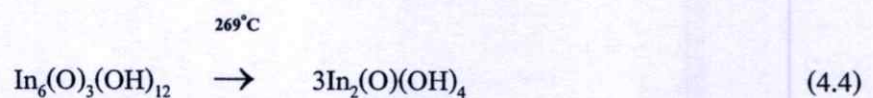
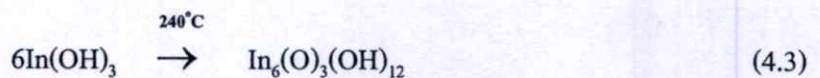
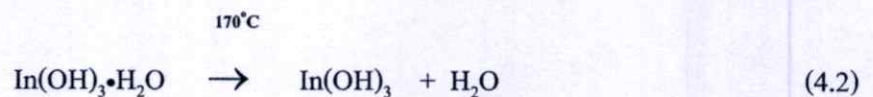
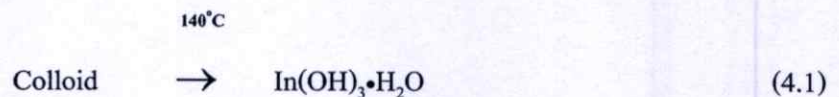
รูปที่ 4.2 แผนภาพ TGA/DTA ของเจลตั้งต้นอินเดียมทินออกไซด์ ที่สัดส่วนโดยโมลอินเดียมต่อทิน 9:1 ณ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 10 ชั่วโมง

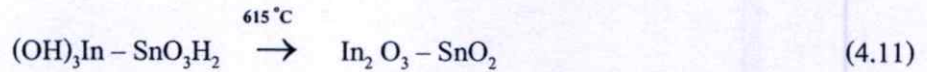
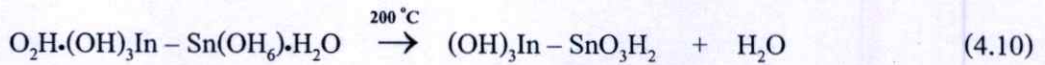
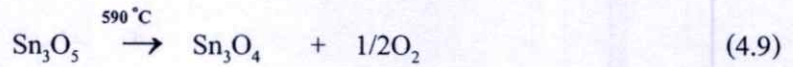
รูปที่ 4.2 แสดงผลการวิเคราะห์เจลดั้งเดิมอินเดียมทินออกไซด์ที่สกัดส่วนโดยโมลอินเดียมต่อทิน 9:1 ณ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 10 ชั่วโมง พบว่า มีการสูญเสียน้ำหนักและการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนที่ 3 ช่วงอุณหภูมิ

ช่วงที่ 1 อุณหภูมิ 160-209 องศาเซลเซียส เป็นการเปลี่ยนแปลงแบบดูดกลืนพลังงานจากการสูญเสียน้ำในเจลดั้งเดิมและน้ำผลึกของ $\text{In}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (สมการที่ 4.2) [19, 20, 21] โดยมีการสูญเสียน้ำหนักเกิดขึ้นร้อยละ 2

ช่วงที่ 2 อุณหภูมิ 209-272 องศาเซลเซียส พบการเปลี่ยนแปลงแบบดูดกลืนพลังงานเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของ $\text{In}(\text{OH})_3$ กลายเป็น $\text{In}_6(\text{O})_3(\text{OH})_{12}$ [19, 20, 21] (สมการที่ 4.1-4.5) และมีการสลายตัวทางความร้อนของสารประกอบอินทรีย์บางส่วนจึงทำให้พบการสูญเสียน้ำหนักถึงร้อยละ 22.25

ช่วงที่ 3 อุณหภูมิ 272-298 องศาเซลเซียส เกิดการเปลี่ยนแปลงแบบดูดกลืนพลังงานเนื่องจากการเกิดการสูญเสียน้ำ และการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของ SnO_3H_2 กลายเป็น SnO_2 และ $\text{O}_2\text{H} \cdot (\text{OH})_3\text{In} - \text{Sn}(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ กลายเป็น $(\text{OH})_3\text{In} - \text{SnO}_3\text{H}_2$ [19, 21] (สมการที่ 4.6-4.9, 4.10) โดยมีการสูญเสียน้ำหนักร้อยละ 35.28

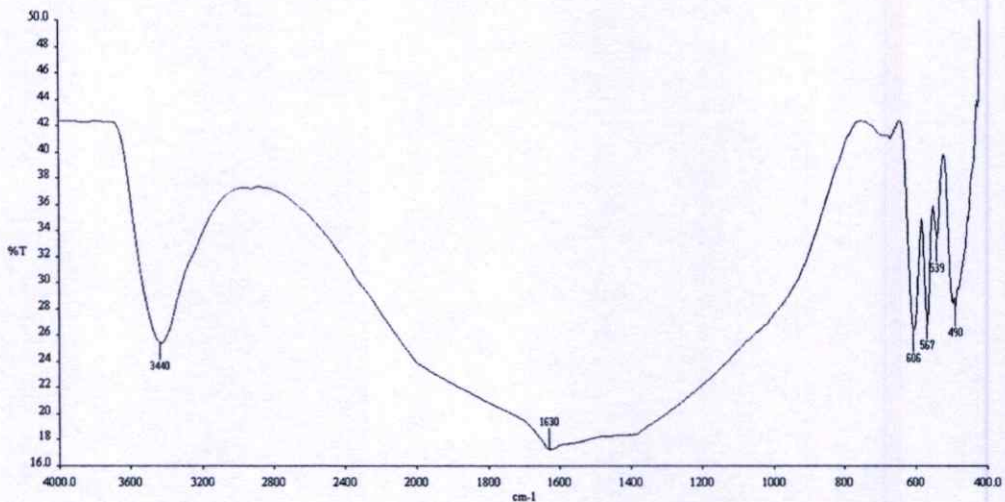




หลังจากอุณหภูมิสูงขึ้นถึง 600 องศาเซลเซียส ไม่พบการสูญเสียน้ำหนักของเจลตั้งต้น แต่จะพบการเปลี่ยนแปลงพลังงานแบบคายความร้อนเกิดขึ้นอย่างชัดเจนในช่วงอุณหภูมิ 586-620 องศาเซลเซียส เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างในระดับจุลภาคของสารประกอบออกไซด์ [21] สมการที่ 4.11 ดังนั้น จึงเลือกช่วงอุณหภูมิ 600-800 องศาเซลเซียส ในการเผาแคลไซน์เพื่อสังเคราะห์และติดตาม การเปลี่ยนแปลง โครงสร้างทางจุลภาคและรูปแบบผลึกของผงละเอียด โดยการนำผงละเอียดที่ได้ไปตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี เพื่อศึกษาการสลายตัวทางความร้อน และเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เพื่อศึกษาความบริสุทธิ์ การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึก

4.3 การวิเคราะห์และตรวจสอบเกี่ยวกับหมู่ฟังก์ชันของผงละเอียดอินเดียมทินออกไซด์ หลังการเผาแคลไซน์

เมื่อทำการเผาแคลไซน์เจลตั้งต้น ITO ที่ช่วงอุณหภูมิต่างๆ และภายใต้สภาวะที่กำหนด (ทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-800 องศาเซลเซียส) ผงละเอียด ITO ที่ได้จากการเผาแคลไซน์เจลตั้งต้น จะถูกนำมาวิเคราะห์และตรวจสอบหมู่ฟังก์ชัน ในการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของผงละเอียดอินเดียมทินออกไซด์ ทำโดยใช้เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี โดยวิธีเตรียมเป็น KBr disc กับโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) ได้สเปกตรัมดังแสดงในรูปที่ 4.3 ซึ่งมีตำแหน่งของแถบการดูดกลืนแสงที่สำคัญดังนี้ [25, 28, 30, 32-33]



รูปที่ 4.3 แสดงสเปกตรัม FT-IR ของผงละเอียดอินเดียมทินออกไซด์ ที่สกัดส่วนโดยโมล In:Sn เป็น 9:1 ณ อุณหภูมิการแคลไซน์ 700 °C

ตำแหน่งเลขคลื่น 3440 เกิดจากการสั่นแบบยืดของพันธะ O – H

ตำแหน่งเลขคลื่น 1630 เกิดจากการสั่นแบบยืดของพันธะ Sn – H

ตำแหน่งเลขคลื่น 490 เกิดจากการสั่นแบบยืดของ Sn – O

ตำแหน่งเลขคลื่น 539 เกิดจากการสั่นแบบยืดของ In – O

ตำแหน่งเลขคลื่น 567 เกิดจากการสั่นแบบงอของ In – O – In

ตำแหน่งเลขคลื่น 606 เกิดจากการสั่นแบบงอของพันธะ Sn – O – Sn

ตำแหน่งเลขคลื่น 740 เกิดจากการสั่นแบบงอของพันธะ Sn – O – Sn

จากการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของผงละเอียดอินเดียมทินออกไซด์ ด้วยเทคนิค FT-IR พบว่า ผงละเอียดอินเดียมทินออกไซด์เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเป็นสารประกอบออกไซด์ ของ In_2O_3 และ SnO_2 แต่ยังคงพบแถบดูดกลืนที่แสดงการสั่นแบบยืดของพันธะ O – H ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 3400 เกิดขึ้น เนื่องจากการที่สารตัวอย่างดูดความชื้นได้ดี [25, 28, 32-33]

4.4 ผลการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของผงละเอียดอินเดียมทินออกไซด์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

4.4.1 การวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนของผงละเอียดอินเดียมทินออกไซด์

เจลดั้งเดิมที่ผ่านกระบวนการแคลไซน์ ภายใต้ช่วงอุณหภูมิและสภาวะเงื่อนไขที่กำหนด (ทำการแคลไซน์ในช่วงอุณหภูมิ 600-800 องศาเซลเซียส) จะถูกนำมาพิสูจน์เอกลักษณ์และการเปลี่ยนแปลงวิฤภาคของสาร ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ได้จากการวิเคราะห์แสดงในรูปที่ 4.4

ผลการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ผงละเอียด ITO ทุกความเข้มข้น ที่ผ่านกระบวนการเผาเคลือบที่สภาวะต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 4.4 พบว่าสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐาน (JCPDS) สามรูปแบบดังนี้

รูปแบบที่ 1 JCPDS หมายเลข 71-2194 ที่แสดงโครงสร้างแบบคิวบิกของ In_2O_3 ซึ่งสอดคล้องกับสมการสลายตัวของเจลดั้งเดิม ($\text{In}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) กลายเป็น In_2O_3 ดังแสดงในสมการที่ 4.1-4.5

รูปแบบที่ 2 JCPDS หมายเลข 71-652 ที่แสดงโครงสร้างแบบ เตตระโกนอล ของ SnO_2 ซึ่งสอดคล้องกับสมการสลายตัวของเจลดั้งเดิม ($\text{SnO}_3 \cdot \text{H}_2$) กลายเป็น SnO_2 ดังแสดงในสมการที่ 4.6

รูปแบบที่ 3 JCPDS หมายเลข 39-1058 ที่แสดงโครงสร้างแบบคิวบิกของ $\text{In}_2\text{Sn}_2\text{O}_{7-x}$ ซึ่งสอดคล้องกับสมการสลายตัวของเจลดั้งเดิม ($\text{O}_2\text{H} \cdot (\text{OH})_3\text{In} - \text{Sn}(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) กลายเป็น $\text{In}_2\text{Sn}_2\text{O}_{7-x}$ ดังแสดงในสมการที่ 4.10 และ 4.11

ซึ่งการปรากฏขึ้นของ SnO_2 และ $\text{In}_2\text{Sn}_2\text{O}_{7-x}$ ทำให้เราทราบว่าการเจือเกิดได้ไม่สมบูรณ์ แต่จากการวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐานที่ได้ พบว่า เกิดปัญหาในการแยกโครงสร้างของ In_2O_3 และ $\text{In}_2\text{Sn}_2\text{O}_{7-x}$ เนื่องจากทั้งสองระบบมีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิกที่มีขนาดผลึกใกล้เคียงกันมาก ทำให้ตำแหน่งของการเลี้ยวเบนของ $\text{In}_2\text{Sn}_2\text{O}_{7-x}$ เกิดที่องศาเดียวกับกับ In_2O_3 เกือบทั้งหมด ยกเว้นระนาบ (320) ที่ $2\theta = 31.774$ ของ $\text{In}_2\text{Sn}_2\text{O}_{7-x}$ แต่ระนาบ (320) ไม่ใช่ระนาบหลักและยังอาจจะถูกบดบังจากระนาบ (222) ซึ่งเป็นระนาบหลัก ถึงแม้ว่าโครงสร้างทั้งสองจะมีขนาดที่ใกล้เคียงกันมากก็ตาม แต่ความหนาแน่นของอะตอมในแต่ละระนาบของผลึกนั้นมีความแตกต่างกันอยู่มาก ทำให้อัตราส่วนของความเข้มของพีกหลักนั้นมีความแตกต่างกันในระดับที่สังเกตได้ ดังนั้นการยืนยันโครงสร้างของ In_2O_3 และ $\text{In}_2\text{Sn}_2\text{O}_{7-x}$ สามารถทำได้โดยอาศัยผลการคำนวณของอัตราส่วนความเข้มของพีกของระนาบหลัก ((222), (400), (622)) โดยโครงสร้างทั้งสองมีระนาบ (222) เป็นระนาบหลักที่มีความเข้มของพีกสูงที่สุดเหมือนกันดังนั้น จึงสามารถแยกโครงสร้างทั้งสองได้โดยการคำนวณอัตราส่วนความเข้มของพีกหลัก (400)/(222) และ (622)/(222) ของสารตัวอย่างเทียบกับสัดส่วนของความเข้มของระนาบดังกล่าวเปรียบเทียบกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐาน (JCPDS) [19,21 22, 26-30]

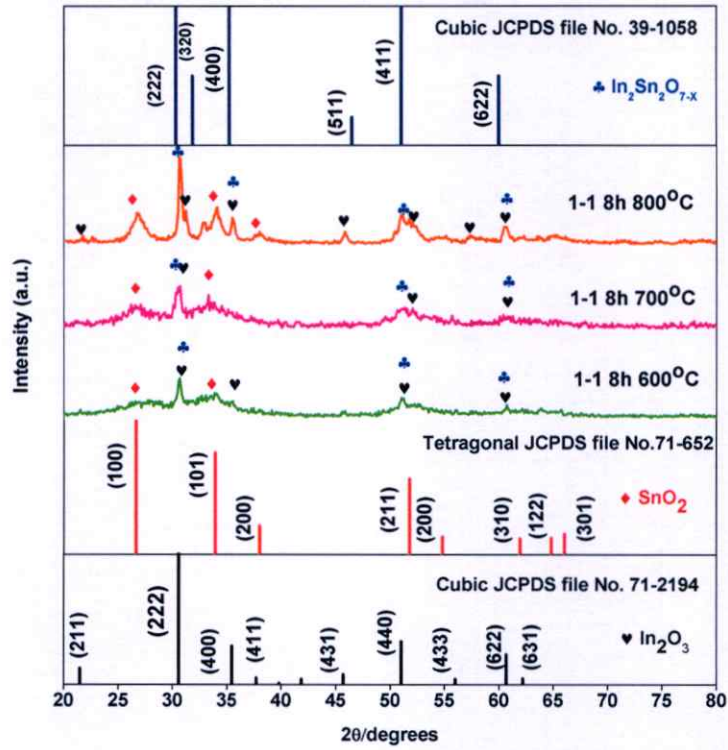


Figure 4.4 (f)

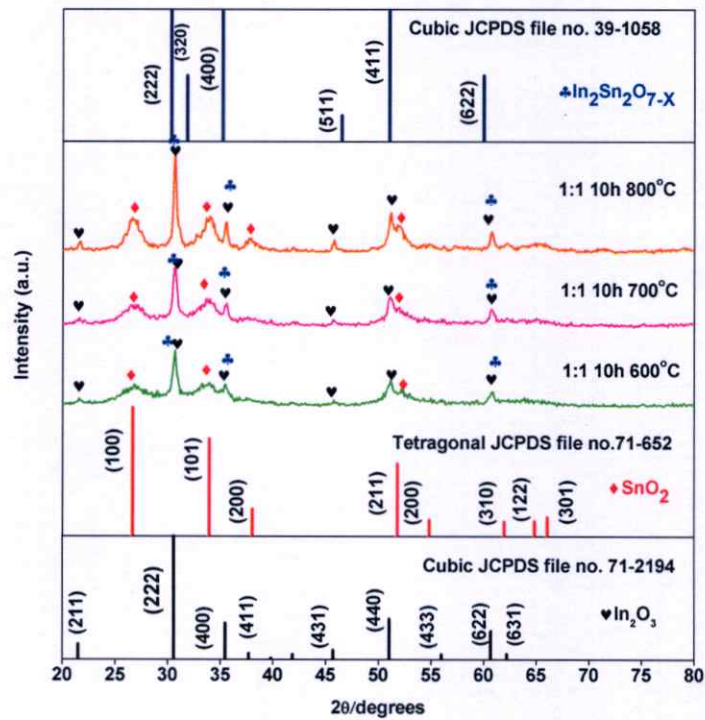


Figure 4.4 (g)

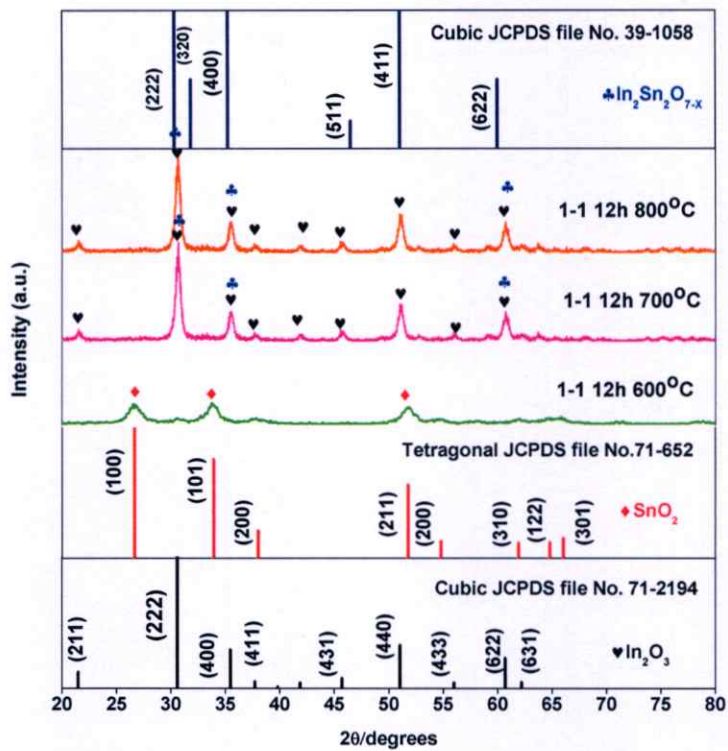


Figure 4.4 (a)

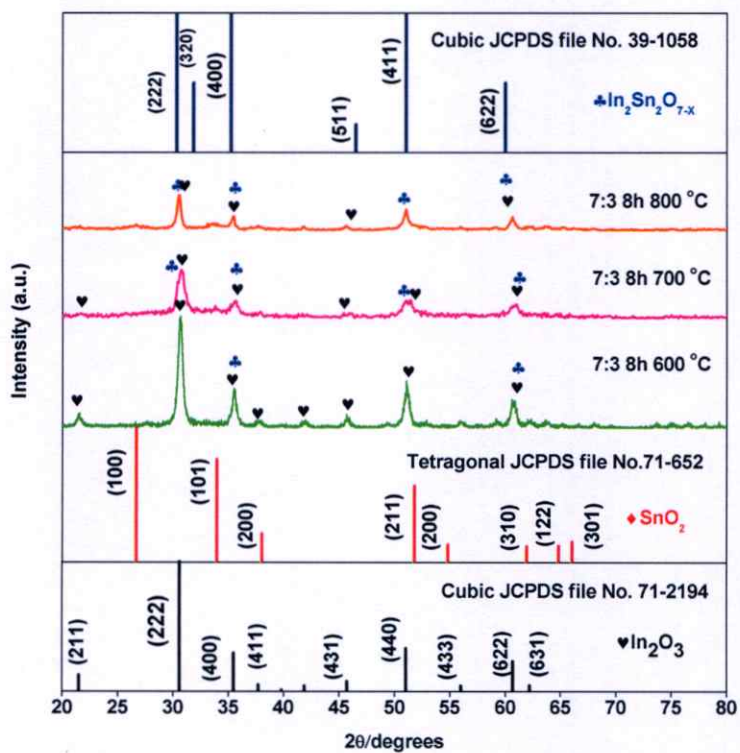
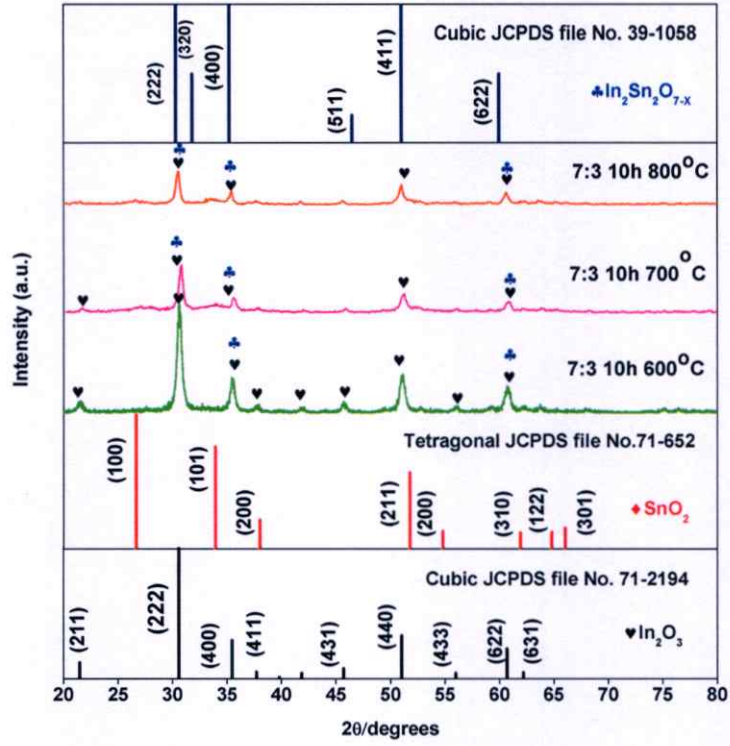
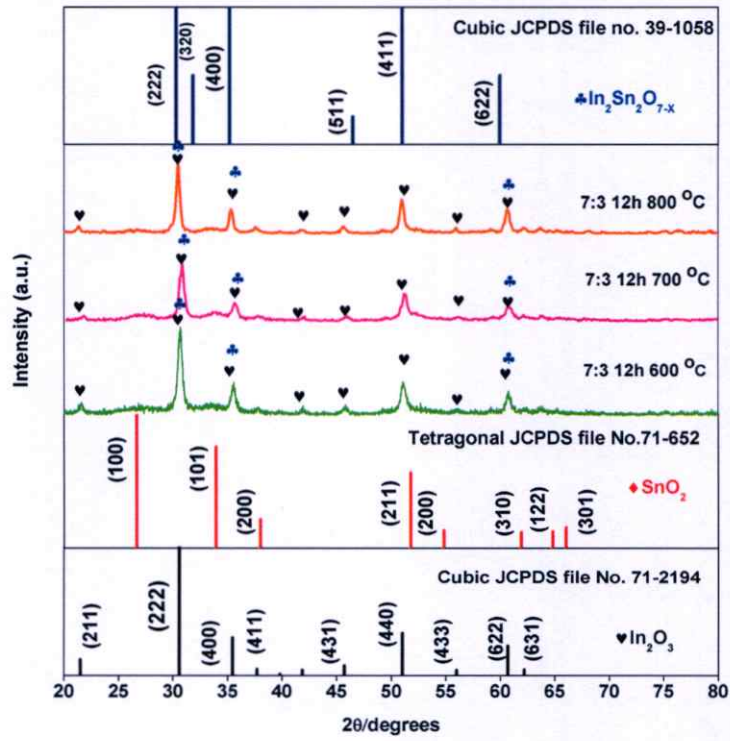


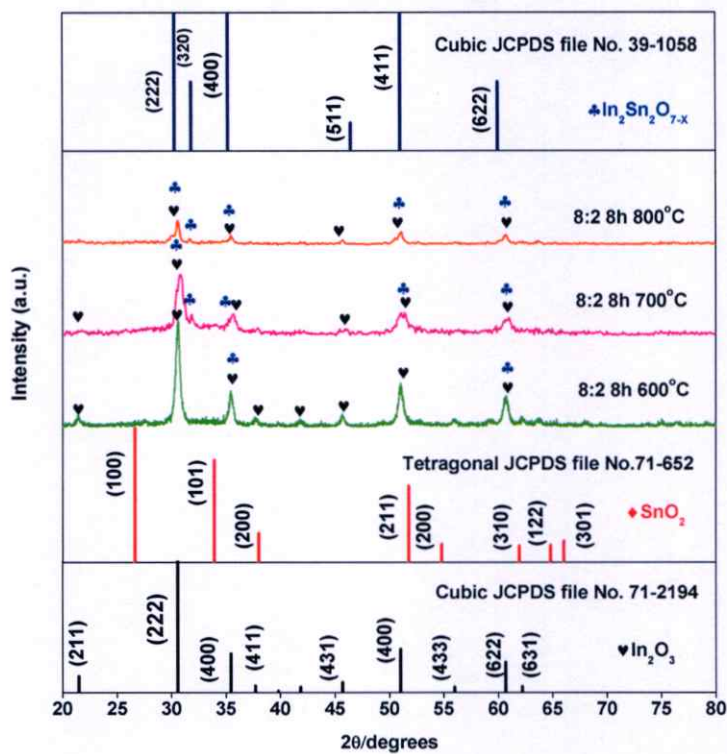
Figure 4.4 (b)



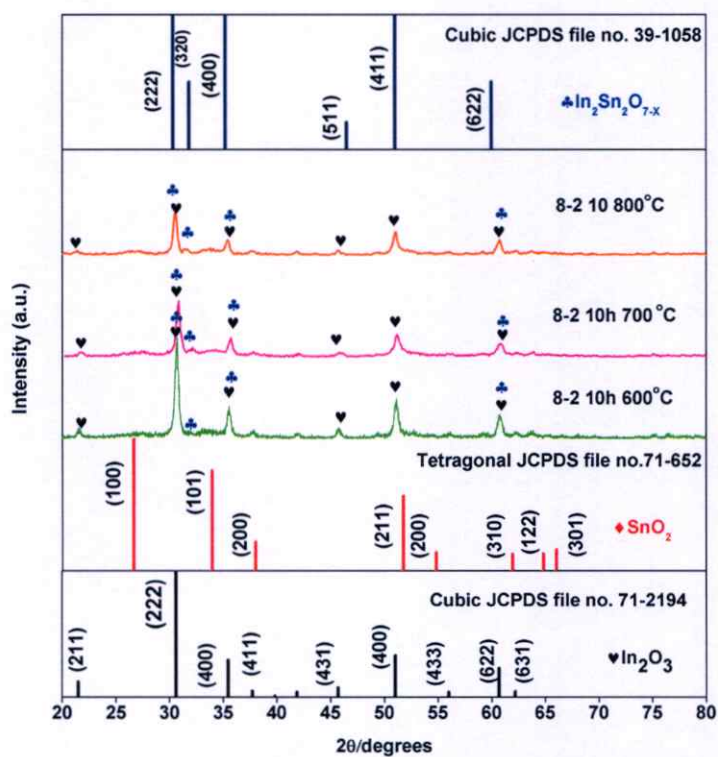
चित्र 4.4 (ग)



चित्र 4.4 (घ)



ပုံ ၄.၄ (၅)



ပုံ ၄.၄ (၆)

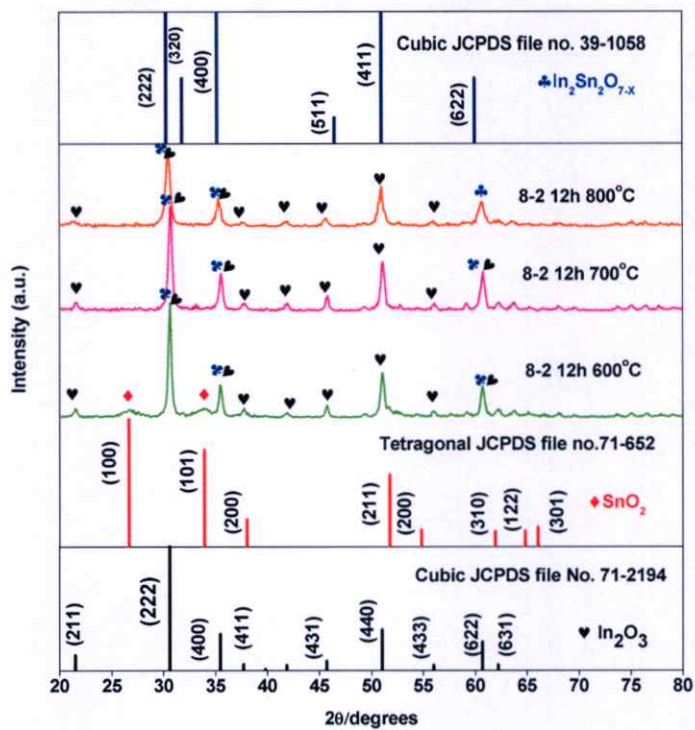


Figure 4.4 (a)

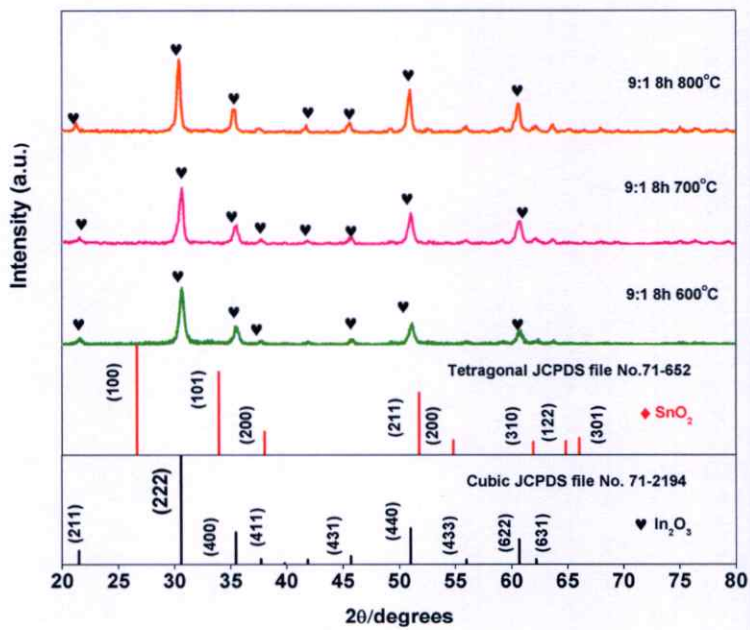
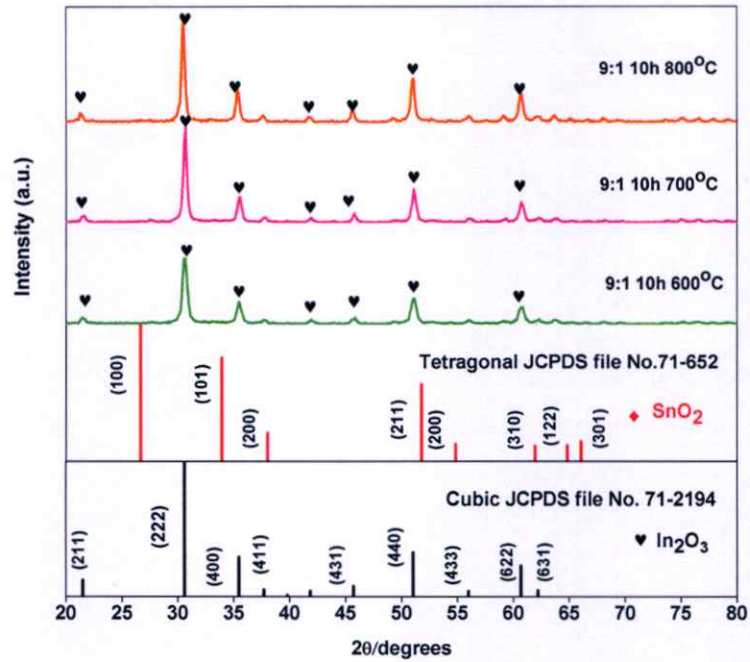
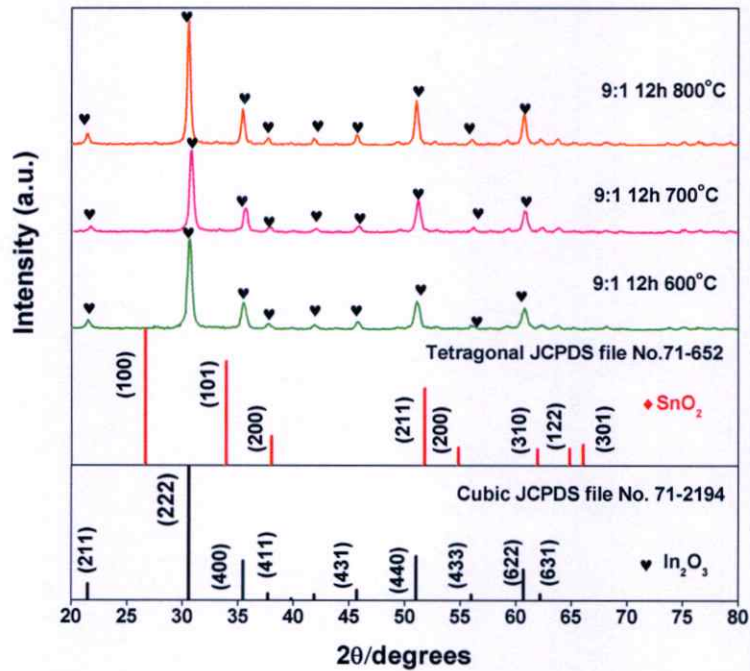


Figure 4.4 (b)



รูป 4.4 (ก)



รูป 4.4 (ข)

รูปที่ 4.4 กราฟแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่อุณหภูมิการแคลไซน์ 600 700 และ 800°C (ก) 1:1 8h (ข) 1:1 10h (ค) 1:1 12h (ง) 7:3 8h (จ) 7:3 10h (ฉ) 7:3 12h (ช) 8:2 8h (ซ) 8:2 10h (ฌ) 8:2 12h (ญ) 9:1 8h (ฎ) 9:1 10h (ฏ) 9:1 12h

ตารางที่ 4.1 อัตราส่วนของระนาบ (400)/(222) และ (622)/(222) ของผง ITO ที่ตัดส่วนโดยโมลและสภาวะต่างๆ

เวลาในการ เกิดปฏิกิริยา (hr.)	อุณหภูมิเคลือบ (°C)	อัตราส่วนความเข้มของระนาบ (Intensity ratio of the plans)							
		1:1		7:3		8:2		9:1	
		(400)/(222)	(622)/(222)	(400)/(222)	(622)/(222)	(400)/(222)	(622)/(222)	(400)/(222)	(622)/(222)
8	600	0.642	0.210	0.353	0.255	0.341	0.290	0.328	0.277
	700	0.797	0.331	0.365	0.291	0.303	0.209	0.347	0.248
	800	0.431	0.357	0.320	0.299	0.352	0.363	0.328	0.401
10	600	0.442	0.292	0.328	0.247	0.325	0.241	0.342	0.265
	700	0.396	0.213	0.327	0.244	0.410	0.412	0.276	0.217
	800	0.350	0.309	0.404	0.395	0.363	0.424	0.324	0.295
12	600	0.410	0.305	0.252	0.286	0.457	0.278	0.304	0.250
	700	0.407	0.305	0.275	0.290	0.367	0.381	0.302	0.252
	800	0.311	0.314	0.368	0.290	0.294	0.488	0.293	0.273

*** In_2O_3 (JCPDS file No. 71-2194) $(400)/(222) = 0.292$, $(622)/(222) = 0.228$

$\text{In}_2\text{Sn}_2\text{O}_{7-x}$ (JCPDS file No. 39-1058) $(400)/(222) = 1$, $(622)/(222) = 0.5$

จากงานวิจัยที่ผ่านมาและผลการคำนวณอัตราส่วนความเข้มฟีกในระนาบหลักของผงละเอียด ITO ที่ได้พบว่า เมื่อเกิดโครงสร้างที่บริสุทธิ์ของ In_2O_3 (JCPDS หมายเลข 71-2194) อัตราส่วนระนาบของฟีกหลักรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐาน ((400)/(222),(622)/(222)) จะมีค่าเท่ากับ 0.292 และ 0.228 ตามลำดับ ในขณะที่ ถ้าเป็นโครงสร้างบริสุทธิ์ ของ $\text{In}_2\text{Sn}_2\text{O}_{7-x}$ (JCPDS หมายเลข 39-1058) อัตราส่วนระนาบของฟีกหลักรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐาน ((400)/(222), (622)/(222)) จะมีค่าเท่ากับ 1.0 และ 0.5 ตามลำดับ [19, 21] โดยพบว่าเมื่อมีการเจือไอออนของทินเข้าไปในโครงสร้างหลักของอินเดียมจะทำให้อัตราส่วนของฟีก ((400)/(222), (622)/(222)) มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นจาก 0.292 และ 0.228 ไปเป็น 1.0 และ 0.5 โดยจะไม่ปรากฏฟีก (320) ของ $\text{In}_2\text{Sn}_2\text{O}_{7-x}$ แต่ถ้าปรากฏ ฟีก (320) แสดงว่าการเกิดเจลและการสลายตัวทางความร้อนเป็นไปตามสมการ ที่ 4.10 และ 4.11 ซึ่งจากผลการตรวจสอบและวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ให้ผลดังนี้

ที่สัดส่วนโดยโมลอินเดียมต่อทินเป็น 1:1 ณ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนหมายเลข 71-652 71-2194 และ 39-1058 แต่ผลการคำนวณอัตราส่วนของระนาบของฟีกหลักที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 600 700 และ 800 องศาเซลเซียส พบว่า มีแนวโน้มใกล้เคียงกับโครงสร้าง In_2O_3 (71-2194 และ 39-1058) ณ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 10 และ 12 ชั่วโมง ผลการวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์และผลการคำนวณอัตราส่วนของระนาบของฟีกหลักทุกช่วงอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ให้ผลสอดคล้องกับ ณ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง

ที่สัดส่วนโดยโมลอินเดียมต่อทินเป็น 7:3 ณ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 8 10 และ 12 ชั่วโมง ทุกอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ ผลการวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่า สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 71-2194 และฟีกหลักบางตำแหน่งยังคงสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 39-1058 เท่านั้น เมื่อคำนวณอัตราส่วนของระนาบให้ผลเช่นเดียวกันกับที่อัตราส่วน 1:1 คือ มีค่าใกล้เคียงกับโครงสร้างของ In_2O_3 ยกเว้นที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 800 องศาเซลเซียส เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 10 ชั่วโมง ผลการคำนวณอัตราส่วนของระนาบ ((622)/(222)) มีค่าใกล้เคียงโครงสร้าง $\text{In}_2\text{Sn}_2\text{O}_{7-x}$

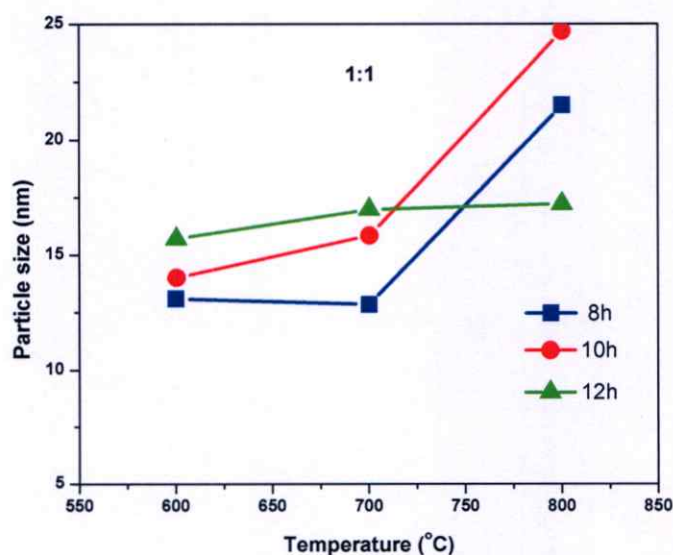
ที่สัดส่วนโดยโมลอินเดียมต่อทินเป็น 8:2 ณ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง ทุกช่วงอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ผลการวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ การคำนวณอัตราส่วนของระนาบของฟีกหลัก ให้ผลเช่นเดียวกับที่สัดส่วนอินเดียมต่อทินเป็น 7:3 ณ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 10 ชั่วโมง ส่วนเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 10 และ 12 ชั่วโมง นั้น ผลการวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ยังคงสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 71-2194 และฟีกหลักบางตำแหน่งสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 39-1058 แต่จะพบฟีกที่เกิดขึ้นใหม่ที่ระนาบ (320) ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 700 และ 800 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นระนาบของโครงสร้าง $\text{In}_2\text{Sn}_2\text{O}_{7-x}$ และเมื่อคำนวณอัตราส่วนของระนาบของฟีก

หลักแล้ว พบว่า ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ดังกล่าว อัตราส่วนของระนาบ (622)/(222) มีค่าใกล้เคียง $\text{In}_2\text{Sn}_2\text{O}_{7-x}$ แสดงให้เห็นว่าที่สัดส่วนนี้การแทนที่จะเกิดขึ้นไม่สมบูรณ์เพราะมีทินที่เจือลงไปบางส่วนรวมตัวกับอินเดียมได้เป็นสารประกอบอินเดียมทินออกไซด์

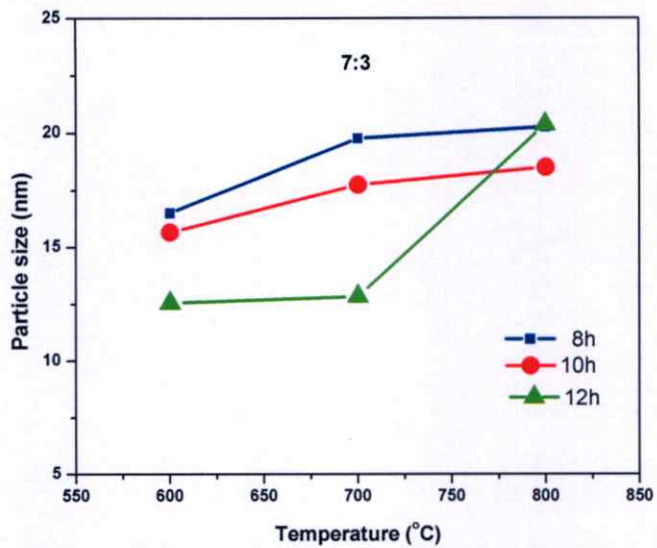
ที่สัดส่วนโดยโมลอินเดียมต่อทินเป็น 9:1 ณ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง ผลการวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และการคำนวณอัตราส่วนของระนาบของพีคหลักมีแนวโน้มเหมือนกับที่สัดส่วนอินเดียมต่อทินเป็น 8:2 ณ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง ส่วน ณ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 10 และ 12 ชั่วโมง ผลการวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ยังคงสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 71-2194 และพีคหลักบางตำแหน่งสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 39-1058 ในขณะที่การคำนวณอัตราส่วนของระนาบของพีคหลักมีแนวโน้มใกล้เคียงกับโครงสร้างของ In_2O_3

4.4.2 การวิเคราะห์ผลอุณหภูมิในการแคลไซน์ที่มีต่อขนาดอนุภาคของ ITO

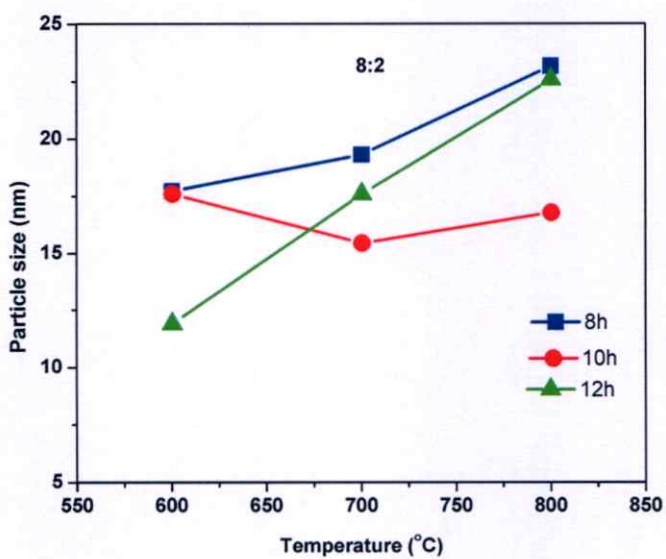
ขนาดอนุภาค (Particle size) ของผงละเอียดอินเดียมทินออกไซด์ (ITO) สามารถคำนวณโดยใช้สมการของเชียวเรอร์ (สมการที่ 3.2) แนวโน้มการเพิ่มขึ้นของขนาดอนุภาคอธิบายได้โดยอาศัยความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิ และค่าคงที่อัตราในสมการของอาร์เรเนียส (Arrhenius Equation แสดงไว้ในภาคผนวก ก) โดยพบว่า อุณหภูมิของการเผาแคลไซน์ มีผลต่อค่าคงที่อัตรา และอัตราการแพร่ของสาร เมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์สูงขึ้น ค่าคงที่อัตรา และการแพร่ของสาร จะมีค่าสูงขึ้น [40] ผลของอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่สัดส่วนโดยโมลอินเดียมต่อทิน ๑ สภาวะต่างๆ ที่มีต่อขนาดอนุภาคของผงละเอียด ITO แสดงไว้ในรูปที่ 4.5



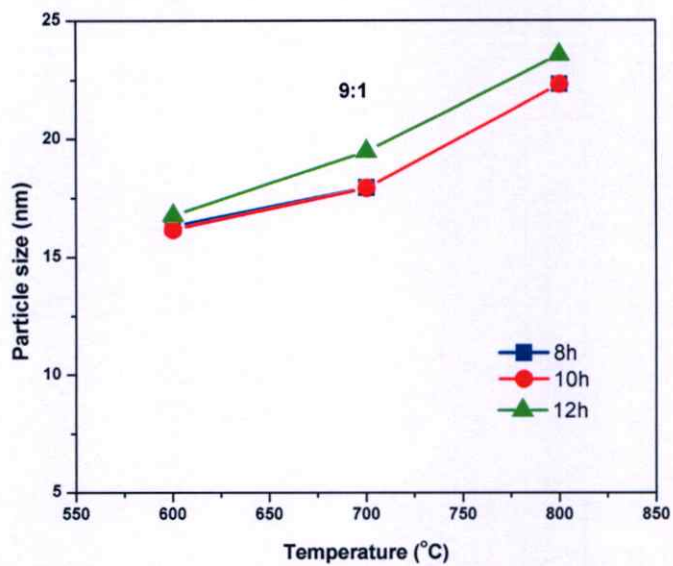
รูปที่ 4.5 (ก)



รูปที่ 4.5 (ข)



รูปที่ 4.5 (ค)



รูปที่ 4.5 (ง)

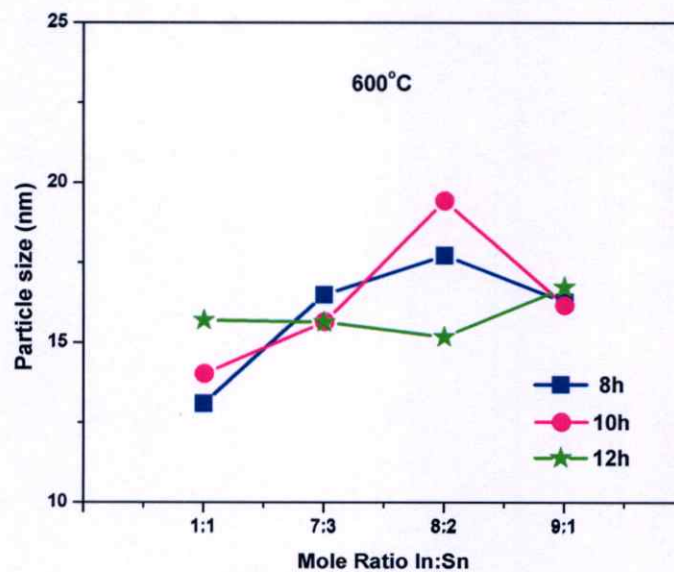
รูปที่ 4.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคของ ITO กับอุณหภูมิการเผาเคลือบ
ที่อุณหภูมิ 600 700 และ 800 °C (ก) 1:1 (ข) 7:3 (ค) 8:2 (ง) 9:1

ตารางที่ 4.2 แสดงขนาดอนุภาค (Particle size) ขนาดผลึก(Crystalline size) ของผงละเย็ด ITO ที่สภาวะต่าง ๆ

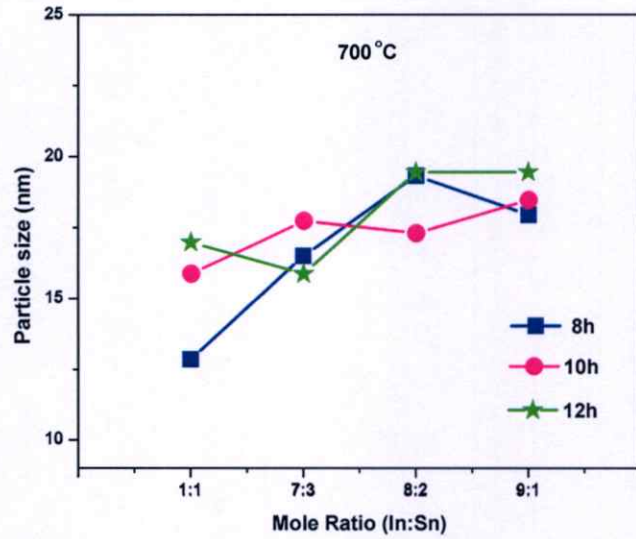
เวลาในการ เกิดปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	อุณหภูมิในการ แคลไซน์ (°C)	อัตราส่วน โดยโมล In:Sn											
		1:1		7:3		8:2		9:1					
		ขนาดอนุภาค (nm)	ขนาดผลึก (Å)	ขนาดอนุภาค (nm)	ขนาดผลึก (nm)	ขนาดอนุภาค (nm)	ขนาดผลึก (nm)	ขนาดอนุภาค (nm)	ขนาดผลึก (nm)				
8	600	13.097	10.100	16.493	10.123	17.791	10.120	16.282	10.120	10.120	10.120		
	700	12.841	10.100	19.760	10.084	19.310	10.110	17.926	10.110	10.133	10.133		
	800	21.506	10.120	20.255	10.133	20.166	10.124	22.308	10.124	10.139	10.139		
10	600	14.011	10.126	15.645	10.120	19.436	10.107	16.160	10.107	10.118	10.118		
	700	15.854	10.117	17.720	10.112	17.284	10.113	18.441	10.113	10.120	10.120		
	800	24.691	10.146	18.480	10.127	18.827	10.116	23.172	10.116	10.120	10.120		
12	600	15.705	10.116	15.645	10.108	15.173	10.137	16.735	10.137	10.121	10.121		
	700	16.973	10.155	15.854	10.120	19.430	10.128	19.430	10.128	10.131	10.131		
	800	17.210	10.107	21.516	10.122	23.172	10.121	23.534	10.121	10.124	10.124		

เมื่อพิจารณารูปที่ 4.5 พบว่า ที่สัดส่วนโดยโมลอินเดียมต่อทินเป็น 1:1 มีขนาดอนุภาคเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้น ค่าคงที่อัตราและการแพร่ของ Sn^{4+} มีค่าสูงขึ้น ส่งผลให้อัตราการเติบโตของอนุภาคสูงขึ้นด้วย ซึ่งมีแนวโน้มเป็นไปตามความสัมพันธ์ในสมการอาร์เรเนียส ยกเว้น ณ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ 700 องศาเซลเซียส ไม่สอดคล้องตามความสัมพันธ์ของสมการอาร์เรเนียส จากการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค XRD จะเห็นว่า เมื่อคำนวณอัตราส่วนความเข้มของพีคหลัก ระนาบ (400)/(222) และ (622)/(222) พบว่า อัตราส่วนของระนาบ (400)/(222) มีค่าเท่ากับ 0.797 ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับระนาบของโครงสร้าง $\text{In}_2\text{Sn}_2\text{O}_{7-x}$ เป็นสาเหตุให้พลังงานที่ใช้ในการขยายเกรนมีค่าลดลง (Grain Growth) [40] เนื่องจากพลังงานส่วนหนึ่ง ถูกนำมาใช้ในการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง ซึ่งการเปลี่ยนแปลงนี้จะพบอีกครั้ง ที่สัดส่วนอินเดียมต่อทินเป็น 8:2 ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 700 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 4.5 (ค) ในขณะที่ ที่สัดส่วนโดยโมลอินเดียมต่อทินเป็น 7:3 และ 9:1 มีแนวโน้มเป็นไปตามความสัมพันธ์ในสมการอาร์เรเนียส คือ มีขนาดอนุภาคเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้น

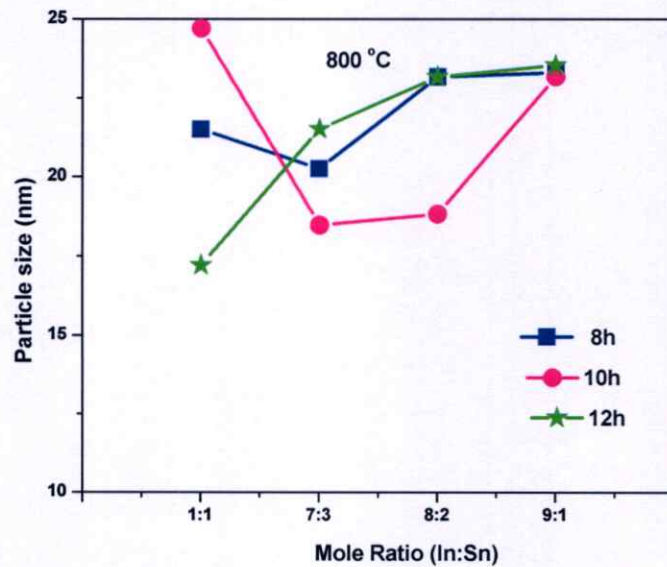
4.4.3 การวิเคราะห์ผลของสัดส่วนโดยโมลอินเดียมต่อทินและเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่มีต่อขนาดอนุภาคของ ITO



รูปที่ 4.6 (ก)



รูปที่ 4.6 (ข)



รูปที่ 4.6 (ค)

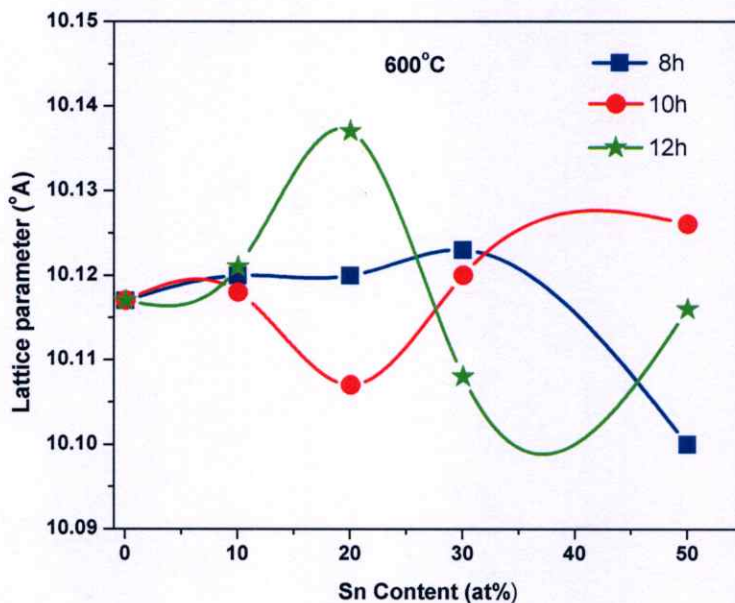
รูปที่ 4.6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคของผงละเอียด ITO ที่สัดส่วนต่าง ๆ กับเวลาในการเกิดปฏิกิริยา (ก) 600 °C (ข) 700 °C (ค) 800 °C

ผลการคำนวณขนาดอนุภาคของผงละเอียดอินเดียมทินออกไซด์ ที่สัดส่วนต่าง ๆ (1:1 7:3 8:2 และ 9:1) ณ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 8 10 และ 12 ชั่วโมง เมื่อผ่านกระบวนการแคลไซน์แล้วแสดง

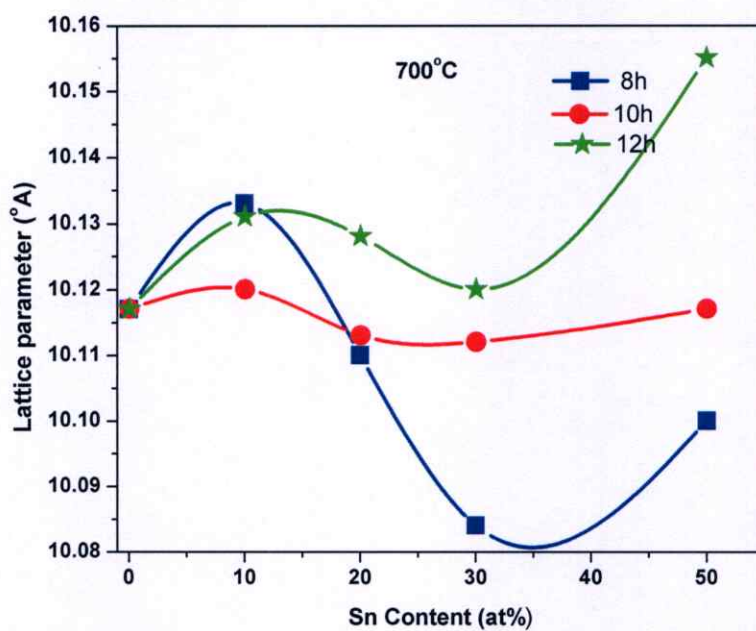
ไว้ในตารางที่ 4.2 จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคของผงละเอียด ITO ที่สัดส่วนต่าง ๆ กับเวลาในการเกิดปฏิกิริยา ดังแสดงในรูปที่ 4.6 ขนาดของอนุภาคมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ตามสัดส่วนของทินที่ลดลง ซึ่งสอดคล้องกับการอธิบายโครงสร้างโดยการคำนวณสัดส่วนของระนาบหลัก ดังกล่าวไว้ในหัวข้อ 4.4.1

4.4.4 การวิเคราะห์ผลของสัดส่วนโดยโมลอินเดียมต่อทินที่มีต่อขนาดผลึกและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของผงละเอียด ITO

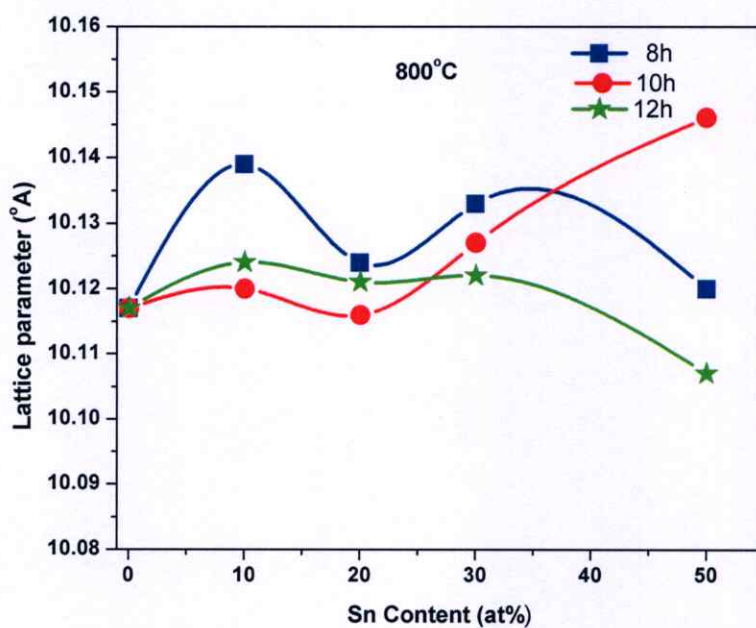
ขนาดของผลึกของผงละเอียด ITO ที่สัดส่วนโดยโมลอินเดียมต่อทิน (9:1 7:3 8:2 และ 1:1) เมื่อผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ภายใต้สภาวะที่กำหนด (ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-800 องศาเซลเซียส)แล้ว จะถูกนำมาวิเคราะห์โดยใช้ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของโครงสร้าง ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 3.1 ดังแสดงในตารางที่ 4.3



รูปที่ 4.7 (ก)



รูปที่ 4.7 (ข)



รูปที่ 4.7 (ค)

รูปที่ 4.7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (a) เทียบกับความเข้มข้นของทินเมื่อผ่านกระบวนการเผาเคลือบ (ก) 600 °C (ข) 700 °C (ค) 800 °C

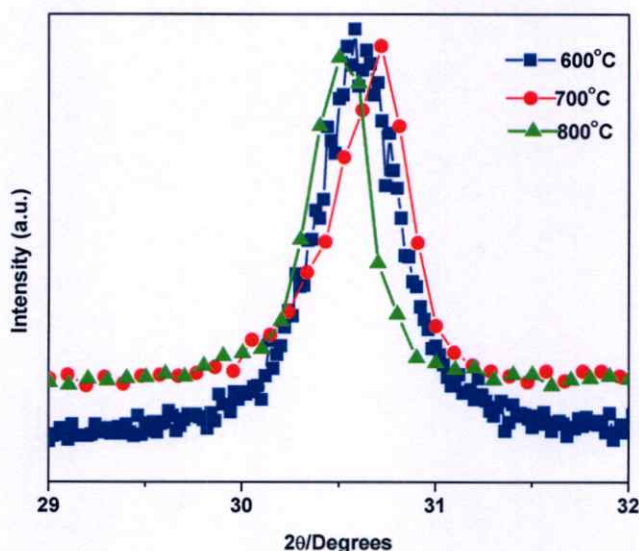
จากรูปที่ 4.7 เมื่อวิเคราะห์ผลของความเข้มข้นของทิน (at%) ที่มีต่อค่าแลตทิซพารามิเตอร์ พบว่า ผลของความเข้มข้นของทินที่เจือเข้าไปในโครงสร้างของ In_2O_3 จะมีความสัมพันธ์กับค่าแลตทิซพารามิเตอร์เชิงเส้นตรง เมื่อปริมาณความเข้มข้นของทินไม่เกิน 10% [29-31] และพบว่าค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่คำนวณได้เมื่อเจือเข้าไปในโครงสร้าง In_2O_3 นั้น จะมีการเปลี่ยนแปลงไปจากค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของ In_2O_3 เนื่องมาจากค่ารัศมีไอออนของทินไอออน (Sn^{4+}) และอินเดียมไอออน (In^{3+}) มีค่า คือ 0.71 Å และ 0.81 Å [2, 29-31, 36] ตามลำดับ การวัดค่ารัศมีไอออนของ In_2O_3 และ SnO_2 วัดจากความยาวพันธะของ Sn – O และ In – O ซึ่งมีขนาดของว่างออกตะฮีดรอลมีขนาดแตกต่างจากช่องออกตะฮีดรอลชนิดอื่น เนื่องจากมีโครงสร้างเป็นคิวบิก แบบ bixbyte ที่มีโครงสร้างบิดเบี้ยว จึงทำให้รัศมีไอออนของ (In^{3+}) และ (Sn^{4+}) ในช่องออกตะฮีดรอล มีขนาดแตกต่างจากรัศมีไอออนในช่องออกตะฮีดรอลในโครงสร้างอื่น ผลของการเจือที่มีต่อค่าแลตทิซพารามิเตอร์และการเปลี่ยนโครงสร้างมี 3 ระดับ คือ ที่ปริมาณความเข้มข้นของทินที่เจือลงไปโครงสร้างของ In_2O_3 น้อยกว่า 5% (at%) [29-31] พบว่า ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่คำนวณได้จะมีค่าลดลงเนื่องจาก Sn^{4+} จะเกิดการแทนที่ In^{3+} ในช่องออกตะฮีดรอล ส่งผลให้ความยาวพันธะระหว่าง Sn กับ In มีค่าลดลง ในขณะที่ความยาวพันธะระหว่าง Sn กับ O มีค่าเพิ่มขึ้น จึงทำให้เกิดการบิดเบี้ยวของ Sn กับ O เพิ่มมากขึ้น สำหรับที่ปริมาณความเข้มข้นของทินเจือ 5-10% [29-31] พบว่า ค่าแลตทิซพารามิเตอร์มีสูงขึ้นเมื่อปริมาณการเจือทินเพิ่มมากขึ้น ทั้งนี้เนื่องมาจากความยาวพันธะระหว่าง Sn กับ Sn ยาวขึ้นในขณะที่ความยาวพันธะของ Sn กับ O สั้นลง ทำให้ช่องออกฮีดรอลระหว่าง Sn กับ O มี การมีการบิดเบี้ยวที่น้อยลง เมื่อพิจารณารูปที่ 4.6 (ก)-(ง) ที่ปริมาณการเจือ ความเข้มข้นของทินมากกว่า 10% [29-31] พบว่า ไม่มีความสัมพันธ์อย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจาก การเจือในปริมาณที่มากเกินไปจะทำให้มี Sn^{4+} บางส่วนที่ไม่สามารถแทนที่เข้าไปในโครงสร้างได้ ตกตะกอนอยู่ที่บริเวณขอบเกรนจึงเกิดการหลอมเหลวของ Sn ที่บริเวณขอบเกรนในระหว่างทำการเผาแคลไซน์ ปรากฏการณ์นี้ทำให้ผลของปริมาณการเจือที่มีต่อโครงสร้างผลึกไม่เป็นความสัมพันธ์เชิงเส้นตรง

4.5.9 การวิเคราะห์ผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงระนาบ (222) โครงสร้างของผงละเอียด ITO

รูปที่ 4.8 แสดงผลของอุณหภูมิการแคลไซน์ที่มีต่อการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของระนาบ (222) ที่สัดส่วนโดยโมลอินเดียมต่อทินเป็น 9:1 ณ เวลาการเกิดปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง หลังผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-800 องศาเซลเซียส พบว่า ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 600 องศาเซลเซียส การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของระนาบ (222) เกิดขึ้นที่ตำแหน่ง 30.502 องศา เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ เป็น 700 องศาเซลเซียส พบว่าเกิดการเลื่อนตำแหน่งของระนาบ (222) ไปทางมุม 2θ ที่สูงขึ้น (2θ = 30.580) แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิ เป็น 800 องศาเซลเซียสกับพบว่าตำแหน่งพิก

ของระนาบ (222) เลื่อนไปทางมุม 2θ ที่น้อยลง ($2\theta = 30.500$) ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมาว่า [20] เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการแคลไซน์ตำแหน่งพีกของระนาบจะเลื่อนไปทางมุมที่สูงขึ้น จนกระทั่งอุณหภูมิมากกว่า 700 องศาเซลเซียส ตำแหน่งพีกของระนาบดังกล่าวจะเลื่อนไปทางมุม 2θ ที่น้อยลง ทั้งนี้เนื่องมาจากทิศทางการเติบโตของผลึกที่มีแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงการเติบโตจากระนาบ (400) เป็น (622) [20] ซึ่งสอดคล้องกับผลการคำนวณแนวอัตราส่วนของระนาบของพีกหลักที่แสดงไว้ในตารางที่ 4.1 ที่พบว่าอัตราจากการเติบโตของผลึกในระนาบดังกล่าวมากขึ้น ณ อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส

ณ เวลาการเกิดปฏิกิริยา 10 และ 12 ชั่วโมง ผลของอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่มีต่อการเลี้ยวเบนของระนาบ (222) และการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง มีแนวโน้มคล้ายกับ ที่เวลาการเกิดปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง สำหรับผลของอุณหภูมิที่สัดส่วนและสภาวะอื่น ๆ ให้ผลสอดคล้องกับที่สัดส่วน 9:1 ดังแสดงในภาคผนวก (ง) และตารางที่ 4.3

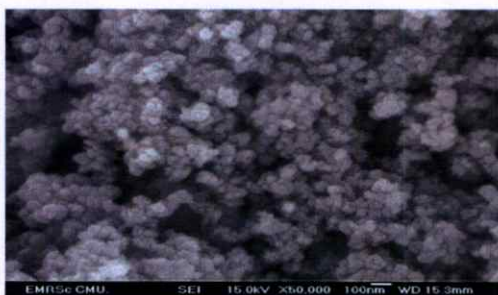


รูปที่ 4.8 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของระนาบ (222) ที่สัดส่วนโดยโมลอินเดียมต่อทินเป็น 9:1 ณ เวลาการเกิดปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.3 แสดงตำแหน่ง (2θ) ค่า d-spacing และค่าแอดทิฟพารามิเตอร์ของระบบ (222)

สัดส่วนโดยโมล (In:Sn)	อุณหภูมิเคลวิน (°C)	ตำแหน่ง (2θ)			d-spacing (Å)			แอดทิฟพารามิเตอร์(A)		
		8 hr.	10 hr.	12 hr.	8 hr.	10 hr.	12 hr.	8 hr.	10 hr.	12 hr.
1:1	600	30.599	30.580	30.600	2.91928	2.92170	2.91920	10.113	10.119	10.112
1:1	700	30.803	30.602	30.620	2.90043	2.91903	2.91733	10.047	10.148	10.106
1:1	800	30.400	30.499	30.561	2.93797	2.92863	2.92258	10.177	10.145	10.125
7:3	600	30.600	30.55	30.602	2.91920	2.92285	2.91904	10.112	10.125	10.112
7:3	700	30.648	30.70	30.620	2.91477	2.91912	2.91733	10.100	10.112	10.106
7:3	800	30.499	30.52	30.598	2.92863	2.91950	2.91938	10.145	10.113	10.113
8:2	600	30.580	30.600	30.500	2.92107	2.91917	2.92852	10.119	10.112	10.145
8:2	700	30.640	30.640	30.600	2.91477	2.91553	2.91921	10.100	10.100	10.113
8:2	800	30.501	30.599	30.496	2.92849	2.91927	2.92892	10.144	10.113	10.146
9:1	600	30.502	30.601	30.599	2.92834	2.91911	2.91929	10.144	10.112	10.113
9:1	700	30.580	30.648	30.601	2.92106	2.91477	2.91907	10.199	10.100	10.112
9:1	800	30.500	30.500	30.506	2.92853	2.92853	2.92798	10.145	10.145	10.142

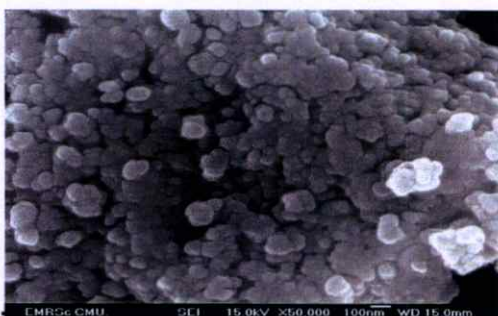
4.5 ผลการตรวจสอบโครงสร้างในระดับจุลภาคของผงละเอียด ITO ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)



(ก)



(ข)



(ค)



(ง)

รูปที่ 4.9 ภาพถ่าย SEM ของผงอินเดียมทินออกไซด์ เมื่อตกตะกอนด้วยเทคนิคไทเทรต ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ณ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง โดยมีสัดส่วนของอินเดียมและทินเท่ากับ (ก) 1:1 (ข) 7:3 (ค) 8:2 (ง) 9:1

ภาพที่ 4.9 แสดงภาพถ่ายโครงสร้างระดับจุลภาคของผงละเอียดอินเดียมทินออกไซด์ เมื่อตกตะกอนโดยใช้เทคนิคการไทเทรต ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ณ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง พบว่าจะสังเกตเห็นการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาค ITO อย่างชัดเจน ซึ่งอนุภาคของผงละเอียด ITO ที่สัดส่วนโดยโมล In:Sn เป็น 1:1 7:3 8:2 และ 9:1 มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย เท่ากับ 22, 43, 71 และ 133 นาโนเมตร ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับผลจาก XRD ที่พบว่าแนวโน้มของขนาดอนุภาคจะใหญ่ขึ้นเมื่อสัดส่วนของทินน้อยลง แต่เมื่อพิจารณาขนาดที่คำนวณได้จาก XRD โดยใช้สมการของเชียร์เรอร์เทียบกับขนาดที่ได้จากภาพถ่าย SEM พบว่าค่าที่ได้จากการคำนวณยังมีความผิดพลาดอยู่ เนื่องจากข้อจำกัดของสมการของเชียร์เรอร์ที่จะมีความถูกต้องสูงเมื่ออนุภาคมีลักษณะเป็นรูปทรงกลม มีการกระจายตัวของอนุภาคสูง แต่ของ ITO ที่

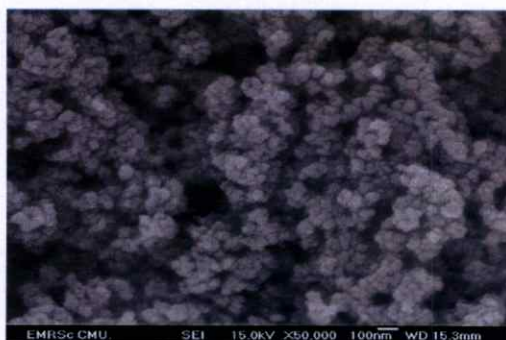
สังเคราะห์ได้ยังมีการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อน ทำให้ขนาดอนุภาคที่คำนวณจาก XRD ไม่สามารถใช้บอกขนาดอนุภาคที่ถูกต้องได้ แต่ใช้ได้ดีในการบอกแนวโน้มของขนาดอนุภาค



(ก)



(ข)



(ค)



(ง)

รูปที่ 4.10 ภาพถ่าย SEM ของผงอินเดียมทินออกไซด์ เมื่อตกตะกอนผ่านเยื่อเลือกผ่าน ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ณ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง โดยมีสัดส่วนของอินเดียมและทินเท่ากับ (ก) 1:1 (ข) 7:3 (ค) 8:2 (ง) 9:1

ภาพที่ 4.10 แสดงภาพถ่ายโครงสร้างระดับจุลภาคของผงละเอียดอินเดียมทินออกไซด์ เมื่อตกตะกอนโดยใช้เทคนิคการไทเทรต ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ณ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง ยังพบการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาค ITO โดยแนวโน้มการเพิ่มขึ้นของขนาดอนุภาคทำให้ผลสอดคล้องกับเทคนิคการตกตะกอนด้วยเยื่อเลือกผ่าน แต่ขนาดอนุภาคที่ได้มีขนาดเล็กกว่าเมื่อเทียบกับการตกตะกอนด้วยเทคนิคการไทเทรต โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ย ที่สัดส่วน 1:1 7:3 8:2 และ 9:1 มีค่าเท่ากับ 18 29 42 และ 57 นาโนเมตร ตามลำดับ

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

1. พฤติกรรมทางความร้อนของเจลดั้งเดิม ITO แสดงให้เห็นการสูญเสียน้ำหนักและการเปลี่ยนแปลงและการเปลี่ยนแปลงแบบดูดความร้อน 3 ช่วงอุณหภูมิ ที่ช่วงอุณหภูมิ 160-209 องศาเซลเซียส ซึ่งเกิดจากการสูญเสียน้ำในเจลดั้งเดิมและน้ำผลึกของ $\text{In}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ในช่วงอุณหภูมิ 209-272 องศาเซลเซียส เกิดการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของ $\text{In}(\text{OH})_3$ กลายเป็น $\text{In}_2(\text{O})_3(\text{OH})_2$ และมีการสลายตัวทางความร้อนของสารประกอบอินทรีย์ และที่ช่วงอุณหภูมิ 272-298 องศาเซลเซียส เกิดจากการสูญเสียน้ำ และการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของ SnO_3H_2 กลายเป็น SnO_2 และพบการเปลี่ยนแปลงพลังงานแบบคายความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 586-620 องศาเซลเซียส เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างในระดับจุลภาคของสารประกอบออกไซด์

2. ผลตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์หมู่ฟังก์ชันของผงละเอียด ITO หลังการแคลไซน์ พบว่า หมู่ฟังก์ชันของผงละเอียดอินเดียมออกไซด์ ด้วยเทคนิค FT-IR พบว่า ผงละเอียดอินเดียมทินออกไซด์เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเป็นสารประกอบออกไซด์ ของ In_2O_3 และ SnO_2

3. ผลการตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงละเอียด ITO พบว่า

- ที่สัดส่วนโดยโมลอินเดียมต่อทินเป็น 1:1 ณ เวลาการเกิดปฏิกิริยา 8 และ 10 ชั่วโมง ทุกช่วงอุณหภูมิแคลไซน์ พบวัฏภาคของ SnO_2 (เตตระโกนอล) เกิดปะปนกับวัฏภาคของ In_2O_3 (คิวบิก) โดยผลการคำนวณอัตราส่วนของระนาบของพีคหลัก (400)/(222) และ (622)/(222) มีค่าใกล้เคียงโครงสร้าง In_2O_3 ในขณะที่ ณ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 12 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิการแคลไซน์ 600 องศาเซลเซียส พบวัฏภาคของ SnO_2 เท่านั้น ในขณะที่อุณหภูมิการแคลไซน์ 700 และ 800 องศาเซลเซียส มีการเปลี่ยนแปลงวัฏภาคจาก SnO_2 เป็นวัฏภาคของ In_2O_3 ผลการคำนวณอัตราส่วนของระนาบของพีคหลัก มีค่าใกล้เคียงโครงสร้าง In_2O_3

- ที่สัดส่วนโดยโมลอินเดียมต่อทินเป็น 7:3 ณ เวลาการเกิดปฏิกิริยา 8 10 และ 12 ชั่วโมง ทุกช่วงอุณหภูมิแคลไซน์ พบวัฏภาคของ In_2O_3 (คิวบิก) เท่านั้น และอัตราส่วนของระนาบของพีคหลัก (400)/(222) และ (622)/(222) มีค่าใกล้เคียงโครงสร้าง In_2O_3

- ที่สัดส่วนโดยโมลอินเดียมต่อทินเป็น 8:2 ณ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง ทุกช่วงอุณหภูมิแคลไซน์ พบวัฏภาคของ In_2O_3 เท่านั้น (คิวบิก) โดยอัตราส่วนของระนาบหลักมีค่าใกล้เคียงโครงสร้าง มีค่าใกล้เคียงโครงสร้าง In_2O_3 ส่วน ณ เวลาการเกิดปฏิกิริยา 10 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิการแคลไซน์ 600 องศาเซลเซียส

4. ผลการคำนวณขนาดอนุภาค พบว่า

- เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการแคลไซน์ ทำให้ขนาดอนุภาคมีขนาดเพิ่มขึ้น โดยที่สัดส่วนโดยโมลอินเดียมต่อทินเป็น 1:1 7:3 8:2 และ 9:1 เป็นไปตามสมการของอาร์เรเนียส ยกเว้น ที่อุณหภูมิการแคลไซน์ 700 องศาเซลเซียส ของสัดส่วนโดยโมลอินเดียมต่อทิน 1:1 และ 8:2 ไม่สอดคล้องตามความสัมพันธ์ของสมการอาร์เรเนียส พลังงานถูกนำมาใช้ในการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง เป็นสาเหตุให้พลังงานที่ใช้ในการขยายเกรนมีค่าลดลง

- พงละเอียดอินเดียมทินออกไซด์ ที่สัดส่วนต่าง ๆ (1:1 7:3 8:2 และ 9:1) ณ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 8 10 และ 12 ชั่วโมง ขนาดของอนุภาคมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ตามสัดส่วนของทินที่ลดลง ในขณะที่ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่อขนาดอนุภาคเป็นไปอย่างไม่มีนัยสำคัญ

5. ผลการค่าแลตทิซพารามิเตอร์และการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง พบว่า

- ค่าแลตทิซพารามิเตอร์เชิงเส้นตรง เมื่อปริมาณความเข้มข้นของทินไม่เกิน 10% ที่ปริมาณความเข้มข้นของทินเจือ 10% พบว่า ค่าแลตทิซพารามิเตอร์มีสูงขึ้นเมื่อปริมาณการเจือทินเพิ่มมากขึ้น มากกว่า 10% พบว่าไม่มีความสัมพันธ์อย่างมีนัยสำคัญ

- เพิ่มอุณหภูมิการแคลไซน์ตำแหน่งพีกของระนาบ (222) จะเลื่อนไปทางมุมที่สูงขึ้น จนกระทั่งอุณหภูมิมากกว่า 700 องศาเซลเซียส ตำแหน่งพีกของระนาบดังกล่าวจะเลื่อนไปทางมุม 2θ ที่น้อยลง เนื่องจากทิศทางการการเคบ โดของผลึกที่มีแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงการเคบ โดจากระนาบ (400) เป็น (622)

6. จากภาพถ่าย SEM พงละเอียดอินเดียมทินออกไซด์ที่เตรียม ด้วยเทคนิคตกตะกอนผ่านถุงเซลโลเฟนมีขนาดอนุภาคเล็กกว่า การตกตะกอนด้วยเทคนิคไทเทรต โดยมีขนาดอนุภาคอยู่ระหว่าง 18-57 นาโนเมตร

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ควรทำการศึกษาผลของสัดส่วนโดยโมลอินเดียมต่อทินในช่วงที่แคบลง (ช่วง 1-10% โดยโมล) เพื่อศึกษาผลของการเจืออินเดียมต่อการเปลี่ยนแปลงวัฏภาคในช่วงที่เป็นความสัมพันธ์เชิงเส้นตรง

2. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ควรใช้อัตราการสแกนที่ละเอียดขึ้น เพื่อความแม่นยำในการคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์

3. ควรทำการศึกษาเปลี่ยนแปลงวัฏภาคที่มีต่อสมบัติทางแสงและสมบัติทางไฟฟ้าเพื่อจะทราบถึงผลข้อบกพร่องของโครงสร้างที่มีต่อสมบัติทางแสงและสมบัติทางไฟฟ้า

เอกสารอ้างอิง

- [1] K.L. Chopra, S. Major, D.K. Panaya. 1983. "Transparent conductors a status review". **Thin Solid Films**. Volume 102, 1-46
- [2] K.Y. Kim and S.B. Park. 2004. "Defect structure studies on indium tin oxide using X-ray and neutron diffraction". **Current Applied Physics**. Volume 86, 210-211.
- [3] ภรต นุรพจิต. 2546. การศึกษาการเคลือบและควบคุมสมบัติของฟิล์มอินเดียมทินออกไซด์ที่เตรียมโดยวิธีการระเหยสารแบบใช้ไอออนช่วย. วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต คณะเทคโนโลยีวัสดุ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
- [4] พิรินทร พลายนเวช. 2547. การเคลือบฟิล์มบางอินเดียมทินออกไซด์โดยวิธีแมกนีตรอนสปัตเตอริงเพื่อใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์. วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต คณะเทคโนโลยีวัสดุ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
- [5] ชานู โทธิพิทักษ์. 2545. การเตรียมฟิล์มสะท้อนความร้อนชนิดอินเดียมทินออกไซด์บนแผ่นฟิล์มโพลีเมอร์โดยวิธีระเหยสารด้วยลำอิเล็กตรอน. วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต คณะเทคโนโลยีวัสดุ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
- [6] **Bands for Doped Semiconductors**. [online] Available: http://www.hyperphysics.phy_astr.gsu.edu/.../dsem.html.
- [7] solar cell. [online] Available: <http://www.freesolaronline.com/solar-cell.html>
- [8] Organic light emitting diodes. [online] Available: http://www.ud.co.th/ud_web/http/eng/news/screen.html.
- [9] Liquid Crystal Displays. [online] Available: <http://www.vcharkarn.com/varticle/303/4>
- [10] สุพล อนันตา. 2543. กระบวนการประดิษฐ์สำหรับเซรามิกชั้นสูง. ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- [11] นราธิป วิทยากร. 2549. การเตรียมผงเซรามิกด้วยวิธีการ โซล-เจล. LAB TODAY, 38(ธ.ค.): 47-51
- [12] **Sol-Gel Technology**. [Online] Available: <http://www.chemat.com/หมีดลิตริ/sojgel.html>.
- [13] M.I. Vazque, C. Milano, R.D. Lara, O. Guerrero, C. Herrera, J. Benavente. 2006. "Effect of cellulose content on structure and transport parameters across dense cellophane membranes". **Desalination**. Volume 200, 15-17
- [14] คณิตา ตั้งคณานุรักษ์. 2548. เอกสารประกอบการเรียนวิชาเครื่องมือวิเคราะห์ 2. ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.

- [15] XRD[online]. Available: <http://www.forensic2.go.th/fpd21/XRD.htm>
- [16] ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์. (2548) . เอกสารประกอบปฏิบัติการวิเคราะห์สารเคมีในอุตสาหกรรม 2 เรื่อง การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ . ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [17] FTIR [online]. Available: <http://www.hmi.de/.../SF3/methods/FTIR/pic.html>.
- [18] SEM [online] Available: <http://www.kmitl.ac.th/sisc/SEM/SEMtheory.htm>
- [19] S. Li, X. Qiao, J. Chen, H. Wang, F. Jia, X. Qui. 2006. "Effect of temperature on indium tin oxide particles synthesized by co-precipitation". **Journal of Crystal Growth**. Volume.289, 151-156.
- [20] C.H. Han, S.D. Han, J. Gwak, S.P. Khatkar. 2007. "Synthesis of indium tin oxide (ITO) and fluoride doped tin oxide (FTO) nano-powders by sol gel combustion hybride method" **Materials Letters**. Volume 61, 1701-1703.
- [21] N.C. Pramanik, S. Das, P.K. Biswas. 2002. "The effect of Sn(IV) on transformation of co-precipitated hydrated In(III) and Sn(IV) hydroxides to indium tin oxide(ITO) powder". **Journal of Crystal Growth**. Volume 56, 671-679.
- [22] J. S. Lee, S.C. Choi. 2005. "Solvent effect on synthesis of indium tin oxide nano-powders by a solvothermal process" **Journal of European Ceramic Society**. Volume 25, 3307-3314.
- [23] P. Sujatha, M. Chatterjee, D. Gangui. 2002. "Indium tin oxide nano-particles through an emution technique" **Materials Letters**. Volume 55, 205-210.
- [24] S.G. Chen, C.H. Li, W.H. Xiong, L.M. Liu, H. Wang. 2004. "Preparation of indium-tin oxide(ITO) aciculae by a novel concentration-precipitation and post-calcination method". **Meterials Letters**. Volume 58, 294-298.
- [25] S. Tang, J. Yao, J. Chen, J. Luo. 2003. "Prepation of indium tin oxide(ITO) with a single-phase structure". **Journal of Materials Processing Technology**. Volume 137, 82-85.
- [26] D.H. Lee, R.W. Moss, K.D. Vuong, M. Dietrich. R.A. Condrate, X.W. Wang. 1996. "Transparent-conductive indium tin oxide films fabricated by atmospheric r.f. plasma deposition technique". **Thin Solid Films**. Volume 290-291, 6-9.
- [27] G. Neri, A. Bonavita, G. Micali, G. Rizzo, N.Pinna, M. Niederberger, J. Ba. 2008. "Effect of the chemical composition on the sensing properties of In₂O₃-SnO₂ nanoparticles synthesized by a non-aqueous method" **Sensors and Actuators B**. Volume 130, 222-230

- [28] Y. Djaoued, R. Taj, R. Bruning, S. Badilescu, P.V. Ashrit, G. Bader, T. Vo-Van. 2002. "Study of the phase transition and the thermal nitridation of nanocrystalline sol-gel titania films" **Journal of Non Crystalline Solids**. Volume 297, 55-66
- [29] T.F. Stoica, T.A. Stoica, M. Zaharescu, M. Popescu, F. Sava, N. Popescu-Porion, L. Frunza. 2000. "Characterization of ITO thin films prepared by spin deposition starting from a sol-gel process". **Journal of Optoelectronics and Advance Materials**. Volume 2, 684-688.
- [30] J. Xu, H. Yang, W. Fan, Q. Zhu, M. Li, G. Zou. 2007. "Synthesis and characterization of stainless steel/tin oxide:Bifunctional magnetic nanocomposites" **Materials Science and Engineering B**. Volume 140, 132-136.
- [31] N. Nadaud, N. Lequeux, M. Nanot. 1998. "Structure Studies of Tin-Doped Indium Oxide (ITO) and $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ ". **Journal of Solid State Chemistry**. Volume 153, 140-148.
- [32] C.P. Udawatte, K. Yanagisawa. 2000. "Sintering of Additive Free Hydrothermally Derive Indium Tin Oxide Powders in Air" **Journal of Solid State Chemistry**. Volume 154, 444-450.
- [33] J. Popvic, E. Tkalcec, B. Grzeta, G. Goebbert, V. Ksenofonotov, M. Takeda. 2007. "Defect structure examination of Sn-doped indium oxide (ITO)". **Journal of Solid State Chemistry**. Volume 26, 489-494.
- [34] D. H. Lee, K.D Vuong, R.A. Condrate, X.W. Wang. 1996. "FTIR investigation of RF plasma deposited indium tin oxide films on glasses" **Materials Letters**. Volume 28, 179-182
- [35] D.W. Ball. 2003. "The structure and vibration spectra of isotopomers of SnOH and OSnH". **Journal of Molecular Structure Theochem**. Volume 626, 217-221.
- [36] J. Zhang, L. Gao. 2004. "Synthesis and characterization of nanocrystalline tin oxide by sol-gel method" **Journal of Solid State Chemistry**. Volume 177, 1425-1430.
- [37] G. Yingying, Q. Liping. 2008. "Preparation of Sn-doped In_2O_3 nanopowders by a solvothermal process" **Rare Metals**. Volume. 27, 27-31.
- [38] O. Warschkow, D. E. Ellis, G. B. Gonzalez, T. O. Mason. 2003. "Defect Structure of Tin-Doped Indium Oxide" **Journal of American Ceramic Society**. Volume 86, 1700-1706.
- [39] K. Y. Kim, S. B. Park. 2004. "Preparation and property control of nano-sized indium tin oxide particle" **Materials Chemistry and Physics**. Volume 86, 210-221.
- [40] D. William, Jr. Callister. 2007. **Materials Science and Engineering an Introduction**. 7th ED. United States of America. 118-121.

ภาคผนวก ก

ลักษณะทางกายภาพของเจลดั้งต้น ITO ก่อนการเผาเคลือบและ
หลังการเผาเคลือบ



เจลดั้งต้น ITO



600 °C



700 °C



800 °C

รูปที่ ก.1 สัดส่วนอินเดียมต่อทิน 1:1



เจลดั้งเดิม ITO



600 °C



700 °C



800 °C

รูปที่ ก.2 สัดส่วนอินเดียมต่อทิน 8:2



เจลดั้งเดิม



600 °C



700 °C

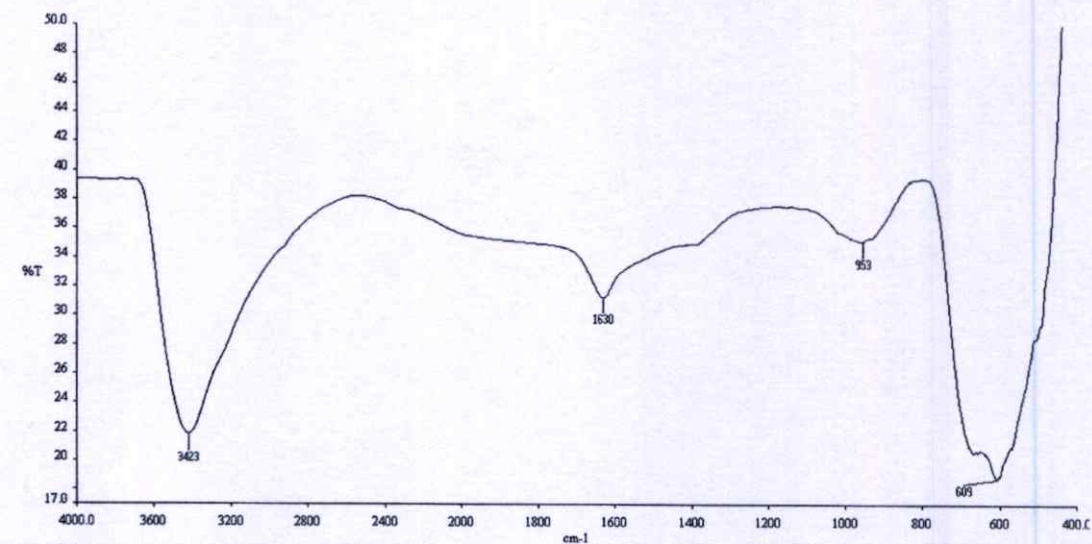


800 °C

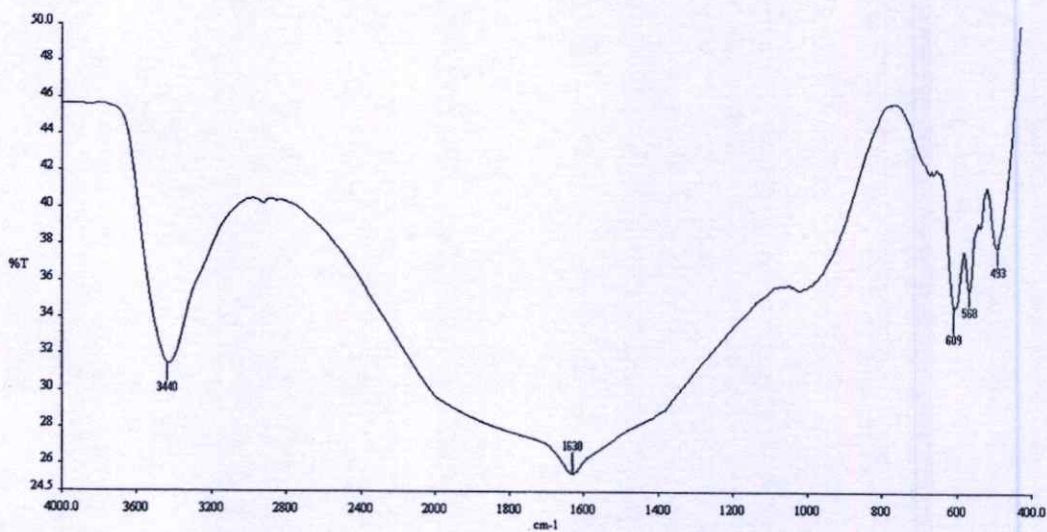
รูปที่ ก.3 สัดส่วนอินเดียมต่อทิน 9:1

ภาคผนวก ข

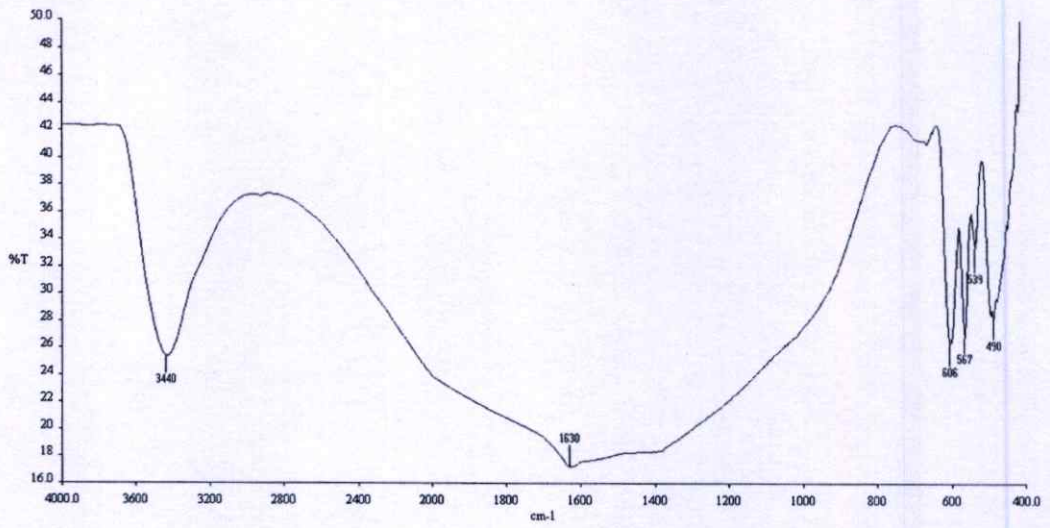
ผลการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ผงละเอียด ITO ด้วยเทคนิค FTIR



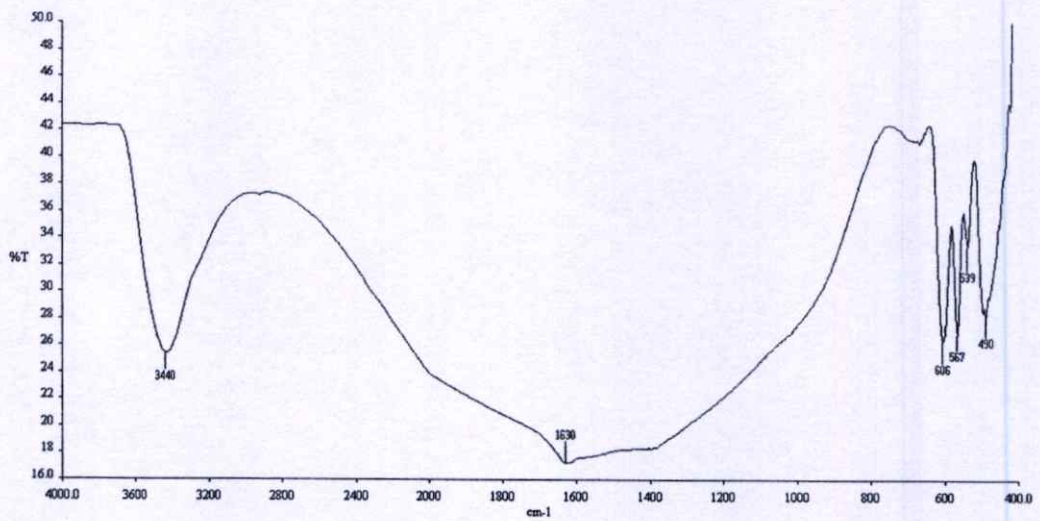
รูปที่ ข.1 อินฟราเรดสเปกตรัม ณ สัดส่วน 1:1



รูปที่ ข.2 อินฟราเรดสเปกตรัม ณ สัดส่วน 7:3



รูปที่ ข.3 อินฟราเรดสเปกตรัม ที่สัดส่วน 8:2



รูปที่ ข.4 อินฟราเรดสเปกตรัม ที่สัดส่วน 9:1

ภาคผนวก ค

สมการของอาร์เรเนียส (Arrhenius equation)

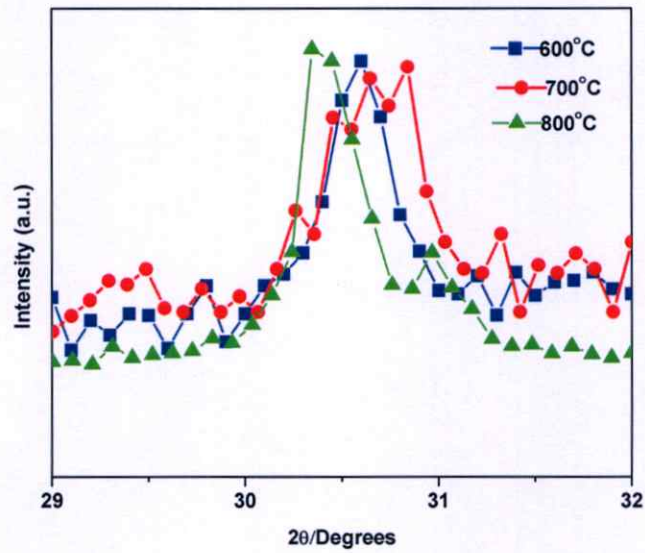
$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

- เมื่อ k คือ ค่าคงที่อัตรา (Rate constant)
 A คือ แฟกเตอร์ความถี่ (Frequency factor)
 E_a คือ พลังงานก่อกัมมันต์ (Activation energy)
 R คือ ค่าคงที่ของก๊าซ (Gas constant)
 T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ (Absolute temperature)

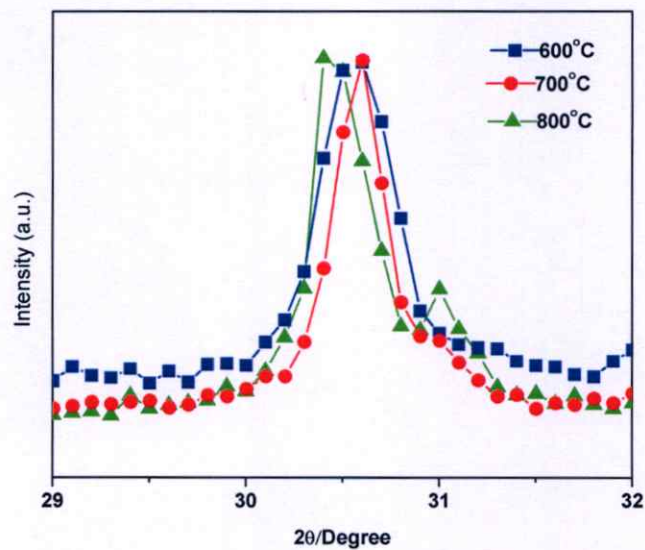
การแพร่ในสถานะของแข็ง (solid state diffusion) เป็นวิธีการที่ทำให้เกิดการขนถ่ายมวลภายในวัสดุของแข็ง โดยอาศัยการเคลื่อนที่ของอะตอม การแพร่ในสถานะของแข็งมี 2 ชนิด คือ การแพร่ในตัวเอง หมายถึง การเคลื่อนย้ายตำแหน่งของอะตอมของโลหะนั้นเอง กับ การแพร่ระหว่างอะตอมต่างชนิด เกิดจากการเคลื่อนที่ของอะตอมอื่น โดยมีกลไกการแพร่ 2 กลไก คือ กลไกที่อาศัยช่องว่างและการแทรกที่ สำหรับในโลหะ พบว่าอะตอมแปลกปลอมสามารถแพร่ได้เร็วกว่าในการแพร่ภายใต้สถานะคงตัว โดยอัตราเร็วในการแพร่จะแปรผันกับอัตราผลต่างความเข้มข้น และค่าคงที่อัตรา (k) ซึ่งเป็นดัชนีบอกถึงอัตราเร็วของการเคลื่อนที่ของอะตอม ค่าคงที่อัตราจะมีค่าสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ส่งผลให้ระดับความเร็วที่อะตอมของสารใด ๆ จะแพร่ไปได้มีค่าสูงขึ้น [40]

ภาคผนวก ง

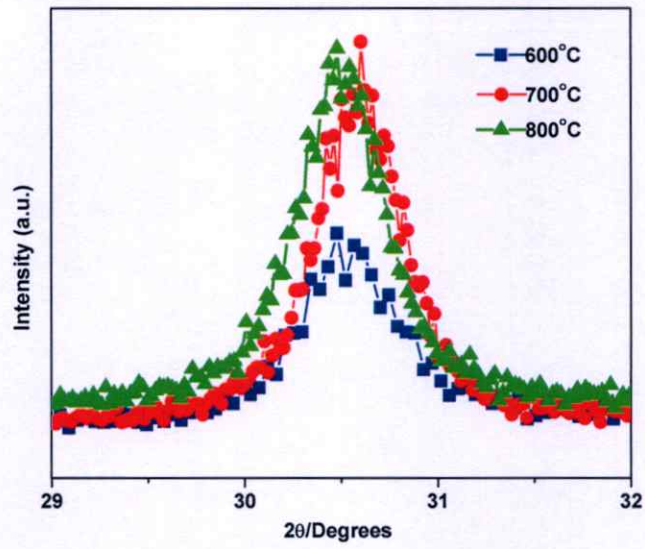
ผลอุณหภูมิในการแคลไซน์ที่มีต่อการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ
ระนาบ (222)



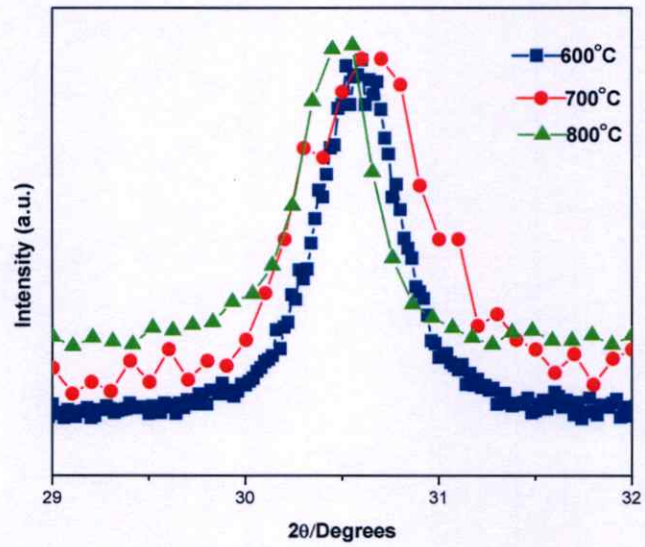
รูปที่ ง.1 สัดส่วนโดยโมล In:Sn เป็น 1:1 ณ เวลาการเกิดปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง



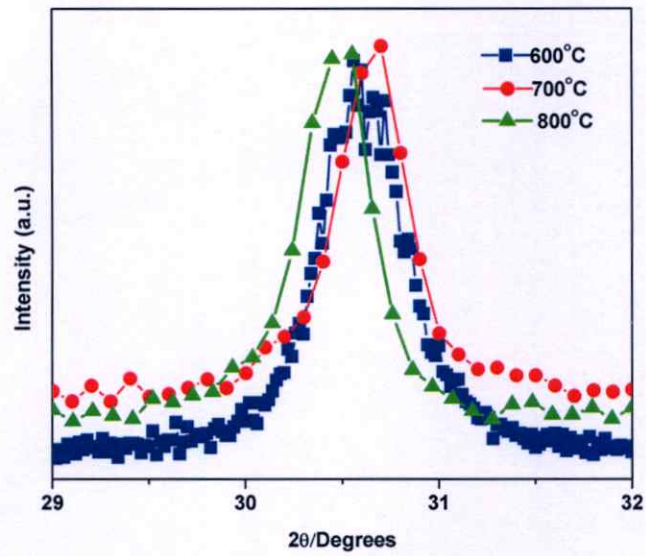
รูปที่ ง.2 สัดส่วนโดยโมล In:Sn เป็น 1:1 ณ เวลาการเกิดปฏิกิริยา 10 ชั่วโมง



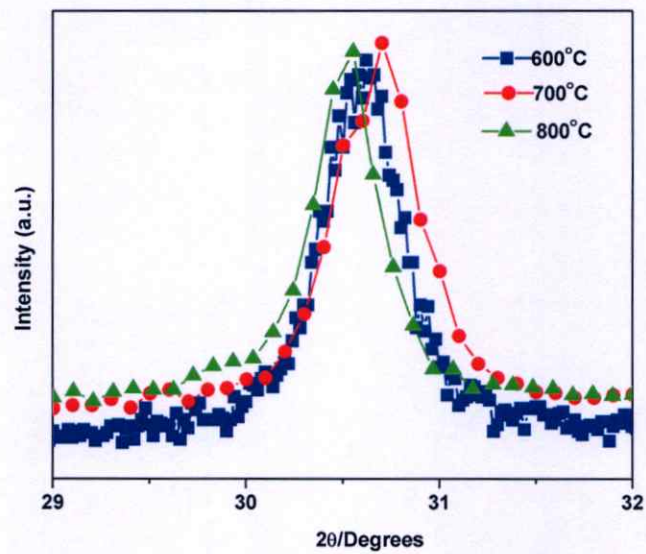
รูปที่ ๓.๓ สัดส่วนโดยโมล In:Sn เป็น 1:1 ณ เวลาการเกิดปฏิกิริยา 12 ชั่วโมง



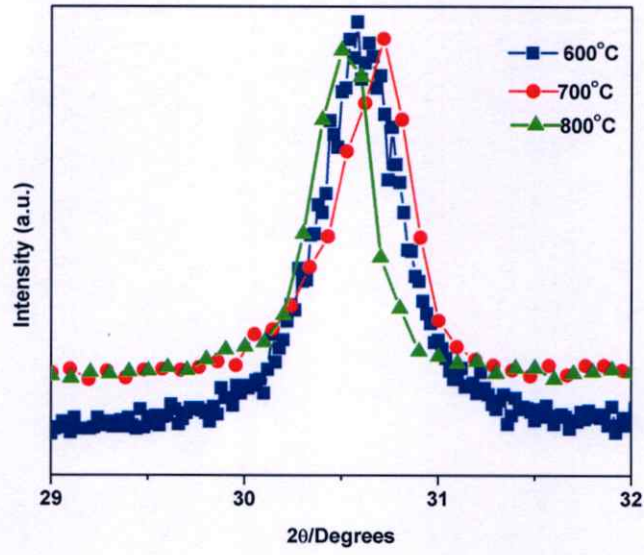
รูปที่ ๓.๔ สัดส่วนโดยโมล In:Sn เป็น 7:3 ณ เวลาการเกิดปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง



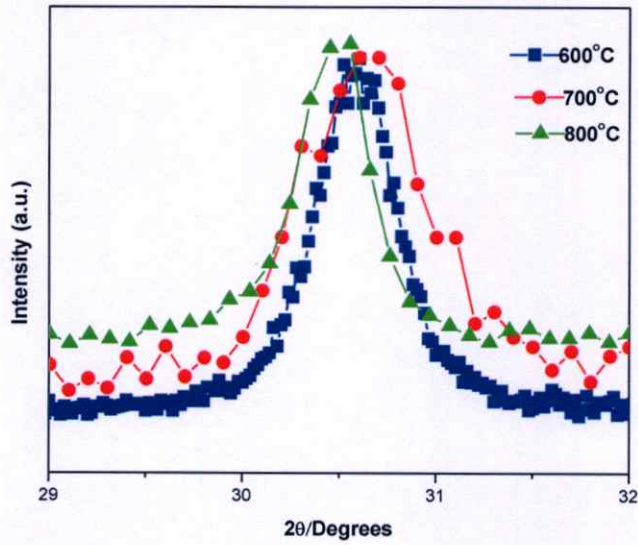
รูปที่ ๓.๕ สัดส่วนโดยโมล In:Sn เป็น 7:3 ณ เวลาการเกิดปฏิกิริยา 10 ชั่วโมง



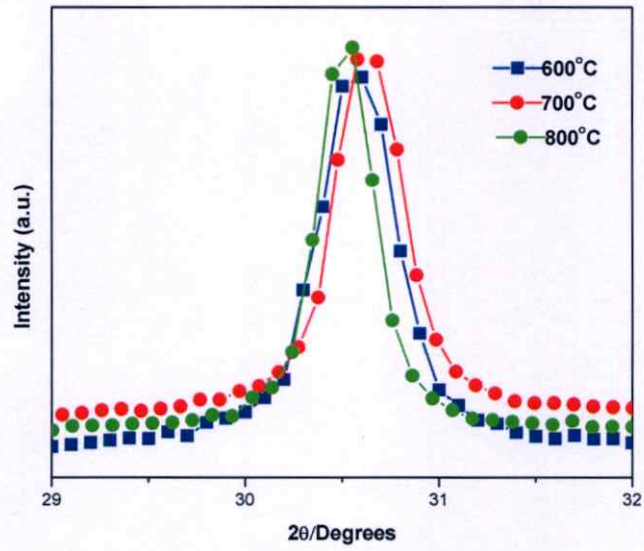
รูปที่ ๓.๖ สัดส่วนโดยโมล In:Sn เป็น 7:3 ณ เวลาการเกิดปฏิกิริยา 12 ชั่วโมง



รูปที่ 3.7 สัดส่วนโดยโมล In:Sn เป็น 9:1 ณ เวลาการเกิดปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง



รูปที่ 3.8 สัดส่วนโดยโมล In:Sn เป็น 9:1 ณ เวลาการเกิดปฏิกิริยา 10 ชั่วโมง



รูปที่ ๓.๑ สัคส่วนโดยโมล In:Sn เป็น 9:1 ณ เวลาการเกิดปฏิกิริยา 12 ชั่วโมง

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ นางสาวพัชราภรณ์ อธิธิวิศิษฎ์
ภูมิลำเนา อุบลราชธานี
ที่อยู่ 220 หมู่ 2 ตำบลหนองสิม อำเภอเขมราฐ จังหวัดอุบลราชธานี 34170
การศึกษา -ระดับมัธยมศึกษา โรงเรียนเขมราฐพิทยาคม
-ระดับปริญญาตรี (ค.บ.) เอกเคมี
คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันราชภัฏอุบลราชธานี