

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การเตรียมและการตรวจลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางเปลี่ยนสีนาโน  
คริสตอลไลน์นิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ด้วยวิธีการหมุนเคลือบ

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF NiO:Zn NANOCRYSTALLINE  
CHROMIC THIN FILM BY SPIN COATING METHOD



รัศมีรักษ์ หนูบุรีรักษ์  
RUSSAMEERUK NOONURUK



เลขหมู่.....  
เลขทะเบียน.....121429  
วัน, เดือน, ปี...1.0.0.2555

b.12414189  
i.....

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี  
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
พ.ศ. 2555

KMITL-2012-NT-M-001-005

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF NiO:Zn NANOCRYSTALLINE  
CHROMIC THIN FILM BY SPIN COATING METHOD**



**A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT  
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF  
MASTER OF SCIENCE IN NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY  
COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY  
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG  
2012**

**KMITL-2012-NT-M-001-005**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



**COPYRIGHT 2012**

**COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY**

**KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ใบรับรองวิทยานิพนธ์

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การเตรียมและการตรวจลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางเปลี่ยนสีนาโนคริสตอลไลน์นิกเกิลออกไซด์:  
ซิงค์ด้วยวิธีหมุนเคลือบ  
Thesis Title Preparation and Characterization of NiO:Zn Nanocrystalline Chromic Thin Film by  
Spin Coating Method  
นักศึกษา นางสาวศรัสมิ์รักษ์ หนูอนุรักษ์  
รหัสประจำตัว 52670252  
ปริญญา วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชา นาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี  
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร. วิษณุ เพชรภา  
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม  
หมายเลขวิทยานิพนธ์ KMITL-2012-NT-M-001-005

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์		ลายมือชื่อ
ดร.วิรัตน์	เจริญบุญ	วิรัตน์
รศ.ดร.วิษณุ	เพชรภา	วิษณุ
ดร.ทุติยาภรณ์	ทิววงศ์	ทุติยาภรณ์
ดร.รัชภาคย์	จิตต์อารี	รัชภาคย์

วัน / เดือน / ปี ที่สอบ วันจันทร์ที่ 30 เมษายน พ.ศ. 2555 เวลา 09.30 น. เป็นต้นไป

สถานที่สอบ ณ อาคารวิจัยนาโนเทคโนโลยีสิรินธร ชั้น 1 ห้องประชุมนาโน

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบังรับรองแล้ว

จิติ หนูแก้ว

(รองศาสตราจารย์ ดร.จิติ หนูแก้ว)

คณบดี

วันที่ 11 เดือน มิถุนายน พ.ศ. 2555

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## หัวข้อวิทยานิพนธ์

การเตรียมและการตรวจลักษณะเฉพาะของฟิล์มบาง  
เปลี่ยนสีนาโนคริสตอลไลน์นิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ด้วย  
วิธีการหมุนเคลือบ

นักศึกษา

นางสาวรัศมีรักษ์ หนูอนุรักษ์

รหัสประจำตัว

52670252

ปริญญา

วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต

สาขาวิชา

นาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี

พ.ศ.

2555

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

รศ.ดร.วิษณุ เพชรภา

## บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการเตรียมฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ โดยใช้นิกเกิลอะซิเตตเตตระไฮเดรต ( $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) กับซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต ( $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) เป็นสารตั้งต้น ที่ความเข้มข้น 0.3 โมลาร์ ด้วยวิธีหมุนเคลือบ บนกระจกบอโรซิลิเกตและกระจกนำไฟฟ้า ภายใต้ปริมาณการเจือซิงค์ที่แตกต่างกัน ดังนี้ 0%, 5%, 10% และ 20% ฟิล์มที่เตรียมได้จากการหมุนเคลือบนำไปแอนนัลที่อุณหภูมิ 300-450 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงในบรรยากาศปกติ จากนั้นทำการศึกษาสมบัติทางโครงสร้างของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) และสมบัติทางพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (AFM) พบว่าฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ที่เตรียมได้ มีโครงสร้างแบบคิวบิก ของนิกเกิลออกไซด์ เท่านั้น และผลึกมีขนาดอยู่ในระดับนาโน จากการเพิ่มอุณหภูมิการแอนนัล ส่งผลให้การก่อตัวเป็นผลึกของฟิล์มดีขึ้น แต่ในทางกลับกัน การเพิ่มปริมาณของซิงค์ส่งผลให้การก่อตัวเป็นผลึกของนิกเกิลออกไซด์ลดลง และศึกษาสมบัติทางแสงของฟิล์มบาง ด้วยเครื่องวัดการทะลุผ่านของแสง (UV – VIS Spectrophotometer) จากผลการวิเคราะห์ ฟิล์มบางที่เตรียมได้มีความโปร่งใสสูงในย่านแสงที่ตามองเห็น โดยค่าแถบพลังงานต้องห้ามมีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย อยู่ระหว่าง 3.74-3.76 อิเล็กตรอนโวลต์ หลังจากนั้นศึกษาการเปลี่ยนสีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ด้วยวิธีการอบยูวี/ไอโซนและวิธีอิเล็กโตรโครมิก พบว่าประสิทธิภาพการเปลี่ยนสีของฟิล์มเพิ่มขึ้นเมื่อฟิล์มบางมีองค์ประกอบของซิงค์เพิ่มขึ้น และมีประสิทธิภาพการเปลี่ยนสีลดลงเมื่ออุณหภูมิแอนนัลเพิ่มขึ้น จากการวิเคราะห์พบว่าอุณหภูมิการแอนนัลและปริมาณของซิงค์มีผลต่อลักษณะทางโครงสร้าง ขนาดผลึก พื้นผิวและประสิทธิภาพของฟิล์มอย่างเห็นได้ชัด

**คำสำคัญ :** ฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์, ขบวนการหมุนเคลือบ, ฟิล์มบางเปลี่ยนสี

<b>Thesis Title</b>	Preparation and Characterization of NiO:Zn nanocrystalline chromic thin film by spin coating method
<b>Student</b>	Miss. Russameeruk Noonuruk
<b>Student ID</b>	52670252
<b>Degree</b>	Master of Science
<b>Program</b>	Nanoscience and Nanotechnology
<b>Year</b>	2012
<b>Thesis Advisor</b>	Assoc.Prof.Dr.Wisanu Pecharapa

### ABSTRACT

This thesis work focuses on the preparation of NiO:Zn thin films by sol-gel spin-coating method based on nickel acetate tetrahydrate  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  and zinc acetate dehydrate  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . The concentration of Zn content was controlled at 0%, 5%, 10% and 20%. All films were spin-coated on borosilicate and FTO substrates for several coating repetition followed by annealing process at 300-450 °C for 2 hr in air. The structural and surface morphological properties of as-prepared films were characterized by X-ray diffraction (XRD), field emission-scanning electron microscope (SEM) and atomic force microscopy (AFM). Results indicate that structural of all films are still cubic phase NiO with uniform nanoscale grain size. The results reveal that the crystallization quality of the films significantly improves with increasing annealing temperature. On the other hand, the crystallization quality of the films degrades when Zn concentration increases. Optical properties of the films were investigated using UV-Vis spectrophotometer. The corresponding results exhibit that as-prepared films are highly transparent in the visible region with optical band gap in range of 3.74-3.76 eV. Coloration of NiO:Zn film was generated by UV/ozone treatment and electrochromic processing. The coloration efficiency of thin films increases as the amount of Zn content increases but decreases when annealing temperature increases. It can be deduced that annealing temperature and Zn concentration content significantly affect on structural, grain size, surface morphologies and coloration efficiency of NiO films.

**Keywords:** NiO:Zn thin films, Spin coating, Chromic thin films

## กิติกรรมประกาศ

สำหรับความสำเร็จของวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณ อาจารย์ที่ปรึกษา รศ.ดร. วิษณุ เพชรภา สำหรับแนวทางและคำแนะนำที่มีส่วนสำคัญในการทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ และขอบพระคุณวิทยาลัยนาโนพระจอมเกล้าลาดกระบัง ที่ให้แหล่งเงินทุนในการทำงานวิจัยและอำนวยความสะดวกในด้านอุปกรณ์และเครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ ที่เป็นส่วนสำคัญในการดำเนินงานวิจัยในครั้งนี้

ขอขอบคุณคณาจารย์ในวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง ทุกท่านที่คอยให้คำปรึกษาและความรู้ รวมทั้งการแนะนำแนวทางการในการแก้ปัญหาต่างๆ และคณาจารย์ที่ได้ช่วยเหลือในการทำวิทยานิพนธ์ในครั้งนี้

ขอขอบคุณบทความวิจัย หนังสือที่เกี่ยวข้อง รวมทั้งเอกสารอ้างอิงต่างๆ ที่ข้าพเจ้าใช้ศึกษาหาความรู้เกี่ยวกับการทำวิทยานิพนธ์ เพื่อความเข้าใจและไขข้อสงสัย

ขอขอบคุณพี่น้องในวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สำหรับความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือต่างๆ และขอขอบคุณสำหรับคำปรึกษาพร้อมทั้งกำลังใจที่มีให้กันมาตลอด

ขอขอบคุณโครงการพัฒนาบุคลากรวิจัยระดับบัณฑิตศึกษาศูนย์ความเป็นเลิศทางด้านฟิสิกส์และสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่มอบทุนการศึกษารวมถึงการสนับสนุนงานวิจัย

สุดท้ายคุณงามความดีอันใดที่เกิดจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ข้าพเจ้าขอมอบให้แก่บิดา และมารดา ที่เคารพและให้การสนับสนุน ตลอดจนครูอาจารย์ที่เคารพทุกท่านที่ได้ถ่ายทอดและประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ให้แก่ข้าพเจ้า

วิศมีรักษ์ หนูบุรีรักษ์

### III

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
สารบัญ.....	III
สารบัญตาราง.....	VII
สารบัญรูป.....	VIII
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการทำงาน.....	3
2.1 สมบัติพื้นฐานของนิกเกิลออกไซด์.....	3
2.2 สมบัติพื้นฐานของซิงค์.....	4
2.3 การมองเห็นสีของวัตถุ.....	4
2.4 การเกิดสีในสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชัน.....	7
2.5 ปรากฏการณ์การเปลี่ยนสี.....	8
2.6 ปรากฏการณ์อิเล็กทรอนิกส์.....	8
2.6.1 ระบบการทำงานของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์.....	9
2.6.2 การเกิดปรากฏการณ์อิเล็กทรอนิกส์ของโลหะออกไซด์.....	13
2.7 ปรากฏการณ์การเปลี่ยนสีของนิกเกิลออกไซด์.....	15
2.7.1 การเปลี่ยนสีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์ภายใต้บรรยากาศไอโชน.....	15
2.7.2 การเปลี่ยนสีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์แบบอิเล็กทรอนิกส์.....	16
2.8 กระบวนการเคลือบฟิล์มบาง.....	16
2.8.1 การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีทางเคมี.....	16
2.8.2 การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีทางฟิสิกส์.....	17
2.8.3 การเคลือบฟิล์มบางด้วยกระบวนการโซล-เจล แบบหมุนเคลือบ.....	18
2.9 ทฤษฎีการเติมสารเจือกับผลขนาดของอะตอมและไอออน.....	20
2.9.1 การเจือแบบการเข้าแทนที่.....	20
2.9.2 การเจือแบบการแทรกตัว.....	20
2.10 เครื่องมือวิเคราะห์สมบัติเฉพาะทาง.....	21
2.10.1 เครื่องมือวิเคราะห์เชิงโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิควัด การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์.....	21

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.10.2 เครื่องมือวิเคราะห์เชิงพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แบบเลือนกราด.....	24
2.10.3 เครื่องมือวิเคราะห์เชิงพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์ แบบแรงอะตอม.....	24
2.10.4 เครื่องมือวิเคราะห์การทะลุผ่านของแสงด้วยเครื่องอัลตราไวโอเล็ต และวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี.....	25
2.10.5 เครื่องมือวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้าด้วยเครื่องโวลแทมเมตรีแบบรอบ.....	27
2.10.6 เครื่องมือวิเคราะห์พันธะเคมีและตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันด้วย เครื่องรามานสเปกโตรสโกปี.....	29
2.10.7 เครื่องมือวิเคราะห์พันธะและหมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่อง ฟูเรียร์ทรานฟอร์มสเปกโตรสโกปี.....	31
2.10.8 เครื่องมือวิเคราะห์สมบัติทางเคมีที่ระดับผิวของวัสดุด้วยเครื่อง สเปกโตรสโกปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์.....	33
2.11 ทบทวนบทความวิจัย.....	34
บทที่ 3 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	36
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	36
3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	36
3.3 ขั้นตอนการดำเนินงาน.....	37
3.3.1 การเตรียมสารละลายโซล-เจล.....	37
3.3.2 การเตรียมฐานรองรับที่ใช้ในการปลูกฟิล์มบาง.....	38
3.3.3 การเตรียมฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์ที่เจือด้วยซิงค์ด้วยวิธีหมุนเคลือบ.....	38
3.4 ขั้นตอนการเปลี่ยนสีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์.....	39
3.4.1 การเปลี่ยนสีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ด้วยกระบวนการ การอบยูวี/ไอโซน.....	39
3.4.2 การเปลี่ยนสีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ด้วยกระบวนการ การอิเล็กโทรโครมิก.....	40
3.4.3 ขั้นตอนการวัดการทะลุผ่านแสงของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ หลังผ่านกระบวนการเปลี่ยนสีด้วยวิธีอิเล็กโทรโครมิก.....	41
3.4.4 กระบวนการวัดเวลาที่ใช้ในตอบสนองการเปลี่ยน สถานะใสและสถานะสีของกระบวนการอิเล็กโทรโครมิก.....	41
3.5 การวิเคราะห์สมบัติเฉพาะทางของฟิล์มบาง.....	42
3.5.1 การวิเคราะห์เชิงโครงสร้างด้วยเครื่องวิเคราะห์ วัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์.....	42

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.5.2 การวิเคราะห์สมบัติทางพื้นผิวด้วยกล้องอิเล็กตรอน แบบเลือนกราด.....	43
3.5.3 การวิเคราะห์สมบัติทางพื้นผิวในระดับนาโนด้วยกล้องจุลทรรศน์ แบบแรงอะตอม.....	44
3.5.4 การวิเคราะห์รูปแบบพันธะด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์ม สเปกโตรสโคปี.....	44
3.5.5 การวิเคราะห์รูปแบบพันธะของฟิล์มด้วยเครื่องรามาน สเปกโตรสโคปี.....	44
3.5.6 การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยเครื่องโวลแทมเมตรีแบบรอบ.....	45
3.5.7 การวิเคราะห์องค์ประกอบบนพื้นผิวของฟิล์ม ด้วยเครื่องสเปกโตรสโคปี ของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์.....	46
3.5.8 การวิเคราะห์สมบัติทางแสงด้วยเครื่องเครื่องอัลตราไวโอเล็ต และวิสิเบิลสเปกโทรสโคปี.....	47
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปราย.....	51
4.1 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนสารละลายโซล-เจลของนิกเกิลอะซิเตต และซิงค์อะซิเตต.....	51
4.2 การวิเคราะห์สมบัติพื้นฐานของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์.....	52
4.2.1 ผลการทดลองปลูกฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ภายใต้เงื่อนไข การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิแอนนัล.....	52
4.2.2 ผลการทดลองปลูกฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ภายใต้เงื่อนไข การเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือซิงค์.....	59
4.3 ผลการวิเคราะห์สมบัติการเปลี่ยนสีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์.....	75
4.3.1 ผลการวิเคราะห์สมบัติการเปลี่ยนสีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ด้วยวิธีการอบยูวีโอโซน.....	75
4.3.2 ผลการวิเคราะห์สมบัติการเปลี่ยนสีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ด้วยวิธีอิเล็กโตรโครมิก.....	85
บทที่ 5 สรุปผลการดำเนินงานวิจัย.....	99
เอกสารอ้างอิง.....	102
ประวัติผู้เขียน.....	105

# สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 สมบัติพื้นฐานของนิกเกิลออกไซด์ .....	3
2.2 สมบัติพื้นฐานของซิงค์.....	4
2.3 ความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่นแสงที่ถูกดูดกลืนกับสีของวัตถุที่มองเห็น.....	6
2.4 การนำปรากฏการณ์การเปลี่ยนสีไปประยุกต์ใช้กับอุปกรณ์อย่างเหมาะสม.....	8
2.5 ความสามารถในการทะลุผ่านของแสงและประเภทการเปลี่ยนสีของวัสดุ ที่มีสมบัติอิเล็กทรอนิกส์.....	14
3.1 ปริมาณการเตรียมสารนิกเกิลอะซิเตทและซิงค์อะซิเตท ที่ 50 มิลลิลิตร.....	38
3.2 เงื่อนไขของกระบวนการเปลี่ยนสีด้วยวิธีการยูวี/อบโอโซน.....	40
3.3 การเปรียบเทียบค่า Transmission, Opacity และ Optical density.....	50
4.1 แสดงค่าความขรุขระของพื้นผิว (rms) ของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ที่เปลี่ยนแปลง ปริมาณการเจือซิงค์บนกระจกโบโรซิลิเกต.....	71
4.2 แสดงค่าความขรุขระของพื้นผิว (rms) ของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ที่เปลี่ยนแปลง ปริมาณการเจือซิงค์บนกระจกนำไฟฟ้า FTO.....	73
4.3 แสดงค่าความทึบแสงของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ที่ความยาวคลื่น 550 นาโนเมตร.....	92
4.4 แสดงค่ากระแสสูงสุดของแอนโอดิกและแคโทดิกของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์.....	93

# สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 โครงสร้างของนิกเกิลออกไซด์แบบ Face-centered cubic .....	3
2.2 ลักษณะสเปกตรัมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าและแสงช่วงที่ตามองเห็น.....	5
2.3 วงล้อสีของการมองเห็นสีของวัตถุ.....	5
2.4 ตัวอย่างสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของคลอโรฟิลล์.....	6
2.5 การจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนของตัวอย่างธาตุทรานซิชันที่ (ก) สภาวะพื้น และ (ข) สภาวะเร้า.....	7
2.6 ตัวอย่างการนำปรากฏการณ์อิเล็กโตรโครมิกไปประยุกต์ใช้.....	9
2.7 โครงสร้างพื้นฐานของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์.....	11
2.8 การจัดทิศทางการป้อนแรงดันให้กับชั้นวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ทั้งแบบแคโทดิก และแอนโนดิก.....	12
2.9 ตารางธาตุแสดงสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ของธาตุทรานซิชัน.....	14
2.10 การนำวัสดุแบบแคโทดิกและแอนโนดิกมาประยุกต์ใช้ร่วมกันเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพ.....	14
2.11 กระบวนการเตรียมสารละลายโซล-เจล ที่นำไปประยุกต์ใช้กับการผลิตวัสดุต่างๆ.....	19
2.12 กระบวนการเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีหมุนเคลือบ.....	19
2.13 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของฟิล์มกับ (ก) ความเร็วในการหมุน และ (ข) เวลาที่ใช้ในการหมุนเคลือบ .....	19
2.14 การเจือ (ก) แบบเข้าแทนที่ และ (ข) แบบแทรกตัว.....	20
2.15 กฎของแบรกก์.....	21
2.16 (ก) หลอดกำเนิดรังสีเอ็กซ์ และ (ข) การเกิดรังสีเอ็กซ์.....	22
2.17 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.....	23
2.18 แผนภาพส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราด.....	23
2.19 แผนภาพหลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม.....	25
2.20 การเดินทางของแสงทะลุผ่านสารตัวอย่าง.....	26
2.21 แบบจำลองการจัดเรียงอุปกรณ์ของเครื่อง UV-Vis spectrophotometer (ก) แบบลำแสงเดี่ยว และ (ข) แบบลำแสงคู่.....	27
2.22 (ก) การให้ศักย์ไฟฟ้าเชิงเส้นตรงแบบคลื่นสามเหลี่ยม และ (ข) กราฟผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง โวลแทมเมตรีแบบรอบ.....	28
2.23 การป้อนศักย์ไฟฟ้าเชิงเส้นตรงแบบวัดหลายรอบ.....	29
2.24 กราฟผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง โวลแทมเมตรีแบบรอบ ที่เปลี่ยนแปลง อัตราสแกน (ก) เพิ่มอัตราสแกน และ (ข) ลดค่าอัตราสแกน.....	29
2.25 (ก) การกระเจิงแบบรามาน และ (ข) แผนภาพการทำงานของเครื่อง รามานสเปกโทรสโกปี.....	30
2.26 ตัวอย่างกราฟการวิเคราะห์ด้วยเครื่องรามานสเปกโตสโกปี.....	30
2.27 แผนภูมิระบบ The Michelson Interferometer.....	32

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และดัดแปลงอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.28 ตัวอย่างผลการวิเคราะห์ด้วยฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มสเปกโตรสโคปี.....	32
2.29 การเกิดโฟโตโอออกซิเดชัน.....	33
2.30 แผนภาพหลักการทำงานของเครื่องสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ ที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์.....	34
3.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	37
3.2 แผนภาพการเปลี่ยนสีฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ด้วยกระบวนการ อบยูวี/โอโซน.....	39
3.3 แผนภาพการทดสอบการเปลี่ยนสีด้วยกระบวนการอิเล็กโตรโครมิกอย่างง่าย.....	40
3.4 การจัดอุปกรณ์ของระบบวัดเวลาที่ใช้ในการตอบสนองการเปลี่ยนสถานะด้วย กระบวนการอิเล็กโตรโครมิก.....	41
3.5 ภาพ (ก) ก่อนทำการวัด และ (ข) ขณะทำการวัดการตอบสนอง การเปลี่ยนสถานะ ของฟิล์มนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์.....	42
3.6 เครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของบริษัท Bruker รุ่น D8.....	43
3.7 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราดของบริษัท Hitachi รุ่น S-4700.....	43
3.8 กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอมของ Seiko Instruments รุ่น SPA400.....	44
3.9 เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มสเปกโตรสโคปีของบริษัท Thermo SCIENTIFIC รุ่น Nicolet 6700.....	45
3.10 เครื่องรามานสเปกโตรสโคปีของบริษัท Thermo SCIENTIFIC รุ่น DXR Raman Microscope.....	45
3.11 เครื่องวัดความถี่แบบรอบ ของบริษัท Autolab รุ่น PGSTAT302.....	46
3.12 เครื่องสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ ของบริษัท Kratos analytical รุ่น AXIS ULTRA <sup>DLD</sup> .....	46
3.13 เครื่อง UV-Vis Spectrophotometer ของบริษัท PG Instruments รุ่น T90.....	47
3.14 การเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอน.....	48
3.15 การพิจารณาความทึบแสงของฟิล์ม.....	50
4.1 กราฟการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของสารละลายโซล-เจลตั้งต้น ที่ปริมาณการเจือ ซิงค์อะซิเตท 10%.....	51
4.2 กราฟการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ 5% บนกระจกโบโรซิลิเกต ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการแอนนิล.....	52
4.3 กราฟการวิเคราะห์พันธะของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ 5% ที่อุณหภูมิแอนนิล 100 °C, 300 °C, 350°C และ 450°C ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มสเปกโตรสโคปี.....	53
4.4 ภาพถ่ายฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ 5% ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราด บนกระจกโบโรซิลิเกต ภายใต้อุณหภูมิแอนนิล (ก) 300 °C (ข) 350 °C (ค) 400 °C และ (ง) 450 °C.....	54

เอกสารนี้เป็นเอกสารลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ห้ามเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.5 ภาพถ่ายภาคตัดขวางของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ 10% ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราดบนกระจกโบโรซิลิเกต ที่อุณหภูมิการแอนนัล 350 °C.....	56
4.6 (ก) กราฟการทะลุผ่านของแสง และ (ข) ค่าแถบพลังงานต้องห้ามของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ 5% บนกระจกโบโรซิลิเกต ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิแอนนัล.....	58
4.7 กราฟความสัมพันธ์ของค่าแถบพลังงานต้องห้ามกับอุณหภูมิการแอนนัลของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ 5% บนฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกต.....	59
4.8 กราฟการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือซิงค์ บนกระจกโบโรซิลิเกต ที่อุณหภูมิการแอนนัล 350 °C.....	61
4.9 กราฟการวิเคราะห์สเปกตรัม XPS ของฟิล์มฟิล์มนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ 20%.....	61
4.10 กราฟการวิเคราะห์สเปกตรัม XPS ในระดับชั้น Ni 2p ของ (ก) ฟิล์มนิกเกิลออกไซด์และ (ข) ฟิล์มนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ 20 %.....	63
4.11 กราฟการวิเคราะห์พันธะด้วยเครื่องรามานสเปกโตรสโคปีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ที่เจือด้วยซิงค์ค่าต่างๆ ที่อุณหภูมิแอนนัล 350 °C (ภาพเล็ก: อ้างอิงจากผลงานการวิจัยของ D.Y. Jiang และคณะ [29]).....	64
4.12 กราฟการวิเคราะห์การสร้างพันธะด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มสเปกโตรสโคปีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์และฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ 20%.....	65
4.13 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราดของ (ก) ฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์และ (ข) ฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ 10% บนกระจกโบโรซิลิเกต ภายใต้อุณหภูมิแอนนัล 350 °C.....	66
4.14 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราดของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ที่ปริมาณการเจือซิงค์ต่างๆ (ก) 0% (ข) 5% (ค) 10% และ (ง) 20% บนกระจกนำไฟฟ้า FTO ภายใต้อุณหภูมิแอนนัล 350 °C.....	67
4.15 ภาพถ่ายภาคตัดขวางของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์ที่ปริมาณการเจือซิงค์ 10% ด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบเลือนกราด บนกระจก FTO ที่อุณหภูมิแอนนัล 350 °C.....	69
4.16 การวิเคราะห์พื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอมของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ที่ปริมาณการเจือซิงค์ 0%, 5%, 10% และ 20% บนกระจกโบโรซิลิเกต ภายใต้อุณหภูมิแอนนัล 350 °C.....	71
4.17 การวิเคราะห์พื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอมของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ที่ปริมาณการเจือซิงค์ 0%, 5%, 10% และ 20% บนกระจกนำไฟฟ้า FTO ภายใต้อุณหภูมิแอนนัล 350 °C.....	72

## สารบัญญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.18 (ก) กราฟการทะลุผ่านของแสง และ (ข) กราฟการหาค่าค่าแถบพลังงานต้องห้ามของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือซิงค์บนกระจกโบโรซิลิเกต ที่อุณหภูมิแอนนัล 350 °C.....	73
4.19 (ก) กราฟการทะลุผ่านของแสง และ (ข) การหาค่าแถบพลังงานต้องห้ามของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือซิงค์บนกระจกนำไฟฟ้า FTO ที่อุณหภูมิแอนนัล 350 °C.....	74
4.20 กราฟความสัมพันธ์ของค่าแถบพลังงานต้องห้ามกับปริมาณการเจือซิงค์ต่างๆของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ที่ปลูกบนฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกตและกระจกนำไฟฟ้า FTO ที่อุณหภูมิแอนนัล 350 °C.....	75
4.21 กราฟการทะลุผ่านแสงของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ 5% ที่อุณหภูมิแอนนัลต่างๆในสถานะใสและสถานะสี หลังจากผ่านกระบวนการเปลี่ยนสีด้วยวิธีออบยูวี/ไอโซนเป็นเวลา 20 นาที.....	77
4.22 ภาพถ่ายของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ที่ปริมาณการเจือซิงค์ต่างๆ (ก) สถานะใส และ (ข) สถานะสี หลังจากผ่านกระบวนการเปลี่ยนสีด้วยวิธีออบยูวี/ไอโซนเป็นเวลา 20 นาที.....	78
4.23 กราฟการทะลุผ่านของแสงของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ที่ปริมาณการเจือซิงค์ 0%, 5% และ 20% ในสถานะใสและสถานะสี หลังจากผ่านกระบวนการเปลี่ยนสีด้วยวิธีออบยูวี/ไอโซน.....	79
4.24 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการทะลุผ่านแสงกับเวลาในการออบยูวี/ไอโซนของ (ก) ฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์ และ (ข) ฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์ที่เจือด้วยซิงค์ 20%.....	80
4.25 การวิเคราะห์ที่พื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอมของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ หลังจากผ่านกระบวนการเปลี่ยนสีด้วยวิธีออบยูวี/ไอโซนเป็นเวลา (ก) 10 นาที และ (ข) 20 นาที.....	81
4.26 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการทะลุผ่านแสงกับเวลาในการอบความร้อน (ก) ฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์ และ (ข) ฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์ที่เจือด้วยซิงค์ 20%.....	82
4.27 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต่างความทึบแสงกับ (ก) ความยาวคลื่น และ (ข) เวลาในการออบยูวี/ไอโซน ของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ที่ปริมาณการเจือซิงค์ 0% 5% และ 10%.....	84
4.28 กราฟการวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยวิธีโวลแทมเมตรีแบบรอบ ของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์ ที่จำนวนรอบการวัด 10 รอบ.....	85
4.29 กราฟการวิเคราะห์สเปกตรัม XPS ในระดับชั้น O1s ของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ 20% ใน (ก) สถานะเริ่มต้น, (ข) สถานะสี และ (ค) สถานะใส.....	87
4.30 กราฟการทะลุผ่านของแสงของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ที่เปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือซิงค์ ใน (ก) สถานะใส และ (ข) สถานะสี หลังจากผ่านกระบวนการเปลี่ยนสีด้วยวิธีอิเล็กโตรโครมิก.....	90

## สารบัญญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.31 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต่างความทึบแสงกับปริมาณการเจือซิงค์ค่าต่างๆ ของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ที่ความยาวคลื่น 550 นาโนเมตร.....	91
4.32 กราฟการวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยวิธีโวลแทมเมตรีแบบรอบ ของฟิล์มบาง นิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ที่ปริมาณการเจือ 0%, 5%, 10% และ 20% ที่จำนวนรอบการวัด 10 รอบ.....	93
4.33 กราฟการวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยวิธีโวลแทมเมตรีแบบรอบกับความสัมพันธ์ ของจำนวนรอบในการเปลี่ยนสีด้วยกระบวนการอิเล็กโทรโครมิก ของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ 5%.....	94
4.34 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการทะลุผ่านของแสงกับจำนวนรอบในการเปลี่ยนสีด้วย กระบวนการอิเล็กโทรโครมิกของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ 5% ใน (ก) สถานะสี และ (ข) สถานะสี.....	95
4.35 การวิเคราะห์พื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอมของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ที่ปริมาณการเจือซิงค์ต่างๆ หลังจากผ่านกระบวนการเปลี่ยนสีด้วยกระบวนการ อิเล็กโทรโครมิก ใน (ก) 10 สถานะสี และ (ข) สถานะสี.....	96
4.36 ภาพถ่ายอุปกรณ์อิเล็กโทรโครมิกใน (ก) สถานะสี และ (ข) สถานะสี ของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ 5%.....	97
4.37 กราฟการตรวจสอบเวลาที่ใช้ในการตอบสนองการเปลี่ยนสถานะของอุปกรณ์อิเล็กโทรโครมิก โดยใช้ฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ 5% ใน (ก) สถานะสี (ข) สถานะสี และ (ค) สถานะสีและสถานะสี.....	98

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

ในปัจจุบันมีงานวิจัยเกี่ยวกับนิกเกิลออกไซด์ออกมาอย่างต่อเนื่อง เนื่องจากสมบัติที่โดดเด่นของนิกเกิลออกไซด์คือ มีความเสถียรทางเคมี มีสมบัติทางแสงที่ดี นอกจากสมบัติดังกล่าวแล้วนิกเกิลออกไซด์ยังมีราคาถูกจึงเหมาะกับงานที่ใช้ต้นทุนต่ำ ในการเตรียมฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์นั้นสามารถเตรียมได้หลายวิธี ทางกายภาพ เช่น วิธีการเคลือบแบบไอระเหย (Evaporation) วิธีการสปัตเตอร์ริง (Sputtering) และทางเคมี เช่น อิเล็กโตรเคมีคอลล (electrochemical deposition) และกระบวนการทางโซล-เจล (Sol - gel deposition) ซึ่งมีการศึกษาและวิจัยกันอย่างแพร่หลาย แต่วิธีการเคลือบแบบไอระเหย และวิธีการสปัตเตอร์ริงนั้นเป็นวิธีที่ใช้ต้นทุนสูง มีความยุ่งยากในการปลูกฟิล์มบาง ดังนั้นจึงเลือกกระบวนการทางโซล-เจล ด้วยวิธีหมุนเคลือบ นำมาใช้ในการปลูกฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์ ซึ่งกระบวนการนี้เป็นวิธีที่ง่าย คือ ไม่ต้องทำในระบบสุญญากาศ, ทำในอุณหภูมิห้อง, สามารถควบคุมปริมาณสารเจือได้และต้นทุนต่ำ ปัจจุบันมีการนำนิกเกิลออกไซด์ไปประยุกต์ใช้ในงานได้หลากหลาย เช่น ขั้วไฟฟ้า, งานทางด้านแม่เหล็ก อิเล็กโตรโครมิก เป็นต้น ปรากฏการณ์อิเล็กโตรโครมิกนั้น คือ วัสดุสามารถเปลี่ยนสีภายใต้การกระตุ้นด้วยสนามไฟฟ้าและสามารถเปลี่ยนกลับไปได้ระหว่างสถานะใสและสถานะสีเมื่อมีการแทรกตัวหรือเกิดการเคลื่อนที่ออกของประจุ ฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์จึงเกิดการเปลี่ยนสี ในทางการค้ามีการนำปรากฏการณ์อิเล็กโตรโครมิกไปประยุกต์ใช้กับอุปกรณ์ต่างๆ ส่วนมากเกี่ยวกับงานทางด้านแสง เช่น หน้าต่างอัจฉริยะ กระจกหน้าต่างรถยนต์ กระจกปรับการสะท้อน และ หลังคาของรถยนต์ เป็นต้น นอกจากการเปลี่ยนสีภายใต้การป้อนสนามไฟฟ้า นิกเกิลออกไซด์สามารถเปลี่ยนสีภายใต้การอบยูวี/ไอโซน และจุดสำคัญของการเปลี่ยนสีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์ คือ ความสามารถในการจำกัดค่าการทะลุผ่านของแสงผ่านฟิล์มบาง ซึ่งความสามารถดังกล่าวขึ้นอยู่กับลักษณะทางโครงสร้างของฟิล์ม ในปัจจุบันงานวิจัยที่เกี่ยวกับการปรับปรุงสมบัติทางโครงสร้างของฟิล์มบางเพื่อพัฒนาประสิทธิภาพการเปลี่ยนสีของฟิล์มบางเปลี่ยนสีมีหลายวิธี ตัวอย่างเช่น การนำธาตุมาเจือสารที่ต้องการปรับปรุงโครงสร้าง การปรับปรุงกระบวนการหรือเทคนิคการเตรียมฟิล์มบาง การเพิ่มขึ้นของฟิล์มบางของธาตุที่นำมาใช้ปรับปรุงลักษณะทางโครงสร้าง เป็นต้น ในงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นการเพิ่มประสิทธิภาพการเปลี่ยนสีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์ด้วยการเจือธาตุซิงค์ ผ่านกระบวนการโซล-เจล แบบหมุนเคลือบ ซึ่งเป็นการปรับปรุงสมบัติทางโครงสร้างที่มีขั้นตอนไม่ซับซ้อน หลังจากนั้นศึกษาสมบัติทางโครงสร้าง สมบัติทางแสง และการเปลี่ยนสีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ด้วยกระบวนการเปลี่ยนสี ทั้ง 2 แบบ คือ การอบยูวี/ไอโซนและอิเล็กโตรโครมิก

## 1.2 วัตถุประสงค์งานวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาการเตรียมสารละลายโซลเจลที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ด้วยกระบวนการโซล-เจล แบบหมุนเคลือบ

1.2.2 เพื่อศึกษาผลกระทบของปริมาณการเจือซิงค์และอุณหภูมิแอนนัล ต่อสมบัติทางโครงสร้างและทางแสง

1.2.3 เพื่อศึกษากระบวนการการเปลี่ยนสีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ภายใต้การอบยูวี/โอโซนและการป้อนสนามไฟฟ้าหรืออิเล็กทรอนิกส์

1.2.4 เพื่อศึกษาหาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการเพิ่มประสิทธิภาพการเปลี่ยนสีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์

## 1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1.3.1 ศึกษาค้นคว้าและทบทวนบทความวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการปลูกฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์

1.3.2 ศึกษาค้นคว้ากระบวนการเปลี่ยนสีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ภายใต้การอบยูวี/โอโซนและอิเล็กทรอนิกส์

1.3.3 เตรียมฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ด้วยกระบวนการโซล-เจล แบบหมุนเคลือบ

1.3.4 ศึกษาผลกระทบของการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือซิงค์และอุณหภูมิแอนนัล ต่อสมบัติทางโครงสร้างและสมบัติทางแสงของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์

1.3.5 ศึกษาสมบัติการเปลี่ยนสีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ภายใต้การอบยูวี/โอโซนและอิเล็กทรอนิกส์

## 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย

1.4.1 มีความรู้และทักษะเกี่ยวกับกระบวนการเตรียมฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ด้วยกระบวนการโซล-เจล แบบหมุนเคลือบ

1.4.2 มีความรู้เกี่ยวกับกระบวนการเปลี่ยนสีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ภายใต้การอบยูวี/โอโซนและอิเล็กทรอนิกส์

1.4.3 มีทักษะในการตรวจวัดสมบัติของฟิล์มบางด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม ระบบวัดทางแสง UV-Vis Spectrophotometer และ เครื่องโวลแทมเมตรีแบบรอบ

1.4.4 มีทักษะในการวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้าง สมบัติทางแสง และสมบัติการเปลี่ยนสีของฟิล์มบาง ด้วยเครื่องการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราด เครื่อง UV-Vis Spectrophotometer พูเรียร์ทรานส์ฟอร์มสเปกโตรสโคปี รามานสเปกโตรสโคปี สเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ และโวลแทมเมตรีแบบรอบ

## บทที่ 2

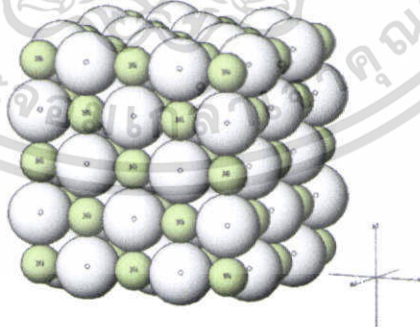
### ทฤษฎีและหลักการ

#### 2.1 สมบัติพื้นฐานของนิกเกิลออกไซด์ (Nickel Oxide; NiO)

นิกเกิลออกไซด์เป็นที่รู้จักมาหลายทศวรรษ และมีการนำไปประยุกต์ใช้ในงานต่างๆ เนื่องจากสมบัติที่โดดเด่นของนิกเกิลออกไซด์หลายประการ เช่น มีความเสถียรทางเคมีสูง สมบัติทางไฟฟ้า สมบัติทางแสง สมบัติทางแม่เหล็กที่ดี เป็นต้น สมบัติพื้นฐานของนิกเกิลออกไซด์ แสดงดังตารางที่ 2.1 และตัวอย่างการนำนิกเกิลออกไซด์ไปประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์หรือส่วนประกอบของอุปกรณ์ต่างๆ เช่น ขั้วของแบตเตอรี่ เซนเซอร์ทางเคมี แอนติเฟอร์แมกเนติก และอิเล็กทรอนิกส์ เป็นต้น ลักษณะโครงสร้างของนิกเกิลออกไซด์เป็นโครงสร้างแบบ Face-centered cubic เมื่ออิเล็กตรอนวงนอกของนิกเกิลออกไซด์มีการเปลี่ยนแปลง จาก  $Ni^{2+}$  เป็น  $Ni^{3+}$  หรือ  $Ni^{4+}$  เกิดจากการเคลื่อนที่ของประจุ ส่งผลกระทบต่อสมบัติทางแสง โดยเฉพาะการดูดกลืนแสงในย่านที่ตามองเห็น ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนสี และนำไปประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งเป็นปรากฏการณ์ที่จะดำเนินงานวิจัยครั้งนี้

ตารางที่ 2.1 สมบัติพื้นฐานของนิกเกิลออกไซด์

Properties	
Molar mass	74.6928 g/mol
Density	6.67 g/cm <sup>3</sup>
Melting point	1955 °C
Ionic radius	0.69 nm ( $Ni^{2+}$ )



รูปที่ 2.1 โครงสร้างของนิกเกิลออกไซด์แบบ Face-centered cubic

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ตารางที่ 2.2 สมบัติพื้นฐานของซิงค์

Properties		Properties	
Atomic number	30	Ionic radius	0.74 nm ( $Zn^{2+}$ )
Atomic mass	65.37 g.mol <sup>-1</sup>	Isotopes	10
Electronegativity	1.6	Electronic shell	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>
Density	7.11 g.cm <sup>-3</sup> (20 °C)	Energy of first ionization	904.5 kJ.mol <sup>-1</sup>
Melting point	420 °C	Energy of second ionization	1723 kJ.mol <sup>-1</sup>
Boling point	907 °C	Standard potential	-0.763 V
Vanderwaals radius	0.138 nm		

## 2.2 สมบัติพื้นฐานของซิงค์ (Zinc; Zn)

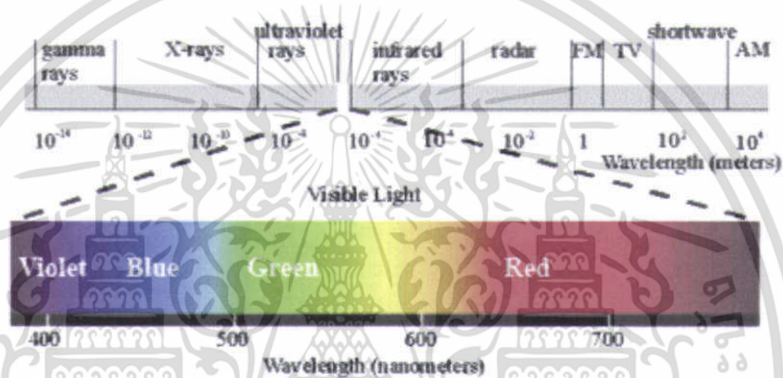
ซิงค์หรือสังกะสีเป็นธาตุในทรานซิชัน มีลักษณะเป็นโลหะสีขาวเงิน สังกะสีมีเลขออกซิเดชันเพียงค่าเดียว คือ  $Zn^{2+}$  ( $3d^{10}$ ) เนื่องจากซิงค์มีอิเล็กตรอนครบสิบตัวใน d ออร์บิทัล สารประกอบของ  $Zn^{2+}$  จึงเสถียรมากและไม่มีสี สังกะสีเป็นโลหะที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมี ในอาการขึ้นผิวหน้าของสังกะสีจะเกิดเป็นเบซิกซิงค์คาร์บอเนต  $ZnCO_3 \cdot Zn(OH)_2$  ปกคลุมเป็นแผ่นฟิล์มบางๆ ป้องกันการกัดกร่อน และถ้าซิงค์ถูกออกซิไดซ์จะเกิดเป็นซิงค์ออกไซด์ ( $ZnO$ ) ปกคลุมผิวหน้าจึงมักนิยมใช้ซิงค์ฉาบเคลือบเหล็กเพื่อป้องกันสนิม เนื่องจากผงของ ซิงค์ออกไซด์ มีสีขาวสว่างเจิดจ้า จึงใช้เป็นส่วนผสมในสีทาของสีขาวและในถ่านไฟฉาย โดยทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้า (ขั้วลบ) ส่วนสมบัติพื้นฐานของซิงค์ แสดงดังตารางที่ 2.2

งานวิจัยนี้ทำการเตรียมฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์เพื่อศึกษาสมบัติการเปลี่ยนสีของฟิล์มบางด้วยกระบวนการการเปลี่ยนสี 2 แบบ คือ การออปโตโครม และ อิเล็กโตรโครมิก และทำการเพิ่มประสิทธิภาพการเปลี่ยนสีด้วยการเจือสารซิงค์ เนื่องจากซิงค์มีสมบัติที่ตีหลายประการ แล  $Zn^{2+}$  (0.74 นาโนเมตร) มีรัศมีไอออนใกล้เคียงกับ  $Ni^{2+}$  (0.69 นาโนเมตร) ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกซิงค์เป็นสารที่ใช้เจือในนิกเกิลออกไซด์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพต่างๆ ของนิกเกิลออกไซด์

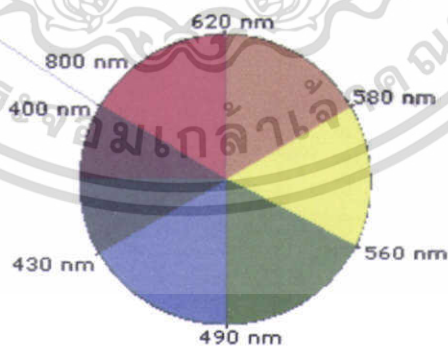
## 2.3 การมองเห็นสีของวัตถุ

การมองเห็นวัตถุมีสีต่างๆ นั้น เกิดจากแสงสีที่สะท้อนเข้าสู่ย่นตาเรา ซึ่งมีปัจจัยหลัก 3 ประการ ได้แก่ แสงกระทบวัตถุ แสงจากวัตถุสะท้อนเข้าสู่ตา และตัวสีที่อยู่ในวัตถุ แสงเป็นช่วงหนึ่งของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า ซึ่งเป็นคลื่นตามขวางที่มีทิศทางการเคลื่อนที่ตั้งฉากกับการสั่น สำหรับช่วงที่เรียกว่าแสงนั้น จะอยู่ในช่วงที่ตามองเห็นซึ่งมีความยาวคลื่นประมาณ 400 ถึง 700 นาโนเมตร ดังรูปที่ 2.2 ประกอบด้วย 7 สี ได้แก่ ม่วง คราม น้ำเงิน เขียว เหลือง ส้ม แดง หรือเรียกว่า แสงขาว (visible light) วัตถุต่างๆ ได้รับแสงชนิดเดียวกัน แต่กลับเห็นวัตถุมีสีที่ต่างกันออกไป เกิดจากการที่แสงขาวผ่านทะลุวัตถุหนึ่ง วัตถุนั้นอาจดูดกลืนแสงบางช่วงความยาวคลื่นหรือดูดกลืนทั้งหมดหรือไม่มีการดูดกลืน ขึ้นอยู่กับสมบัติของแต่ละวัตถุ วัตถุที่ไม่มีการดูดกลืน แสงขาวจึงสามารถทะลุผ่านได้หมดวัตถุนี้จึงมีสีขาว วัตถุที่ดูดกลืนทุกความ

ยาวคลื่นของแสงขาววัตถุจะเป็นสีดำ เนื่องจากแสงทุกความยาวคลื่นมีการดูดกลืนไว้ที่วัตถุ จึงไม่มีความยาวคลื่นแสงทะลุผ่านออกมาได้ ส่วนวัตถุที่ดูดกลืนแสงบางช่วงของความยาวคลื่นของแสงขาวจะแสดงสีเป็นสีตรงข้ามวงล้อสีตามความยาวคลื่นของแสง ดังรูปที่ 2.3 และตารางที่ 2.3 ตัวอย่างเช่น สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของคลอโรฟิลล์ ซึ่งเป็นองค์ประกอบของต้นไม้และใบไม้ ดังรูปที่ 2.4 พบว่าคลอโรฟิลล์มีการดูดกลืนแสงในช่วงแสงสีน้ำเงิน สีม่วง และสีแดง ส่วนสีเขียวไม่มีการดูดกลืน ดังนั้นสีของต้นไม้และใบไม้ที่แสดงออกมาจึงเป็นสีเขียว เนื่องจากวัตถุแต่ละชนิดมีการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นและปริมาณที่แตกต่างกันขึ้นอยู่กับองค์ประกอบและลักษณะของสารนั้น สีของวัตถุจึงแสดงออกมาต่างกัน



รูปที่ 2.2 ลักษณะสเปกตรัมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าและแสงช่วงที่ตามองเห็น

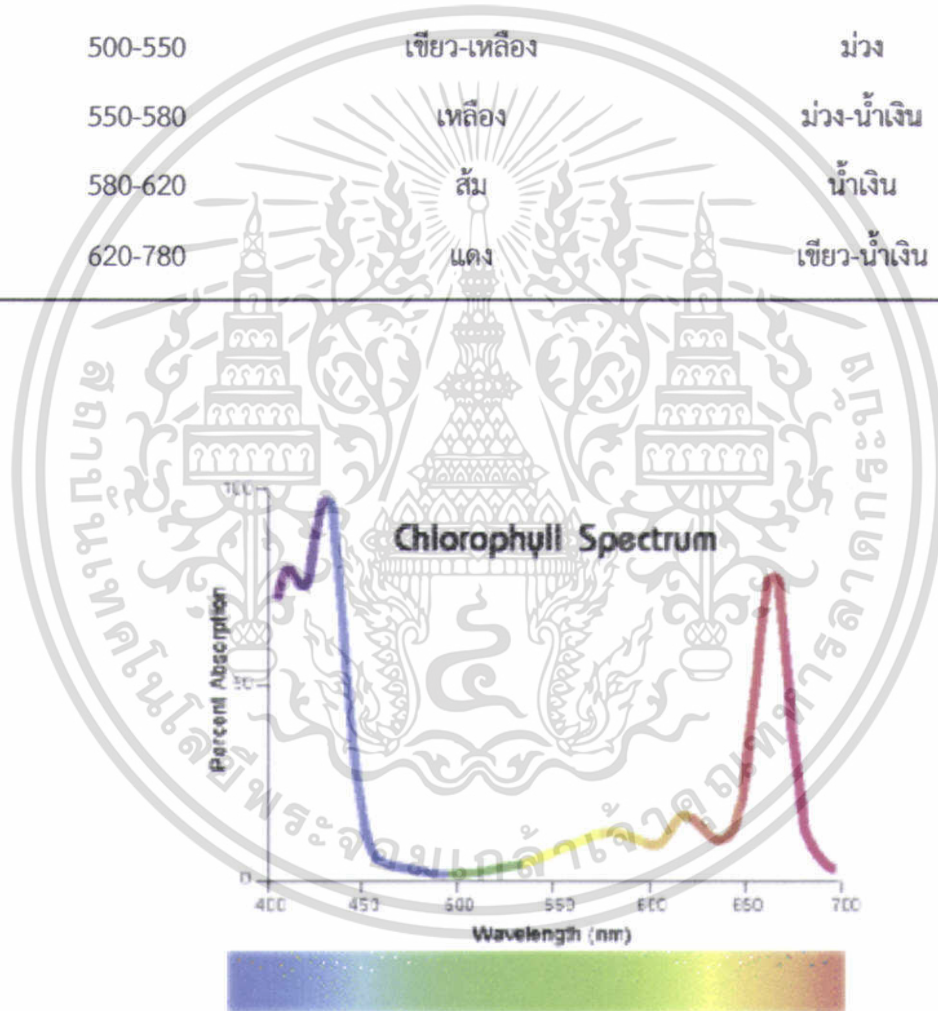


รูปที่ 2.3 วงล้อสีของการมองเห็นสีของวัตถุ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.3 ความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่นแสงที่ถูกดูดกลืนกับสีของวัตถุที่มองเห็น

ความยาวคลื่น (นาโนเมตร)	สีที่ถูกดูดกลืน	สีที่มองเห็น
380-420	ม่วง	เขียว-เหลือง
420-440	ม่วง-ฟ้า	เหลือง
440-470	น้ำเงิน	ส้ม
470-500	เขียว-น้ำเงิน	แดง
500-550	เขียว-เหลือง	ม่วง
550-580	เหลือง	ม่วง-น้ำเงิน
580-620	ส้ม	น้ำเงิน
620-780	แดง	เขียว-น้ำเงิน



รูปที่ 2.4 ตัวอย่างสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของคลอโรฟิลล์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.4 การเกิดสีในสารเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชัน

การเกิดสีในสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชัน [1] เกิดจากความแตกต่างของระดับพลังงานระหว่างชุดของออร์บิทัล  $t_{2g}$  และ  $e_g$  ในระดับพลังงานของ  $d$  ออร์บิทัลของไอออนเชิงซ้อนนั้น เมื่อไอออนเชิงซ้อนดูดกลืนคลื่นแสงในช่วงตามองเห็น อิเล็กตรอนของไอออนโลหะที่อยู่ในระดับพลังงานต่ำ  $t_{2g}$  เกิดการเปลี่ยนระดับพลังงานไปยังระดับพลังงาน  $e_g$  เป็นระดับพลังงานที่สูงกว่า ซึ่งพลังงานแสงที่ดูดกลืนไว้นี้มีค่าเท่ากับความต่างระหว่างพลังงาน  $t_{2g}$  และ  $e_g$  ออร์บิทัล หรือขนาด  $\Delta$  ของไอออนเชิงซ้อนนั่นเอง ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงาน ความถี่และความยาวคลื่นแสงเป็นไปตามสมการที่ 2.1

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.1)$$

เมื่อ  $\Delta E$  = ความแตกต่างของระดับพลังงานระหว่าง  $t_{2g}$  และ  $e_g$  ออร์บิทัล

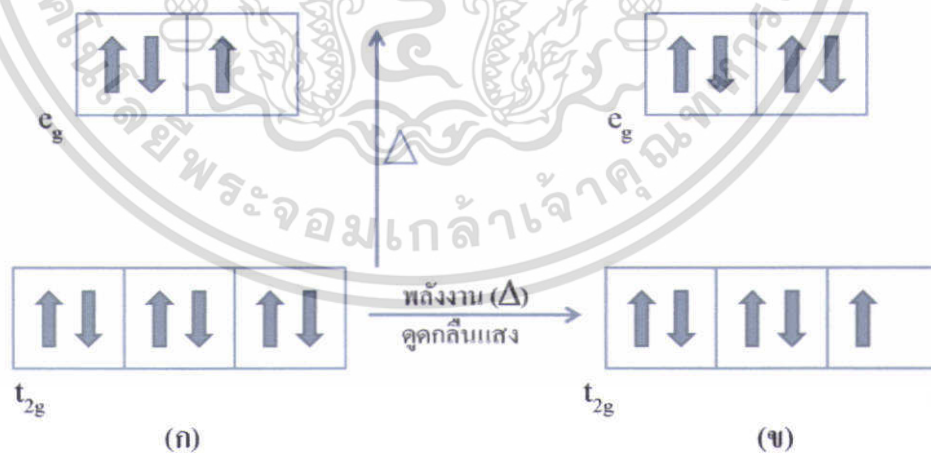
$h$  = ค่าคงที่ของพลังค์

$\nu$  = ความถี่ของแสงที่ดูดกลืน

$\lambda$  = ความยาวของแสงที่ดูดกลืน

$C$  = ความเร็วของแสง

ปรากฏการณ์ที่วัตถุมีสีเกิดจากการที่สารดูดกลืนแสงสีขาวที่ความยาวคลื่นเฉพาะค่าหนึ่งหรือค่า  $\Delta$  จากสมการที่ 2.1 พบว่าถ้าสารดูดกลืนแสงที่มีความถี่สูง (แสงมีความยาวคลื่นสั้น) แสดงว่าสารนั้นดูดกลืนพลังงานมาก หมายความว่าความแตกต่างของระดับพลังงานระหว่าง  $t_{2g}$  และ  $e_g$  ออร์บิทัล หรือ  $\Delta$  มีค่ามาก ในทางกลับกันถ้าความถี่ที่สารดูดกลืนยังต่ำลง พลังงานที่สารดูดกลืนและค่า  $\Delta$  มีค่าน้อย



รูปที่ 2.5 การจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนของตัวอย่างธาตุทรานซิชันที่ (ก) สภาวะพื้น และ (ข) สภาวะเร้า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.5 ปรากฏการณ์การเปลี่ยนสี (Chromic Phenomena)

วัตถุหลายชนิดมีสมบัติการเปลี่ยนสี วัตถุเปลี่ยนสีจากสีดำเป็นสีขาว สีใสเป็นมีสี หรือเปลี่ยนจากสีหนึ่งเป็นอีกสีหนึ่ง การเปลี่ยนสีเหล่านี้สามารถสังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงได้ด้วยตามนุษย์หรือตรวจสอบด้วยเครื่องมือวัดทางแสง การเกิดสีนั้นเกิดจากวัตถุมีการเลือกย่านการดูดกลืนและการทะลุผ่านของแสงซึ่งสีต่างๆ จะขึ้นกับ สมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมี ในการเปลี่ยนสีของวัตถุอาศัยการกระตุ้นจากตัวกระตุ้นภายนอก ส่วนการเรียกชื่อปรากฏการณ์การเปลี่ยนสีนั้นขึ้นกับชนิดของตัวกระตุ้น [2] เช่น ปรากฏการณ์โฟโตโครมิซึม (Photochromism) คือการเปลี่ยนสีจากสีใสเป็นมีสี ด้วยการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต ปรากฏการณ์อิเล็กโตรโครมิซึม (Electrochromism) เปลี่ยนสีภายใต้ปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือรีดักชัน โดยการจ่ายกระแสไฟฟ้า ปรากฏการณ์เทอร์โมโครมิซึม (Thermochromism) เปลี่ยนสีภายใต้ความร้อน เป็นต้น ในปัจจุบันการเปลี่ยนสีของวัตถุมีความสำคัญในทางการค้า เพราะสามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้หลายด้าน ตัวอย่างที่เห็นได้ชัด คือ สัญญาญไฟจราจร แว่นกันแดด หน้าต่างอัจฉริยะ เป็นต้น การผลิตแว่นกันแดด อาศัยหลักการการเลือกย่านการดูดกลืนและการทะลุผ่านแสงของวัตถุ ดังนั้นแสงที่ผ่านแว่นกันแดดจะมีพลังงานน้อยลง เพราะแว่นกันแดดมีการดูดกลืนพลังงานไปบางส่วน การเลือกปรากฏการณ์การเปลี่ยนสีประยุกต์ใช้กับอุปกรณ์ ขึ้นกับความเหมาะสมของอุปกรณ์ที่นำไปประยุกต์ใช้ ดังตัวอย่างที่แสดงในตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 การนำปรากฏการณ์การเปลี่ยนสีไปประยุกต์ใช้กับอุปกรณ์อย่างเหมาะสม

ปรากฏการณ์	ตัวกระตุ้น	การนำไปประยุกต์
โฟโตโครมิซึม	แสง	เซนเซอร์ ตัวเก็บข้อมูลทางแสง เลนส์แว่นตา
เทอร์โมโครมิซึม	ความร้อน	ตัวบ่งชี้อุณหภูมิ
อิเล็กโตรโครมิซึม	กระแสไฟฟ้า	หน้าต่าง กระจก จอแสดงผล
ไอออนโนโครมิซึม	ไอออน	เครื่องตรวจจับไอออนของโลหะ

## 2.6 ปรากฏการณ์อิเล็กโตรโครมิซึม

วัตถุที่มีการเปลี่ยนสมบัติทางแสงหรือสีของวัตถุภายใต้การกระตุ้นด้วยสนามไฟฟ้า และสามารถเปลี่ยนกลับไปกลับมาได้เมื่อมีการสลบขั้วสนามไฟฟ้า เราเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า “ปรากฏการณ์อิเล็กโตรโครมิซึม” ซึ่งการเปลี่ยนสีของวัตถุเกิดจากการที่วัตถุมีการดูดกลืนแสงในย่านที่ตามองเห็นเปลี่ยนแปลงไปเมื่อเกิดการแทรกและการเคลื่อนที่ออกของประจุภายใต้สนามไฟฟ้า [3] S.K. Deb [4] เป็นผู้ริเริ่มศึกษาเกี่ยวกับปรากฏการณ์ อิเล็กโตรโครมิซึม ในช่วง ค.ศ. 1960 ที่บริษัท American Cyanamid ในประเทศสหรัฐอเมริกา ผลงานชิ้นแรกของเขาศึกษาเกี่ยวกับปรากฏการณ์อิเล็กโตรโครมิซึมของทั้งสแตนออกไซด์และเผยแพร่ต่อสาธารณะในปี ค.ศ. 1969 วัสดุที่นำมาใช้เป็นชั้นอิเล็กโตรโครมิซึมมีทั้ง สารอินทรีย์ และสารอนินทรีย์ และสีของวัตถุเปลี่ยนจากสีใส เป็นสีต่างๆ หรือเปลี่ยนจากสีหนึ่งเป็นสีอื่นๆ ขึ้นอยู่กับชนิด

ของวัสดุที่นำมาใช้เป็นชั้นอิเล็กทรอนิกส์ทรานซิสเตอร์ เช่น สีของทั้งสแตนออกไซด์เปลี่ยนจากสีใสเป็นสีน้ำเงิน สีของนิกเกิลออกไซด์เปลี่ยนจากสีใสเป็นสีน้ำตาล เป็นต้น การเกิดการเปลี่ยนสีบนโครงสร้างของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ทรานซิสเตอร์สามารถเกิดบนชั้นที่มีชั้นอิเล็กทรอนิกส์ทรานซิสเตอร์หรือเกิดบนสารละลายอิเล็กทรอนิกส์ทรานซิสเตอร์ ซึ่งลักษณะการเกิดสีบนโครงสร้างของอิเล็กทรอนิกส์ทรานซิสเตอร์นี้มีการเลือกนำไปประยุกต์ใช้งานที่แตกต่างกัน ขึ้นอยู่กับความเหมาะสมของอุปกรณ์ และสถานที่ในการนำไปประยุกต์ใช้ ส่วนมากจะเกี่ยวกับอุปกรณ์ทางแสง เช่น ชัตเตอร์เปิด-ปิดแสง (Light shutters) กระจกปรับเปลี่ยนการสะท้อน (variable-reflectance mirrors) และกระจกหนักรอยนต์ เป็นต้น ในช่วงประมาณ ปี 1984 นักวิจัยได้นำสมบัติของอิเล็กทรอนิกส์ทรานซิสเตอร์ดังกล่าว ประยุกต์ใช้กับเทคโนโลยีเกี่ยวกับการประหยัดพลังงานภายในอาคาร ภายใต้แนวคิด หน้าต่างอัจฉริยะ (Smart windows) [5] คือ สามารถจำกัดปริมาณแสง และพลังงานความร้อนจากดวงอาทิตย์ที่จะเข้าภายในตัวอาคารได้ ด้วยการป้อนสนามไฟฟ้า ส่งผลให้ในตัวอาคารมีแสงสว่างที่พอดี และลดการทำงานของเครื่องปรับอากาศ เนื่องจากความร้อนที่เข้าสู่ตัวอาคารลดลง นอกจากตัวอาคารแล้ว กระจกอิเล็กทรอนิกส์สามารถนำไปใช้กับรถยนต์ หรือสถานที่อื่นๆ ที่มีกระจกเป็นองค์ประกอบ ตัวอย่างการนำปรากฏการณ์อิเล็กทรอนิกส์ทรานซิสเตอร์ไปประยุกต์ใช้แสดงดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 ตัวอย่างการนำปรากฏการณ์อิเล็กทรอนิกส์ทรานซิสเตอร์ไปประยุกต์ใช้

(ที่มา: <http://www.isr.umd.edu/~austin/ence200.d/software.html> และ C.G. Granqvist / Solar Energy Materials & Solar Cells 92 (2008) 203–208)

### 2.6.1 ระบบการทำงานของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ทรานซิสเตอร์

โครงสร้างพื้นฐานของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ทรานซิสเตอร์ ดังรูปที่ 2.7 แสดงการจัดเรียงองค์ประกอบของอุปกรณ์ ซึ่งเป็นโครงสร้างต้นแบบที่ใช้ในการอธิบายระบบการทำงานของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ทรานซิสเตอร์ มีส่วนประกอบที่สำคัญ 5 ชั้น คือ ชั้นวัสดุรองรับ ชั้นตัวนำโปร่งใส ชั้นอิเล็กทรอนิกส์ทรานซิสเตอร์ ชั้นตัวนำไอออน และชั้นเก็บประจุ ซึ่งแต่ละส่วนมีหน้าที่ดังนี้ [6]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- **ชั้นวัสดุรองรับ (Substrate Layer)** เป็นชั้นที่ใช้สำหรับรองรับชั้นตัวนำโปร่งใสและชั้นฟิล์มอิเล็กโทรโครมิก เป็นชั้นนอกสุดของอุปกรณ์อิเล็กโทรโครมิกประกอบอยู่ด้านนอกทั้งสองด้าน แต่ละด้านของชั้นวัสดุรองรับอาจจะประกอบด้วยชั้นมากกว่า 2 ชั้น ขึ้นอยู่กับการออกแบบโครงสร้างของอุปกรณ์อิเล็กโทรโครมิก ลักษณะของชั้นวัสดุรองรับส่วนมากนิยมใช้วัสดุที่มีความโปร่งใสเพื่อนำไปประยุกต์ใช้งานทางด้านแสง วัสดุที่นิยมใช้ เช่น กระดาษ พลาสติก เป็นต้น

- **ชั้นตัวนำโปร่งใส (Transparent Conductor Layer)** หรือ ชั้นไฟฟ้าโปร่งใส มีหน้าที่เป็นแหล่งจ่ายกระแสและอิเล็กตรอนเข้าสู่ชั้นฟิล์มอิเล็กโทรโครมิก สมบัติของชั้นตัวนำโปร่งใส คือ ความโปร่งใส นำไฟฟ้าได้ดี และความคงทน เช่น อินเดียมทินออกไซด์ ( $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ , ITO) ทินออกไซด์เจือด้วยฟลูออรีน ( $\text{Sn}_2\text{O}_3\text{:F}$ , FTO) ซิงค์ออกไซด์เจือด้วยอินเดียม ( $\text{ZnO:In}$ , IZO) หรือซิงค์ออกไซด์เจือด้วยอะลูมิเนียม ( $\text{ZnO:Al}$ , AZO) เป็นต้น วัสดุดังกล่าวนี้มีลักษณะเฉพาะของข้อดีและข้อเสียแตกต่างกัน ยกตัวอย่าง ITO มีการนำไฟฟ้าที่ดี แต่มีราคาต้นทุนค่อนข้างสูง เนื่องจากธาตุอินเดียมเป็นธาตุที่หายาก หรือ FTO ขณะปลูกฟิล์มต้องจ่ายอุณหภูมิฐานรองรับสูง ปัจจุบันมีการพัฒนาชั้นตัวนำโปร่งใสที่มีความยืดหยุ่นสูง โดยการปลูกฟิล์มลงบนฐานรองรับแบบพลาสติก เช่น polyethylene terephthalate (PET) เพื่อนำไปประยุกต์ใช้งานได้หลากหลาย

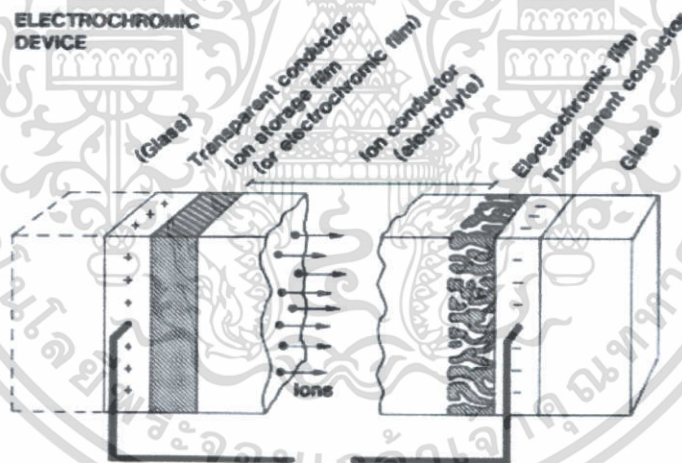
- **ชั้นอิเล็กโทรโครมิก (Electrochromic Layer)** เป็นชั้นที่เกิดปรากฏการณ์อิเล็กโทรโครมิก วัสดุที่นำมาใช้ต้องมีสมบัติความเป็นอิเล็กโทรโครมิก คือ วัสดุสามารถเปลี่ยนสีหรือเปลี่ยนสมบัติทางแสงภายใต้การจ่ายสนามไฟฟ้า วัสดุที่มีสมบัติอิเล็กโทรโครมิกมีทั้งสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ เช่น ทังสเทนออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์ ไวโวลเจน แลนทาไนด์ หรือ ทาไลไฮยาไนด์ เป็นต้น

- **ชั้นตัวนำไอออน (Ion Conductor Layer)** เป็นชั้นก้ำเนิดไอออน หรือเป็นตัวผ่านของไอออนเมื่อจ่ายสนามไฟฟ้าเข้าสู่ชั้นอิเล็กโทรโครมิก เป็นชั้นที่อยู่ตรงกลางของอุปกรณ์ สมบัติของชั้นตัวนำไอออนต้องมีการนำไอออนที่ดีและไอออนที่นำมาใช้งานควรมีความคล่องตัวสูง มีขนาดเล็ก เช่น  $\text{H}^+$   $\text{Li}^+$   $\text{OH}^-$  เป็นต้น ในการนำอุปกรณ์อิเล็กโทรโครมิกไปประยุกต์ใช้กับหน้าต่างอัจฉริยะนั้น ชั้นตัวนำไอออนควรมีความเสถียรต่อรังสียูวีสูง เพื่อเพิ่มอายุการใช้งานของหน้าต่างอัจฉริยะ ถ้าชั้นตัวนำไอออนเป็นสารจำพวกสารอนินทรีย์ สามารถแบ่งได้เป็น 2 แบบคือ แบบเป็นของเหลว เรียกว่า อิเล็กโทรไลต์ (Liquid Electrolytes) และแบบของแข็ง เรียกว่า โซลิดอิเล็กโทรไลต์ (Solid Electrolytes) หรือชั้นตัวนำไอออน สำหรับการนำอุปกรณ์อิเล็กโทรโครมิกไปประยุกต์ใช้ในชีวิตประจำวัน ระบบของอุปกรณ์อิเล็กโทรโครมิกควรเป็นของแข็งทั้งระบบ และชั้นตัวนำไอออนนั้นจะมีหน้าที่เป็นตัวผ่านไอออนเท่านั้นไม่ได้ผลิตอิเล็กตรอน เช่น  $\text{Ta}_2\text{O}_5$   $\text{Cr}_2\text{O}_3$  หรือ  $\text{TiO}$  เป็นต้น ส่วนอิเล็กโทรไลต์แบบของเหลวเหมาะกับการใช้งานในห้องทดลองหรืองานวิจัย เนื่องจากความคงทนมีน้อยกว่าอิเล็กโทรไลต์แบบของแข็ง นอกจากนี้ยังมีการนำสารประเภทสารอินทรีย์หรือพอลิเมอร์มาใช้เป็นวัสดุชั้นตัวนำไอออน คือ โพลีไวนิลบูเทอรัล (poly vinyl buteral, PVB)

- **ชั้นเก็บประจุ (Ion Storage Layer)** สมบัติของชั้นเก็บประจุ คือ นำไฟฟ้า และอาจมีหรือไม่ มีสมบัติอิเล็กโทรโครมิกร่วมด้วย แต่ถ้าชั้นเก็บประจุมีสมบัติอิเล็กโทรโครมิกร่วมด้วย ชั้นเก็บประจุเกิดการเปลี่ยนสีแบบตรงข้ามกับชั้นอิเล็กโทรโครมิกหลัก ในชั้นเก็บประจุสามารถแบ่งหน้าที่ เป็น 2 กรณี คือ กรณีที่ 1 ชั้นตัวนำไอออนไม่ได้ผลิตไอออนให้กับชั้นอิเล็กโทรโครมิก ชั้นเก็บประจุหน้าที่เป็นตัวเก็บประจุ

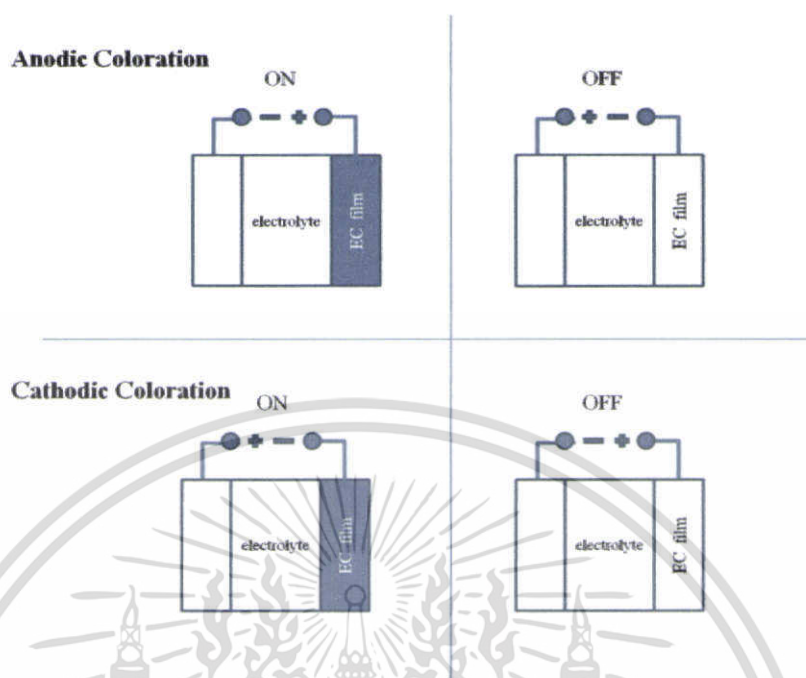
และจ่ายไอออนให้กับชั้นอิเล็กโทรโครมิก และกรณีที่ 2 ชั้นตัวนำไอออนผลิตไอออนให้กับชั้นอิเล็กโทรโครมิก ชั้นเก็บประจุมีหน้าที่บังคับการไหลของกระแสหรือเรียกว่า เคาท์เตอร์อิเล็กโทรด (counter electrode) ในการนำไปประยุกต์ใช้งาน ชั้นเก็บประจุต้องมีความโปร่งใสสูงเช่นเดียวกับองค์ประกอบอื่นๆ ของอุปกรณ์ อิเล็กโทรโครมิก

ระบบการทำงานของอุปกรณ์อิเล็กโทรโครมิก เริ่มจากการป้อนแรงดันในระดับต่ำให้กับขั้วตัวนำไฟฟ้าโปร่งใสทั้งสองด้าน จึงเกิดสนามไฟฟ้าระหว่างขั้วตัวนำไฟฟ้าทั้งสอง ไอออนที่อยู่ในอิเล็กโทรไลต์จึงเคลื่อนที่ไป-มาระหว่างชั้นอิเล็กโทรโครมิกกับชั้นเก็บประจุ จากการเคลื่อนที่เข้าหรือออกของไอออนในชั้นอิเล็กโทรโครมิกสัมพันธ์กับการเกิด charge-balancing counter flow ของอิเล็กตรอนที่ปล่อยออกมาจากขั้วตัวนำไฟฟ้าโปร่งใส ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในชั้นอิเล็กโทรโครมิก จึงเกิดการปรับเปลี่ยนสมบัติการดูดกลืนทางแสงหรือการเปลี่ยนสีในชั้นอิเล็กโทรโครมิก และอิเล็กตรอนจะคงอยู่ในชั้น อิเล็กโทรโครมิกนี้ตราบดีที่ไอออนยังคงอยู่ ดังนั้นตัวอุปกรณ์จึงจำพฤติกรรมแบบวงจรเปิด (open circuit memory) สมบัติทางแสงจึงยังคงอยู่ในสถานะนี้ต่อไป แต่ถ้าวงจรการกระตุ้นจากภายนอกเปลี่ยนแปลง คือ มีการป้อนแรงดันไฟฟ้าในทิศตรงข้าม หรือเกิดการลัดวงจร (short-circuiting) สนามไฟฟ้าจะเกิดการกลับทิศ ส่งผลให้สมบัติการดูดกลืนทางแสงกลับสู่สภาวะเริ่มต้น หรือสีของชั้นอิเล็กโทรโครมิกกลับสู่สภาพเดิม



รูปที่ 2.7 โครงสร้างพื้นฐานของอุปกรณ์อิเล็กโทรโครมิก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.8 การจัดทิศทางการป้อนแรงดันให้กับชั้นวัสดุอิเล็กโตรโครมิกทั้งแบบแคโทดิกและแอนโอดิก

การเปลี่ยนสีของวัสดุอิเล็กโตรโครมิกนั้นสามารถแบ่งได้ 2 แบบ ตามการเคลื่อนที่ของไอออน  $H^+$  ในชั้นอิเล็กโตรโครมิก คือ

- การเปลี่ยนสีแบบแคโทดิก (cathodic coloration) คือ พิล์มอิเล็กโตรโครมิก อยู่ในสถานะสี หรือ มีการทะลุผ่านของแสงต่ำ ภายใต้การเคลื่อนที่ของไอออนบวกเข้าสู่ชั้นอิเล็กโตรโครมิก (insertion, intercalation)
- การเปลี่ยนสีแบบแอนโอดิก (anodic coloration) คือ พิล์มอิเล็กโตรโครมิก อยู่ในสถานะสี หรือ มีการทะลุผ่านของแสงต่ำ ภายใต้การเคลื่อนที่ของไอออนบวกออกจากอิเล็กโตรโครมิก (extraction, deintercalation)

การจัดทิศทางการป้อนแรงดันหรือการต่อขั้วให้กับชั้นวัสดุอิเล็กโตรโครมิกทั้งแบบแคโทดิกและแอนโอดิก ในสถานะสี (color state) และสถานะใส (bleach state) ดังรูปที่ 2.8 วัสดุอิเล็กโตรโครมิกแบบแคโทดิกเปลี่ยนเป็นสถานะสีเมื่อต่อขั้วลบให้กับชั้นอิเล็กโตรโครมิก ไอออนบวกจากอิเล็กโตรไลต์เคลื่อนตัวเข้าไปแทรกในชั้นฟิล์มอิเล็กโตรโครมิก ฟิล์มจึงเปลี่ยนจากสถานะใสเป็นสถานะสี และเมื่อต่อขั้วบวกให้กับชั้นฟิล์มอิเล็กโตรโครมิก ไอออนที่เข้าไปแทรกเปลี่ยนทิศการเคลื่อนที่ ชั้นฟิล์มอิเล็กโตรโครมิกจึงเปลี่ยนกลับเป็นสถานะใสอีกครั้ง ชนิดของอิเล็กโตรไลต์ที่นิยมใช้กับวัสดุอิเล็กโตรโครมิกแบบ แคโทดิก คือ อิเล็กโตรไลต์จำพวกกรด ส่วนวัสดุอิเล็กโตรโครมิกแบบแอนโอดิกเกิดปฏิกิริยาตรงข้ามกับแบบแคโทดิก คือเปลี่ยนเป็นสถานะสีเมื่อต่อขั้วบวกให้กับชั้นฟิล์มอิเล็กโตรโครมิก ไอออนบวกเคลื่อนตัวออกจากชั้นฟิล์มอิเล็กโตรโครมิก และต่อขั้วลบให้กับชั้นฟิล์มอิเล็กโตรโครมิกเมื่อต้องการเปลี่ยนเป็นสถานะใส ดังรูปที่ 2.8 วัสดุอิเล็กโตรโครมิกแบบแอนโอดิกจึงเหมาะกับอิเล็กโตรไลต์จำพวกเบส เนื่องจากอิเล็กโตรไลต์จำพวกนี้เป็นสารที่รับโปรตอนจากสารอื่น ดังนั้นการเลือกชนิดของ

อิเล็กโทรไลต์จึงมีส่วนสำคัญในการนำมาใช้กับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ตามประเภทของวัสดุอิเล็กทรอนิกส์

### 2.6.2 การเกิดปรากฏการณ์อิเล็กทรอนิกส์ของสารโลหะออกไซด์

ธาตุหรือสารอนินทรีย์ในองค์ประกอบของออกไซด์ ที่มีสมบัติอิเล็กทรอนิกส์นั้นส่วนมากอยู่ในธาตุทรานซิชัน ในรูปที่ 2.9 แสดงธาตุทรานซิชันที่มีสมบัติเป็นอิเล็กทรอนิกส์และระบุชนิดของอิเล็กตรอนที่สามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภทคือ แคลโทติกและแอนโติก ธาตุที่มีสมบัติอิเล็กทรอนิกส์แบบแคลโทติกพบในออกไซด์ของธาตุไทเทเนียม (Ti) ไนโอเบียม (Nb) โมลิบดีนัม (Mo) แทนทาลัม (Ta) และ ทังสแตน (W) เป็นต้น ในงานวิจัยของอิเล็กตรอนของธาตุจำพวกแคลโทติก ทังสแตนได้รับความสนใจและความนิยมมาสูงสุดตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบัน และธาตุที่มีสมบัติอิเล็กทรอนิกส์แบบแอนโติกพบในออกไซด์ของธาตุโครเมียม (Cr) แมงกานีส (Mn) เหล็ก (Fe) โคบอล (Co) นิกเกิล (Ni) และ อิริเดียม (Ir) ธาตุที่นิยมใช้ในการศึกษาและวิจัยของกลุ่มแอนโติก คือ นิกเกิลออกไซด์และอิริเดียม ส่วนธาตุวานาเดียม (V) มีสมบัติการเปลี่ยนสีทั้งแคลโทติกและแอนโติกขึ้นอยู่กับกระบวนการจับตัวกับออกซิเจน จากการศึกษาของ Baba และ Yu [7] พบว่า ออกไซด์ของธาตุบางตัวสามารถให้แสงทะลุผ่านได้หมด หรือฟิล์มมีความโปร่งใส 100% ได้แก่ ไทเทเนียม นิกเกิลออกไซด์ Nb โมลิบดีนัม แทนทาลัม (Ta) อิริเดียม และ ทังสแตน (W) แสดงดังตารางที่ 2.5

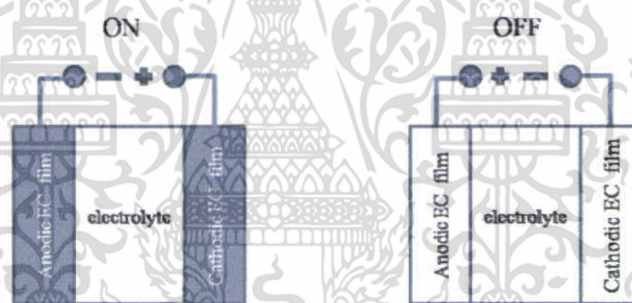
จากการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนสีของวัสดุแบบแคลโทติกและแอนโติก ที่เกิดแบบตรงข้ามกันนั้นสามารถนำมาประยุกต์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพ ดังรูปที่ 2.10 ยกตัวอย่างเช่น ทังสแตนออกไซด์เป็นวัสดุที่มีสมบัติอิเล็กทรอนิกส์แบบแคลโทติก และนิกเกิลออกไซด์เป็นวัสดุที่มีสมบัติอิเล็กทรอนิกส์แบบแอนโติก เมื่อนำมาประกบกันเป็นชั้นอิเล็กทรอนิกส์หลักและรอง เมื่อมีการกระตุ้นด้วยไฟฟ้า วัสดุทั้งสองเกิดการเปลี่ยนสีพร้อมกันภายใต้การเคลื่อนที่ทางเดียวของไอออน ตัวอุปกรณ์สามารถดูดกลืนแสงได้เพิ่มขึ้น แสงที่ส่องผ่านออกมาจึงน้อยลง และเมื่อเปลี่ยนทิศการกระตุ้น วัสดุทั้งสองเปลี่ยนเป็นสีสลับกัน เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาที่ตรงข้ามกันจึงสามารถนำมาประยุกต์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ สมบัติที่ดีของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ คือ ความแตกต่างของสีระหว่างสองสถานะเมื่อมีการกระตุ้นกับกลไกการกระตุ้นสูง อายุการใช้งานหรือมีความคงทนสูง และเวลาในการเปลี่ยนสีของ 2 สถานะ ปัจจุบันนี้นักวิจัยที่มีความสนใจเกี่ยวกับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์จึงมีการปรับปรุงสมบัติต่างๆของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งจะกล่าวต่อไปในหัวข้อการทบทวนบทความวิจัยที่เกี่ยวข้อง

### Electrochromic Oxides

Cathodic coloration
  Anodic coloration
  Cathodic/Anodic coloration

H																			He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne		
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra	Ac																	

รูปที่ 2.9 ตารางธาตุแสดงสมบัติอิเล็กโตรโครมิกของธาตุทรานซิชัน



รูปที่ 2.10 การนำวัสดุแบบแคโทดิกและแอนโอดิกมาประยุกต์ใช้ร่วมกันเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพ

ตารางที่ 2.5 ความสามารถของการทะลุผ่านของแสงและประเภทการเปลี่ยนสีของวัสดุที่มีสมบัติอิเล็กโตรโครมิก

วัสดุ	การเปลี่ยนสี	โปร่งใส 100%	โครงสร้าง
WO <sub>3</sub>	C	✓	F
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	C	✓	F
TiO <sub>2</sub>	C	✓	F
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	C/A	✗	L
NiO	A	✓	L
IrO <sub>2</sub>	A	✓	F
MnO <sub>2</sub>	A	✗	F

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.7 ปรากฏการณ์การเปลี่ยนสีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์

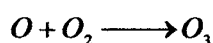
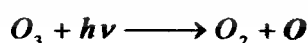
การศึกษาการเปลี่ยนสีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์ได้รับความสนใจจากหลายกลุ่มงานวิจัย นักวิจัยได้ทำการศึกษาสมการการเปลี่ยนสีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์ โดยรูปแบบทั่วไปของการเปลี่ยนสีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์คือ  $\text{Ni(OH)}_2$  เป็น  $\text{NiOOH}$  ฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์เปลี่ยนจากสีใสเป็นสีน้ำตาล หรือในทางปฏิกริยารีดอกซ์ อยู่ในรูป  $\text{Ni}^{2+}$  เป็น  $\text{Ni}^{3+}$  [8] ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการเปลี่ยนสีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์ด้วยกระบวนการเปลี่ยนสี 2 วิธี คือ วิธีการฉายยูวี/โอโซน และวิธีอิเล็กโตรโครมิก

### 2.7.1. การเปลี่ยนสีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์ภายใต้บรรยากาศยูวี/โอโซน (UV/Ozone-induced coloration)

จากงานวิจัยของ A. Azens และ E. Avendaño ซึ่งอยู่ในกลุ่มวิจัยคณะเดียวกัน พบว่าฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์สามารถเปลี่ยนสีได้ ภายใต้บรรยากาศโอโซน และการศึกษาการเปลี่ยนสีด้วยวิธีนี้ยังไม่เป็นที่แพร่หลายในปัจจุบัน และกลไกการเปลี่ยนสียังไม่มีการเขียนเป็นบทความวิจัย ในงานวิจัยครั้งนี้จึงได้รวบรวมข้อมูลความน่าจะเป็นในการเกิดการเปลี่ยนสีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์ภายใต้บรรยากาศโอโซน จากการศึกษาพบว่ารูปแบบการเปลี่ยนสีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์โดยทั่วไป คือ  $\text{NiOOH}$  และสมการที่นำมาใช้อธิบายปรากฏการณ์นี้คือ:

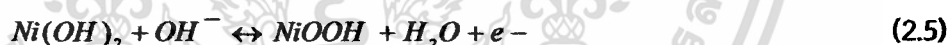


พบว่าฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์สามารถเปลี่ยนเป็นสถานะสีได้เมื่อมีหมู่ OH [9] เข้าไปแทรกบนพื้นผิวของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์ แล้วเป็นไปตามสมการที่ 2.1 การที่ฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์สามารถเปลี่ยนสีได้ ทั้งนี้อาจเนื่องมาจาก ออกซิเจนในบรรยากาศโดนกระตุ้นด้วยแสงยูวีที่มีพลังงานสูง เกิดการแตกตัวเป็นอะตอมของออกซิเจน 2 ตัว และเกิดการรวมตัวกับออกซิเจนในบรรยากาศกลายเป็นโอโซน หลังจากก๊าซโอโซนโดนกระตุ้นด้วยแสงยูวี ก๊าซโอโซนแตกตัวเป็น ก๊าซออกซิเจนและอะตอมของออกซิเจน เมื่ออะตอมของออกซิเจนนี้รวมตัวกับน้ำหรือความชื้นในบรรยากาศ กลายเป็น OH [10] ดังสมการที่ 2.2 ดังนั้นเมื่อนำฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์อยู่ภายใต้บรรยากาศโอโซน หมู่ OH ที่เกิดจากการฉายยูวี/โอโซน จึงเข้าไปแทรกบนพื้นผิวของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์ และรูปแบบพันธะกลายเป็น  $\text{NiOOH}$  แผ่นฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์จึงเกิดการเปลี่ยนสี



### 2.7.2 การเปลี่ยนสีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์แบบอิเล็กโทรโครมิก

การศึกษากระบวนการเปลี่ยนสีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์ด้วยวิธีอิเล็กโทรโครมิก สมการของการเปลี่ยนสีด้วยวิธีนี้ขึ้นอยู่กับกระบวนการเตรียมฟิล์มบางและหลายกลุ่มงานวิจัยได้พยายามพิสูจน์หาสมการที่มีความเป็นไปได้ของกระบวนการเปลี่ยนสีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์ โดยพิจารณาจากฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์ที่จุ่มลงในสารละลายอิเล็กโทรไลต์โซเดียมไฮดรอกไซด์ (KOH) พบว่าหลังจากฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์จุ่มในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ฟิล์มนิกเกิลออกไซด์มีรูปแบบพันธะกลายเป็น  $\text{Ni(OH)}_2$   $\text{NiO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Ni(OH)}_2$  ในกลุ่มวิจัยของ K.K Purushothaman, G. Muralidharan [11] ศึกษาการเปลี่ยนสีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์ด้วยวิธีอิเล็กโทรโครมิก และได้รวบรวมสมการการเปลี่ยนสีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์เหล่านี้จากกลุ่มงานวิจัยอื่นๆ เริ่มต้นสมการที่ 2.4 การเปลี่ยนสีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์เกิดจากโปรตอนและอิเล็กตรอน เคลื่อนที่ออกจากฟิล์มนิกเกิลออกไซด์ และเปลี่ยนรูปแบบพันธะเป็น  $\text{NiOOH}$  และเปลี่ยนกลับเป็นสถานะใสเมื่อมีรูปแบบพันธะเป็น  $\text{Ni(OH)}_2$  ซึ่งเป็นรูปแบบพันธะที่ฟิล์มมีสีใส ซึ่งการเปลี่ยนรูปแบบพันธะจาก  $\text{NiO}$  เป็น  $\text{Ni(OH)}_2$  เกิดจากการสร้างพันธะบนพื้นผิวหลังจากฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์จุ่มลงในสารละลายอิเล็กโทรไลต์โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ สมการที่ 2.5 เกิดจากการที่  $\text{OH}^-$  ที่ได้จากสารละลายอิเล็กโทรไลต์โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เข้าไปแทรกตามพื้นที่ผิวโครงผลึกของฟิล์มและเกิดจากการเคลื่อนที่ออกของอิเล็กตรอน ส่วนสมการที่ 2.6 เกิดจากกลุ่มไฮดรอกซิลเคลื่อนที่เข้าไปแทรกในแลตทิซของนิกเกิลออกไซด์ และฟิล์มไม่มีการเปลี่ยนรูปแบบพันธะหลังจากเปลี่ยนกลับสู่สถานะใส จากสมการการเปลี่ยนสีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์ที่มีรูปแบบสมการที่หลากหลายจึงยังไม่มี ความแน่นอนของสมการว่าเกิดจากสมการใด แต่โดยสมการทั่วไปที่เป็นที่ยอมรับมากที่สุดคือสมการที่ 2.4



## 2.8 กระบวนการเคลือบฟิล์มบาง

วิธีเคลือบฟิล์มบาง (Thin film deposition method) สามารถจัดได้ 2 วิธีใหญ่ๆ คือ วิธีทางเคมี (Chemical method) และวิธีทางฟิสิกส์ (Physical method) [12] โดยแต่ละวิธีเป็นการทำให้อะตอมหรือโมเลกุลของสารเคลือบไปก่อตัวเป็นฟิล์มบนวัสดุรองรับ ซึ่งวิธีทางเคมีเกี่ยวข้องกับการคายไอออน การสลายตัวของสารประกอบ และปฏิกิริยาระหว่างก๊าซหรือของเหลวกับวัสดุรองรับนั้น

### 2.8.1 การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีทางเคมี

การเคลือบฟิล์มบางแบบระเหยสารด้วยวิธีทางเคมี (Chemical vapor deposition: CVD) เป็นวิธีเคลื่อนย้ายสารเคลือบในสภาวะก๊าซให้ไปจัดเรียงตัวบนวัสดุรองรับและเป็นวิธีสำคัญสำหรับสารกึ่งตัวนำ โดยปกติสารเคลือบจะเป็นองค์ประกอบหนึ่งของสารประกอบซึ่งไปตกเคลือบบนผิวของวัสดุรองรับได้

หลากหลาย ปฏิกริยาที่มีความจำเป็นอย่างยิ่งในการควบคุมอุณหภูมิ ลักษณะพิเศษของ CVD คือใช้อุณหภูมิสูง เกิดกระบวนการอิพิแทกซีได้ อัตราการตกเคลือบค่อนข้างสูง แต่ข้อเสียคือ สารเคลือบประเทียหายาก มีกรรมวิธีค่อนข้างยุ่งยาก และเนื่องจากก๊าซที่ใช้มีพิษ ดังนั้นระบบเครื่องมือจึงต้องมีความปลอดภัยสูง

อิเล็กโทรเพลตติง (Electroplating) หรือการเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีไฟฟ้าเคมี เป็นการเคลือบผิวโลหะด้วยโลหะ โดยสารเคลือบต้องอยู่ในสภาวะไอออนบวกในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งไอออนบวกนี้จะเข้าไปรวมตัวกับประจุไฟฟ้าลบที่คาโทดและยึดติดที่คาโทดนั้น ดังนั้นคาโทดจึงเป็นวัสดุที่ต้องการเคลือบผิว

อิเล็กโทรเลสเพลตติง (Electroless plating) หรือการเคลือบแบบไร้ไฟฟ้าเคมี เป็นการเคลือบผิวโลหะหรือโลหะก็ได้โดยไม่ต้องใช้สนามไฟฟ้าภายนอก กล่าวคือสารเคมีบางชนิดก่อให้เกิดปฏิกิริยาเป็นฟิล์มบางได้โดยไม่ต้องใช้สนามไฟฟ้า วิธีนี้มีความหลากหลายมาก แต่ก็ควบคุมได้ยาก แต่ก็เหมาะสำหรับเคลือบฟิล์มบางบนผิวโลหะ และผิวที่ต้องการเคลือบฟิล์มบางบนผิวโลหะ และผิวที่ต้องการเคลือบฟิล์มบางนั้นอะตอมหรือโมเลกุลค่อนข้างไปตั้งได้ยากเมื่อใช้วิธีแบบอื่น

### 2.8.2 การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีทางฟิสิกส์ (Physical vapor deposition: PVD)

การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีทางฟิสิกส์ใช้ได้ในงานที่หลากหลายและมีข้อจำกัดน้อยกว่าวิธีทางเคมี ไม่ว่าจะพิจารณาที่สารเคลือบ หรือวัสดุรองรับ การเคลือบฟิล์มด้วยวิธีทางฟิสิกส์อาศัยหลักการทำให้อะตอมหลุดออกจากผิวของสารเคลือบแล้วเคลื่อนที่ไปยังวัสดุรองรับ และพอกพูนเป็นชั้นฟิล์มบางภายใต้สภาวะสุญญากาศ การเคลือบฟิล์มด้วยวิธีทางฟิสิกส์ประกอบด้วย 3 ขั้นตอน คือ

1. สร้างสารเคลือบให้เป็นอะตอม โมเลกุล หรืออนุภาคจากแหล่งกำเนิด
2. เคลื่อนย้ายสารเคลือบไปยังวัสดุรองรับ (Substrate)
3. ทำให้สารเคลือบควบแน่น และเกิดการพอกพูนเป็นชั้นฟิล์มบาง

พลังงานพันธะระหว่างอะตอมของสารเคลือบกับวัสดุรองรับ และอุณหภูมิของวัสดุรองรับจะเป็นตัวกำหนดความสามารถในการแพร่ของสารเคลือบบนผิวของวัสดุรองรับนั้น การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีทางฟิสิกส์ ประกอบด้วยสองวิธีหลักคือ วิธีสปัตเตอริง และวิธีระเหยสาร

สปัตเตอริง (Sputtering) เป็นเทคนิคการเคลือบฟิล์มบางอีกชนิดหนึ่งซึ่งอาจเป็นโลหะ สารกึ่งตัวนำ หรือฉนวนก็ได้ ในระบบนี้แผ่นฐานรองจะวางอยู่บนแอโนดซึ่งมีอุปกรณ์ทำความร้อนอยู่ข้างใต้เพื่อเพิ่มอุณหภูมิให้แก่แผ่นฐานรอง ในขณะที่เคลือบชั้นฟิล์ม (อุณหภูมิ 150 - 250°C) และทางขั้วแคโทดจะมีเป่า ซึ่งเป็นวัสดุที่จะทำการเคลือบลงบนแผ่นฐานที่วางอยู่ ทำการดูดอากาศออกจากแชมเบอร์ จนได้ความดันต่ำเท่าที่ต้องการ (background pressure อยู่ในช่วง  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  Torr) จากนั้นจะทำการป้อนแรงดันค่าสูงให้ระหว่างขั้วแอโนด - แคโทด และปรับความดันของก๊าซเฉื่อย ที่จะเข้ามาในระบบให้มีขนาดตามต้องการ (อยู่ในช่วง 0.02 - 0.2 Torr) หลังจากนั้นก๊าซเฉื่อยจะแตกตัวเป็นไอออนเนื่องจากสนามไฟฟ้าค่าสูงที่ใช้ทำเป่า จึงทำให้อะตอมหรือกลุ่มอะตอมของวัสดุดังกล่าวหลุดจากผิวหน้าเป่ามาฝากหรือเคลือบลงบนแผ่นฐานรอง

วิธีระเหยสาร (Evaporation) การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีระเหยสารเริ่มครั้งแรกในปี ค.ศ. 1875 โดยฟาราเดย์ (Faraday) เมื่อเกิดการปะทุของเส้นลวดตัวนำในห้องสุญญากาศ ต่อมาในปี ค.ศ. 1887

นาห์เวิลด์ (Nahrwold) สามารถสร้างฟิล์มบางโลหะในห้องสุญญากาศได้ในปี ค.ศ. 1888 कुนด์ (Kundt) เคลือบฟิล์มบางหลายชนิด และวัดค่าดัชนีหักเหของฟิล์มบางนั้น หลังสงครามโลกครั้งที่สองตั้งแต่ปี ค.ศ. 1946 ได้มีการผลิตฟิล์มบางด้วยวิธีระเหยสารในโรงงานอุตสาหกรรม การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีระเหยสารเป็นการทำให้สารเคลือบระเหยเป็นไอด้วยความร้อนในสุญญากาศ (ความดันประมาณ  $10^{-6}$  mbar ซึ่ง  $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ N/m}^2$ ) อุณหภูมิที่ไข่มกอยู่ในช่วง  $200 - 600^\circ\text{C}$  การลดความดันกระทำโดยใช้เครื่องสูบล้ออากาศออกจากห้องสุญญากาศอย่างสม่ำเสมอ ทำให้โมเลกุลของสารเคลือบที่ระเหยเป็นไอเคลื่อนที่ไปก่อตัวเป็นฟิล์มบางอย่างสม่ำเสมอที่ผิวของวัสดุรองรับ และขึ้นกับตำแหน่งและการจัดเรียงวัสดุรองรับนั้น

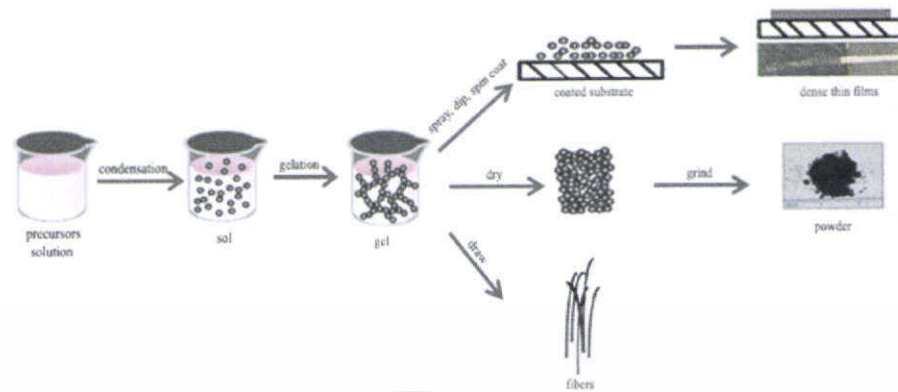
### 2.8.3 การเคลือบฟิล์มบางด้วยกระบวนการโซล-เจล แบบหมุนเคลือบ

กระบวนการเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีโซล-เจล แบบหมุนเคลือบ เป็นกระบวนการเตรียมทางเคมีแบบเปียก ที่ได้รับความนิยมเป็นอย่างมาก เนื่องจากเป็นกระบวนการที่มีประสิทธิภาพที่ดี คือ การรวมตัวของทุกโมเลกุลเป็นเนื้อเดียวกัน สารประกอบที่ได้มีความบริสุทธิ์สูง อนุภาคมีขนาดเล็กละเอียดมาก ส่งผลให้มีพื้นที่ผิวมาก สามารถเตรียมได้ที่บรรยากาศปกติ ฟิล์มที่ได้มีความบางและสม่ำเสมอ และง่ายต่อการจำกัดพื้นที่ในการเตรียมฟิล์มบางลงบนฐานรองรับ จึงเหมาะสมที่นำมาใช้ในงานวิจัยครั้งนี้

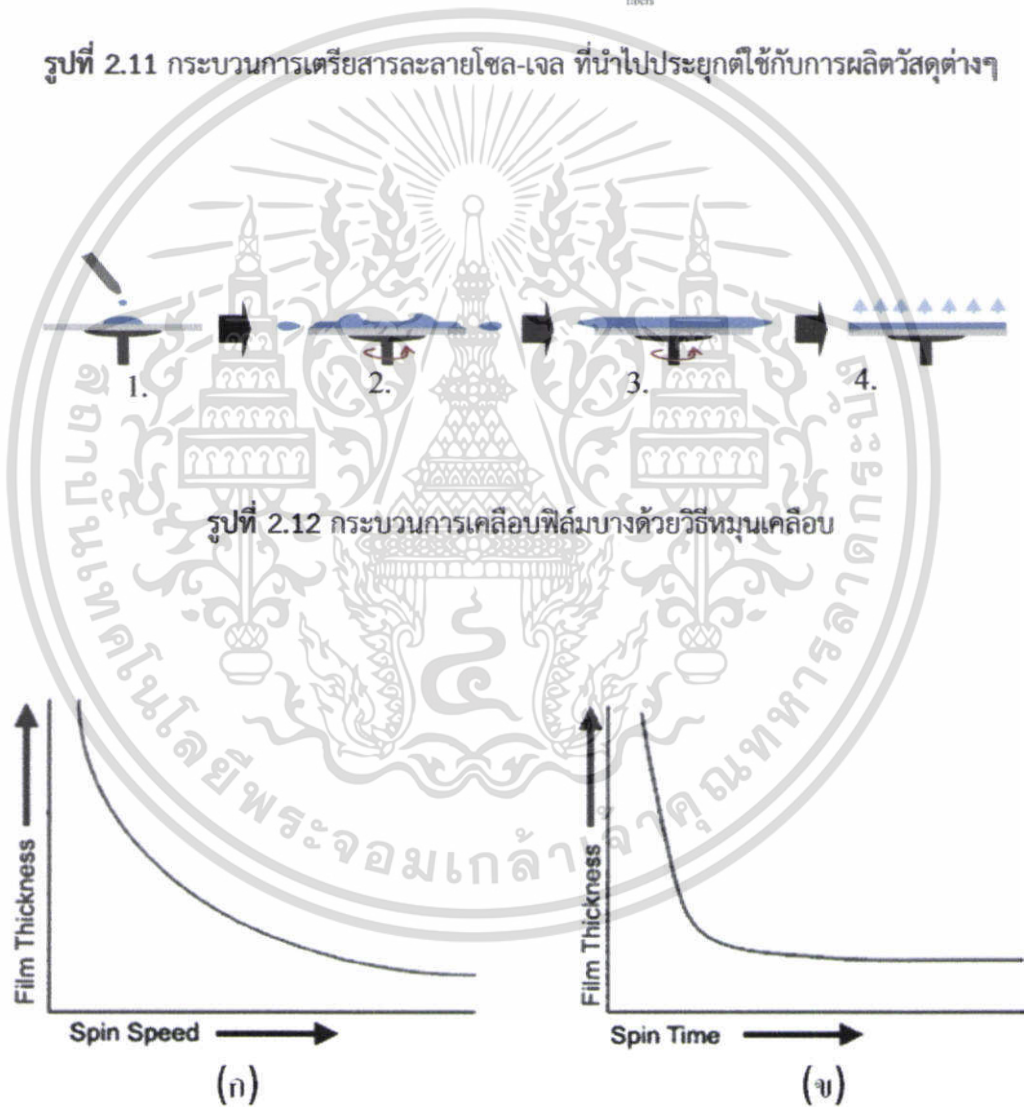
โดยทั่วไปกระบวนการโซล-เจล คือ กระบวนการเปลี่ยนสถานะจากของเหลวที่เรียกว่า “โซล” ซึ่งอยู่ในรูปของคอลลอยด์ที่มีขนาดอนุภาคประมาณ 0.1-1 ไมโครเมตร เปลี่ยนเป็นสารที่มีความหนืดสูง ซึ่งเรียกว่า “เจล” การเตรียมโซล-เจลสามารถทำได้โดยการผสมสารตั้งต้นชนิดต่างๆ ในปริมาณที่เหมาะสม แล้วทำให้อนุภาคเหล่านี้กระจายตัวอยู่ในรูปของสารละลายมีสภาพเป็นคอลลอยด์อย่างเสถียร และการเกิดเจลเป็นขั้นตอนการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลาย โดยการระเหยของเหลวออกไปบางส่วน ด้วยเครื่องกวนสารละลายชนิดแม่เหล็กพร้อมให้ความร้อน (Magnetic stirrer with hot plate) หลังจากนั้นนำโซล-เจล ที่ได้มาเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีหมุนเคลือบ ซึ่งเป็นกระบวนการปลูกฟิล์มบางที่อาศัยอัตราเร็วของการหมุนฐานรองรับเพื่อให้เกิดชั้นฟิล์มบางขึ้น หรือนำมาประยุกต์ใช้กับการผลิตวัสดุได้อย่างหลากหลาย เช่น เซรามิก และเส้นใยเซรามิก ซึ่งกระบวนการผลิตแสดงดังรูปที่ 2.11

#### ขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีหมุนเคลือบ แสดงดังรูปที่ 2.12

1. หยดสารละลายโซล-เจลที่เตรียมไว้เพื่อใช้ในการเตรียมฟิล์ม ลงบนวัสดุรองรับที่ถูกจัดให้เป็นสุญญากาศบนฐานรองรับ (เพื่อยึดวัสดุรองรับ) ในปริมาณที่เหมาะสม
2. เริ่มการหมุนฐานรองรับด้วยความเร็วค่าหนึ่ง เพื่อให้สารละลายโซล-เจลกระจายไปทั่ววัสดุรองรับและขับส่วนที่เกินออกจากผิวหน้าของวัสดุรองรับ
3. ความเร็วของการหมุนฐานรองรับเพิ่มสูงขึ้น ในอัตราเร็วคงที่ และจำนวนรอบของการหมุนนี้มีความเร็วเหนือกว่าความหนืดของสารละลายโซล-เจล ทำให้ชั้นของสารละลายโซล-เจล ค่อยๆ บางลงกลายเป็นฟิล์มบางที่เรียบและมีความสม่ำเสมอทั่วทั้งฐานรองรับ
4. นำวัสดุรองรับที่เคลือบฟิล์มบางเรียบร้อยแล้ว เข้าสู่กระบวนการระเหยเอาตัวทำละลายออกกลายเป็นแผ่นฟิล์มบางที่เคลือบอยู่บนผิวหน้าวัสดุรองรับ



รูปที่ 2.11 กระบวนการเตรียมสารละลายโซล-เจล ที่นำไปประยุกต์ใช้กับการผลิตวัสดุต่างๆ



รูปที่ 2.12 กระบวนการเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีหมุนเคลือบ

รูปที่ 2.13 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของฟิล์มกับ (ก) ความเร็วในการหมุน และ (ข) เวลาที่ใช้ในการหมุนเคลือบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปัจจัยที่มีความสำคัญต่อความหนาของฟิล์ม แสดงดังรูปที่ 2.13 (ก)และ(ข) คือ อัตราเร็ว ระยะเวลาที่ใช้ในการหมุน การระเหยของสาร ถ้าอัตราเร็วในการหมุนเหวี่ยงสูง และระยะเวลาที่ใช้ในการหมุนเคลื่อนบนาน ความหนาของฟิล์มที่ได้มีลักษณะบาง แต่ในทางตรงข้ามถ้าอัตราเร็วในการหมุนเหวี่ยงต่ำ และระยะเวลาที่ใช้ในการหมุนเคลื่อนสั้น ความหนาของฟิล์มที่ได้มีลักษณะหนา นอกจากนี้ความหนืดของสารละลายโซล-เจลมีผลต่อความหนาของฟิล์มเช่นเดียวกัน

## 2.9 ทฤษฎีการเติมสารเจือกับผลขนาดของอะตอมและไอออน [13]

### 2.9.1 การเจือแบบการเข้าแทนที่ (substitute solid solution)

ในกรณีนี้อะตอมของสารเจือจะเข้าไปอยู่ในแลตทิซโดยการแทนที่อะตอมในโครงสร้างผลึกของสารกึ่งตัวนำ ดังรูปที่ 2.14 (ก) โดยอะตอมของสารเจือในโครงสร้างที่จะถูกแทนที่จะต้องมีความคล้ายคลึงกันคือ

- 1.1 รัศมีอะตอมมีขนาดต่างกันไม่เกิน 14%
- 1.2 มีความเลนซ์เท่ากัน
- 1.3 มีค่าแรงดันไฟฟ้าเคมี(Electronegativity) ต่างกันเล็กน้อยทำให้ไม่เกิดความต่างศักย์ทางไฟฟ้า

### 2.9.2 การเจือแบบการแทรกตัว (Interstitial solid solution)

ในกรณีนี้อะตอมหรือไอออนของสารเจือจะต้องมีขนาดเล็กพอที่จะสามารถแทรกเข้าไปอยู่ในที่ว่างระหว่างอะตอมของสารกึ่งตัวนำ ดังรูปที่ 2.14 (ข) ทำให้โครงสร้างผลึกของสารกึ่งตัวนำถูกทำลายหรือเกิดการผิดรูปไปดังนั้นการเจือสารดังกล่าวจึงสามารถเจือได้ในปริมาณน้อย



(ก)

(ข)

รูปที่ 2.14 การเจือ (ก) แบบเข้าแทนที่ และ (ข) แบบแทรกตัว

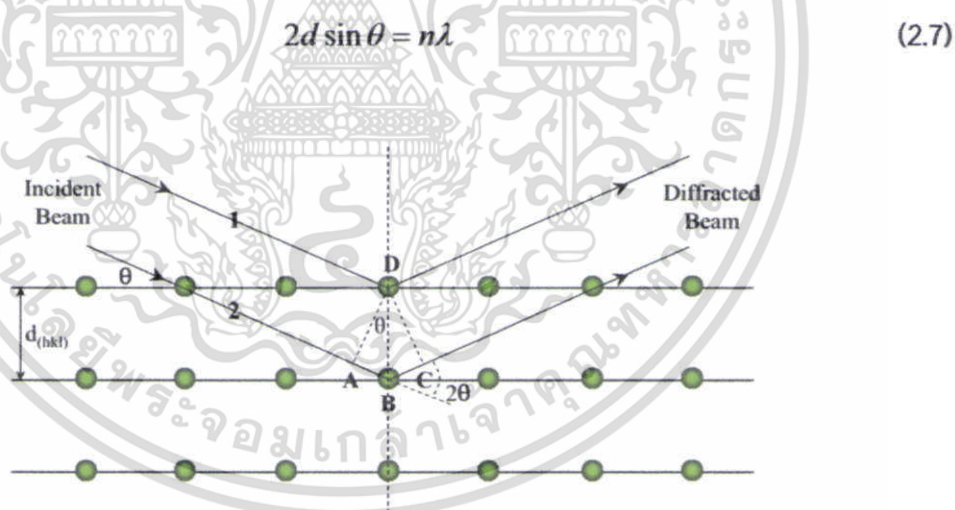
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.10 เครื่องมือวิเคราะห์สมบัติเฉพาะทาง

### 2.10.1 เครื่องมือวิเคราะห์เชิงโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิควัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

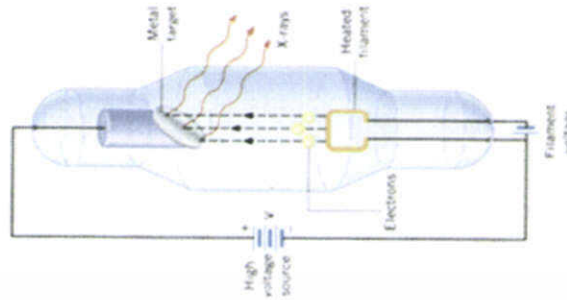
(X-ray Diffractometer : XRD)

ในการวิเคราะห์ด้วยการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เป็นเทคนิคที่นิยมใช้ในการศึกษาลักษณะโครงสร้างผลึกของสารและเป็นการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ที่ไม่ทำลายสารตัวอย่าง (Non-destructive method) โดยอาศัยหลักการ การวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบหน้าผลึกของสารตัวอย่างที่มุมต่างๆกัน เนื่องจากสารตัวอย่างแต่ละชนิดมีการจัดเรียงตัวและขนาดของผลึกที่แตกต่างกัน รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์หลังจากตกกระทบหน้าผลึกจึงเป็นลักษณะเฉพาะของสารนั้นๆ ผลการวิเคราะห์ที่ได้จะถูกนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS) เพื่อระบุวิฤภาคองค์ประกอบของสารตัวอย่าง ลักษณะความเป็นผลึกของวัสดุ คือ อะตอมภายในโครงสร้างมีการจัดเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ และมีลักษณะเป็นระนาบเส้นตรงขนานกันแต่ละระนาบจะอยู่ห่างกันเป็นระยะ  $d$  ดังแสดงในรูปที่ 2.15 ซึ่งค่าระยะห่าง  $d$  จะมีค่าแตกต่างกันไปขึ้นกับธรรมชาติของผลึก เมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบกับระนาบของผลึกที่จุด D และ B ทำมุม  $\theta$  กับระนาบ แล้วสะท้อนออกมาจากระนาบเป็นมุม  $\theta$  ผลต่างทางเดินของรังสีเอ็กซ์ทั้งสองมีค่าเท่ากับ  $AB + BC$  ซึ่งเท่ากับ  $2d \sin \theta$  โดยการแทรกสอดแบบเสริมของรังสีจะเกิดขึ้นได้เมื่อผลต่างทางเดินรังสีจะต้องมีค่าเท่ากับ  $n\lambda$  โดย  $n$  เป็นจำนวนเต็ม และ  $\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ เป็นไปตามกฎของแบรกก์ (Bragg's law) ดังสมการที่ 2.7

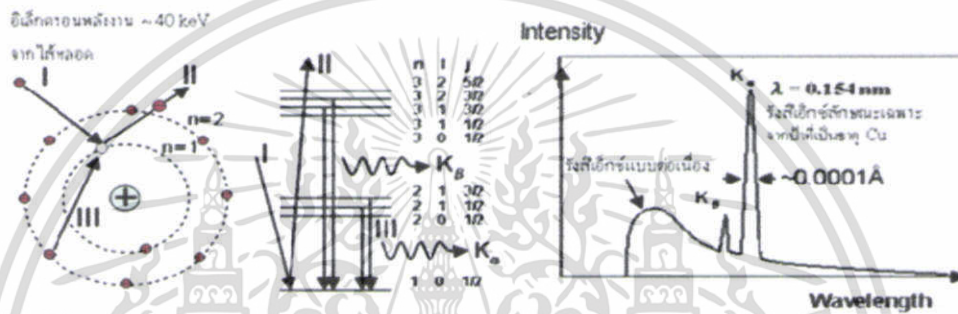


รูปที่ 2.15 กฎของแบรกก์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(ก)



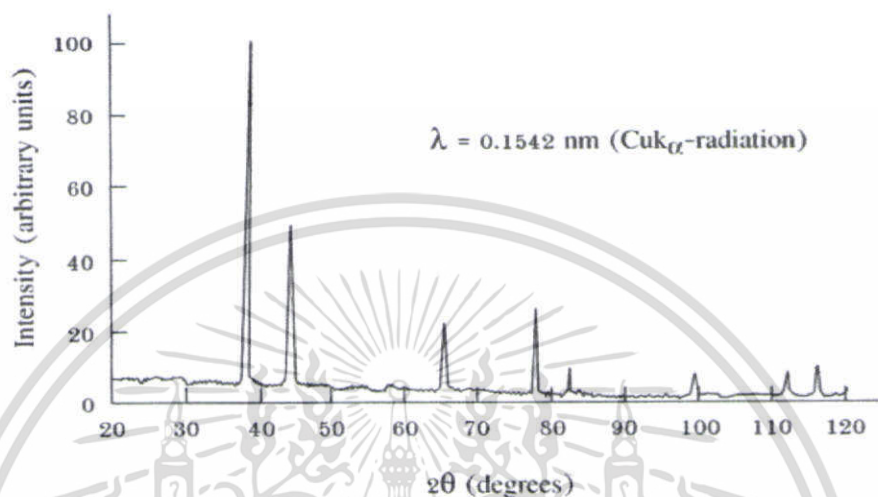
(ข)

รูปที่ 2.16 (ก) หลอดกำเนิดรังสีเอ็กซ์ และ (ข) การเกิดรังสีเอ็กซ์

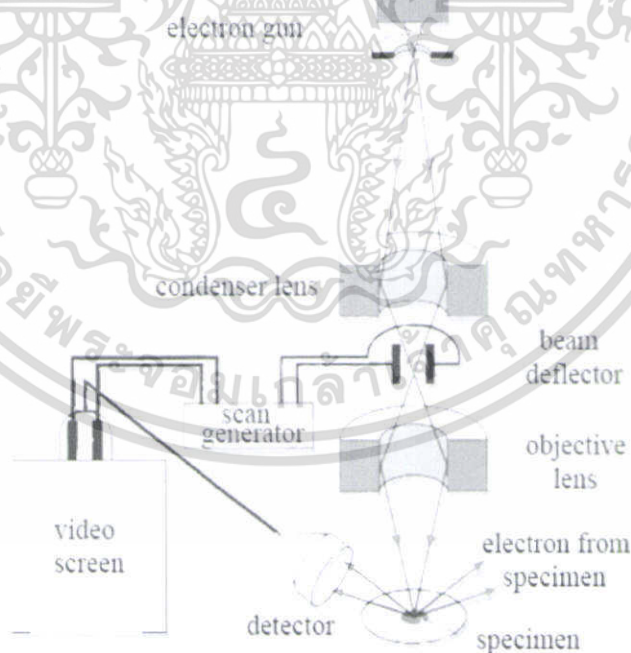
การทำงานของเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ รังสีเอ็กซ์ภายในเครื่องเกิดจากการให้กระแสไฟฟ้ากับเส้นลวด ฟิลาเมนต์ (filament) ที่อยู่ภายใต้สภาวะสุญญากาศในหลอดกำเนิดรังสีเอ็กซ์ เมื่อเส้นลวดร้อนขึ้นและเกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนออกจากเส้นลวด อิเล็กตรอนเหล่านี้จะถูกเร่งด้วยความต่างศักย์สูง ทำให้เคลื่อนที่ด้วยความเร็วสูงจากเส้นลวดฟิลาเมนต์ที่เป็นขั้วแคโทด พุ่งเข้าชนขั้วแอโนดที่ทำจากโลหะทองแดง อิเล็กตรอนที่พุ่งเข้าทำให้อิเล็กตรอนวงในสุดของอะตอมทองแดง (K-shell) จึงเกิดเป็นช่องว่าง ส่งผลให้อิเล็กตรอนวงนอกที่อยู่ถัดมา (L และ M-shell) เกิดการลดระดับชั้นพลังงานลงมาแทนที่ช่องว่างนั้นและคายพลังงานออกมาในรูปรังสีเอ็กซ์ดังรูปที่ 2.16 รังสีเอ็กซ์ที่ปล่อยออกมาจากหลอดกำเนิดรังสีเอ็กซ์ไปตกกระทบบนสารตัวอย่าง และรังสีเอ็กซ์ที่เลี้ยวเบนออกจากสารตัวอย่างจะถูกตรวจจับด้วยอุปกรณ์ตรวจจับรังสีเอ็กซ์ กฎของแบรกก์ในทางผลึกวิทยา (Crystallography) สามารถมองผลึกว่าประกอบด้วยระนาบของอะตอมต่างๆ แต่ระนาบต่างๆในผลึกไม่ได้ก่อให้เกิดการเลี้ยวเบนเสมอไป ระนาบใดที่รังสีเอ็กซ์ตกกระทบแล้วกระเจิงออกมาสอดคล้องกับกฎของแบรกก์ เรียกว่า ระนาบแบรกก์ (Bragg plane) มุมที่รังสีสะท้อนทำกับระนาบที่ขนานกับรังสีตกกระทบ เรียกว่า มุมเลี้ยวเบน (Diffraction angle) ซึ่งมีค่าเป็น 2 เท่าของมุมสะท้อน เมื่อนำฟิล์มบางที่เตรียมขึ้นมาไว้วัดด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer ความเข้มของรังสีเอ็กซ์ที่เลี้ยวเบนและมุมเลี้ยวเบนต่างๆจะถูกตรวจหา ค่าทั้งสองจะนำไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของฟิล์ม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บาง กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มและมุมเลี้ยวเบนที่ได้ เรียกว่า รูปแบบการเลี้ยวเบน (Diffraction pattern) ดังรูปที่ 2.17 ซึ่งจะมีลักษณะเฉพาะสำหรับธาตุหรือสารประกอบชนิดเดียวกัน



รูปที่ 2.17 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์



รูปที่ 2.18 แผนภาพส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.10.2 เครื่องมือวิเคราะห์เชิงพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราด (Scanning Electron Microscope : SEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราด เป็นกล้องจุลทรรศน์ที่ใช้ลำอิเล็กตรอนพลังงานสูงในการตรวจสอบ และมีประสิทธิภาพของกำลังขยายสูง กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราดใช้ศึกษาสัณฐานและลักษณะพื้นผิวของสารตัวอย่างที่ทำการตรวจสอบในรูปแบบภาพ 3 มิติ โดยอาศัยอิเล็กตรอนที่สะท้อนจากผิวหน้าของสารตัวอย่างในการสร้างภาพ หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราด พิจารณารูปที่ 2.18 เริ่มจากแหล่งกำเนิดของอิเล็กตรอน (electron gun) ซึ่งเป็นขั้วแคโทด ทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนจาก ฟิลาเมนต์ (filament) และใช้สนามไฟฟ้าในช่วง 1-40 kV ในการเร่งกลุ่มอิเล็กตรอน หลังจากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นถูกบีบให้เป็นลำอิเล็กตรอนด้วย condenser lens สามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนมีขนาดใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ หากต้องการภาพที่มีความคมชัด ควรปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก และปรับโฟกัสของลำอิเล็กตรอนด้วย objective lens ซึ่งลำอิเล็กตรอนที่ตกกระทบผิวของหน้าสารตัวอย่างมีขนาดเล็กมาก scan coil จึงทำหน้าที่ควบคุมการกวาดของลำอิเล็กตรอนให้กวาดจากซ้ายไปขวา บนระนาบ x-y จนครบพื้นที่ ที่กำหนดไว้แน่นอนแล้ว สัญญาณของลำอิเล็กตรอนที่สะท้อนออกมาพุ่งเข้าสู่หัววัด และหัววัดรับสัญญาณที่สะท้อนจากผิวหน้าของสารตัวอย่าง พร้อมทำการแปลงสัญญาณที่ได้เป็นสัญญาณไฟฟ้าด้วยชุดระบบทางอิเล็กทรอนิกส์ การสะท้อนของสัญญาณนั้นขึ้นอยู่กับลักษณะผิวหน้าของสารตัวอย่าง ถ้าผิวหน้าตัวอย่างเรียบ อิเล็กตรอนสะท้อนเป็นออกสัญญาณที่ดี และตรงผิวหน้าสารตัวอย่างเป็นหลุมลึก อิเล็กตรอนสะท้อนออกเป็นสัญญาณได้น้อย หรือ หัววัดรับสัญญาณได้น้อย ความแตกต่างของการส่งสัญญาณนี้ เป็นการสร้างภาพผ่านข้อมูลการสะท้อนจากผิวหน้าสารตัวอย่างของลำอิเล็กตรอน ภาพที่เกิดขึ้นจึงแสดงลักษณะพื้นผิวของสารตัวอย่าง

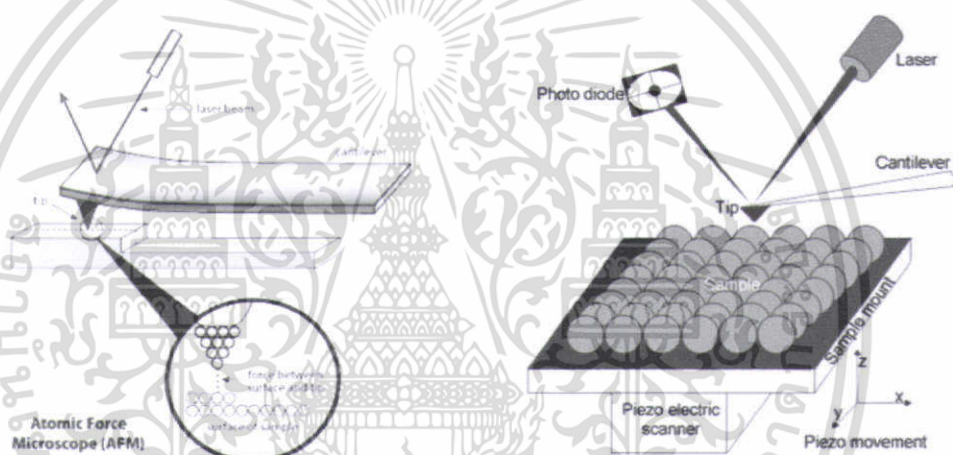
### 2.9.3 เครื่องมือวิเคราะห์เชิงพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (Atomic Force Microscope : AFM)

กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจสอบลักษณะพื้นผิวของสารตัวอย่างหรือฟิล์มบางในระดับนาโน โดยอาศัยอันตรกิริยาของแรงระหว่างอะตอม (atomic force) ระหว่างหัวเข็มวัดกับพื้นผิวของสารตัวอย่างเพื่อสร้างเป็นภาพ ดังรูปที่ 2.19 สามารถตรวจวัดบนพื้นผิวที่เป็นฉนวนและนำไฟฟ้าได้ เช่น พื้นผิว โพลีเมอร์ เซรามิก คอมโพสิต กระจก โมเลกุลทางชีวภาพต่างๆ เป็นต้น หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม แสงเลเซอร์ที่ส่งไปยังส่วนปลายของคาน (cantilever) ที่มีเข็ม (tip) ติดอยู่ส่วนปลายของคาน เพื่อส่งสัญญาณการบิดตัวของคาน เข้าสู่หัววัด เมื่อการผ่านแสงเลเซอร์ไปที่กับส่วนปลายของคานที่มีขนาดระดับอะตอมในระยะใกล้ ซึ่งปลายเข็มที่ติดอยู่กับของคานนั้นจะไปสัมผัสแบบกระดกในทิศทางขึ้นและลงกับพื้นผิวของวัตถุ แรงปฏิกิริยาที่กระทำในแนวตั้งฉากที่เกิดขึ้นระหว่างอะตอมของพื้นผิวสารตัวอย่างกับปลายเข็มจะดึงคาน ทำให้คานโก่งงอตัวตามพื้นที่สูงต่ำของพื้นผิว แสงเลเซอร์ที่สะท้อนจากคาน เกิดการเปลี่ยนทิศทางการสะท้อนตามการบิดและโก่งงอตัวของคาน ดังนั้นจึงสามารถวัดขนาดของแรงเชิงปฏิสัมพันธ์ ระหว่างความสัมพันธ์เชิงตำแหน่งของส่วนปลายเข็มและพื้นผิวของวัตถุ และนำมาแปลงสัญญาณรวมกันเพื่อนำมาสร้างเป็นภาพพื้นผิวที่เป็นลักษณะเชิงโครงสร้างระดับอะตอมที่มีกำลังการขยายสูง

วิธีการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบใช้แรงอะตอม ที่นำมาใช้งานทางด้านการวิเคราะห์สมบัติทางพื้นผิวนั้น สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 วิธี ได้แก่

1. การสัมผัสแบบต่อเนื่อง เป็นการสัมผัสพื้นผิวพร้อมกับการลากปลายเข็มแหลมไปบนพื้นผิวนั้นๆ ตลอดเวลา ข้อเสียของวิธีนี้คือ จะทำให้เกิดแรงต้านในแนวของการเคลื่อนที่ซึ่งขนานกับพื้นผิว และอาจเป็นสาเหตุทำให้คานของโพรบที่ใช้วัดเกิดการโก่งงอตัวหรือเกิดบิดเบี้ยวไป โดยที่มีได้เกิดจากแรงดึงดูดที่ปลายเนื่องจากรางในแนวตั้งฉากเพียงอย่างเดียว จึงทำให้ข้อมูลความสูงของพื้นผิวที่วัดได้นั้นอาจผิดไปจากความสูงที่แท้จริง

2. การสัมผัสแบบไม่ต่อเนื่อง เป็นการสัมผัสพื้นผิวโดยให้ปลายแหลมสัมผัสกับพื้นผิวเป็นระยะเวลาสั้นๆ ในแนวตั้งฉากกับพื้นผิว (คล้ายกับการใช้ปลายนิ้วเคาะโต๊ะเป็นจังหวะ) ด้วยลักษณะการสัมผัสแบบนี้แรงต้านในแนวตั้งฉากจะไม่เกิดขึ้น แต่เนื่องจากปลายแหลมสัมผัสพื้นผิวเป็นระยะสั้นๆ จึงทำให้เกิดการสั่นของคาน ซึ่งจะส่งผลให้ค่าสัญญาณที่ตรวจวัดได้นั้นไม่คงที่หรือไม่แม่นยำได้



รูปที่ 2.19 แผนภาพหลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม

#### 2.10.4 เครื่องมือวิเคราะห์การทะลุผ่านของแสงด้วยเครื่องอัลตราไวโอเล็ตและวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV – Vis spectrophotometer)

เครื่อง UV-Vis spectrophotometer เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจวัดปริมาณแสงที่ทะลุผ่านหรือถูกดูดกลืน ในย่านรังสียูวีและแสงขาวหรือแสงในย่านที่ตามองเห็น โดยสารตัวอย่าง มีความยาวคลื่นแสงสัมพันธ์กับ ปริมาณ และชนิดของสาร สารตัวอย่างที่นิยมตรวจสอบด้วยวิธีนี้ มักเป็นสารอินทรีย์ สารประกอบเชิงซ้อน และสารอนินทรีย์ เนื่องจากมีความสามารถในการดูดกลืนแสงในย่านรังสียูวีและช่วงแสงขาวได้ หลักการการวัดการทะลุผ่านและการดูดกลืนของแสง คือ เมื่อมีการฉายแสงให้กับโมเลกุลของสารตัวอย่างในช่วงรังสียูวีหรือแสงขาวที่ค่าพลังงานที่เหมาะสม อิเล็กตรอนภายในอะตอมมีการดูดกลืนแสงแล้วเกิดการเปลี่ยนสถานะไปอยู่ในระดับชั้นพลังงานที่สูงกว่า เมื่อทำการวัดปริมาณของแสงที่ผ่านหรือสะท้อนออกจากสารตัวอย่างเทียบกับแสงจากแหล่งกำเนิดที่มีความยาวคลื่นค่าต่างๆ ตามกฎของเบียร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

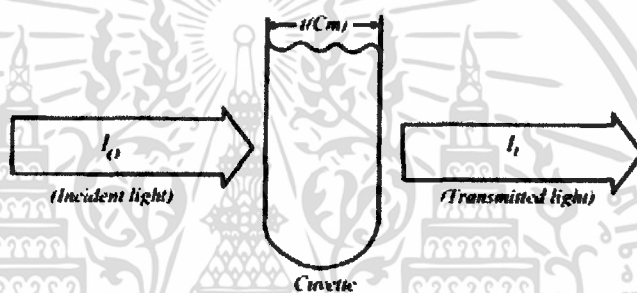
และแลมเบิร์ต (Beer-Lambert law) ค่าการดูดกลืนแสงของสารจะแปรผันกับจำนวนโมเลกุลที่มีการดูดกลืน ซึ่งปริมาณการดูดกลืนรังสีขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายและความหนาของสารตัวอย่าง

เมื่อลำแสงผ่านเข้าไปในสารตัวอย่าง คือ  $I_0$  และปริมาณแสงที่สามารถทะลุผ่านออกมา คือ  $I$  ดังรูปที่ 2.20 สามารถเขียนสมการการทะลุผ่านของแสง (Transmittance: T) ได้ดังนี้

$$T = \frac{I_0}{I} \quad (2.8)$$

สมการการดูดกลืน (absorbance: A)

$$A = \log \frac{I_0}{I} = -\log T \quad (2.9)$$



รูปที่ 2.20 การเดินทางของแสงทะลุผ่านสารตัวอย่าง

โดยทั่วไปการแสดงผลค่าการทะลุผ่านของแสงในรูปของ %T

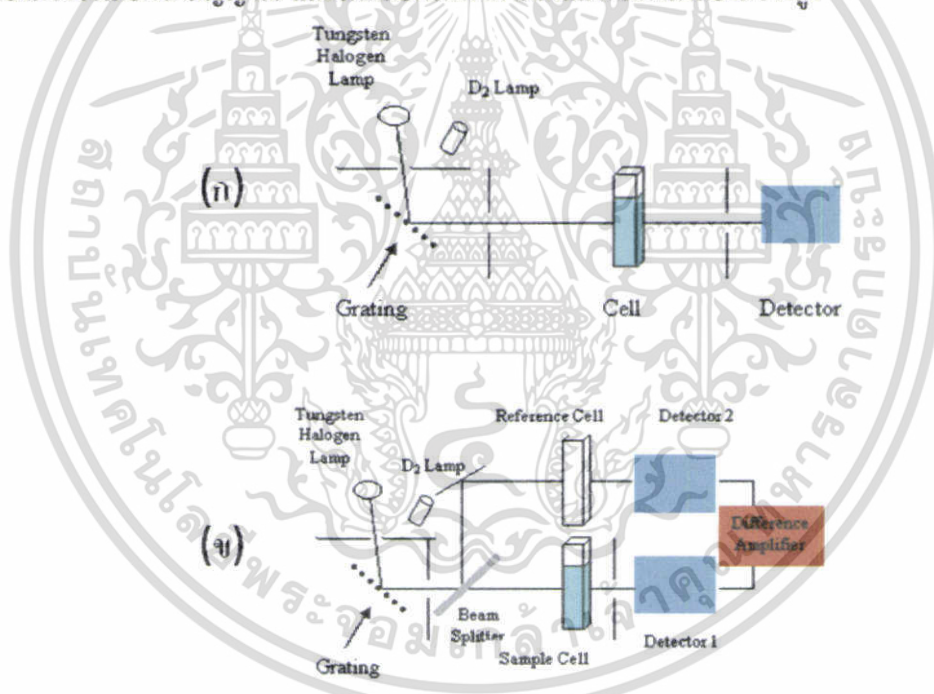
$$\%T = \frac{I}{I_0} \times 100\% \quad (2.10)$$

โดยส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่อง UV-Vis spectrophotometer ได้แก่ แหล่งกำเนิดแสง โมโนโครเมเตอร์ และเครื่องตรวจวัด วัสดุที่นิยมใช้เป็นแหล่งกำเนิดแสง คือ หลอดทังสเตนฮาโลเจน เพราะหลอดทังสเตนฮาโลเจนมีการให้แสงอย่างต่อเนื่องในช่วงความยาวคลื่น 320-2500 นาโนเมตร ซึ่งอยู่ในช่วงความยาวคลื่นของแสงขาว ส่วนวัสดุที่นิยมนำมาใช้เป็นแหล่งกำเนิดแสงในย่านยูวี คือ หลอดไฮโดรเจนหรือดีทีที่เรียม ซึ่งให้แสงในช่วงความยาวคลื่น 160-375 นาโนเมตร เนื่องจากแหล่งกำเนิดแสงนั้นมีความยาวคลื่นค่าต่างๆ ดังนั้นจึงนำโมโนโครเมเตอร์มาใช้เพื่อเป็นตัวกระจายแสงออกเป็นแสงที่มีความยาวคลื่นค่าเดียวตามที่ต้องการ หลังจากนั้นแสงที่มีความยาวคลื่นค่าเดียวส่งผ่านไปยังสารตัวอย่าง และแสงที่ทะลุผ่านสารตัวอย่างนั้น เดินทางเข้าสู่เครื่องตรวจวัด เพื่อวัดความเข้มของรังสีที่ถูกดูดกลืน โดยการแปลงพลังงานคลื่นรังสีเป็นพลังงานไฟฟ้า ผลของสเปกตรัมที่ได้ แสดงในรูปของกราฟระหว่าง การ

ดูดกลืนหรือการทะลุผ่าน กับค่าความยาวคลื่น ดังนั้นจึงสามารถระบุชนิดและปริมาณของสารต่างๆ ที่มีอยู่ในตัวอย่างได้ เครื่อง UV-Vis spectrophotometer สามารถแบ่งได้เป็น 2 ระบบ คือ

1. **แบบลำแสงเดี่ยว (single beam type)** ใช้ลำแสงลำเดียวกัน ส่งผ่านทั้งสารตัวอย่างและสารอ้างอิง ดังรูปที่ 2.21 (ก) โดยปรับความเข้มของการทะลุผ่านของแสง เป็น 100 %T เมื่อแสงเดินทางผ่านสารอ้างอิง หลังจากนั้นวัดค่าการทะลุผ่านหรือการดูดกลืนของสารตัวอย่างเทียบกับสารอ้างอิง ในการวัดแบบลำแสงเดี่ยวนี้มีข้อดีตรงที่มีองค์ประกอบน้อยและแสงสามารถผ่านไปยังสารตัวอย่างมากกว่าแบบอื่น แต่มีข้อเสียตรงที่มีเสถียรภาพในการอ่านค่าต่ำและค่าเกิดการเปลี่ยนแปลงได้ง่าย

2. **แบบลำแสงคู่ (double beam type)** แสงจากแหล่งกำเนิดแยกออกเป็น 2 ลำ โดยแสงลำหนึ่งจะผ่านสารอ้างอิง ขณะที่อีกลำจะผ่านสารตัวอย่าง ดังรูปที่ 2.21 (ข) ส่งผลให้ความเข้มแสงที่ผ่านสารตัวอย่างลดลงครึ่งหนึ่ง นอกจากนี้การวัดแบบลำแสงคู่มีวงจรขยายสัญญาณที่ได้จากการเปรียบเทียบสัญญาณที่ได้รับจากสารตัวอย่างกับสารอ้างอิงอยู่ตลอดเวลา ดังนั้นจึงมีเสถียรภาพในการวัดความเข้มแสงที่ต่ำมาก แต่ข้อเสียของเครื่องชนิดลำแสงคู่ คือ มีองค์ประกอบซับซ้อน เนื่องจากใช้ตัวไวแสงอันเดียว จึงต้องมีวงจรเลือกวัดสัญญาณ และให้หลอดไฟฟ้ากำเนิดแสงที่มีกำลังส่องสว่างสูง



รูปที่ 2.21 แบบจำลองการจัดเรียงอุปกรณ์ของเครื่อง UV-Vis spectrophotometer (ก) แบบลำแสงเดี่ยว และ (ข) แบบลำแสงคู่

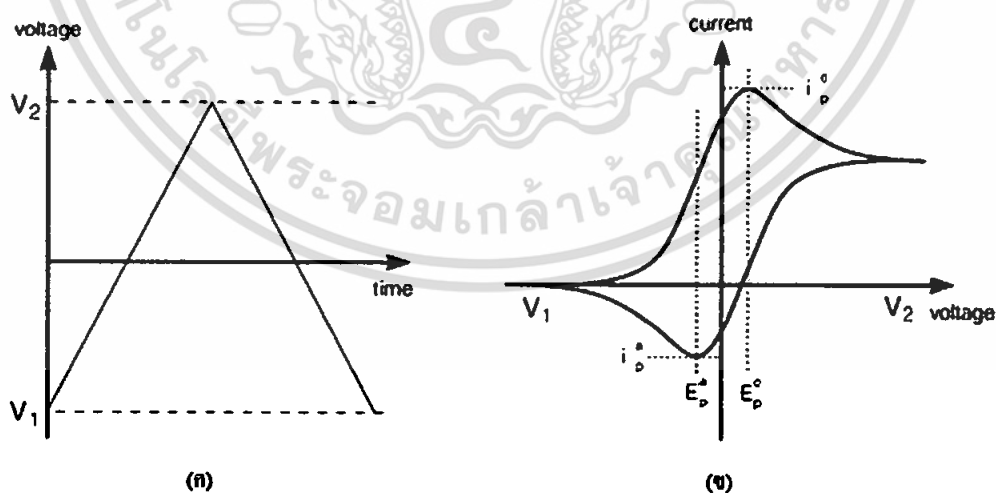
### 2.10.5 เครื่องมือวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้าด้วยเครื่องโวลแทมเมตรีแบบรอบ (Cyclic voltammogram)

โวลแทมเมตรี [14] เป็นการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้ากับศักย์ไฟฟ้าที่ให้กับอิเล็กโทรดทำงาน ปฏิกิริยาที่มีการถ่ายโอนอิเล็กตรอนสามารถเกิดได้ที่อิเล็กโทรดได้ถ้ามีศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสม ซึ่งปฏิกิริยาดังกล่าวถูกกำหนดโดยความเข้มข้นที่พื้นผิวของสารที่มีสมบัติทางไฟฟ้าบางตัว

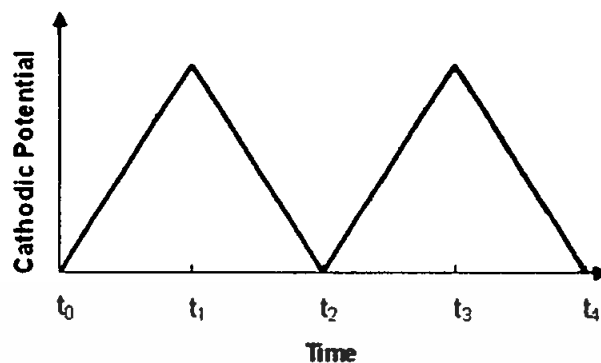
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กระแสที่เกิดขึ้นจะเกิดชั่วขณะแล้วลดลงอย่างรวดเร็วเป็นค่าศูนย์ นอกจากมีกลไกบางอย่างที่จะทำให้เกิดการขนส่งสารไปยังพื้นผิวอิเล็กโทรดอย่างต่อเนื่อง และกลไกที่คล้ายกันนี้ต้องสามารถกำจัดผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาออกจากพื้นผิวด้วยเช่นกัน ในงานวิจัยนี้ได้ใช้โวลแทมเมตรีชนิดกระแสตรงแบบรอบ เป็นเครื่องมือวิเคราะห์ที่ใช้ศึกษากลไกของระบบรีดอกซ์ (redox reaction) โดยเฉพาะในการกำหนดและการหาคุณสมบัติของคูรีดอกซ์ ข้อดีของโวลแทมเมตรีแบบรอบ คือ เป็นวิธีที่ให้ข้อมูลที่ต้องการพิจารณาอย่างรวดเร็วเกี่ยวกับอุณหพลศาสตร์ของกระบวนการรีดอกซ์ และจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาที่มีการถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่แตกต่างกัน ปฏิกิริยาเคมีแบบคู่หรือกระบวนการดูดซับ และสามารถระบุตำแหน่งของศักย์ไฟฟ้ารีดอกซ์ของสปีชีส์ที่มีฤทธิ์ทางไฟฟ้าได้อย่างรวดเร็ว ซึ่งเป็นลักษณะสำคัญของโวลแทมเมตรีแบบรอบ

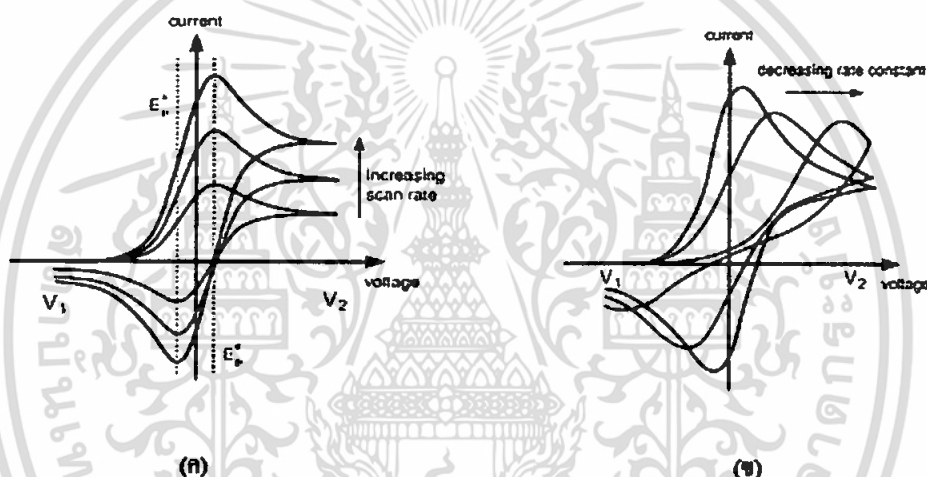
หลักการการทำงานของโวลแทมเมตรีแบบรอบ [15] เป็นการให้ศักย์ไฟฟ้าเชิงเส้นตรงแบบคลื่นสามเหลี่ยม ดังรูปที่ 2.22 (ก) ให้กับระบบเซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบสามอิเล็กโทรด โดยมีโพเทนชิออสแตททำหน้าที่ควบคุมศักย์ไฟฟ้าและวัดกระแสที่เกิดจากศักย์ไฟฟ้าที่ให้กับเซลล์ และแสดงออกมาเป็นการพล็อตระหว่างกระแสที่เกิดขึ้นกับศักย์ไฟฟ้าที่ให้การตอบสนองที่อยู่ในรูปกระแสของการสแกนไปข้างหน้า ดังรูปที่ 2.22 (ข) การเพิ่มจำนวนรอบในการวัดโดยการป้อนศักย์ไฟฟ้าเชิงเส้นตรงแบบคลื่นสามเหลี่ยม ดังรูปที่ 2.23 ซึ่งพารามิเตอร์ที่สำคัญของการกระตุ้นแบบรอบได้แก่ ศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น (initial potential) ทิศทางการกวาดเริ่มต้น (initial sweep direction, +/-) ศักย์ไฟฟ้าสูงสุด (maximum potential) ศักย์ไฟฟ้าต่ำสุด (minimum potential) ศักย์ไฟฟ้าสุดท้าย (final potential) อัตราการสแกน (scan rate) ซึ่งตัวอย่างค่าพารามิเตอร์ที่ใช้ในการวัดแตกต่างกันมีผลต่อกราฟการวิเคราะห์ระหว่างกระแสกับศักย์ไฟฟ้า แสดงดังรูปที่ 2.24 (ก) และ (ข) แสดงผลของการเพิ่มค่าอัตราการสแกนและลดค่าอัตราการสแกน ตามลำดับ



รูปที่ 2.22 (ก) การให้ศักย์ไฟฟ้าเชิงเส้นตรงแบบคลื่นสามเหลี่ยม และ (ข) กราฟผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องโวลแทมเมตรีแบบรอบ



รูปที่ 2.23 การป้อนศักย์ไฟฟ้าเชิงเส้นตรงแบบวัดหลายรอบ



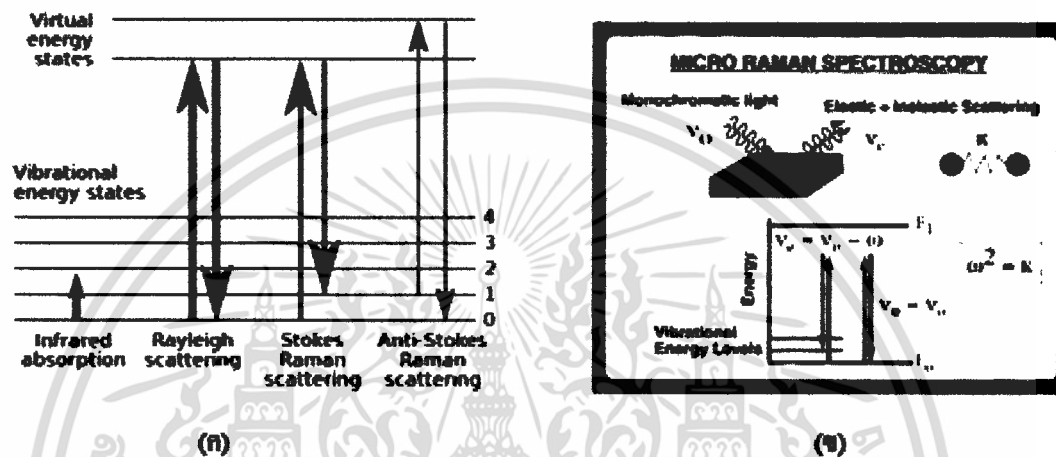
รูปที่ 2.24 กราฟผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องโวลแทมเมตรีแบบรอบ ที่เปลี่ยนแปลงอัตราการสแกน (ก) เพิ่มค่าอัตราการสแกน และ (ข) ลดค่าอัตราการสแกน

### 2.10.6 เครื่องมือวิเคราะห์พื้นระเคมีและตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่องรามานสเปกโทรสโคปี (Raman Spectroscopy)

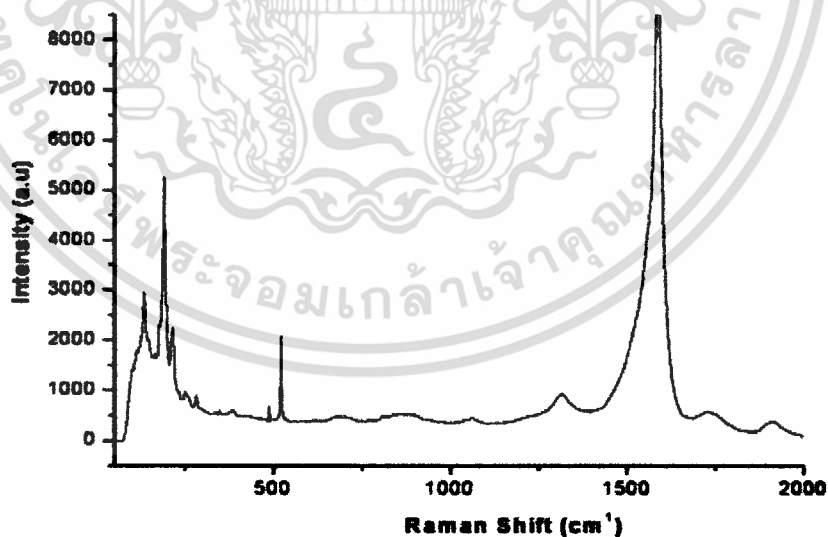
รามานสเปกโทรสโคปี [16] เป็นเครื่องมือวิเคราะห์ที่ใช้ศึกษาสูตรโครงสร้างโมเลกุล กับพื้นระเคมี ตรวจสอบหมู่ฟังก์ชัน ตรวจสอบองค์ประกอบหลักจากสารผสมที่ซับซ้อน ใช้วิเคราะห์เชิงปริมาณของสารอินทรีย์ สารอนินทรีย์และสารชีวโมเลกุล ใช้ศึกษาเพื่อหาส่วนประกอบ โครงสร้าง ความเสถียรของสารประกอบเชิงซ้อน และรามานสเปกตรัมมีความสัมพันธ์กับอินฟราเรดสเปกตรัม แต่ให้ข้อมูลที่นอกเหนือจากที่ได้จากอินฟราเรดสเปกตรัม หลักการการวิเคราะห์ด้วยเครื่องรามานสเปกโทรสโคปี อาศัยการวัดการกระเจิงของคลื่นแสงหลังจากได้ชนกับโมเลกุลที่กำลังสั่นและหมุนอยู่ เนื่องจากโมเลกุลที่มีการสั่นแบบสมมาตรจะไม่สามารถถูกกระตุ้นด้วยคลื่นอินฟราเรด เพราะว่าโมเลกุลไม่มีการเปลี่ยนแปลงโมเมนต์ขั้วคู่ภายในโมเลกุล อย่างไรก็ตามพื้นระของโมเลกุลดังกล่าวยังคงมีการสั่นและพบว่าเทคนิครามานสามารถจะให้สเปกตรัมของโมเลกุลดังกล่าวได้ โดยการผ่านคลื่นแสงเอกรงค์ไปยังโมเลกุลที่มีการสั่น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แบบสมมาตร ถ้าคลื่นแสงชนกับโมเลกุลแบบยืดหยุ่นจะได้คลื่นแสงที่กระเจิงหลังจากการชนแล้วมีพลังงานเท่ากับพลังงานของคลื่นแสงที่ตกกระทบโมเลกุล การกระเจิงในลักษณะแบบนี้เรียกว่าการกระเจิงแบบเรย์เล (Rayleigh scattering) แต่ถ้าการชนกับโมเลกุลเป็นการชนแบบไม่ยืดหยุ่น จะได้คลื่นแสงที่กระเจิงหลังการชนแล้วอาจมีพลังงานสูงกว่าหรือต่ำกว่าพลังงานของคลื่นแสงที่ตกกระทบโมเลกุล การกระเจิงในลักษณะแบบนี้เรียกว่า การกระเจิงแบบรามาน ดังรูปที่ 2.25 (ก)



รูปที่ 2.25 (ก) การกระเจิงแบบรามาน และ (ข) แผนภาพการทำงานของเครื่องรามานสเปกโทรสโกปี



รูปที่ 2.26 ตัวอย่างกราฟการวิเคราะห์ด้วยเครื่องรามานสเปกโทรสโกปี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

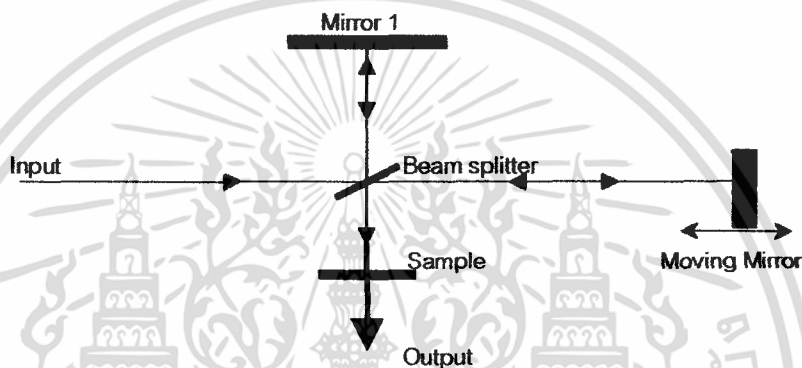
รูปที่ 2.25 (ข) แสดงหลักการการทำงานของเครื่องรามานสเปกโทรสโกปี อาศัยคลื่นแสงที่มีความเข้มสูงผ่านไปที่โมเลกุลโดยใช้คลื่นแสงจากเลเซอร์ เนื่องจากความเข้มของ การกระเจิงแบบรามาน มีค่าประมาณ  $10^{-10}$ - $10^{-12}$  เท่าของคลื่นแสงที่ตกกระทบโมเลกุลซึ่งทำให้ตรวจวัดยาก จึงจำเป็นต้องใช้คลื่นแสงที่มีความเข้มสูง เมื่อแสงตกกระทบโมเลกุลจะเกิดการบิดเบี้ยว (distortion) อันเนื่องมาจากการกระจายของกลุ่มหมอกอิเล็กทรอนิกส์รอบๆ พันธะเคมีในโมเลกุล ตามด้วยการกระเจิงแสงขณะกลับสู่สภาวะพื้น โมเลกุลจะอยู่ในรูปบิดเบี้ยว เป็นผลมาจากการที่โมเลกุลถูกโฟลาไรซ์และเกิดการเหนี่ยวนำให้เกิดสภาพชั่วขึ้นมาชั่วคราว สภาพชั่วจะหายไปเมื่อโมเลกุลดังกล่าวคายคลื่นแสงออกมาโดยการผ่อนคลาย (relaxation) การกระเจิงแสงขึ้นอยู่กับว่าโมเลกุลนั้นมีพันธะเคมีที่สามารถจะถูกทำให้เกิดการบิดเบี้ยวไปจากตำแหน่งสมดุลมากน้อยเพียงใด จึงกล่าวได้ว่า การเกิดสภาพชั่วขึ้นมาชั่วคราวของพันธะเคมี มีผลต่อการกระเจิงและทำให้เกิด Raman shift มากกว่าการเปลี่ยนแปลงโมเมนตัมชั่วๆ ตัวอย่างกราฟรามานเปกตรัม ดังแสดงในรูปที่ 2.26 โดยที่เลขคลื่น (wavenumber) หรือความถี่ของกัมมันตภาพรังสีที่ใช้ประโยชน์ทางด้านคุณภาพวิเคราะห์ ส่วนความเข้ม (intensity) ระบุถึงปริมาณมากน้อยของสารและใช้ประโยชน์ทางด้านปริมาณวิเคราะห์

#### 2.10.7 เครื่องมือวิเคราะห์พันธะและหมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มสเปกโตรสโคปี (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR)

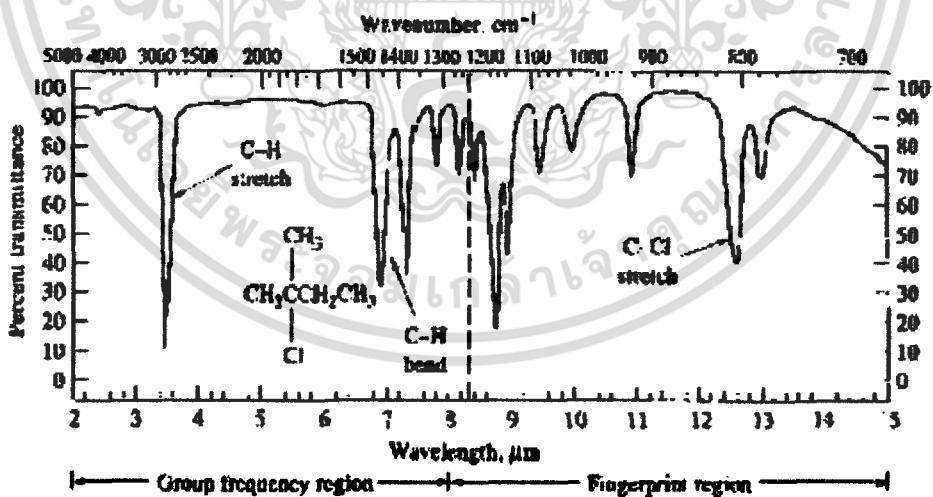
ฟูเรียร์ทรานฟอร์มสเปกโตรสโคปี เป็นเครื่องมือวิเคราะห์เชิงคุณภาพ เพื่อการยืนยันสูตรโครงสร้างของสารตัวอย่าง โดยการพิจารณา เปรียบเทียบจากอินฟราเรด สเปกตรัมของสารประกอบมาตรฐานกับตัวอย่าง ที่วัดในต้วกลางชนิดเดียวกัน เมื่อนำมาเปรียบเทียบกัน พิกัดต่อพิกัด ถ้าตรงกันเหมือนกันย่อมแสดงว่าเป็นสารชนิดเดียวกัน โดยวัดจากค่าการดูดกลืนแสง (absorption) หรือ การให้แสงผ่าน (transmission) หรือ ค่าการสะท้อนแสง (reflectance) ข้อดีของเครื่อง ฟูเรียร์ทรานฟอร์มสเปกโตรสโคปี สามารถวิเคราะห์ตัวอย่างโดยใช้เวลาน้อยมากและไม่สิ้นเปลืองสารเคมี จึงเป็นเครื่องมือวิเคราะห์หาสูตรโครงสร้างที่นิยมนำมาใช้

ฟูเรียร์ทรานฟอร์มสเปกโตรสโคปี เป็นเครื่องมือวิเคราะห์ขั้นสูงที่พัฒนามาจาก เครื่อง IR Spectrometer เพื่อให้สามารถทำงานได้รวดเร็วขึ้น มีความสามารถในการแยกสูง และสภาพไวสูง สามารถวิเคราะห์สารตัวอย่างที่มีปริมาณน้อยๆได้ แหล่งกำเนิดคลื่นอินฟราเรดของเครื่อง ฟูเรียร์ทรานฟอร์มสเปกโตรสโคปี เป็นแท่งเซรามิกที่เผาด้วยขดลวดความร้อน ทำให้เกิดรังสีอินฟราเรด สู่กระจกเงาที่ทำด้วยโลหะขัดมัน สะท้อนคลื่นแสงสู่ส่วนสำคัญคือตัวแยกแสง ( Beam Splitter) เพื่อแยกคลื่นแสงออกเป็นสองส่วนเท่าๆกัน ส่วนหนึ่งจะผ่านทะลุออกไป อีก ส่วนหนึ่งจะสะท้อนกลับสู่กระจกเงาที่คลื่นที่ได้ โดยมีแสงเลเซอร์ปรับระยะการเคลื่อนที่ของกระจก ให้มีระยะและทิศทางที่คลื่นแสงทั้งสองส่วนมารวมกันเป็นลำแสงเดี่ยวผ่านไปยังสารตัวอย่าง ซึ่งเรียกระบบนี้ว่า The Michelson Interferometer ดังแสดงในรูปที่ 2.27 เมื่อสารตัวอย่างได้รับพลังงานจากคลื่นรังสีอินฟราเรดที่พอเหมาะจะเกิดการสั่นหรือการหมุนของพันธะของโมเลกุลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงค่าโมเมนตัมชั่วๆของโมเลกุล ทำให้โมเลกุลเกิดการดูดกลืนแสง แล้ววัดแสงที่ส่งผ่านออกมา แสดงผลเป็นความสัมพันธ์ของความถี่หรือ wave number กับค่าการส่งผ่านของแสง เรียกว่า อินฟราเรด สเปกตรัม ดังรูปที่ 2.28 โดยที่อินฟราเรดสเปกตรัมเป็นข้อมูลเฉพาะตัวของสารแต่ละชนิด ซึ่งแตกต่างจากสารชนิดอื่น โมเลกุลที่มีพันธะต่างชนิดกันจะมีความถี่ของการ

ดูดกลืนคลื่นต่างกัน ทำให้ทราบข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างของโมเลกุลของสารนั้นๆว่ามีหมู่ฟังก์ชันอะไรบ้าง ในตำแหน่งไหน เช่น สารในกลุ่มแอลกอฮอล์ จะพิกของพันธะ O-H อยู่ที่ประมาณ 3,300-3,600  $\text{cm}^{-1}$  หมู่เอมีน มีพิกพันธะ N-H อยู่ที่ 3,500  $\text{cm}^{-1}$  สารเอสเทอร์ พิกของ หมู่C-O อยู่ที่ประมาณ 1,000-1,300  $\text{cm}^{-1}$  เป็นต้น เมื่อพิจารณาในรายละเอียดที่ปรากฏใน IR spectrum พิกในช่วง 1,350 – 4,000  $\text{cm}^{-1}$  จะเป็นช่วงความถี่ของแถบการดูดกลืนคลื่นแสงของพันธะในของหมู่ฟังก์ชันต่างๆที่ค่อนข้างคงที่ ซึ่งกำหนดเป็นย่านความถี่ของหมู่ฟังก์ชัน (Group functional region) และในช่วงประมาณ 910 – 1,350  $\text{cm}^{-1}$  จะได้แถบการดูดกลืนคลื่นแสง ที่มีลักษณะเป็นเอกลักษณ์เฉพาะตัว เรียกว่าย่านรอยพิมพ์นิ้วมือ (Finger print region)



รูปที่ 2.27 แผนภูมิระบบ The Michelson Interferometer



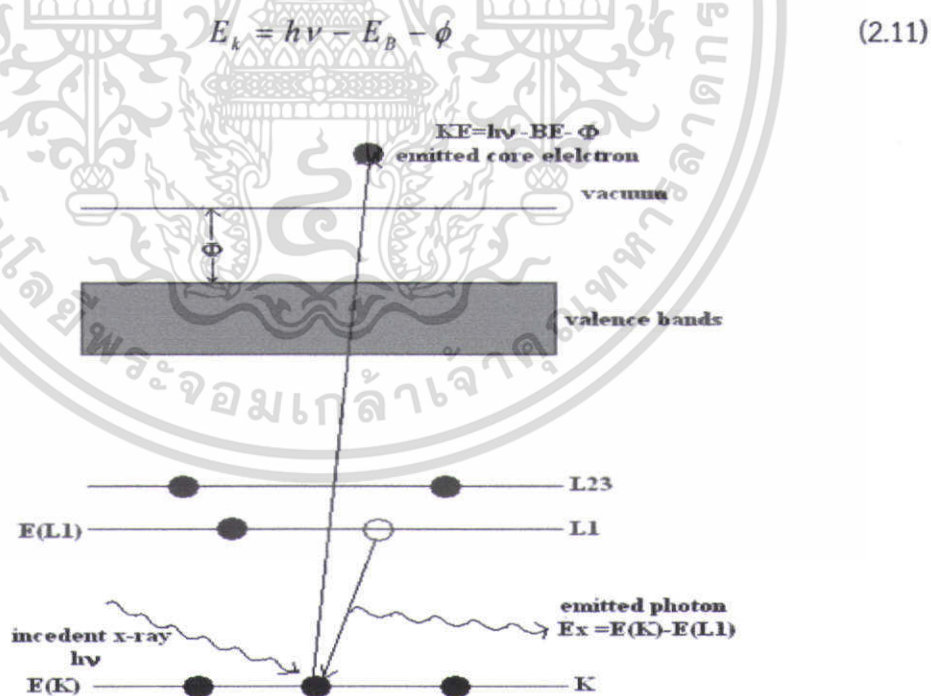
รูปที่ 2.28 ตัวอย่างผลการวิเคราะห์ด้วยฟูเรียร์ทรานฟอร์มสเปกโตสโคปี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.10.8 เครื่องมือวิเคราะห์สมบัติทางเคมีที่ระดับผิวของวัสดุด้วยเครื่องสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์

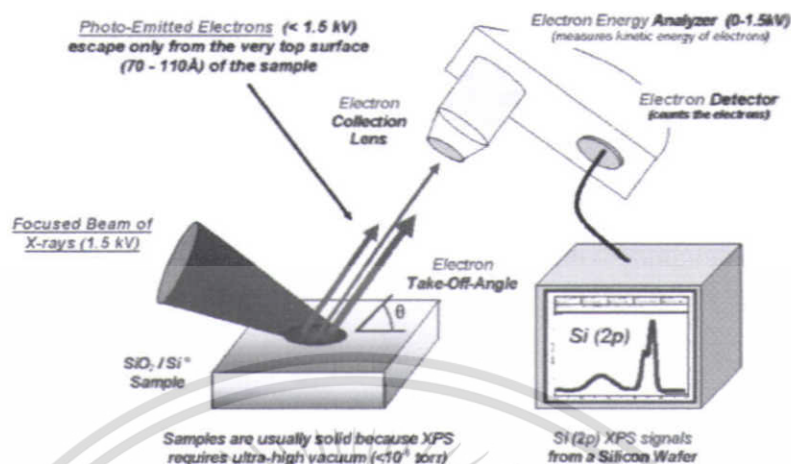
(X-ray photoelectron spectroscopy : XPS)

สเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ เป็นเครื่องมือวิเคราะห์เชิงคุณภาพที่ให้ข้อมูลสมบัติทางเคมีที่ระดับผิวของวัสดุในหลายแง่มุม เช่น ชนิดและจำนวนธาตุองค์ประกอบ โครงสร้างทางเคมี ชนิดพันธะทางเคมี และสถานะออกซิเดชันของอะตอม เป็นต้น โดยอาศัยหลักการพื้นฐานของปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริก เมื่อโฟตอนมาชนกับอิเล็กตรอนในอะตอมจะเกิดการถ่ายเทพลังงานให้กับอิเล็กตรอนจนหมด ส่งผลให้อิเล็กตรอนมีพลังงานสูงขึ้นจะสามารถหลุดจากแรงยึดเหนี่ยวของอะตอมได้ จึงหลุดออกจากอะตอมเป็นอิเล็กตรอนอิสระ (photoelectron) แต่อิเล็กตรอนจะต้องเสียพลังงานจำนวนหนึ่งก่อนจะหลุดออกไปจากอะตอม เรียกพลังงานนี้ว่า work function ( $\phi$ ) ซึ่งเป็นค่าคงที่ของแต่ละอะตอม ดังรูปที่ 2.29 โดยที่ XPS เป็นเทคนิคที่ใช้รังสีเอ็กซ์ไปทำให้อิเล็กตรอนจากออร์บิทัลของระดับพลังงานชั้นใน (inner-shell orbital) หลุดออกมา พลังงานของรังสีเอ็กซ์ที่นิยมใช้คือ  $MgK\alpha$  (1253.6 eV) และ  $AlK\alpha$  (1486.6 eV) ซึ่งเป็นค่าพลังงานที่มากกว่าพลังงานยึดเหนี่ยว ( $E_B$ ) ของอิเล็กตรอนในระดับพลังงานชั้น K อิเล็กตรอนที่หลุดออกมาจะถูกรวบรวมไว้ที่ตัวพลังงานอนาไลเซอร์ (energy analyser) และมีการวัดค่าพลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอน ( $E_k$ ) แผนภาพการทำงานแสดงดังรูปที่ 2.30



รูปที่ 2.29 การเกิดโฟโตอิเล็กตรอนในเซชัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.30 แผนภาพหลักการทำงานของเครื่องสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์

จากรูปที่ 2.29 แสดงการเกิดโฟโตอิเล็กตรอนในเซชัน เมื่ออิเล็กตรอนที่ระดับพลังงานชั้น K หลุดออกไปทำให้เกิดช่องว่างในระดับพลังงานชั้น K และเรียกอิเล็กตรอนตัวที่หลุดนี้ว่า 1s โฟโตอิเล็กตรอนหรือโฟโตอิเล็กตรอนปฐมภูมิ ซึ่งอิเล็กตรอนในระดับพลังงานชั้น K บางทีเรียกว่าแกนอิเล็กตรอน (core electron) มีค่าพลังงานไอออไนเซชัน ที่เป็นสมบัติเฉพาะทางของแต่ละธาตุมากกว่าค่าพลังงานไอออไนเซชันรวมในโมเลกุล ส่วนอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาจากชั้นเดียวกัน แต่มีเลขออกซิเดชันต่างกันจะทำให้ได้โฟโตอิเล็กตรอนสเปกตรัมในตำแหน่งที่มี  $E_b$  ต่างกัน เรียกว่าเกิด chemical shift หรือ energy resolution เช่น คาร์บอน 1s อิเล็กตรอนมีค่า  $E_b$  ในสภาวะพื้นเท่ากับ 284.5 eV แต่ในสภาวะที่คาร์บอนอะตอมถูกออกซิไดส์หรือมีเลขออกซิเดชันสูงขึ้น ค่า  $E_b$  ของอิเล็กตรอนจะเคลื่อนไปที่ 289.0 eV เป็นต้น การเกิด chemical shift จะทำให้มีการเลื่อนไปของพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 0.1 ถึง 10 eV ดังนั้นเทคนิค XPS จึงให้เส้นสเปกตรัมเฉพาะตัวของแต่ละธาตุที่มีในสารประกอบหรือในโลหะผสม

## 2.11. ทบทวนบทความวิจัย

K.K. Purushothaman และ G. Muralidharan [11] ศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิแอนนัลที่มีผลต่อสมบัติ อิเล็กโตรโครมิก ด้วยกระบวนการเตรียมฟิล์มบางแบบหมุนเคลือบ และอุณหภูมิแอนนัลเริ่มต้นที่ 250 -450 °C ปรากฏว่า ขนาดของโครงสร้างใหญ่ขึ้นเมื่ออุณหภูมิแอนนัลเพิ่มสูงขึ้น และมีผลกระทบต่อบรรยากาศอิเล็กโตรโครมิกพบว่า ที่อุณหภูมิแอนนัล 300 °C มีประสิทธิภาพดีที่สุด เพราะเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ความสามารถในการเปลี่ยนสีลดลง เนื่องจากฟิล์มบางเริ่มเปลี่ยนเฟส และมีขนาดของโครงสร้างใหญ่ขึ้น ซึ่งโครงสร้างลักษณะนี้ขัดขวางการเคลื่อนที่ของไอออนที่เคลื่อนที่เข้า-ออก ส่งผลให้ประสิทธิภาพการเปลี่ยนสีลดลง E. Ozkan Zayim [17] และคณะ ทำการศึกษาการเตรียมฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์ด้วยกระบวนการโซล-เจล ทั้งแบบจุ่มเคลือบ และหมุนเคลือบ (ใช้ nickel (II) ethylhexanoate เป็นสารตั้งต้น) เพื่อศึกษาผลกระทบของทั้ง 2 เทคนิคที่มีผลต่อบรรยากาศอิเล็กโตรโครมิก พบว่า ฟิล์มที่เตรียมจากทั้ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2 เทคนิค มีลักษณะผลึกคล้ายกัน คือ มีความอสัณฐาน (amorphous) แต่ลักษณะโครงสร้างพื้นที่ผิวของฟิล์มที่เตรียมจากเทคนิคแบบจุ่มเคลือบ มีความขรุขระมากกว่า และไม่สม่ำเสมอ เมื่อเทียบกับการเตรียมฟิล์มจากเทคนิคแบบหมุนเคลือบ จากการศึกษาสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์ฟิล์มที่เตรียมจากเทคนิคแบบหมุนเคลือบมีประสิทธิภาพดีกว่า คือ มีการเปลี่ยนสีของฟิล์มที่ดี และมีความคงทนมากกว่าฟิล์มที่เตรียมจากเทคนิคแบบหมุนเคลือบ Xianchun Lou และคณะ [18] ทำการปรับปรุงสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ของนิกเกิลออกไซด์ด้วยการเจือโบรอน โดยเตรียมด้วยกระบวนการโซล-เจล แบบหมุนเคลือบ เมื่อเพิ่มปริมาณการเจือโบรอน ค่าการทะลุผ่านของแสงเมื่ออยู่ในสถานะสี มีค่าลดลง ซึ่งเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพการเปลี่ยนสีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์ เนื่องจากโบรอนที่เจือ เข้าไปขัดขวางการเติบโตของผลึกนิกเกิลออกไซด์ ส่งผลให้ไอออนเคลื่อนที่เข้า-ออก ได้ง่าย ประสิทธิภาพการเปลี่ยนสีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์จึงเพิ่มขึ้น Lili Zho และคณะ [19] ศึกษาสมบัติทางแสงและสมบัติทางเคมีของฟิล์มบาง Cu-doped NiO ด้วยกระบวนการอิเล็กโตรเคมีคอล พบว่า เมื่อปริมาณการเจือ Cu เพิ่มขึ้น ลักษณะโครงสร้างของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์เริ่มเปลี่ยนเป็นเฟสกลายเป็น nanorod เพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้ค่าการทะลุผ่านของแสงในฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์ที่สถานะสีลดลง แต่ค่าการทะลุผ่านของแสงกลับเพิ่มขึ้นอีกครั้งเมื่อปริมาณการเจือ Cu เพิ่มถึงค่าๆ หนึ่ง นอกจากนี้เวลาที่ใช้ในการเปลี่ยนสีเร็วขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มบางที่ไม่มีการเจือ Cu จากการศึกษาบทความวิจัยเหล่านี้ สรุปได้ว่า การที่ฟิล์มบางจะมีสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ที่ดีขึ้น ขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย ถ้าต้องการฟิล์มที่มีการเปลี่ยนสีที่ดี ฟิล์มนั้นต้องมีลักษณะโครงสร้างที่มีความเป็นรูพรุน พื้นผิวสัมผัสผุ่มาก หรือขนาดโครงสร้างผลึกเล็ก ส่วนความไวหรือเวลาที่ใช้ในการเปลี่ยนสี ลักษณะโครงสร้างของฟิล์มควรเอื้ออำนวยต่อการเคลื่อนที่ของไอออน หรือลักษณะโครงสร้างที่ไอออนสามารถเคลื่อนที่เข้า-ออก สะดวก

## บทที่ 3

### ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย

ในปัจจุบันกระบวนการปลูกฟิล์มบาง สามารถแบ่งประเภทได้เป็น 2 ประเภท คือ ทางฟิสิกส์และทางเคมี ซึ่งรายละเอียดข้อดีและข้อเสียได้กล่าวมาแล้วในบทที่ 2 ดังนั้นงานวิจัยการปลูกฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์-ซิงค์นี้ จึงเลือกใช้กระบวนการปลูกฟิล์มทางเคมี แบบโซล-เจล ด้วยเทคนิคหมุนเคลือบ เนื่องจากกระบวนการนี้ สามารถเติมปริมาณสารเจือตามเงื่อนไขที่ต้องการได้ง่าย ราคาประหยัด การจัดการไม่ยุ่งยาก และสามารถทำในระบบเปิดได้ การเตรียมฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์-ซิงค์ในงานวิจัยนี้ใช้นิกเกิลอะซิเตทกับซิงค์อะซิเตทเป็นสารตั้งต้น ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิแอนนัลและปริมาณการเจือซิงค์ นอกจากการศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิแอนนัลและปริมาณการเจือซิงค์ที่มีต่อสมบัติทางโครงสร้างและพื้นผิวของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์-ซิงค์ ด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราด กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม ฟุเรียร์ทรานฟอร์มสเปกโตรสโคปี รามานสเปกโตรสโคปี และสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ วิเคราะห์สมบัติทางแสงด้วยเครื่องวัดการทะลุผ่านของแสง และสมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยเครื่องโวลแทมเมตรีแบบรอบ ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาสมบัติการเปลี่ยนสีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์-ซิงค์ ด้วยกระบวนการเปลี่ยนสี 2 วิธี คือ วิธีการอบยูวี/โอโซนและอิเล็กโตร

#### 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. นิกเกิลอะซิเตทเตตระไฮเดรต (nickel acetate tetrahydrate,  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )
2. ซิงค์อะซิเตท ไดไฮเดรต (zinc acetate dehydrate,  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )
3. เอทานอล (ethanol,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) บริสุทธิ์ 99.9%
4. ไดเอทานอลเอมีน (diethanolamine: DEA,  $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ )
5. ไอโซโพรพานอล (2-propanol,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ )
6. อะซิโตน (acetone,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ )

#### 3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

1. เครื่องแก้ว
2. เครื่องซังสาร
3. เครื่องอัลตราโซนิก
4. เตาอบยูวี/โอโซน
5. เตาอบความร้อน
6. เครื่องกวนสารละลายชนิดแม่เหล็กพร้อมให้ความร้อนและแท่งแม่เหล็กปั่นกวน
7. เครื่องหมุนเคลือบฟิล์มบาง
8. เตาเผาสาร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เครื่องแก้ว

เครื่องชั่งสาร

เครื่องกวนสารละลาย

เครื่องอัลตราโซนิก



เครื่องหมุนเคลือบ

เตาเผา

เตาอบยูวี/โอโซน

รูปที่ 3.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

### 3.3 ขั้นตอนการดำเนินงาน

#### 3.3.1 การเตรียมสารละลายโซล-เจล

ทำการเตรียมสารละลายโซล-เจล ที่เตรียมจาก นิกเกิลอะซิเตตและซิงค์อะซิเตตเป็นสารตั้งต้น ที่ปริมาณการเจือจาง 0% 5% 10% และ 20% เพื่อศึกษาผลกระทบของการเจือจางต่อโครงสร้างและสมบัติการเปลี่ยนสีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์ โดยที่ขั้นตอนการเตรียมสารมีดังนี้

1. ชั่งสาร  $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  และ  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  ที่มีความเข้มข้น 0.3 M ในอัตราส่วนการเจือจาง 5% 10% 20% ตามปริมาณ ดังตารางที่ 3.1
2. นำสารตั้งต้นที่เตรียมไว้ ละลายในเอทานอลบริสุทธิ์ 99.9 % ปริมาตร 50 มิลลิลิตร
3. เติม DEA 2.5 มิลลิลิตร ลงในสารละลายผสมระหว่างเอทานอลและสารตั้งต้น
4. กวนสารละลายที่เตรียมไว้ด้วยเครื่องกวนแบบแม่เหล็กที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ปล่อยให้เย็นลงที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตาราง 3.1 ปริมาณการเตรียมสารนิกเกิลออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ ที่ 50 มิลลิกรัม

ปริมาณการเจือซิงค์	นิกเกิลออกไซด์ (g)	ซิงค์ออกไซด์ (g)
0%	3.732	0
5%	3.546	0.164
10%	3.359	0.329
20%	2.986	0.658

### 3.3.2 การเตรียมฐานรองรับที่ใช้ในการปลูกฟิล์ม

งานวิจัยนี้ใช้กระจกโบโลซิลิกเกตและกระจกนำไฟฟ้า FTO (fluorine doped tin oxide,  $\text{SnO}_2:\text{F}$ ) เพื่อใช้เป็นฐานรองรับในการปลูกฟิล์มนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ก่อนการเตรียมฟิล์มบางต้องทำความสะอาดฐานรองรับด้วยกระบวนการดังนี้

1. ตัดวัสดุฐานรองรับให้มีขนาดตามต้องการ
2. นำวัสดุฐานรองรับมาทำความสะอาดด้วยน้ำยาล้างคราบไขมัน
3. ล้างวัสดุฐานรองรับด้วยน้ำไร้ประจุ โดยใช้เครื่องอัลตราโซนิก เป็นเวลา 10 นาที
4. ล้างวัสดุฐานรองรับด้วยอะซิโตน (acetone) โดยใช้เครื่องอัลตราโซนิก เป็นเวลา 10 นาที
5. ล้างด้วยไอโซโพรพานอล (isopropanol:IPA) ด้วยเครื่องอัลตราโซนิก เป็นเวลา 10 นาที
6. นำวัสดุฐานรองรับไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 °C
7. อบวัสดุฐานรองรับด้วยเครื่อง UV/ไอโซน เป็นเวลา 10 นาที
8. อบวัสดุฐานรองรับด้วยเครื่องอบ ที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 30 นาที

### 3.3.3 การเตรียมฟิล์มนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ด้วยวิธีการหมุนเคลือบ

การเตรียมฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ด้วยวิธีการหมุนเคลือบ โดยนำฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ 5% เพื่อศึกษาเงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการแอลนิต และเตรียมฟิล์มบางที่เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือซิงค์ เพื่อศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิและปริมาณการเจือซิงค์ต่อการก่อตัวเป็นผลึกของฟิล์มฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ มีขั้นตอนดังนี้

1. นำวัสดุฐานรองรับที่เตรียมไว้มาอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที
2. นำวัสดุฐานรองรับที่อบเสร็จแล้ว วางลงบนแป้นหมุน
3. เปิดระบบสูญญากาศเพื่อยึดแผ่นวัสดุฐานรองรับกับแป้นหมุน
4. หยดโซล-เจลให้คลุมประมาณ 90 เปอร์เซ็นต์ของแผ่นแก้ว
5. หมุนเคลือบด้วยความเร็วในการหมุน 2500 รอบต่อนาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

6. เมื่อเสร็จแล้วนำวัสดุฐานรองรับที่ผ่านการเคลือบด้วยสารละลายโซ-เจล ไปอบที่อุณหภูมิ ประมาณ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที
7. ทำการหมุนเคลือบซ้ำ เป็นจำนวน 8-10 รอบ
8. นำแผ่นฟิล์มที่หมุนเคลือบเสร็จแล้ว ไปแอนนัลที่อุณหภูมิ 300 , 350 , 400 และ 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

### 3.4 ขั้นตอนการเปลี่ยนสีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์

#### 3.4.1 การเปลี่ยนสีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ด้วยกระบวนการอบยูวี/โอโซน

การศึกษาผลของการเปลี่ยนสีฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ด้วยกระบวนการอบยูวี/โอโซน มีอุปกรณ์ที่สำคัญคือเครื่องกำเนิดยูวี/โอโซน ขั้นตอนการดำเนินการทดลองแสดงดังรูปที่ 3.2 เริ่มจากการนำฟิล์มเข้าเครื่องกำเนิดยูวี/โอโซนและจับเวลาในการอบ ดังตารางที่ 3.2 แสดงตัวแปรในการศึกษาการเปลี่ยนสีของฟิล์มด้วยกระบวนการอบยูวี/โอโซน ในการทดลองนี้ทำการเปลี่ยนแปลงเวลาการอบยูวี/โอโซน ดังนี้ 5 10 15 และ 20 นาที เพื่อศึกษาการตอบสนองการเปลี่ยนสีของฟิล์มกับเวลาในการอบโอโซน พร้อมทั้งเปรียบเทียบการเปลี่ยนสีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ที่ปริมาณการเจือต่างๆ ด้วยเครื่องวัดการทะลุผ่านของแสง และศึกษาลักษณะพื้นผิวของฟิล์มหลังจากผ่านการอบยูวี/โอโซน ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงอะตอม



รูปที่ 3.2 แผนภาพการเปลี่ยนสีฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ด้วยกระบวนการอบยูวี/โอโซน

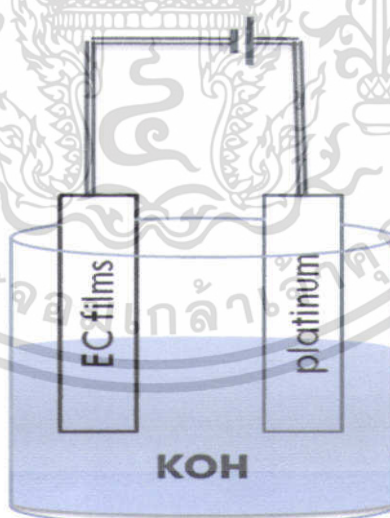
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตาราง 3.2 เงื่อนไขกระบวนการเปลี่ยนสีด้วยวิธีการอบยูวี/โอโซน

ฟิล์ม NiO:Zn ที่ปริมาณการเจือจาง	เวลาการอบโอโซน (นาที)			
	5	10	15	20
0%	✓	✓	✓	✓
5%	✓	✓	✓	✓
10%	✓	✓	✓	✓
20%	✓	✓	✓	✓

### 3.4.2 การเปลี่ยนสีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ด้วยกระบวนการอิเล็กโทรโครมิก

การศึกษาการเปลี่ยนสีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ด้วยกระบวนการอิเล็กโทรโครมิก สามารถทดลองการเปลี่ยนสีฟิล์มเบื้องต้นด้วยการจัดอุปกรณ์ดังรูปที่ 3.3 โดยมีอุปกรณ์ที่สำคัญคือ แหล่งจ่ายไฟ (3V) สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (KOH ความเข้มข้น 0.1 M) ขั้วตัวนำไฟฟ้าโปร่งแสง (FTO) และฟิล์มที่ต้องการทดสอบการเปลี่ยนสี หลังจากทำการเปลี่ยนสีด้วยกระบวนการอิเล็กโทรโครมิก ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการเปลี่ยนสีจากการวัดค่าทะลุผ่านของแสง และทำการศึกษาการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของฟิล์มด้วยเครื่องโวลแทรมเมตรีแบบรอบ



รูปที่ 3.3 แผนภาพแสดงการทดสอบการเปลี่ยนสีด้วยกระบวนการอิเล็กโทรโครมิกอย่างง่าย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.4.3 ขั้นตอนการวัดการทะลุผ่านแสงของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ หลังผ่านกระบวนการเปลี่ยนสีด้วยวิธีอิเล็กโทรโครมิก

การวัดการทะลุผ่านแสงของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ หลังจากเปลี่ยนสีด้วยกระบวนการอิเล็กโทรโครมิก โดยวัดค่าการทะลุผ่านแสงหลังจากการสแกนด้วยกระแสแอโนดิกด้วยเครื่องโวลเทเมตรีแบบรอบ จากความต่างศักย์ตั้งแต่  $-0.2$  ถึง  $0.8$  V ที่ตำแหน่งสูงสุดของแอโนดิกฟิล์มเกิดการเปลี่ยนสีจึงนำฟิล์มที่เปลี่ยนสี วัดด้วยเครื่องวัดค่าการทะลุผ่านแสงเพื่อตรวจสอบค่าการทะลุผ่านแสงที่เปลี่ยนไป และวัดการเปลี่ยนสีกลับของฟิล์มหลังจากการสแกนด้วยกระแสแคโทดิก จากความต่างศักย์ตั้งแต่  $0.8$  ถึง  $-0.2$  V เหตุผลที่วัดค่าการทะลุผ่านแสงหลังจากการสแกนกระแสแอโนดิกและแคโทดิกเพื่อความสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้า

### 3.4.4 กระบวนการวัดเวลาที่ใช้ในตอบสนองการเปลี่ยนสถานะใสและสถานะสีของกระบวนการอิเล็กโทรโครมิก

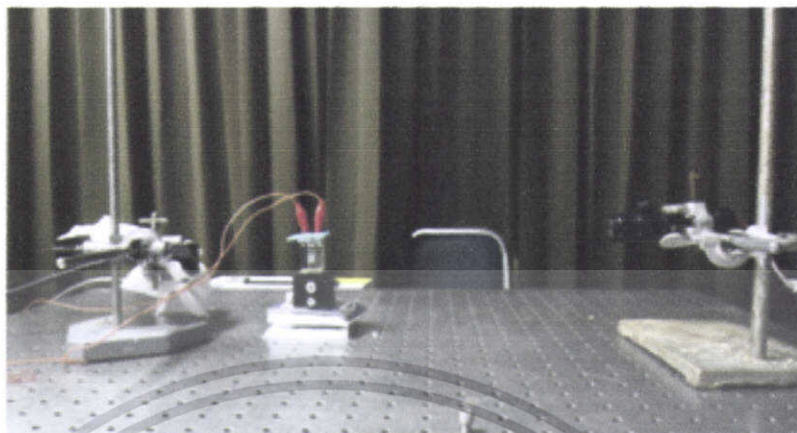


รูปที่ 3.4 การจัดอุปกรณ์ของระบบวัดเวลาที่ใช้ในการตอบสนองการเปลี่ยนสถานะด้วยกระบวนการอิเล็กโทรโครมิก

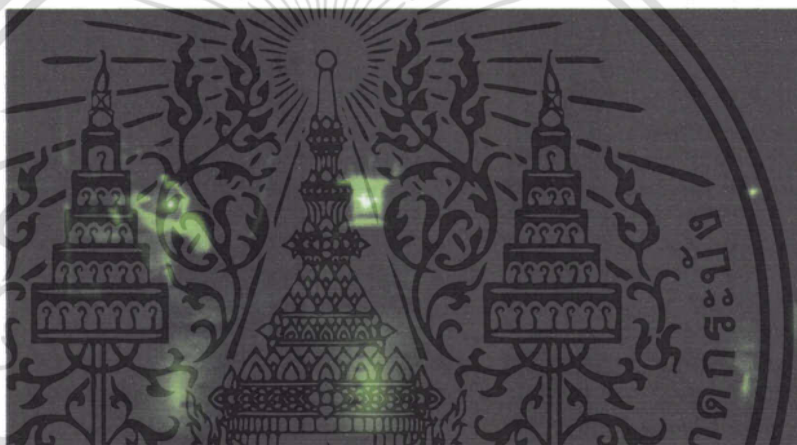
การวัดเวลาที่ใช้ในการตอบสนองของการเปลี่ยนสถานะจากสถานะใสเป็นสถานะสี และจากสถานะสีเป็นสถานะใส การจัดอุปกรณ์การวัดการตอบสนองมีดังรูปที่ 3.4 หลักการของระบบการวัดเวลาที่ใช้ในการตอบสนองของการเปลี่ยนสถานะ โดยใช้แสงเลเซอร์เป็นแหล่งกำเนิดแสง เนื่องจากแสงเลเซอร์มีความต่อเนื่องให้การส่องสว่างและมีตัวตรวจจับแสงอยู่ด้านหลังอุปกรณ์อิเล็กโทรโครมิก ใช้แสงเลเซอร์ส่องผ่านอุปกรณ์อิเล็กโทรโครมิกเมื่อมีการเปลี่ยนสถานะเกิดขึ้น แสงที่ทะลุผ่านตัวอุปกรณ์อิเล็กโทรโครมิกผ่านออกมาจะมีปริมาณน้อยลง เมื่ออุปกรณ์อิเล็กโทรโครมิกเกิดการเปลี่ยนสีหรือเปลี่ยนสถานะ ตัวตรวจจับแสงสามารถตรวจจับแสงที่ตกกระทบบนอุปกรณ์ตัวตรวจจับมีค่าเปลี่ยนไป และนำสัญญาณที่ตรวจจับได้แสดงผลทางออสซิลโลสโคป ซึ่งแหล่งจ่ายไฟที่จ่ายให้กับอุปกรณ์อิเล็กโทรโครมิกคือ 3V และ แหล่งจ่ายไฟ 2V สำหรับแหล่งกำเนิดแสงเลเซอร์ โดยรูปที่ 3.5 แสดงภาพก่อนและขณะทำการวัดการตอบสนองการเปลี่ยนสถานะของฟิล์มนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(ก)



(ข)



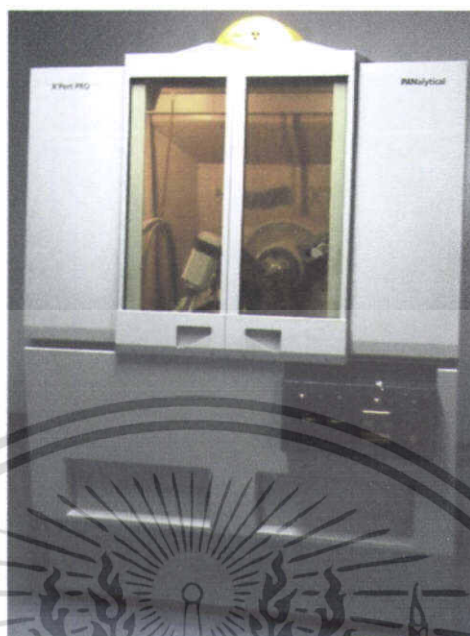
รูปที่ 3.5 ภาพ (ก) ก่อนทำการวัด และ (ข) ขณะทำการวัดการตอบสนอง การเปลี่ยนสถานะของฟิล์ม  
 นิกเกิลออกไซด์:ซิงค์

### 3.5 การวิเคราะห์สมบัติเฉพาะของฟิล์มบาง

#### 3.5.1 การวิเคราะห์เชิงโครงสร้างด้วยเครื่องวิเคราะห์การวัดเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์

การตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยระบบวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) คือระบบที่ใช้หลักการเลี้ยวเบนตามกฎของแบรกก์ กราฟที่ได้จากการตรวจสอบฟิล์มบางเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอ็กซ์ต่อมุมเลี้ยวเบนภายในผลึก ซึ่งธาตุหรือสารประกอบแต่ละชนิดมีมุมและลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่แตกต่างกันออกไป ดังนั้นจึงสามารถบอกลักษณะโครงสร้างและชนิดของฟิล์มได้ ในงานวิจัยนี้เราตรวจสอบโครงสร้างของฟิล์มบางโดยระบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ด้วยเครื่อง XRD ของบริษัท Bruker รุ่น D8 ซึ่งใช้  $\text{Cu K}\alpha$  เป็นแหล่งกำเนิดคลื่นรังสีเอ็กซ์และมีความยาวคลื่น 1.5046 อังสตรอม

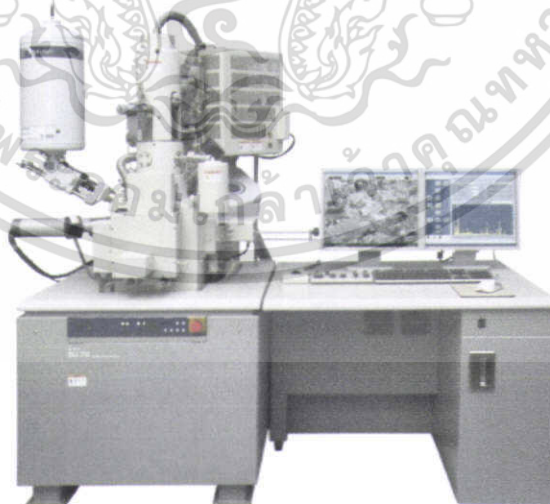
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.6 เครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของบริษัท Bruker รุ่น D8

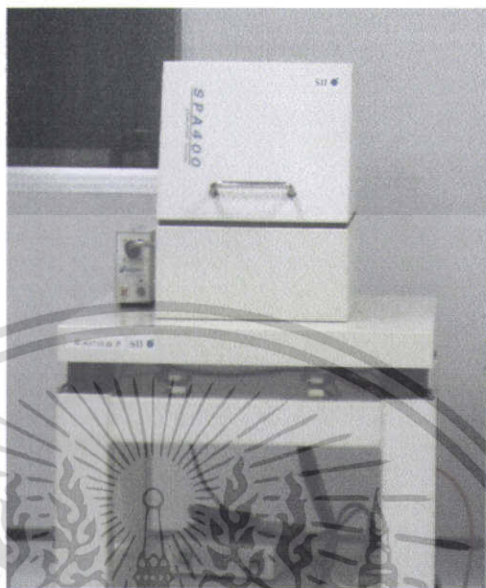
### 3.5.2 การวิเคราะห์สมบัติทางพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราด

การวิเคราะห์สมบัติทางพื้นผิวเป็นการตรวจสอบลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง ได้จากการบังคับอิเล็กตรอนให้กวาดไปบนพื้นผิวแล้วแสดงผลบนจอ มีลักษณะของภาพเป็นภาพขาวดำ กำลังขยายที่ใช้ในการศึกษาฟิล์มคือ 100,000 เท่า และทำการเคลือบทองบนผิวหน้าของฟิล์มก่อนนำไปวัดเพื่อให้ฟิล์มเกิดการนำไฟฟ้า ในงานวิจัยนี้วิเคราะห์สมบัติทางพื้นผิวของแผ่นฟิล์มด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราดของบริษัท Hitachi รุ่น S-4700



รูปที่ 3.7 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราดของบริษัท Hitachi รุ่น S-4700

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.8 กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอมของ Seiko Instruments รุ่น SPA400

### 3.5.3 การวิเคราะห์สมบัติทางพื้นผิวในระดับนาโนด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม

กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจสอบลักษณะพื้นผิวของสารตัวอย่างหรือฟิล์มบางในระดับนาโน โดยอาศัยอันตรกิริยาของแรงระหว่างอะตอม (Atomic Force) ระหว่างหัวเข็มวัดกับพื้นผิวของสารตัวอย่างเพื่อสร้างเป็นภาพ ในงานวิจัยนี้เลือกระบบการทำงานแบบ non-contact ของบริษัท Seiko Instruments รุ่น SPA400

### 3.5.4 การวิเคราะห์รูปแบบพันธะด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มสเปกโตรสโคปี

ฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มสเปกโตรสโคปี เป็นการวัดผลหาค่าการดูดกลืน หรือ การให้แสงผ่าน หรือ ค่าการสะท้อนแสง โดยใช้รังสีอินฟราเรดในช่วงประมาณ  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  โดยการนำฟิล์มบางตัวอย่างไปวางไว้ที่ตำแหน่งของช่องวางอุปกรณ์ และทำการวัดเพื่อหาค่าการส่งผ่านแสงผ่านฟิล์มบางตัวอย่าง และค่าออกมาเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการทะลุผ่าน กับเลขคลื่น ในงานวิจัยนี้วิเคราะห์ ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มสเปกโตรสโคปีของบริษัท Thermo SCIENTIFIC รุ่น Nicolet 6700

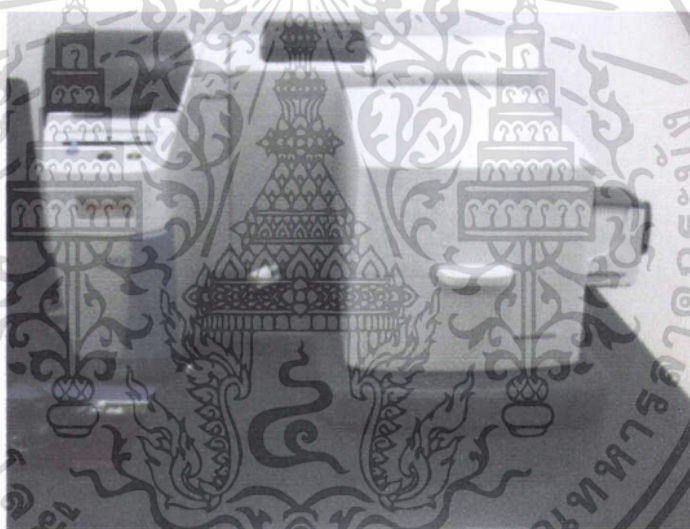
### 3.5.5 การวิเคราะห์รูปแบบพันธะของฟิล์มด้วยเครื่องรามานสเปกโตรสโคปี

รามานสเปกโตรสโคปีเป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์สูตรโครงสร้างโมเลกุล กับพันธะเคมี ตรวจสอบหมู่ฟังก์ชัน โดยวัดจากการกระเจิงของคลื่นแสงหลังได้รับการกระตุ้นด้วยแสงอินฟราเรด ในการทดลองนี้ได้ศึกษาในช่วง  $200-2000 \text{ cm}^{-1}$  งานวิจัยนี้วิเคราะห์ด้วยเครื่องรามานสเปกโตรสโคปีของบริษัท Thermo Scientific รุ่น DXR Raman Microscope

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.9 เครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มสเปกโตรสโคปี ของบริษัท Thermo Scientific รุ่น Nicolet 6700

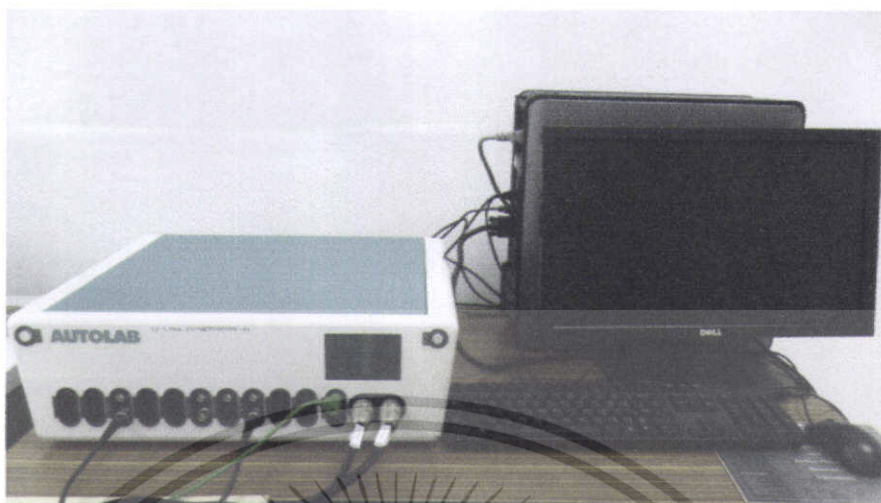


รูปที่ 3.10 เครื่องรามานสเปกโตรสโคปีของบริษัท Thermo SCIENTIFIC รุ่น DXR Raman Microscope

### 3.5.6 การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยเครื่องโวลเทมเมตรีแบบรอบ

โวลเทมเมตรีแบบรอบเป็นเครื่องมือวัดสมบัติทางเคมีไฟฟ้า เพื่อศึกษาปฏิกิริยารีดอกซ์ โดยมีอุปกรณ์ที่สำคัญ 3 อย่าง คือ ขั้วใช้งาน (working electrode) ขั้วอ้างอิง (reference electrode) และขั้วไฟฟ้าร่วม (counter electrode) โดยขั้วใช้งานคือฟิล์มที่ต้องการทดสอบ ขั้วอ้างอิงคือ Ag/AgCl และขั้วไฟฟ้าร่วม คือ แพลตตินัม ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH ที่ความเข้มข้น 0.1 M ในช่วง  $-0.2-0.8$  V ที่อัตราการสแกน 20 mV/s ในงานวิจัยนี้วิเคราะห์ด้วยเครื่องโวลเทมเมตรีแบบรอบ ของบริษัท Autolab รุ่น PGSTAT302

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.11 เครื่องโวลแทมเมตรีแบบรอบ ของบริษัท Autolab รุ่น PGSTAT302

### 3.5.7 การวิเคราะห์องค์ประกอบบนพื้นผิวของฟิล์ม อิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์

สเปคโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ เป็นเครื่องมือวิเคราะห์องค์ประกอบบนพื้นผิวของฟิล์มและสถานะออกซิเดชันของอะตอม ในการวิเคราะห์นี้ตรวจสอบที่ความดันประมาณ  $5 \times 10^{-9}$  torr โดยใช้รังสีเอ็กซ์ที่ระดับพลังงาน 15 kV 150 W และตัวตรวจจับโฟโตอิเล็กตรอนทำมุม  $45^\circ$  กับสารตัวอย่าง ในงานวิจัยนี้วิเคราะห์ด้วยเครื่องโวลแทมเมตรีแบบรอบ ของบริษัท Kratos analytical รุ่น AXIS ULTRA<sup>DLD</sup>



รูปที่ 3.12 เครื่องสเปคโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ ของบริษัท Kratos analytical รุ่น AXIS ULTRA<sup>DLD</sup>

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.5.8 การวิเคราะห์สมบัติทางแสงด้วยเครื่องวัดการทะลุผ่านทางแสงของฟิล์มบาง

วิธีการวัดการทะลุผ่านของแสง เป็นเทคนิคการวิเคราะห์สารโดยใช้หลักการดูดกลืนแสงที่อยู่ในช่วงอัลตราไวโอเล็ต และช่วงวิซิเบิล ช่วงความยาวคลื่นที่สามารถวิเคราะห์ประมาณ 190-1000 นาโนเมตร โดยนำสารตัวอย่างวางในบริเวณใกล้แหล่งกำเนิดแสง สารตัวอย่างจะดูดกลืนรังสี หรือแสงบางส่วนไว้ แสงที่ไม่ดูดกลืนจะผ่านออกมายังเครื่องวัดแสง (Photodetector) เครื่องวัดแสงจะทำการวัดปริมาณแสงที่ออกมา โดยการหักล้างกับปริมาณของแสงก่อนดูดกลืน จากนั้นจะทำการประมวลผลภาพเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าทะลุผ่านกับค่าความยาวคลื่น ในงานวิจัยนี้วิเคราะห์การทะลุผ่านของแสงด้วยเครื่องวัดการทะลุผ่านของแสง (UV-Vis Spectrophotometer) ของบริษัท PG Instruments รุ่น T90 ในช่วงความยาวคลื่น 300-800 นาโนเมตร



รูปที่ 3.13 เครื่อง UV-Vis Spectrophotometer ของบริษัท PG Instruments รุ่น T90

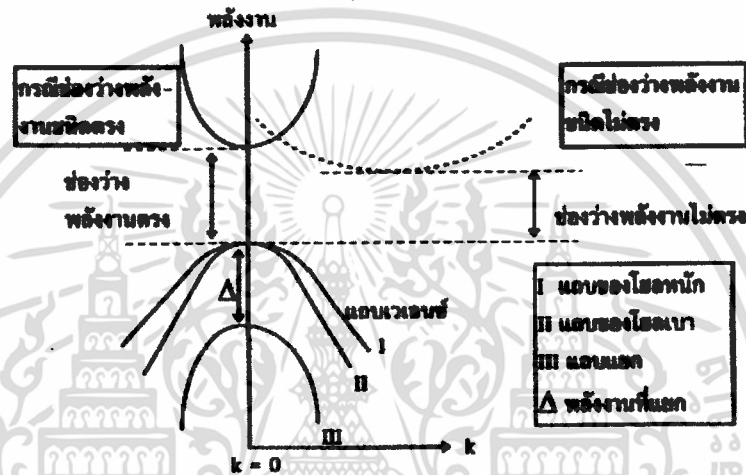
- การหาค่าแถบพลังงานต้องห้ามจากสเปกตรัมการทะลุผ่านของแสง

การดูดกลืนแสงในสารกึ่งตัวนำเกิดจากการที่อิเล็กตรอนได้รับพลังงานจากแสงที่มีพลังงานโฟตอนสูงกว่าค่าแถบพลังงานต้องห้าม แล้วเปลี่ยนสถานะจากแถบวาเลนซ์ขึ้นไปสู่แถบคอนดักชัน สเปกตรัมการดูดกลืนแสงบริเวณที่พลังงานโฟตอนมีค่าน้อยจะมีลักษณะเป็นขอบแสดงถึงการลดลงของการดูดกลืนแสงอย่างกะทันหัน ขอบลักษณะนี้เรียกว่า ขอบการดูดกลืนแสง (Absorption Edge) พลังงานโฟตอน (Photon Energy) ที่ขอบการดูดกลืนแสง มีค่าเท่ากับความต่างของจุดต่ำสุดของแถบคอนดักชันและจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์ จุดที่เส้นตรงตัดกับแกนนอนจะให้ค่าแถบพลังงานต้องห้าม ( $E_g$ ) วิธีการนี้เป็นการกำหนดค่าช่องว่างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ ซึ่งการเขียนกราฟเช่นนี้เรียกว่า การเขียนกราฟแบบเทาซ์ (Tauc's plot) ซึ่งการดูดกลืนแสงและการเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอนในผลึกสารกึ่งตัวนำเป็นไปตามกฎการอนุรักษ์โมเมนตัม โดยให้ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนเป็นฟังก์ชันของเลขคลื่นของอิเล็กตรอน (Wave number) แสดงด้วยเวกเตอร์  $k$  ในแผนภาพแสดงลักษณะของแถบพลังงาน แนวแกนนอน คือ เลขคลื่น  $k$  และแนวแกนตั้งคือพลังงานของอิเล็กตรอน เนื่องจากโมเมนตัมของอิเล็กตรอนมีค่าเท่ากับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$p = \hbar k$  ดังนั้นแนวแกนนอนก็คือค่าโมเมนตัมของอิเล็กตรอน เมื่อเขียนแผนภาพของแถบพลังงานในรูปฟังก์ชันของ  $k$  จะได้แผนภาพดังรูปที่ 3.14

ถ้าการดูดกลืนแสงเกิดจากการเปลี่ยนแปลงสถานะของอิเล็กตรอนระหว่างจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์และจุดต่ำสุดของแถบคอนดักชันที่มีค่า  $k$  เท่ากัน เรียกรการดูดกลืนแสงชนิดนี้ว่า การดูดกลืนชนิดตรง (Direct absorption) แต่ถ้าจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์ และจุดต่ำสุดของแถบคอนดักชันมีค่า  $k$  ไม่ตรงกัน ในการเปลี่ยนแปลงสถานะของอิเล็กตรอนเพื่อดูดกลืนแสงจะต้องอาศัยโฟตอนช่วย โดยอิเล็กตรอนต้องมีการดูดความร้อนจากโครงผลึกหรือคายความร้อนให้แก่โครงผลึก เรียกรการดูดกลืนแสงชนิดนี้ว่า การดูดกลืนชนิดไม่ตรง (Indirect absorption)



รูปที่ 3.14 การเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอน

การหาค่าของแถบพลังงานต้องห้ามพิจารณาได้จากสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของแสง ( $\alpha$ ) ของสาร กึ่งตัวนำจะสัมพันธ์กับค่าสัมประสิทธิ์การทะลุผ่านของแสง ( $T$ ) ดังสมการ

$$T = e^{-\alpha d} \tag{3.1}$$

- เมื่อ  $\alpha$  = สัมประสิทธิ์การดูดกลืนของแสง ( Absorption coefficient)
- $T$  = สัมประสิทธิ์การทะลุผ่านของแสง (Transmittance)
- $I_0$  = ความเข้มแสงตกกระทบบนแผ่นฟิล์มบาง
- $I_t$  = ความเข้มแสงทะลุผ่าน
- $d$  = ระยะทางที่แสงเดินทางในแผ่นฟิล์มบาง

จากที่กล่าวมาเป็นการคำนวณหาสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของแสงจากสัมประสิทธิ์การทะลุผ่านของแสงโดยไม่คิดถึงการสะท้อนของแสง สำหรับกรณีการคำนวณสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของแสงเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงสถานะพลังงานของอิเล็กตรอน แสดงเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของแสงกับค่าพลังงานแถบต้องห้ามซึ่งมีลักษณะเป็นพาราโบลาแถบพลังงานต้องห้าม ของ

แผ่นฟิล์มบางประมาณได้โดยการคำนวณสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของแสงซึ่งจะถูกดูดกลืนเมื่อแสงที่ตกกระทบบนแผ่นฟิล์มบาง มีค่าพลังงานโฟตอนสูงกว่าค่าของแถบพลังงานต้องห้ามที่ขอบของการดูดกลืนค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนจะมีค่า

$$\alpha h\nu \sim (h\nu - E_g)^\gamma \quad (3.2)$$

เมื่อ  $\gamma = \frac{1}{2}$  สำหรับแถบยินยอมที่มีการถ่ายเทพลังงานแบบตรง (Direct allowed transition)  
 $= \frac{3}{2}$  สำหรับแถบต้องห้ามที่มีการถ่ายเทพลังงานแบบตรง (Direct forbidden transition)  
 $= 2$  สำหรับแถบยินยอมที่มีการถ่ายเทพลังงานแบบอ้อม (Indirect allowed transition)  
 $= 3$  สำหรับแถบต้องห้ามที่มีการถ่ายเทพลังงานแบบอ้อม (Indirect forbidden transition)

กล่าวคือสามารถคำนวณหาค่าของแถบพลังงานต้องห้ามซึ่งมีแถบต้องห้ามที่มีการถ่ายเทพลังงานแบบตรง ( $\gamma = 1/2$ ) ได้จากการเขียนกราฟแบบเทอซี และคำนวณหาความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์การทะลุผ่านของแสง สัมประสิทธิ์การดูดกลืนของแสง และพลังงานโฟตอน โดยการแทนค่า  $\gamma$  ได้ดังนี้

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3.3)$$

- การวัดความหนาแน่นทางแสง (Optical Density : OD)

การวัด OD คือการวัดความหนาแน่นทางแสงของแผ่นฟิล์ม หลักการคือ จะให้แสงผ่านแผ่นฟิล์ม โดยความเข้มแสงก่อนกับความเข้มแสงหลังผ่านจะไม่เท่ากัน ถ้าความหนาแน่นทางแสงของแผ่นฟิล์มมาก แสงที่ผ่านออกมาจะมีความเข้มน้อยลง จากนั้นก็เปลี่ยนเป็นเปอร์เซ็นต์ การดูดกลืนแสงได้ เรียกว่าค่า OD ดังรูปที่ 3.15

Opacity หมายถึง อัตราส่วนของความเข้มแสงที่ตกกระทบฟิล์ม ( $I_0$ ) ต่อความเข้มแสงที่ทะลุผ่านฟิล์ม ( $I$ ) หรือหมายถึงส่วนกลับของการทะลุผ่านของแสง โดยจะได้

$$O = \frac{I_0}{I} = \frac{1}{T} \quad (3.4)$$

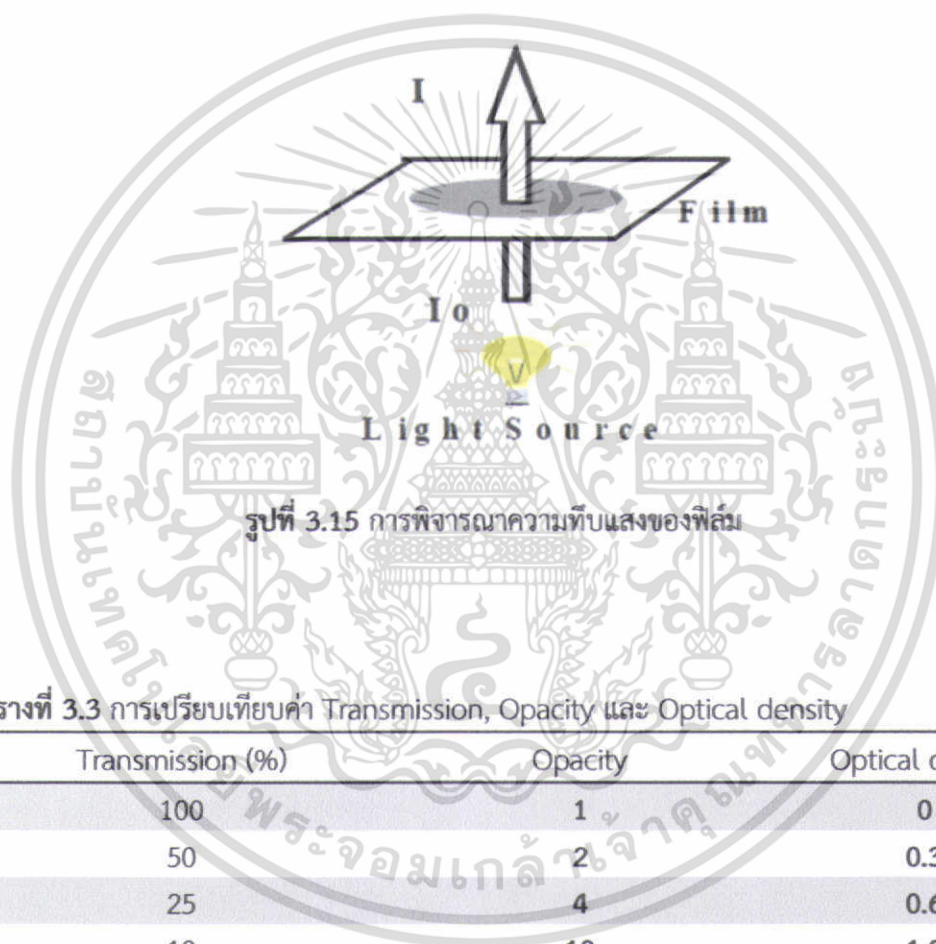
เมื่อ  $O$  คือ Opacity เช่น ถ้า  $T = 10\%$  ค่า  $O$  จะเท่ากับ 10 เป็นต้น

Density หมายถึง ค่า  $\log$  ของ Opacity จะได้

$$OD = \log \frac{I_0}{I} \quad (3.5)$$

เมื่อ OD คือ optical density หรือความทึบแสงของแผ่นฟิล์ม

ความสัมพันธ์ระหว่างการทะลุผ่านของแสงกับความทึบแสงของฟิล์มมีลักษณะค่าความทึบแสงของแผ่นฟิล์มส่วนใหญ่ที่ใช้อยู่ในช่วง 0.3 ถึง 2 ซึ่งสอดคล้องกับ การทะลุผ่านของแสง ในช่วง 50% ถึง 1% ดังตารางที่ 3.3



ตารางที่ 3.3 การเปรียบเทียบค่า Transmission, Opacity และ Optical density

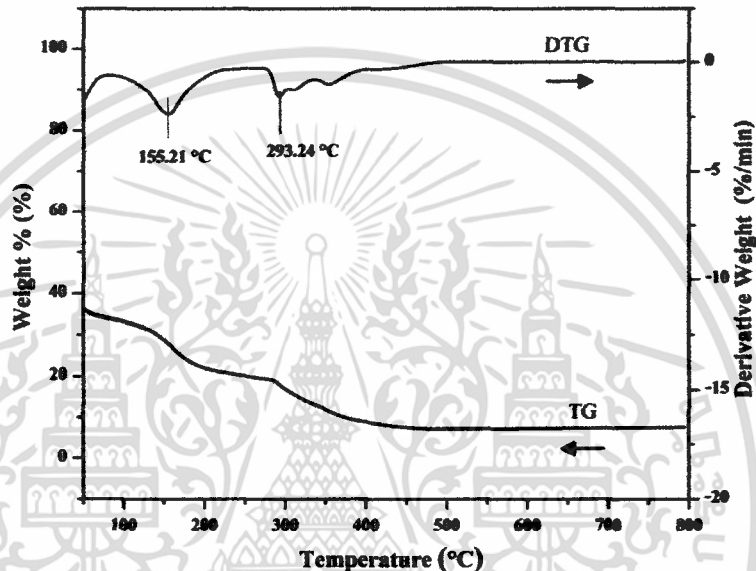
Transmission (%)	Opacity	Optical density
100	1	0
50	2	0.3
25	4	0.6
10	10	1.0
1	100	2.0
0.1	10000	3.0

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและอภิปราย

#### 4.1 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนสารละลายโซล-เจล ของนิกเกิลอะซิเตตและซิงค์อะซิเตต



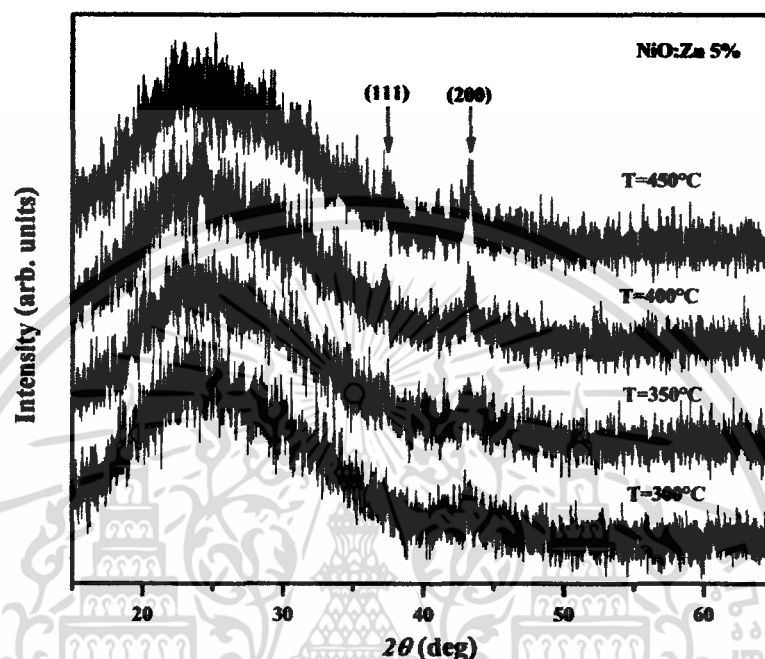
รูปที่ 4.1 กราฟการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของสารละลายโซล-เจลตั้งต้น ที่ปริมาณการเจือซิงค์อะซิเตต 10%

ผลการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของสารละลายนิกเกิลอะซิเตตที่มีปริมาณการเจือซิงค์อะซิเตตประมาณ 10% แสดงดังรูปที่ 4.1 กราฟการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อน แสดงการเปลี่ยนแปลงของมวลสาร 2 ช่วง คือ อุณหภูมิประมาณ 50-150 °C และ 230-290 °C ช่วงที่ 1 ที่อุณหภูมิประมาณ 155 °C มีการดูดกลืนพลังงานความร้อนเพื่อใช้ในสลายตัวของสารหรือเกิดการหายไปของน้ำหนัก ซึ่งอุณหภูมิดังกล่าวอยู่ในช่วงการสลายตัวของตัวทำละลายในสารตั้งต้น สังเกตจากสูตรโมเลกุลของนิกเกิลอะซิเตตและซิงค์อะซิเตต แสดงการมีน้ำเป็นองค์ประกอบของสารตั้งต้น คือ  $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  และ  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  ช่วงที่ 2 ที่อุณหภูมิ ประมาณ 293 °C การหายไปของน้ำหนักช่วงสุดท้าย หลังจากนั้นไม่มีการเปลี่ยนแปลงของเส้นกราฟ สัมพันธ์กับการสลายตัวของสารอินทรีย์ที่ยังตกค้างอยู่ในสารละลายโซล-เจล อาทิ คาร์บอน ไฮโดรเจน เป็นต้น จากสูตรโมเลกุลของสารตั้งต้นและกราฟการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของสารละลายโซล-เจลตั้งต้น สารจำพวกอินทรีย์มีการสลายตัว และเริ่มเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเป็นนิกเกิลออกไซด์ ที่อุณหภูมิ ประมาณ 300 °C [20] จากผลการทดลองดังกล่าวทำให้ทราบว่าอุณหภูมิการแอนนิลที่เหมาะสมของฟิล์มนิกเกิลออกไซด์-ซิงค์ จึงเริ่มตั้งแต่ 300 °C เป็นต้นไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 4.2 การวิเคราะห์สมบัติพื้นฐานของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์

### 4.2.1 ผลการทดลองปลูกฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการแอนนัล

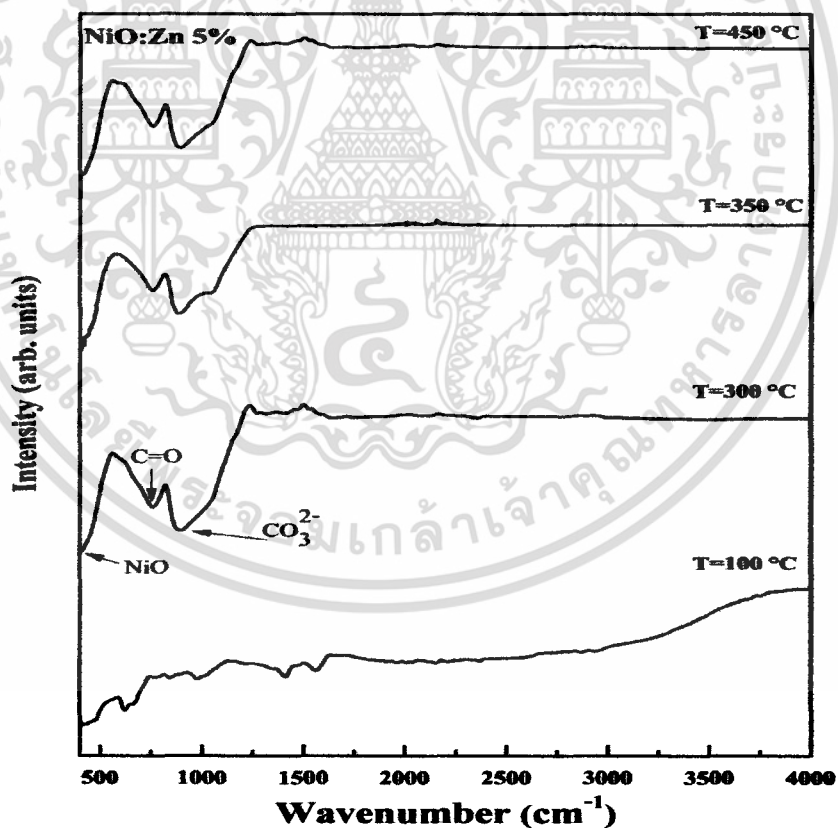


รูปที่ 4.2 กราฟการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ 5% บนกระจกโบโรซิลิเกต ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการแอนนัล

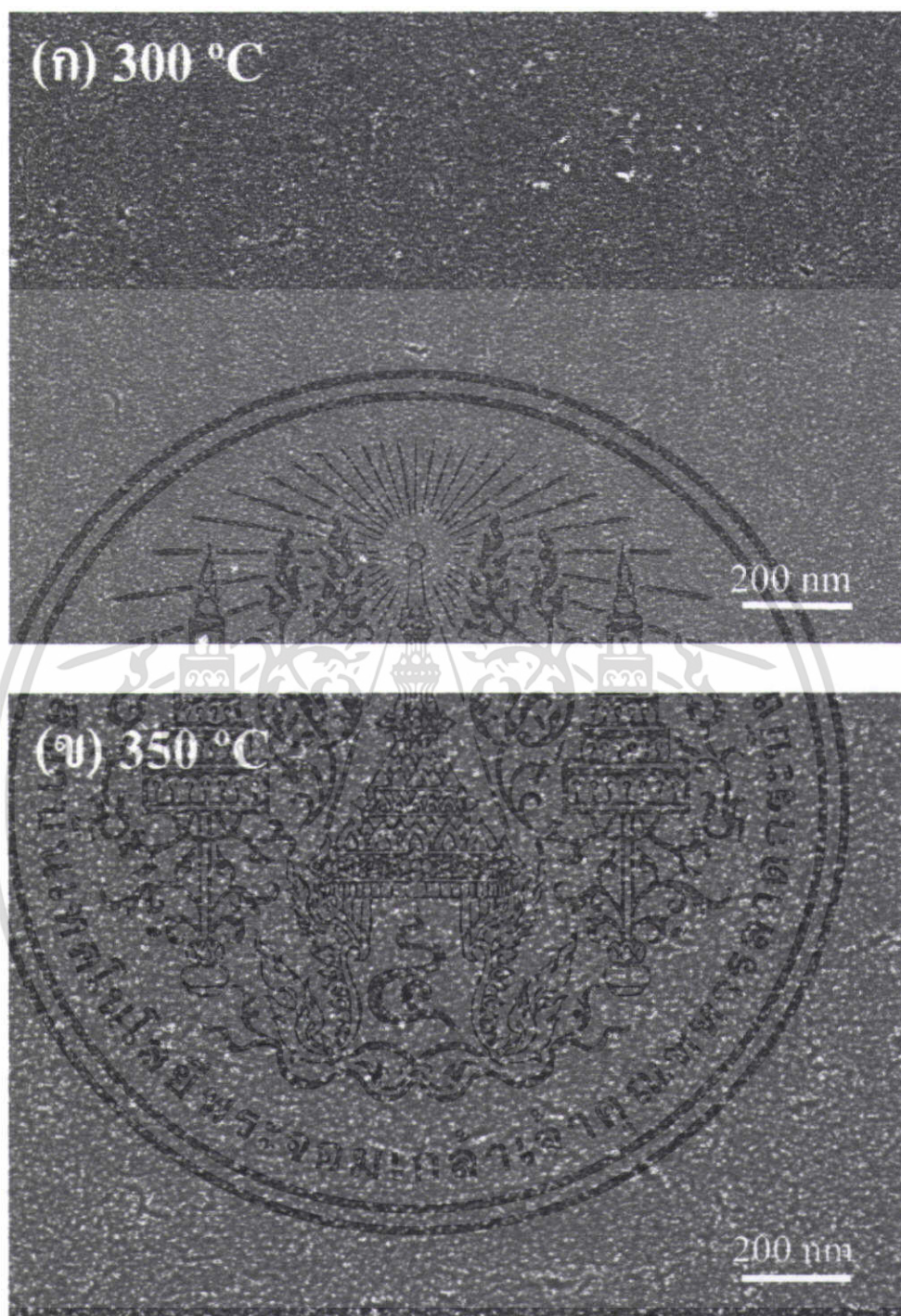
การวิเคราะห์โครงสร้างของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิแอนนัล ที่ปริมาณการเจือซิงค์ 5% ด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ แสดงดังรูปที่ 4.2 พบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ตำแหน่ง  $2\theta = 37.2^\circ$  และ  $43.0^\circ$  ซึ่งสัมพันธ์กับระนาบการเลี้ยวเบน (111) และ (200) ตามลำดับ ซึ่งระนาบดังกล่าว มีลักษณะโครงสร้างแบบคิวบิกของนิกเกิลออกไซด์ [21] และช่วงการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ตำแหน่ง  $2\theta$  ประมาณ  $15-35^\circ$  แสดงลักษณะการเลี้ยวเบน แบบมุมกว้างที่สัมพันธ์กับรูปแบบการเลี้ยวเบนของฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกต ซึ่งใช้เป็นฐานรองรับฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ จากการทดลองเปลี่ยนอุณหภูมิการแอนนัล ตั้งแต่  $300-450^\circ\text{C}$  ผลการวิเคราะห์ด้วยการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ตำแหน่ง  $2\theta = 37.2^\circ$  และ  $43.0^\circ$  เด่นชัดมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิการแอนนัลเพิ่มสูงขึ้น ลักษณะสัญญาณที่เด่นชัดมากขึ้น ระบุได้ว่า การก่อตัวเป็นผลึกของฟิล์มดีขึ้นเมื่ออุณหภูมิการแอนนัลเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากการได้รับพลังงานความร้อนมากขึ้นส่งผลต่อการก่อตัวเป็นผลึกของนิกเกิลออกไซด์ เช่นเดียวกับการตรวจสอบการสร้างพันธะของฟิล์มนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มสเปกโตรสโคปี จากรูปที่ 4.3 แสดงการตรวจสอบการสร้างพันธะของฟิล์มนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ 5% ที่อุณหภูมิแอนนัล  $100^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$ ,  $350^\circ\text{C}$  และ  $450^\circ\text{C}$  พบว่าที่อุณหภูมิแอนนัล  $100^\circ\text{C}$  สังเกตเห็น พันธะต่างๆ แต่เมื่ออุณหภูมิแอนนัลเพิ่มถึง  $300^\circ\text{C}$  มีการสร้างพันธะระหว่าง

Ni-O อย่างชัดเจนที่ตำแหน่งประมาณ  $490 \text{ cm}^{-1}$  [22] จนกระทั่งอุณหภูมิเพิ่มขึ้นถึง  $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$  การสร้างพันธะยังคงรักษาสภาพเดียวกับที่อุณหภูมิแอนนัล  $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ซึ่งผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์ม สเปกโตรสโคปี มีความสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์เชิงความร้อนที่ระบุว่าสารตั้งต้นที่ใช้เตรียมฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์ เริ่มมีการสร้างพันธะเป็นนิกเกิลออกไซด์เมื่ออุณหภูมิแอนนัล ประมาณ  $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$

การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างทางพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราดของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ 5% ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิแอนนัล ดังรูปที่ 4.4 จากภาพเมื่ออุณหภูมิแอนนัลต่ำประมาณ  $300\text{-}350 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ลักษณะของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์มีขนาดของโครงสร้างผลึกเล็กและมีขนาดผลึกประมาณ 5-10 นาโนเมตร แต่หลังจากอุณหภูมิแอนนัลเพิ่มถึง  $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ขนาดของผลึกใหญ่ขึ้น ซึ่งสัมพันธ์กับการวิเคราะห์ด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นลักษณะการก่อตัวเป็นผลึกและความหนาแน่นของการจัดเรียงตัวของผลึกเพิ่มขึ้น โดยมีขนาดเม็ดผลึกประมาณ 20-30 นาโนเมตร รูปภาพที่ 4.5 แสดงภาพภาคตัดขวางของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ที่อุณหภูมิแอนนัล  $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$  จากภาพระบุความหนาของฟิล์มประมาณ 200 นาโนเมตร และมีความหนาที่สม่ำเสมอแสดงให้เห็นถึงการเตรียมฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ด้วยกระบวนการหมุนเคลือบสามารถสร้างฟิล์มที่มีความหนาสม่ำเสมอและมีคุณภาพที่ดี

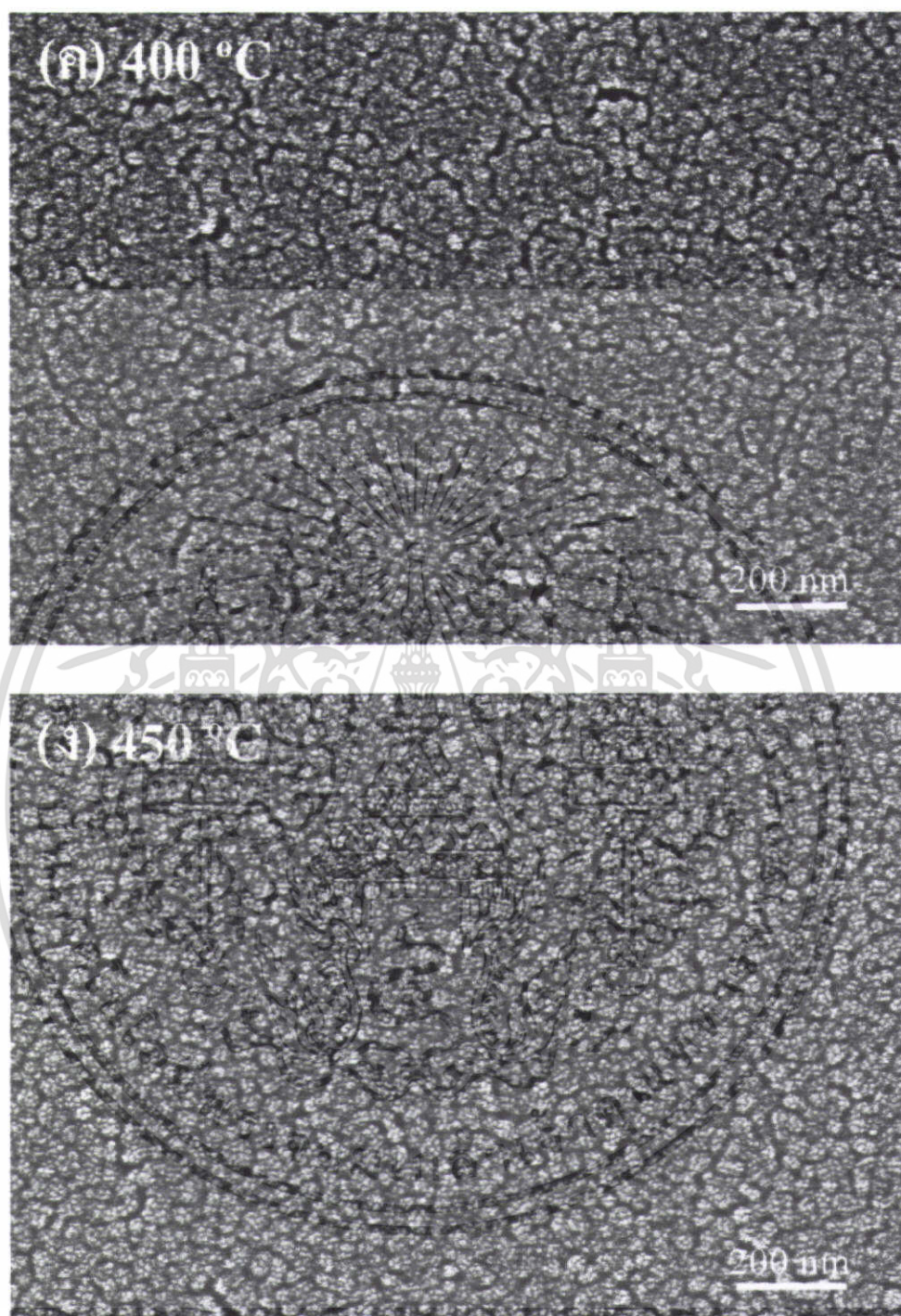


รูปที่ 4.3 กราฟการวิเคราะห์พันธะของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ 5% ที่อุณหภูมิแอนนัล  $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$  และ  $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มสเปกโตรสโคปี



รูปที่ 4.4 ภาพถ่ายฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์ที่ปริมาณการเจือซิงค์ 5% ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราด บนกระจกโบโรซิลิเกต ภายใต้อุณหภูมิแอนนีสล (ก) 300 °C (ข) 350 °C (ค) 400 °C และ (ง) 450 °C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.4 (ต่อ) ภาพถ่ายฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์ที่ปริมาณการเจือซิงค์ 5% ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราด บนกระจกโบโรซิลิเกต ภายใต้อุณหภูมิแอนนัล (ก) 300 °C (ข) 350 °C (ค) 400 °C และ (ง) 450 °C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.5 ภาพถ่ายภาคตัดขวางของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์ที่ปริมาณการเจือซิงค์ 10% ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด บนกระจกโบโรซิลิเกต ที่อุณหภูมิการแอนนัล 350 °C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

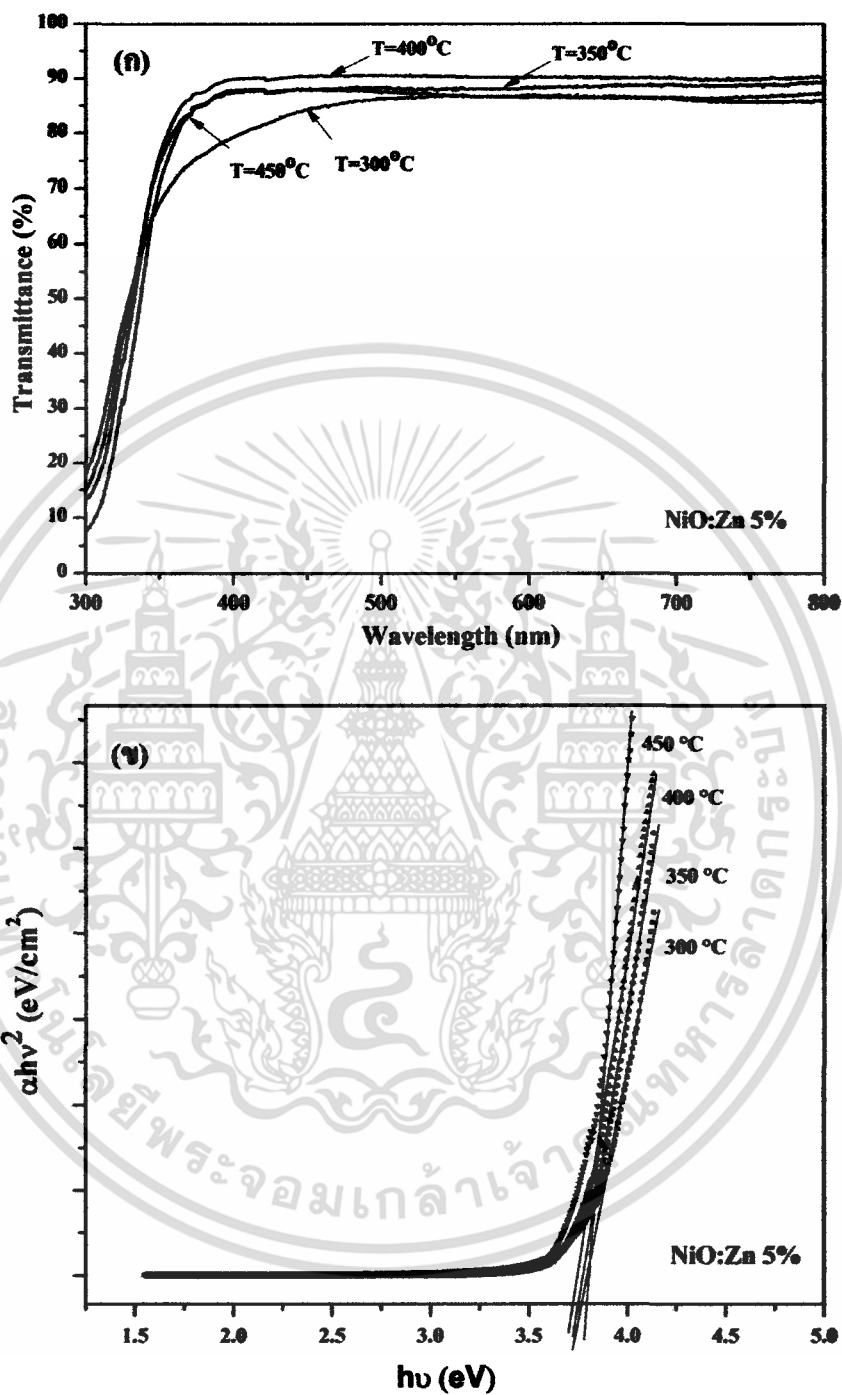
รูปที่ 4.6 (ก) แสดงกราฟค่าการทะลุผ่านของแสงผ่านฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิแอนนัล บนฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกต จากกราฟจะเห็นว่า ค่าการทะลุผ่านของแสงมีค่าประมาณ 80-90% ในช่วงความยาวคลื่นย่านที่ตามองเห็น แสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์มีความโปร่งใสสูงและแสงสามารถทะลุผ่านได้ดี นอกจากนั้นค่าการทะลุผ่านของแสงของฟิล์มมีค่าต่ำสุด ที่อุณหภูมิแอนนัล 300 °C ความโปร่งใสของฟิล์มมีน้อยกว่าฟิล์มที่อุณหภูมิแอนนัลตั้งแต่ 350 °C ขึ้นไป อาจเนื่องจากการก่อตัวเป็นผลึกของนิกเกิลออกไซด์ที่ยังไม่สมบูรณ์ทำให้มีจุดบกพร่องเกิดขึ้น ทำให้เกิดการกระเจิงของแสงของจุดบกพร่องหรือขอบเกรนมากกว่า การจัดเรียงตัวของผลึกจึงมีผลต่อความโปร่งใสของฟิล์ม ในช่วงความยาวคลื่น 300-350 นาโนเมตร แสดงให้เห็นถึงขอบการดูดกลืนของฟิล์มที่เตรียมได้ซึ่งมีลักษณะชันและเด่นชัด แสดงให้เห็นถึงมีลักษณะค่าแถบพลังงานต้องห้ามแบบตรงที่ตีของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำ และสามารถคำนวณหาค่าแถบพลังงานต้องห้ามตามสมการ

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (4.1)$$

เมื่อ  $E_g$  คือค่า แถบพลังงานต้องห้าม,  $h\nu$  คือ พลังงานแสง,  $A$  คือ ค่าคงที่,  $\alpha$  คือ สัมประสิทธิ์การดูดกลืนซึ่งคำนวณได้จากสมการ:

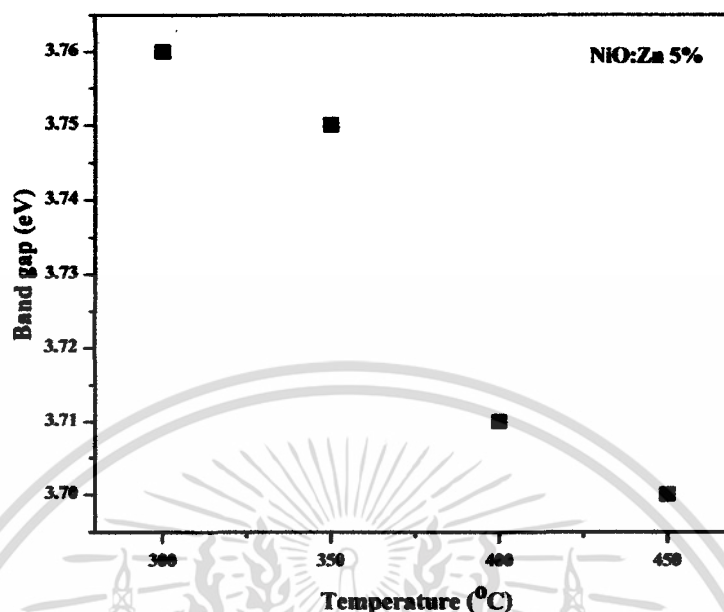
$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{I_0}{I} = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T} \quad (4.2)$$

เมื่อ  $d$  คือ ความหนาของฟิล์ม และ  $T$  คือ ค่าการทะลุผ่านของแสง เมื่อนำความสัมพันธ์ดังกล่าวมาเขียนกราฟระหว่าง  $(\alpha h\nu)^2$  กับ  $h\nu$  จุดตัดแกน  $x$  คือ ค่าแถบพลังงานต้องห้าม ดังรูปที่ 4.6 (ข) แสดงค่าแถบพลังงานต้องห้ามของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ 5% ที่ค่าอุณหภูมิแอนนัลเป็น 300 °C 350 °C 400 °C และ 450 °C ค่าแถบพลังงานต้องห้ามมีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย จาก 3.76 3.75 3.71 และ 3.70 eV ตามลำดับ ซึ่งค่าแถบพลังงานต้องห้ามมีแนวโน้มลดลงเมื่ออุณหภูมิการแอนนัลเพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 4.7 การที่แถบพลังงานต้องห้ามลดลงนี้เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มขนาดของโครงสร้างผลึกส่งผลให้ความบกพร่องของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ลดลง ดังนั้นการเพิ่มขึ้นของขนาดผลึกทำให้ความหนาแน่นของขอบ grain boundaries ลดลง และทำให้การกระเจิงที่ grain boundaries ลดลง จากงานวิจัยของ S.R. Nalage และคณะ [23] ได้ศึกษาการเตรียมฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์ด้วยวิธีโซล-เจล และพบลักษณะการลดลงของค่าแถบพลังงานต้องห้ามเมื่ออุณหภูมิการแอนนัลเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน สาเหตุเกิดจากการที่ขนาดของโครงสร้างผลึกเพิ่มขึ้นเป็น 41-51 นาโนเมตร หลังอุณหภูมิการแอนนัลเพิ่มจาก 400 ถึง 700 °C ทำให้ลักษณะความไม่เป็นผลึกของฟิล์มลดลง เพราะการเพิ่มอุณหภูมิแอนนัลส่งผลต่อการสร้างโครงสร้างผลึกของฟิล์ม ดังนั้นการลดลงของค่าแถบพลังงานต้องห้ามเป็นผลจากการเพิ่มขึ้นของขนาดโครงสร้างผลึกและความบกพร่องของผลึกในฟิล์มลดลง



รูปที่ 4.6 (ก) กราฟการทะลุผ่านของแสง และ (ข) กราฟการหาแถบพลังงานต้องห้ามของฟิล์มบาง นิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ 5% บนกระจกโบโรซิลิเกต ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิแอนนัล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



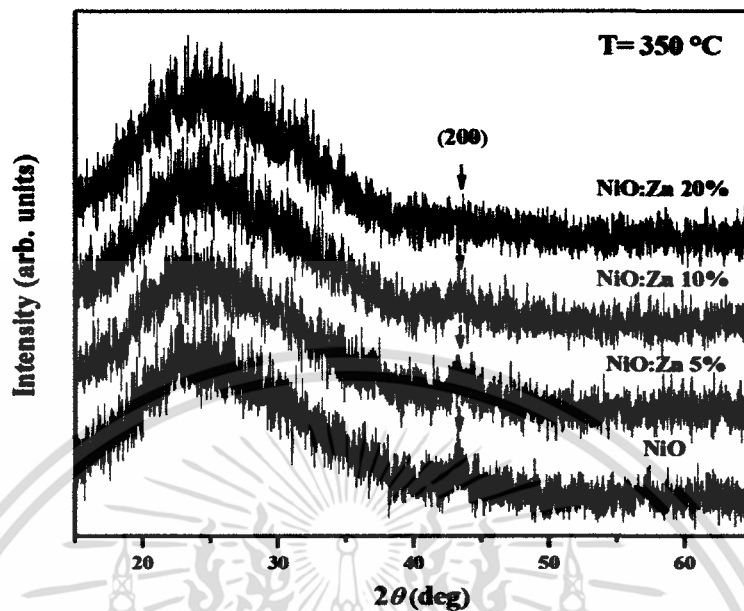
รูปที่ 4.7 กราฟความสัมพันธ์ของค่าแถบพลังงานต้องห้ามกับอุณหภูมิการแอนนัลของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ บนฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกต

#### 4.2.2 ผลการทดลองปลูกฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือซิงค์

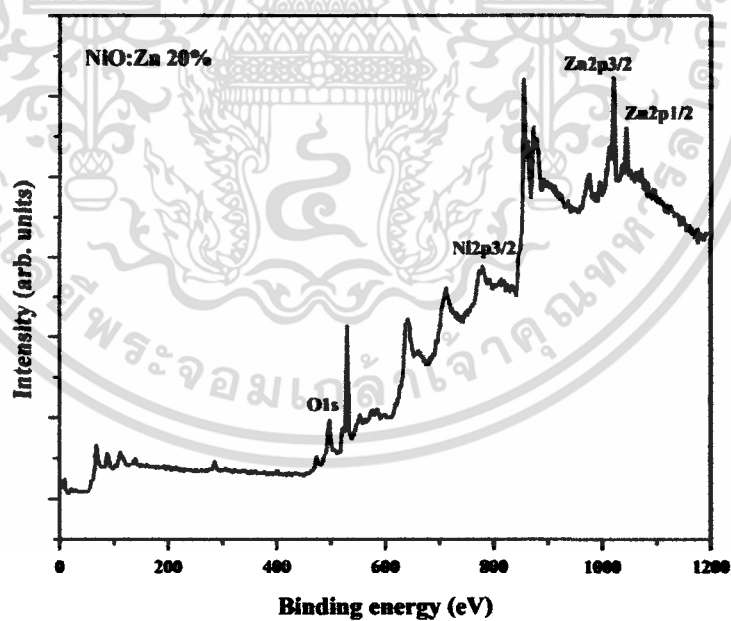
การวิเคราะห์โครงสร้างของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ที่เปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือซิงค์ค่าต่างๆ บนฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกต แสดงดังรูปที่ 4.8 โดยอุณหภูมิที่ใช้แอนนัลเพื่อศึกษาผลกระทบของการเจือซิงค์คือ 350 °C เนื่องจากผลการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างทางพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราด และ ผลการวัดการทะลุผ่านของแสง ระบุว่า ฟิล์มบางที่แอนนัลด้วยอุณหภูมิ 350 °C มีความเป็นผลึกที่เหมาะสมและมีการทะลุผ่านของแสงที่ดีกว่า อุณหภูมิ 300 °C จากการศึกษาข้อมูลลักษณะโครงสร้างของฟิล์มเกี่ยวกับการเปลี่ยนสีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์ พบความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างของฟิล์มกับการเคลื่อนที่ของประจุ ดังนี้ คือฟิล์มที่สามารถเปลี่ยนสีได้ดีต้องมีลักษณะทางโครงสร้างที่เอื้ออำนวยต่อการเคลื่อนที่ของประจุ ไอออน หรืออิเล็กตรอน เหตุผลที่ไม่เลือกอุณหภูมิแอนนัล 400 และ 450 °C ถึงแม้ว่าจะมีการทะลุผ่านของแสงที่ดีเช่นกัน แต่ผลการวิเคราะห์ของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราด แสดงการจัดเรียงตัวค่อนข้างหนาแน่นและขนาดโครงสร้างของผลึกที่ใหญ่กว่า 350 °C จึงอาจเป็นอุปสรรคในการเคลื่อนที่ของ ประจุ ไอออน หรืออิเล็กตรอน ซึ่งมีผลต่อการเปลี่ยนสีของฟิล์ม จากรูปที่ 4.8 พบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ตำแหน่ง  $2\theta = 43.0^\circ$  สัมพันธ์กับระนาบ (200) เป็นระนาบของโครงสร้างแบบคิวบิกของนิกเกิลออกไซด์ แต่รูปแบบการเลี้ยวเบนที่ปรากฏของปริมาณการเจือซิงค์ต่างๆ เป็นของนิกเกิลออกไซด์ทั้งหมด ไม่ปรากฏรูปแบบการเลี้ยวเบนของซิงค์หรือซิงค์ออกไซด์บนกราฟ

นอกจากนี้พบการเปลี่ยนแปลงของรูปแบบการเลี้ยวเบนเมื่อปริมาณการเจือซิงค์เพิ่มขึ้น ความเด่นชัดของสัญญาณการเลี้ยวเบนที่ตำแหน่ง  $2\theta = 43.0^\circ$  ลดลงอย่างเห็นได้ชัด แสดงว่าการเจือซิงค์ไม่ได้ทำให้โครงสร้างของนิกเกิลออกไซด์เปลี่ยน เพราะสัญญาณการเลี้ยวเบนยังคงเป็นของนิกเกิลออกไซด์แต่ซิงค์เข้าไปขัดขวางการก่อตัวเป็นผลึกของนิกเกิลออกไซด์ ซึ่งแสดงให้เห็นจากผลของสัญญาณที่ตำแหน่ง  $2\theta = 43.0^\circ$  ลดลง และรูปแบบสัญญาณการเลี้ยวเบนของนิกเกิลออกไซด์แทบไม่ปรากฏ เมื่อปริมาณการเจือซิงค์เพิ่มถึง 20% การที่ฟิล์มนิกเกิลออกไซด์ซิงค์มีลักษณะการเปลี่ยนแปลงเช่นนี้ เนื่องจากรัศมีไอออนของ  $Ni^{2+}$  (0.69 Å) และ  $Zn^{2+}$  (0.74 Å) มีขนาดใกล้เคียงกัน  $Zn^{2+}$  อาจเข้าไปแทรกหรือแทนที่ตำแหน่งในโครงสร้างผลึกของ  $Ni^{2+}$  ลักษณะโครงสร้างของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์จึงเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย เมื่อปริมาณการเจือซิงค์เพียง 5% และ 10% เมื่อปริมาณการเจือซิงค์เพิ่มถึง 20% ลักษณะโครงสร้างของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์เปลี่ยนอย่างเห็นได้ชัด ซิงค์อาจเข้าไปอยู่ในโครงสร้างของนิกเกิลออกไซด์เพิ่มขึ้น แล้วส่งผลต่อการเปลี่ยนโครงสร้างและขัดขวางการก่อตัวเป็นผลึกของนิกเกิลออกไซด์ ซึ่งผลดังกล่าวมีความสอดคล้องกับงานวิจัยอื่น เช่น Xianchun Lou และคณะ [18] ได้ศึกษาการเตรียมฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุโบรอน ผลการศึกษาโครงสร้างด้วยเครื่อง วัดการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ พบว่า โบรอนเข้าไปขัดขวางการก่อตัวเป็นผลึกของฟิล์มนิกเกิลออกไซด์ เมื่อปริมาณการเจือโบรอนเพิ่มมากขึ้น ลักษณะความเป็นผลึกของฟิล์มนิกเกิลออกไซด์ลดลง นอกจากนี้กลุ่มวิจัยของ Ibrahim Y. Erdoğlan [24] ศึกษาการเตรียมผลกระทบบของการเจือซิงค์ต่อสมบัติทางโครงสร้างและสมบัติทางแสงของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์ พบว่าเมื่อเจือซิงค์ในปริมาณที่เพิ่มขึ้นส่งผลต่อค่าคงที่ของแลททิท เนื่องจากขนาดของรัศมีไอออนของ  $Cu^{2+}$  (0.73 Å) และ  $Zn^{2+}$  (0.74 Å) มีขนาดใกล้เคียงกัน Zn จึงสามารถแพร่เข้าไปในโครงผลึกของ Cu ได้ง่าย จึงส่งผลให้ค่าคงที่ของแลททิทมีการเปลี่ยนแปลง แต่โครงสร้างของผลึกยังคงรูปเดิมของ Cu จนถึงปริมาณการเจือซิงค์ค่าหนึ่งจึงเริ่มปรากฏระนาบของ ZnO ในกลุ่มวิจัยของ Zuopeng He [25] ศึกษาสมบัติของฟิล์ม  $Cu_xNi_{1-x}O$  ที่เตรียมจากกระบวนการโซล-เจล แบบหมุนเคลือบ พบว่าเมื่อปริมาณ Cu เพิ่มขึ้น ความเด่นชัดของสัญญาณการเลี้ยวเบนที่ตำแหน่ง  $2\theta = 337.4$  และ  $43.0^\circ$  ลดลงอย่างเห็นได้ชัด เนื่องจากการบิดเบี้ยวของโครงผลึกนิกเกิลออกไซด์ ซึ่งผลการวิเคราะห์เหล่านี้มีผลสอดคล้องกับการวิเคราะห์โครงสร้างของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์ซิงค์ที่เตรียมได้

การวิเคราะห์ด้วยเครื่องสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ (X-ray photoelectron spectroscopy: XPS) เพื่อตรวจสอบชนิดของธาตุในองค์ประกอบของฟิล์มนิกเกิลออกไซด์ซิงค์ 20% จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์เพื่อดูโครงสร้างของฟิล์มไม่ปรากฏระนาบของซิงค์ แต่ในการตรวจสอบด้วยเทคนิค XPS พบธาตุซิงค์เป็นส่วนหนึ่งขององค์ประกอบในฟิล์ม ดังรูปที่ 4.9 แสดงกราฟการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS ในการวิเคราะห์ฟิล์มนิกเกิลออกไซด์ซิงค์ ธาตุที่เป็นองค์ประกอบของฟิล์มประกอบด้วย นิกเกิล ซิงค์ และออกซิเจน จากกราฟพบสัญญาณของนิกเกิลที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยว 854.4 และ 872.9 eV เป็นค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของวงโคจรในระดับชั้น L คือ  $2p_{3/2}$  และ  $2p_{1/2}$  ตามลำดับ [26] ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของออกซิเจนพบที่ 529.4 และ 532.0 eV ของวงโคจร 1s ในระดับชั้น K และพบค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของซิงค์ที่ 1020.4 eV เป็นค่าพลังงานในวงโคจร  $2p_{3/2}$  จากกราฟการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS ของฟิล์มฟิล์มนิกเกิลออกไซด์ซิงค์ 20% เป็นการวิเคราะห์ที่สามารถยืนยันได้ว่าการเตรียมฟิล์มนิกเกิลออกไซด์ซิงค์ มีซิงค์เป็นองค์ประกอบในฟิล์ม



รูปที่ 4.8 กราฟการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือซิงค์ บนกระจกโบโรซิลิเกต ที่อุณหภูมิการแอนนัล 350 °C

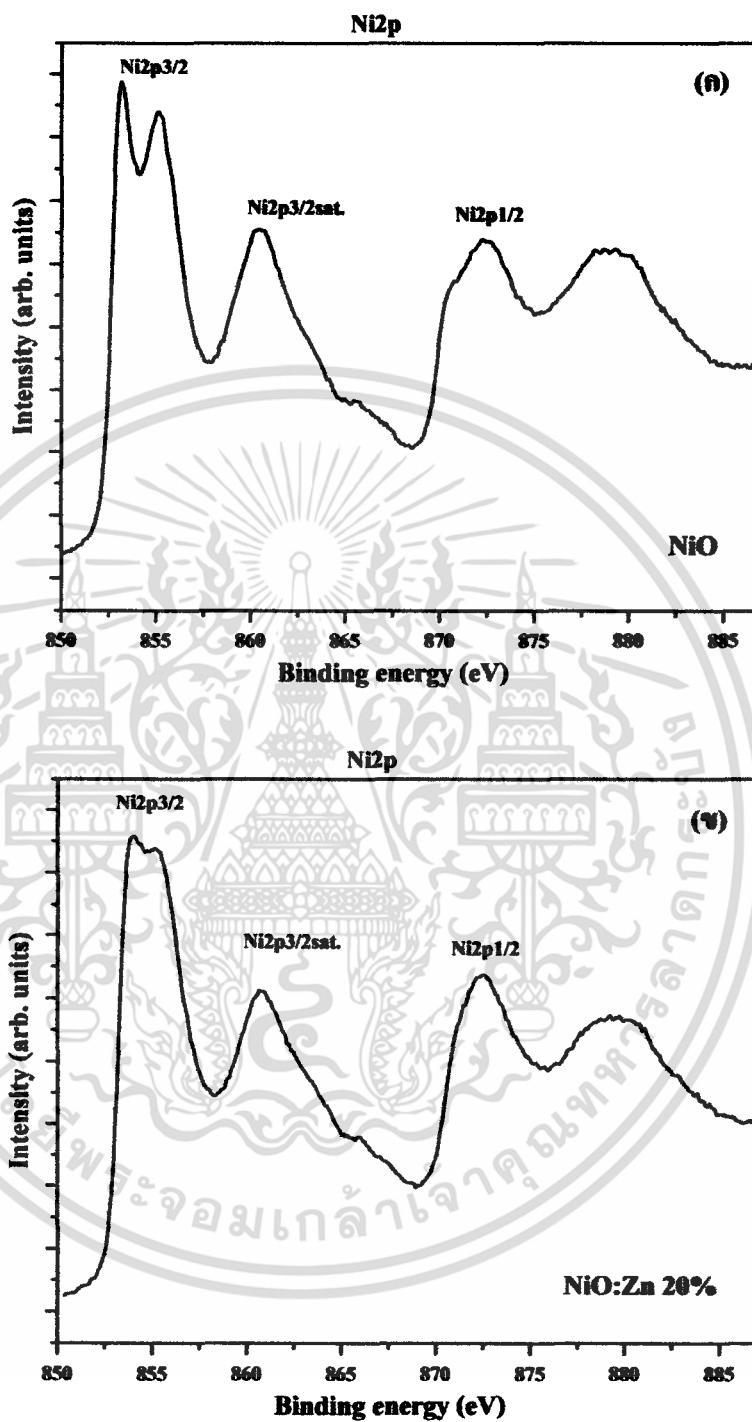


รูปที่ 4.9 กราฟการวิเคราะห์สเปกตรัม XPS ของฟิล์มฟิล์มนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ 20%

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

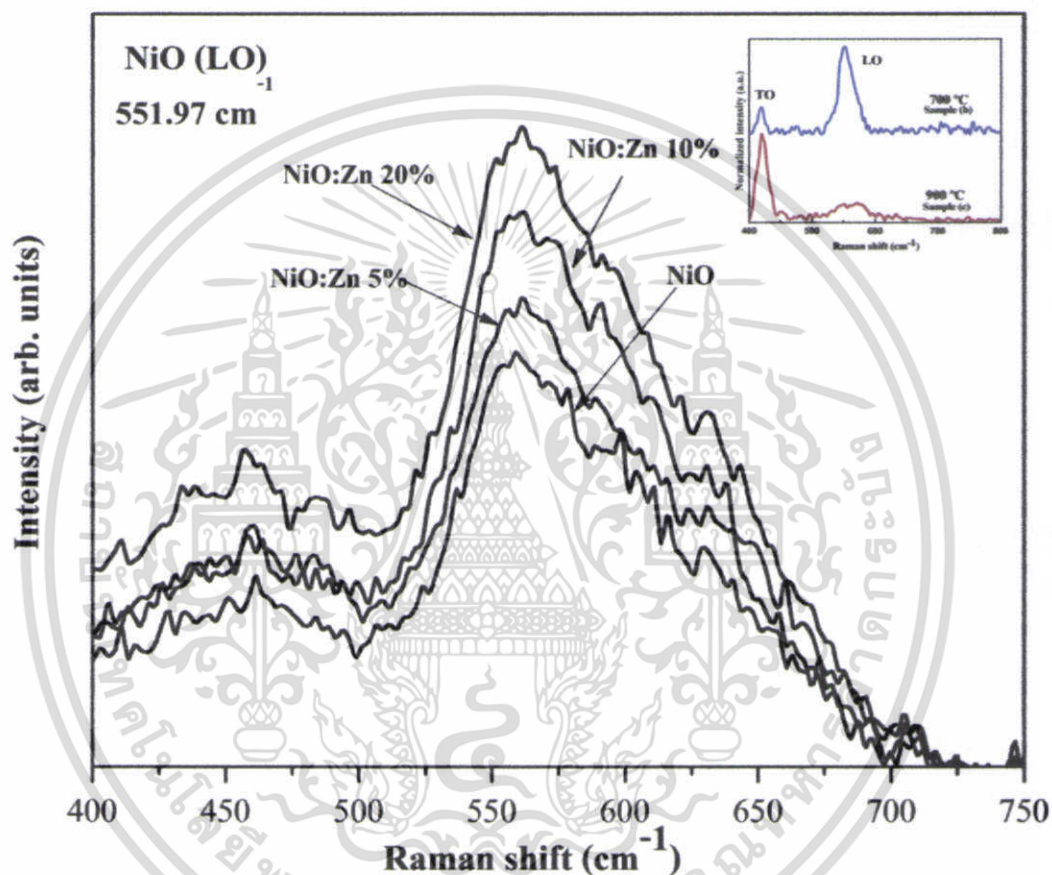
กราฟการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS ในระดับชั้น Ni 2p ของฟิล์มนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ที่เจือด้วยซิงค์ 0% และ 20 % แสดงดังรูปที่ 4.10 (ก) และ (ข) ตามลำดับ เพื่อดูผลกระทบของการเจือซิงค์ที่มีต่อองค์ประกอบของนิกเกิลออกไซด์ พบว่าค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของวงโคจร  $2p_{3/2}$  ของฟิล์มนิกเกิลออกไซด์มีลักษณะสัญญาณเป็นสองพีคติดกัน สัมพันธ์กับค่าพลังงานยึดเหนี่ยว 853.6 และ 855.1 eV ซึ่งเกิดจากในระดับชั้นพลังงาน  $2p_{3/2}$  มีการสร้างพันธะ 2 สถานะ คือ NiO และ Ni(OH)<sub>2</sub> [27] แสดงว่าฟิล์มนิกเกิลออกไซด์ที่อุณหภูมิแอนนัล 350 °C มีการสร้างพันธะเป็นแบบ NiO และรูปแบบพันธะ Ni(OH)<sub>2</sub> ร่วมด้วย แต่ในวงโคจร  $2p_{3/2}$  ของฟิล์มนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ลักษณะพีคที่แยกเป็นสองพีคเกิดการรวมตัวเข้าหากันเกือบเป็นพีคเดียวเมื่อฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์มีการเจือซิงค์เข้าไป ดังรูปที่ 4.10 (ข) เนื่องจากที่ระดับพลังงานที่ 855.1 eV เป็นระดับพลังงานที่มีการเคลื่อนที่ไปมาระหว่าง core ionized กับ next-neighbor cluster [28] ซึ่งอาจเกิดจากการที่ซิงค์เข้าไปมีส่วนร่วมในโครงสร้างของนิกเกิลออกไซด์ แล้วส่งผลให้การสร้างพันธะของฟิล์มนิกเกิลออกไซด์ ที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยว 534.6 eV ลดลง เมื่อเปรียบเทียบกับกราฟของฟิล์มนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ที่ 20 % ซึ่งค่าพลังงานดังกล่าวเป็นการสร้างพันธะแบบ NiO

จากรูปที่ 4.11 แสดงผลสเปกตรัมการวิเคราะห์พันธะในฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ด้วยเครื่องรามานสเปกโตรสโคปี พบตำแหน่งการสร้างพันธะระหว่างระหว่าง Ni กับ O ที่  $551.91 \text{ cm}^{-1}$  แต่ไม่พบตำแหน่งพันธะระหว่าง Zn กับ O โดยปกติพันธะระหว่าง Zn กับ O พบที่สเปกตรัมประมาณ  $580 \text{ cm}^{-1}$  แต่เมื่อพิจารณากราฟในช่วง  $400\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$  พบการเปลี่ยนแปลงความเข้มของสัญญาณที่ตำแหน่ง  $551.91 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นตำแหน่งการสั่นแบบ longitudinal optical (LO) ของ NiO อ้างอิงจากผลงานการวิจัยของ D.Y. Jiang และคณะ [29] พบว่า ที่ตำแหน่งดังกล่าวนี้เป็นการสั่นแบบ LO เกิดจากการกระเจิงในฟิล์มนิกเกิลออกไซด์ ที่ยังคงมีความบกพร่องในฟิล์มที่เกิดจากการหายไปของอะตอมของนิกเกิล (nickel vacancy) ที่อุณหภูมิแอนนัล 700 °C และเมื่ออุณหภูมิแอนนัลเพิ่มขึ้นเป็น 900 °C ตำแหน่งการสั่นดังกล่าวลดลงอย่างชัดเจน แต่ตำแหน่งที่มีสัญญาณเพิ่มขึ้นคือ ตำแหน่งที่  $425 \text{ cm}^{-1}$  เป็นการสั่นแบบ transverse optical (TO) ระบุถึงความเข้มของฟิล์มเพิ่มมากขึ้นและลดการหายไปของอะตอมของนิกเกิล ในงานวิจัยนี้พบว่าความเข้มของสัญญาณที่ตำแหน่ง  $551.91 \text{ cm}^{-1}$  เพิ่มมากขึ้นเมื่อปริมาณการเจือซิงค์เพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 4.11 จากความสัมพันธ์ของการสั่นแบบ LO ที่ระบุถึงความบกพร่องในฟิล์มนั้นสามารถเชื่อมโยงกับฟิล์มนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ที่เตรียมได้ คือ มีการหลุดหายไปของอะตอมนิกเกิลออกไซด์เพิ่มมากขึ้นเมื่อปริมาณการเจือซิงค์เพิ่มมากขึ้น เช่นเดียวกับการวิเคราะห์ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มสเปกโตรสโคปี ดังรูปที่ 4.12 ที่พบเฉพาะพันธะของ Ni กับ O ที่ตำแหน่งประมาณ  $490 \text{ cm}^{-1}$  เท่านั้น ไม่ปรากฏพันธะระหว่าง Zn กับ O แม้ปริมาณการเจือซิงค์เพิ่มถึง 20% แสดงว่าการเจือซิงค์ไม่เกิดการสร้างพันธะกับออกซิเจนในฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ แต่ซิงค์อาจเข้าไปแทนที่หรือแทรกกระหว่างโครงผลึกของนิกเกิลออกไซด์เท่านั้น ซึ่งสอดคล้องกับการที่วิเคราะห์ไว้ข้างต้น



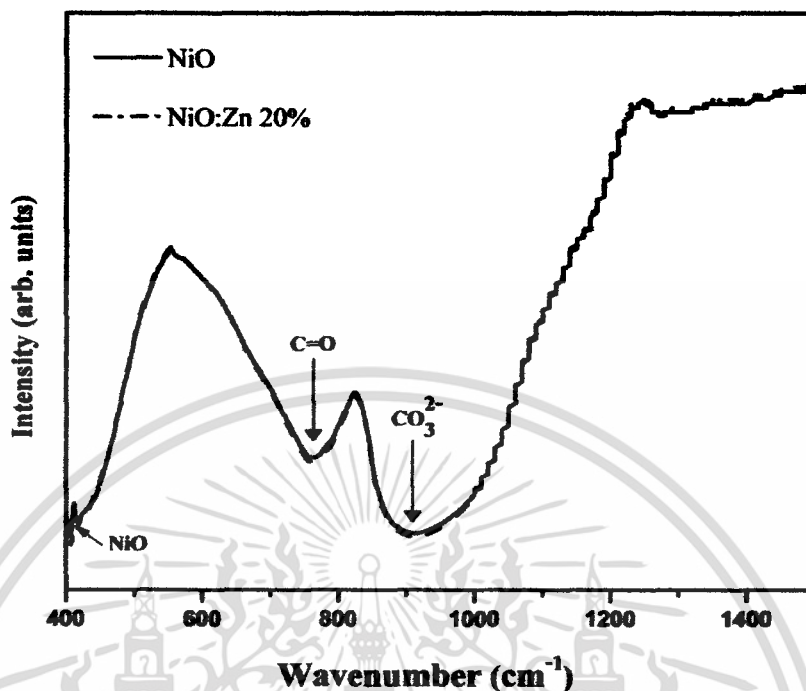
รูปที่ 4.10 กราฟการวิเคราะห์สเปกตรัม XPS ในระดับชั้น Ni 2p ของ (ก) ฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์ และ (ข) ฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ 20 %

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



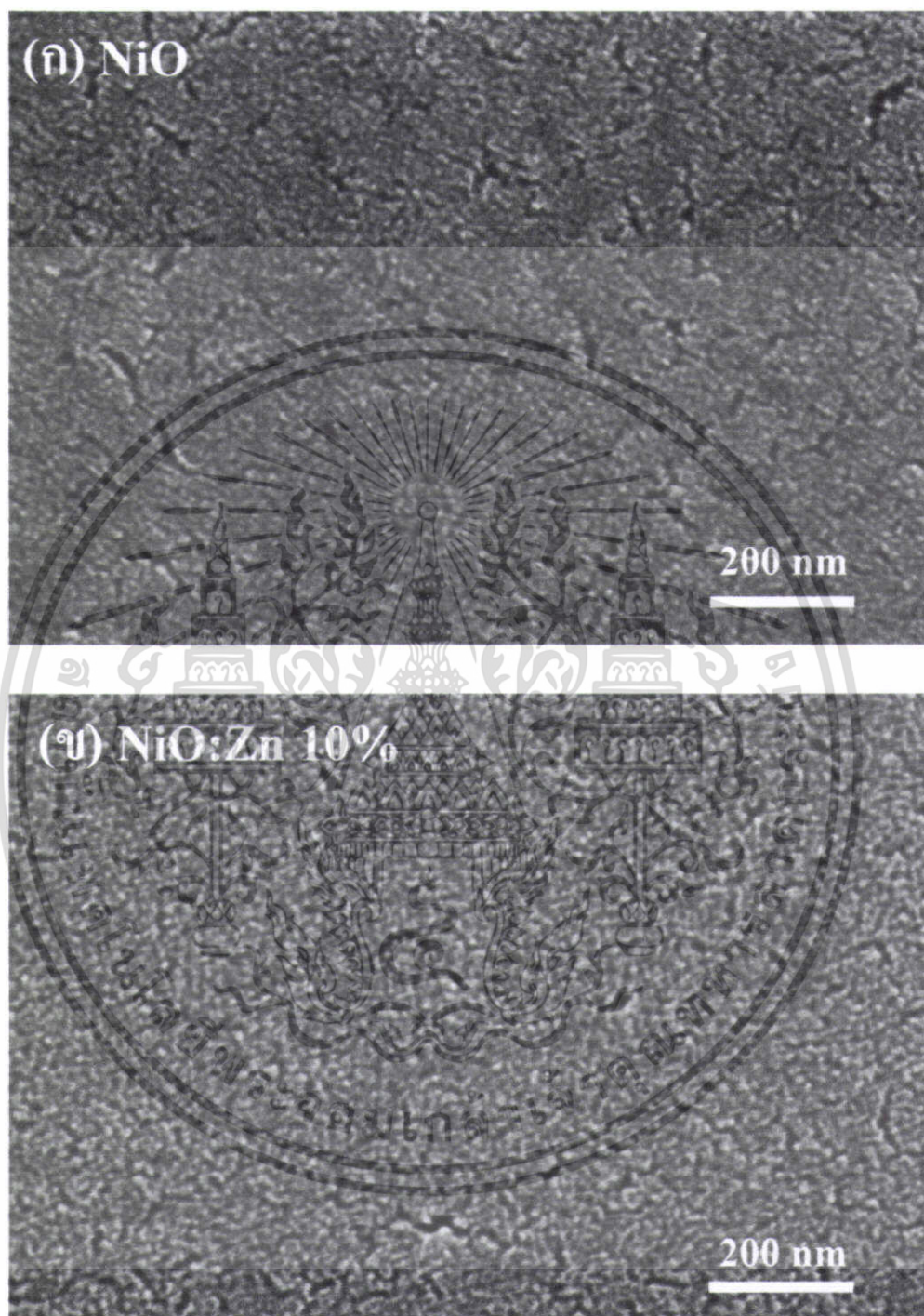
รูปที่ 4.11 กราฟการวิเคราะห์พื้นระดัวยเครื่องรามานสเปกโตรสโคปีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ที่เจือด้วยซิงค์ค่าต่างๆ ที่อุณหภูมิแอนนัล 350 °C (ภาพเล็ก: อ้างอิงจากผลงานการวิจัยของ D.Y. Jiang และคณะ [29] )

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



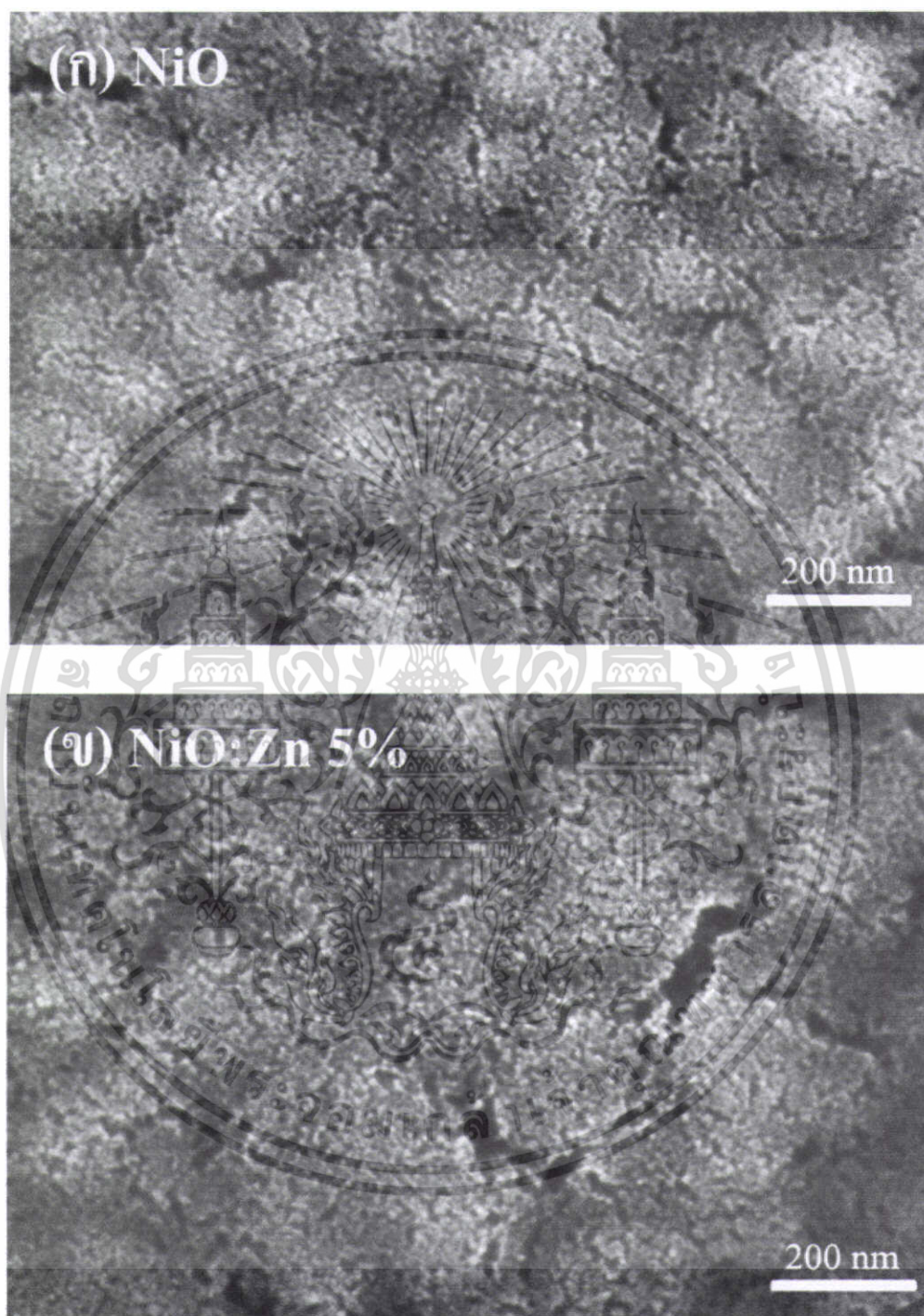
รูปที่ 4.12 กราฟการวิเคราะห์การสั่นพ้องด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มสเปกโตรสโคปี ของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์และฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ 20%

รูปที่ 4.13 แสดงภาพการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างทางพื้นผิวของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์ และฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ 10% บนฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกต ลักษณะความเป็นผลึกของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์ลดลงหลังจากการเจือซิงค์ ซึ่งผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างทางพื้นผิวของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์บนฐานรองรับกระจกนำไฟฟ้า FTO ดังรูปที่ 4.14 แสดงการเปลี่ยนแปลงลักษณะโครงสร้างทางพื้นผิวไปในทางเดียวกับบนฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกต สัมพันธ์กับผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ที่บ่งบอกว่าซิงค์เข้าไปขัดขวางการก่อตัวเป็นผลึกของนิกเกิลออกไซด์ ทำให้ความเป็นผลึกของฟิล์มนิกเกิลออกไซด์ลดลง แต่ลักษณะทางพื้นผิวของฟิล์มเมื่อปลูกบนฐานรองรับกระจกนำไฟฟ้า FTO พื้นผิวของฟิล์มมีลักษณะแตก อาจเนื่องจากขนาดของกระจกโบโรซิลิเกตแตกต่างจากขนาดของกระจกนำไฟฟ้า FTO จึงส่งผลต่อการก่อตัวเป็นผลึกของฟิล์ม ซึ่งเป็นผลจากความแตกต่างของขนาดโครงสร้างระหว่างฟิล์มกับฐานรองรับทำให้ความเครียด (strain) ที่รอยต่อส่งผลต่อการก่อตัวของฟิล์ม รูปที่ 4.15 แสดงภาพการวัดภาคตัดขวางของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ 10% พบลักษณะของพื้นผิว 3 ชั้นที่แยกกันอย่างชัดเจน ชั้นล่างสุด คือ กระจกเป็นฐานรองรับของชั้นฟิล์มนำไฟฟ้า FTO ซึ่งอยู่ชั้นถัดจากฐานรองรับ และชั้นบนสุดคือ ชั้นของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ 10% จากภาพระบุมุมความหนาของฟิล์มประมาณ 168 นาโนเมตร และโครงสร้างทางพื้นผิวของฟิล์มในภาคตัดขวาง ผลึกมีลักษณะค่อนข้างเล็ก รูปที่ 4.16 แสดงภาพการวิเคราะห์เชิงพื้นผิวในระดับนาโนด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอมของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์บนกระจกโบโรซิลิเกตที่ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 350 °C จากภาพแสดงลักษณะพื้นผิวที่ค่อนข้างขรุขระ และมีความขรุขระเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณการเจือซิงค์เพิ่มขึ้น ค่าความ



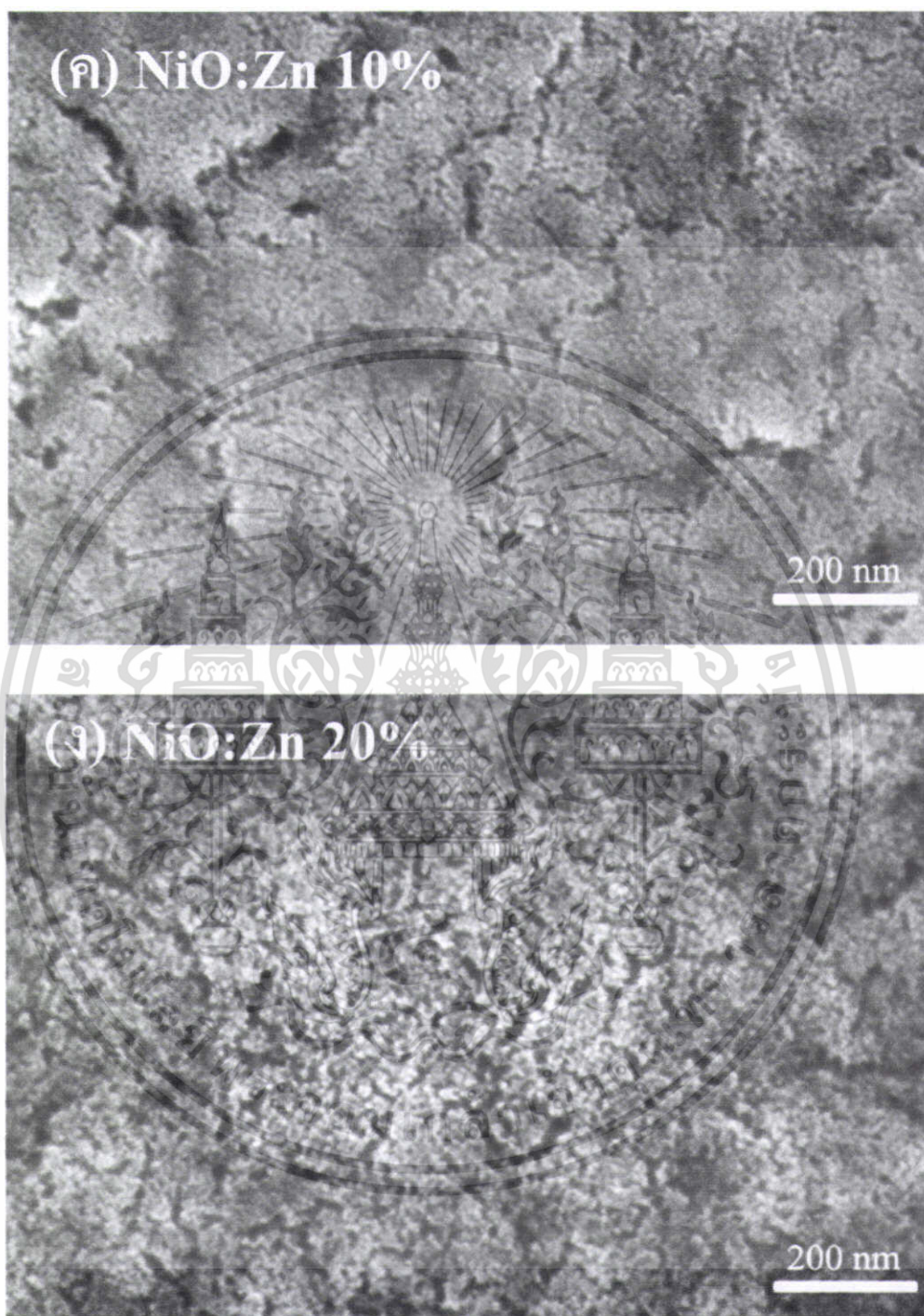
รูปที่ 4.13 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราดของ (ก) फिल्मบางนิกเกิลออกไซด์ และ (ข) फिल्मบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ 10% บนกระจกโบโรซิลิเกต ภายใต้อุณหภูมิแอนนีส 350 °C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.14 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราดของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ที่ ปริมาณการเจือซิงค์ต่างๆ (ก) 0% (ข) 5% (ค) 10% และ (ง) 20% บนกระจกนำไฟฟ้า FTO ภายใต้ อุณหภูมิแอนนัล 350 °C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.14 (ต่อ) ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราดของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ที่ปริมาณการเจือซิงค์ต่างๆ (ก) 0% (ข) 5% (ค) 10% และ (ง) 20% บนกระจกนำไฟฟ้า FTO ภายใต้อุณหภูมิแอนนیل 350 °C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

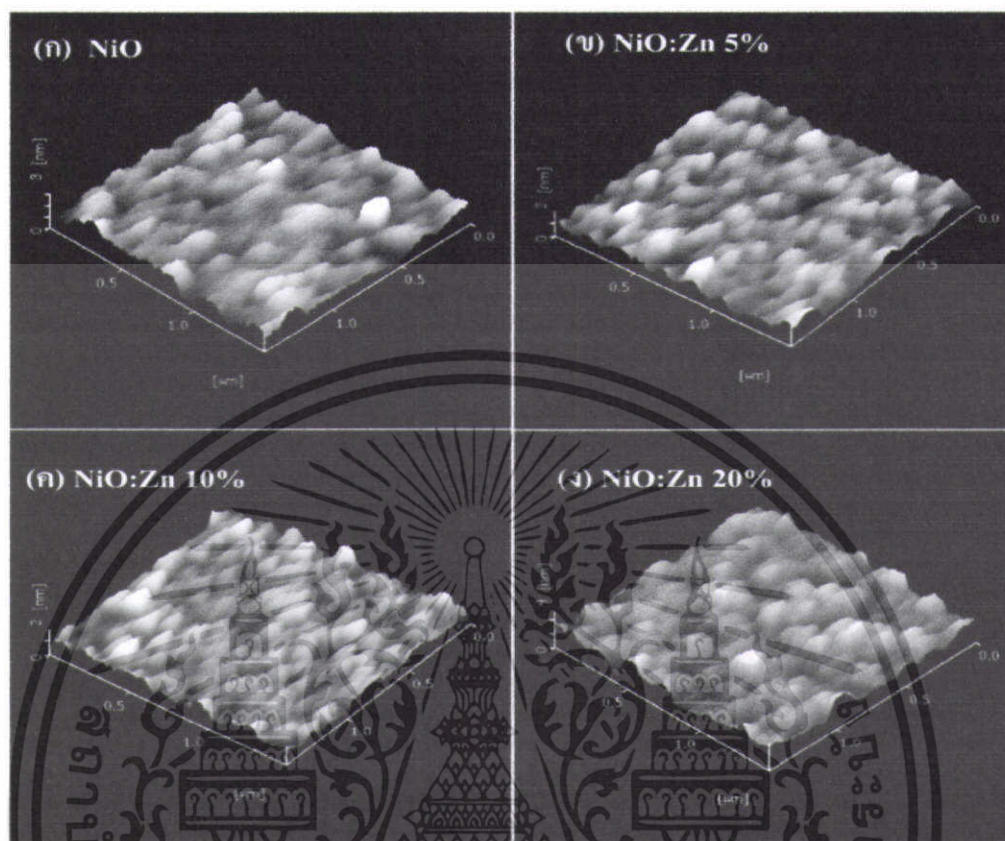


รูปที่ 4.15 ภาพถ่ายภาคตัดขวางของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์ที่ปริมาณการเจือซิงค์ 10% ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราด บนกระจก FTO ที่อุณหภูมิแอนนัล 350 °C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขรุขระบนพื้นผิวของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ที่ปริมาณการเจือ 0% 5% 10% และ 20% แสดงค่าดังตารางที่ 4.1 มีค่าดังนี้ 0.36 0.50 0.47 และ 0.66 Å ตามลำดับ ซึ่งแนวโน้มความขรุขระมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด อาจเนื่องจากการที่ซิงค์เข้าไปแทรกในโครงผลึกของนิกเกิลออกไซด์ แล้วส่งผลต่อค่าความขรุขระของพื้นผิว เพราะรัศมีไอออนของซิงค์ใหญ่กว่าของนิกเกิลเล็กน้อย คือ  $Zn^{2+}$  (0.74 Å) และ  $Ni^{2+}$  (0.69 Å) การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอมของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์บนกระจก FTO หลังจากการเผาที่อุณหภูมิ 350°C ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์เป็นแท่งเอียงๆ ซึ่งมีลักษณะพื้นผิวแตกต่างจากการปลูกฟิล์มบนกระจกโบโรซิลิเกต อาจเนื่องมาจากกระบวนการหรือโครงสร้างของฐานรองรับที่ต่างกันจึงมีลักษณะพื้นผิวดังรูป เมื่อปริมาณการเจือซิงค์เพิ่มขึ้นเป็น 10% และ 20% ลักษณะโครงสร้างทางพื้นผิวเปลี่ยนแปลงอย่างเห็นได้ชัด แสดงดังรูปที่ 4.17 และความขรุขระของพื้นผิวเพิ่มมากตามปริมาณการเจือซิงค์ ดังตารางที่ 4.2 ยกเว้นฟิล์มบางที่ปริมาณการเจือซิงค์ที่ 10% อาจเนื่องมาจากโครงสร้างทางพื้นผิวของฟิล์มบาง เริ่มมีการเปลี่ยนเฟสจากนิกเกิลออกไซด์เป็นซิงค์ออกไซด์หรืออาจเกิดจากการที่ซิงค์เข้าไปแทนที่ในโครงผลึกของนิกเกิลออกไซด์เพิ่มขึ้น แล้วเข้าไปขัดขวางการก่อตัวเป็นผลึกของนิกเกิลออกไซด์

การวัดค่าการทะลุผ่านแสงของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ที่เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณเจือซิงค์ ที่ 0% 5% 10% และ 20% บนฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกตและกระจกนำไฟฟ้า FTO ที่อุณหภูมิการแอนนัล 350 °C แสดงดังรูปที่ 4.18 (ก) และ 4.19 (ก) ตามลำดับ ปรากฏว่า ค่าการทะลุผ่านของแสงบนฐานรองรับทั้งกระจกโบโรซิลิเกต และกระจกนำไฟฟ้ามีค่าการทะลุผ่านของแสงอยู่ในระดับที่สูงประมาณ 90% ในช่วงความยาวคลื่นตั้งแต่ 400 นาโนเมตร ขึ้นไป แต่รูปแบบการทะลุผ่านของแสงของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ บนกระจกนำไฟฟ้า FTO มีลักษณะเป็นริ้ว อันเนื่องมาจากปรากฏการณ์การแทรกสอดแบบลำแสงหลายลำในฟิล์มบาง มีสาเหตุมาจากความหนาโดยรวมของฟิล์มบนฐานรองรับกระจกนำไฟฟ้า FTO มากกว่าบนกระจกโบโรซิลิเกต เพราะความหนาของฟิล์มส่งผลต่อสัญญาณการทะลุผ่านของแสง ทั้งนี้ฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์บนกระจกนำไฟฟ้า FTO ประกอบด้วยชั้นฟิล์ม 2 ชั้น คือ ชั้นของนิกเกิลออกไซด์และชั้นของฟิล์มทินออกไซด์ที่เจือด้วยฟลูออรีน ดังนั้นสัญญาณการทะลุผ่านของแสงจึงแสดงดังรูปที่ 4.18 (ก) นอกจากนี้พบว่าเมื่อทำการเจือซิงค์เข้าไปในฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์ ส่งผลให้ค่าการทะลุผ่านของแสงเพิ่มขึ้นเล็กน้อย บ่งบอกว่าฟิล์มมีความโปร่งใสเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นข้อดีของการเตรียมฟิล์มบางเพื่อศึกษาสมบัติการเปลี่ยนสีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์ทั้งแบบอบยูวี/โอโซน และแบบอิเล็กทรอนิกส์ หลังจากนั้นก็นำค่าการทะลุผ่านของแสงมาคำนวณหาค่าแถบพลังงานต้องห้ามผลปรากฏว่าค่าแถบพลังงานต้องห้ามมีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย ซึ่งนับว่าไม่มีความสำคัญ เพราะค่าแถบพลังงานต้องห้ามเปลี่ยนแปลงในระดับน้อยมาก ดังรูปที่ แสดงดังรูปที่ 4.18 (ข) และ 4.19 (ข) ตามลำดับ และสามารถเปรียบเทียบค่าพลังงานแถบพลังงานต้องห้ามของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ บนฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกตและกระจก FTO ที่เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือซิงค์ ดังรูปที่ 4.20 พบแนวโน้มการเพิ่มขึ้นเล็กน้อยของแถบพลังงานต้องห้ามบนฐานรับทั้ง 2 ชนิด

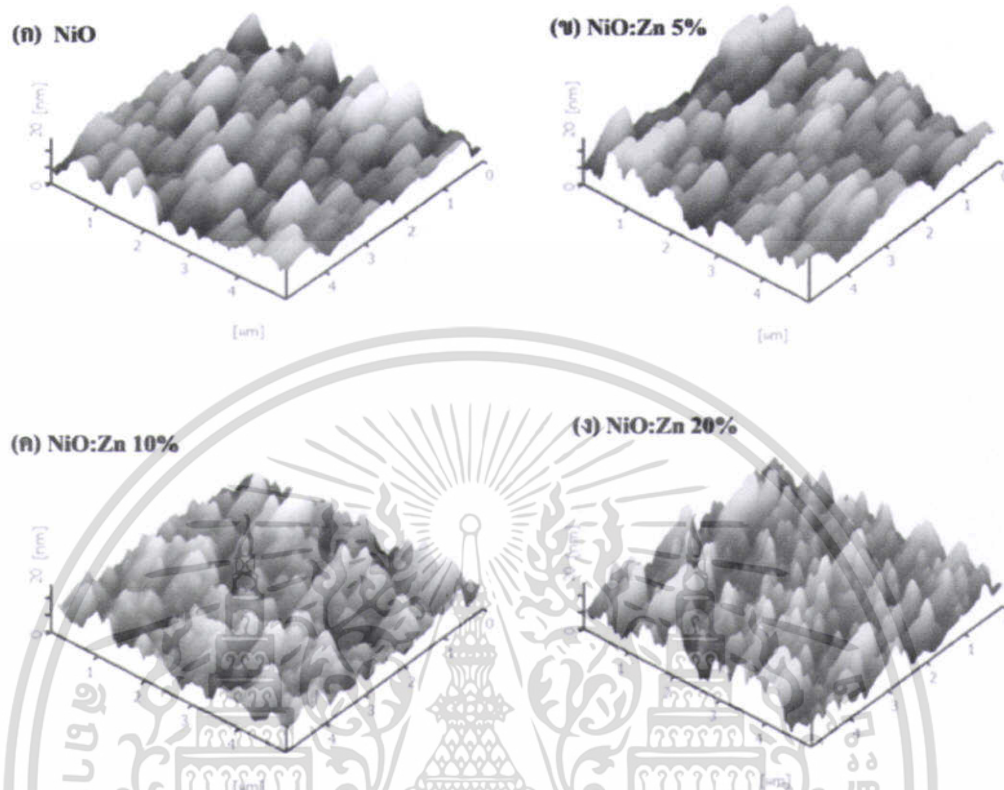


รูปที่ 4.16 การวิเคราะห์พื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอมของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ที่ ปริมาณการเจือซิงค์ 0%, 5%, 10% และ 20% บนกระจกโบโรซิลิเกต ภายใต้อุณหภูมิแอนนัล 350 °C

ตารางที่ 4.1 แสดงค่าความขรุขระของพื้นผิว (rms) ของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์ ที่เปลี่ยนแปลงปริมาณ การเจือซิงค์บนกระจกโบโรซิลิเกต

ปริมาณการเจือซิงค์	ค่าความขรุขระ (Å)
NiO	0.36
NiO:Zn 5%	0.50
NiO:Zn 10%	0.47
NiO:Zn 20%	0.66

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

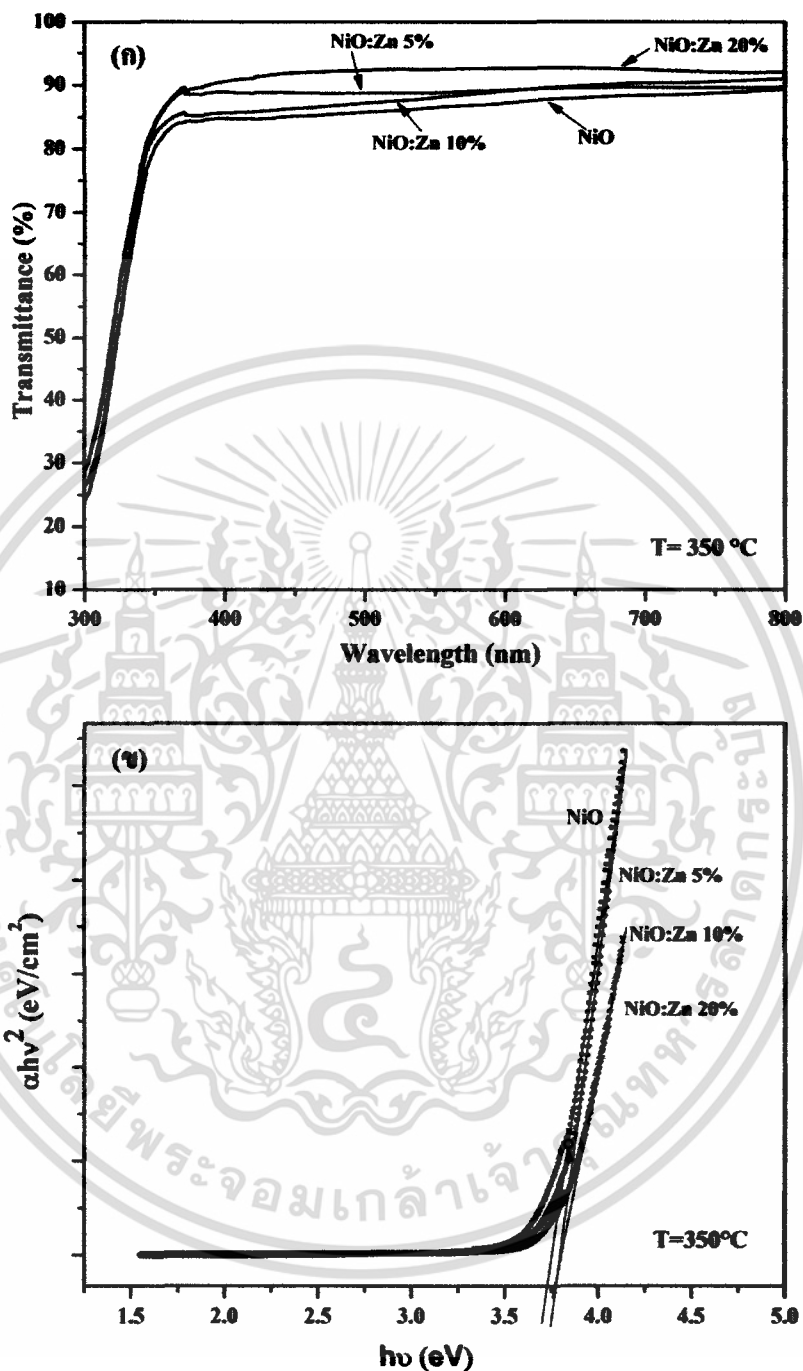


รูปที่ 4.17 การวิเคราะห์พื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอมของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ที่ ปริมาณการเจือซิงค์ 0%, 5%, 10% และ 20% บนกระจกนำไฟฟ้า FTO ภายใต้อุณหภูมิแอนนีส 350 °C

ตารางที่ 4.2 แสดงค่าความขรุขระของพื้นผิว (rms) ของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์ ที่เปลี่ยนแปลงปริมาณ การเจือซิงค์บนกระจกนำไฟฟ้า FTO

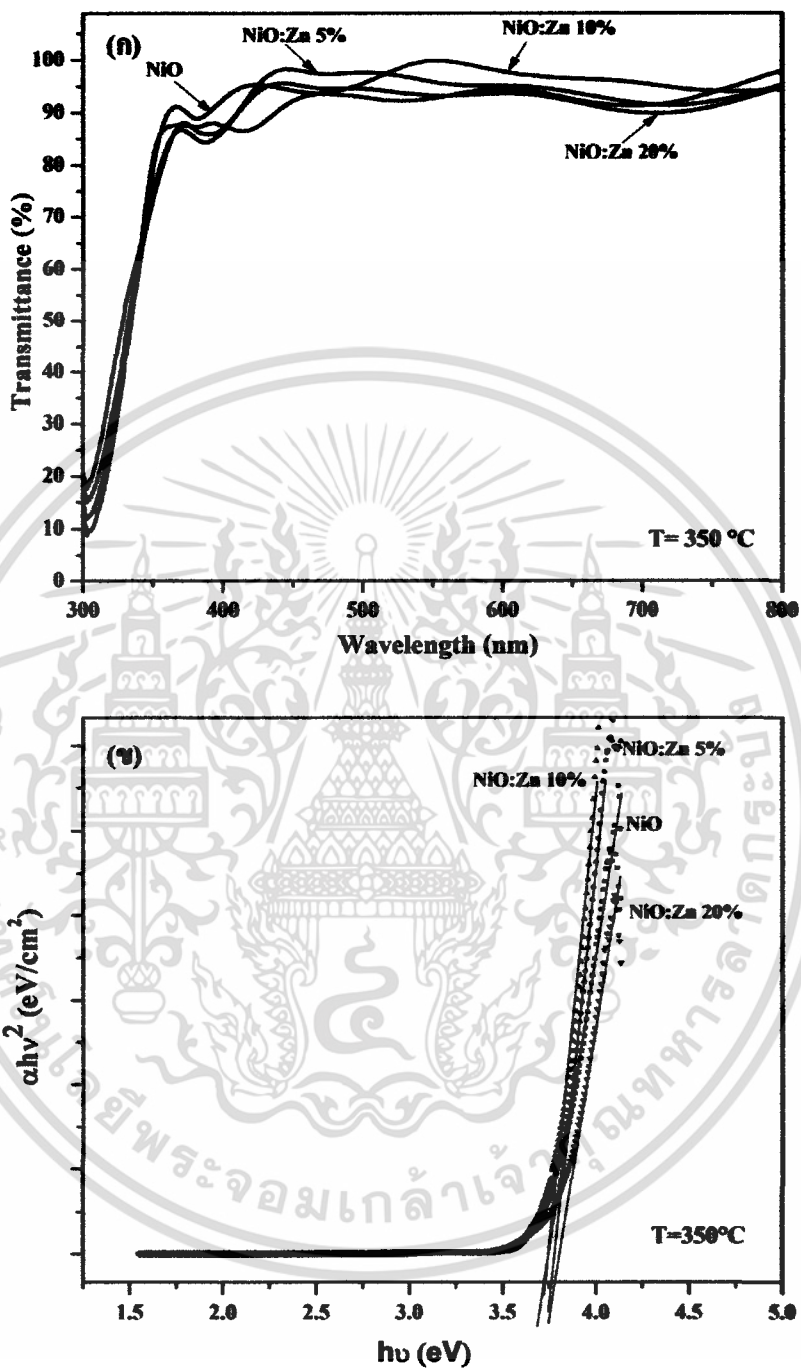
ปริมาณการเจือซิงค์	ค่าความขรุขระ (nm)
NiO	4.81
NiO:Zn 5%	5.23
NiO:Zn 10%	4.08
NiO:Zn 20%	5.76

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



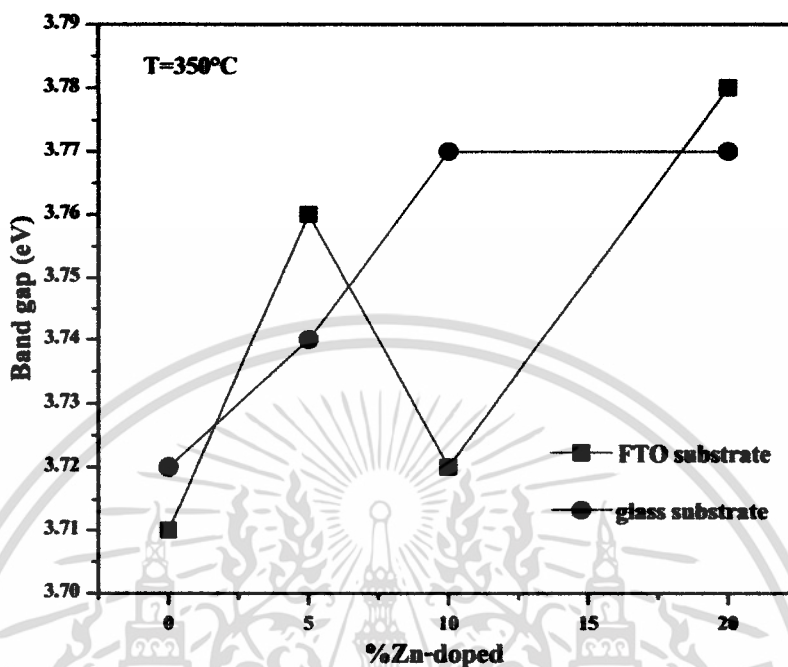
รูปที่ 4.18 (ก) กราฟการทะลุผ่านของแสง และ (ข) กราฟการหาค่าแถบพลังงานต้องห้ามของฟิล์มบาง นิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือซิงค์ บนกระจกโบโรซิลิเกต ที่อุณหภูมิแอนนัล 350 °C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.19 (ก) กราฟการทะลุผ่านของแสง และ (ข) กราฟการหาค่าแถบพลังงานต้องห้ามของฟิล์มบาง นิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือซิงค์ บนกระจกนำไฟฟ้า FTO ที่ อุณหภูมิแอนนัล 350 °C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.20 กราฟความสัมพันธ์ของค่าแถบพลังงานต้องห้ามกับปริมาณการเจือซิงค์ต่างๆ ของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ที่ปลูกบนฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกตและกระจกนำไฟฟ้า FTO ที่อุณหภูมิแอนนัล 350 °C

### 4.3 ผลการวิเคราะห์สมบัติการเปลี่ยนสีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์

#### 4.3.1 ผลการวิเคราะห์สมบัติการเปลี่ยนสีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ด้วยวิธีการอบยูวีโอโซน

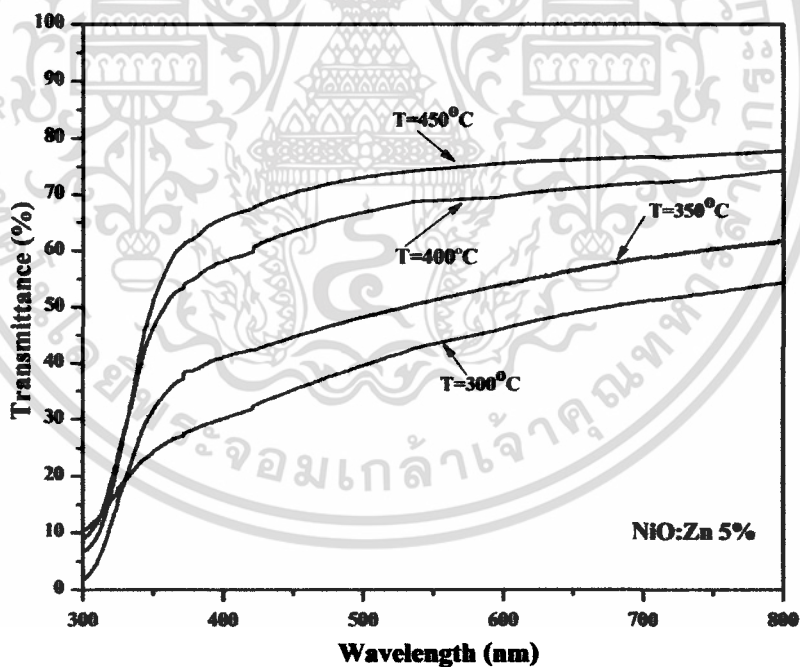
การศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิแอนนัลต่อสมบัติการเปลี่ยนสีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ เพื่อหาอุณหภูมิที่เหมาะสม ในการนำไปใช้ศึกษาสมบัติการเปลี่ยนสีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ผลการวิเคราะห์ค่าการทะลุผ่านแสงของฟิล์มที่อุณหภูมิแอนนัล 300 350 400 และ 450 °C หลังจากผ่านการอบยูวี/โอโซนเป็นเวลา 20 นาที แสดงดังรูปที่ 4.21 จากกราฟสังเกตได้ว่าฟิล์มที่ได้รับการแอนนัลที่อุณหภูมิ 300 °C มีค่าการทะลุผ่านแสงต่ำสุด ประมาณ 40% รองลงมาคือฟิล์มที่ได้รับการแอนนัลที่อุณหภูมิ 350 °C มีค่าการทะลุผ่านแสงประมาณ 50% ส่วน 400 และ 450 °C มีค่าการทะลุผ่านแสงค่อนข้างสูง ประมาณ 65% กับ 75% ที่ความยาวคลื่น 550 นาโนเมตร ตามลำดับ ซึ่งเป็นค่าที่ใกล้เคียงกัน คือมีการเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลเพียงเล็กน้อยหลังจากผ่านการอบยูวี/โอโซน จากผลการวิเคราะห์ค่าการทะลุผ่านแสงหลังจากอบยูวี/โอโซนเป็นไปตามข้อสันนิษฐานที่ว่าเมื่ออุณหภูมิแอนนัลสูงขึ้น ผลึกของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์มีขนาดใหญ่ขึ้นและหนาแน่น ซึ่งยืนยันจากผลการวิเคราะห์ด้วยภาพถ่าย SEM เนื่องจากขนาดของผลึกที่ใหญ่อาจส่งผลต่อการเคลื่อนตัวของไอออนหรือหมู่ฟังก์ชันที่เข้าไปแทรกในโครงผลึกบนพื้นผิวของฟิล์ม และทำให้ฟิล์มเกิดการเปลี่ยนสีได้น้อยลง ดังนั้นอุณหภูมิที่น่าสนใจนำมาใช้ในการ

แอนนิลเพื่อศึกษาผลกระทบของซิงค์ที่มีต่อฟิล์มนิกเกิลออกไซด์ คือ 300 และ 350 °C แต่การศึกษาค่าการทะลุผ่านแสงของฟิล์มหลังจากแอนนิลที่อุณหภูมิ 300 °C พบว่าฟิล์มมีความโปร่งใสน้อยกว่าฟิล์มที่แอนนิลที่อุณหภูมิ 350 °C ดังนั้นอุณหภูมิที่เหมาะสมนำมาใช้คือ 350 °C เมื่อได้อุณหภูมิแอนนิลที่เหมาะสมแล้วจึงทำการศึกษาสมบัติการเปลี่ยนสีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ด้วยวิธีการอบยูวี/โอโซน ในเงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือซิงค์ 0% 5% และ 20% ที่อุณหภูมิแอนนิล 350 °C จากรูปที่ 4.22 (ก) และ (ข) แสดงภาพถ่ายของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ในสถานะใสและในสถานะสี ตามลำดับ ซึ่งในสถานะสีฟิล์มได้ผ่านการอบยูวี/โอโซน เป็นเวลา 20 นาที สีของฟิล์มนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์เปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลและสีของฟิล์มมีการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจนเมื่อปริมาณการเจือซิงค์เพิ่มขึ้น จากรูปที่ 4.22 (ข) เมื่อปริมาณการเจือซิงค์เพิ่มขึ้น สีของฟิล์มนิกเกิลออกไซด์เปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลเข้มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด หลังจากนั้นนำฟิล์มที่เปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลจากรูปที่ 4.22 (ข) อบอุ่นด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา 20 นาที ฟิล์มที่มีสีน้ำตาลเปลี่ยนกลับเป็นสีใสหรือเปลี่ยนกลับเป็นสีเดียวกับสีของฟิล์มก่อนผ่านการอบด้วยยูวี/โอโซน จากรูปที่ 4.22 (ก) จากการทดลองนี้ พบว่าฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ สามารถเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลได้ด้วยกระบวนการอบยูวี/โอโซน และสามารถเปลี่ยนกลับเป็นสีใสด้วยกระบวนการอบความร้อน ทั้งนี้เนื่องจากการอบยูวี/โอโซนสามารถผลิตหมู่ OH ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันที่ทำให้ฟิล์มนิกเกิลออกไซด์เปลี่ยนสี ตามสมการที่ 4.3 เครื่องกำเนิดยูวี/โอโซนเป็นตัวกำเนิดหมู่ OH โดยระบบการทำงานของเครื่องฉายยูวี/โอโซน เริ่มจากสมการที่ 4.4 เมื่อก๊าซออกซิเจนในบรรยากาศได้รับพลังงานกระตุ้นจากแสงยูวี ส่งผลให้ก๊าซออกซิเจนเกิดการแตกตัวให้ออกซิเจน 2 อะตอม หลังจากนั้นออกซิเจนอะตอมเกิดการรวมตัวกับก๊าซออกซิเจนในบรรยากาศ กลายเป็นก๊าซโอโซน เมื่อก๊าซโอโซนที่เกิดขึ้นได้รับพลังงานกระตุ้นจากแสงยูวี ก๊าซโอโซนจึงแตกตัวกลายเป็นก๊าซออกซิเจนและออกซิเจนอะตอมอีกครั้ง และออกซิเจนอะตอมดังกล่าวนี้เกิดการรวมตัวกับความชื้นในอากาศหรือ H<sub>2</sub>O กลายเป็นหมู่ฟังก์ชัน OH

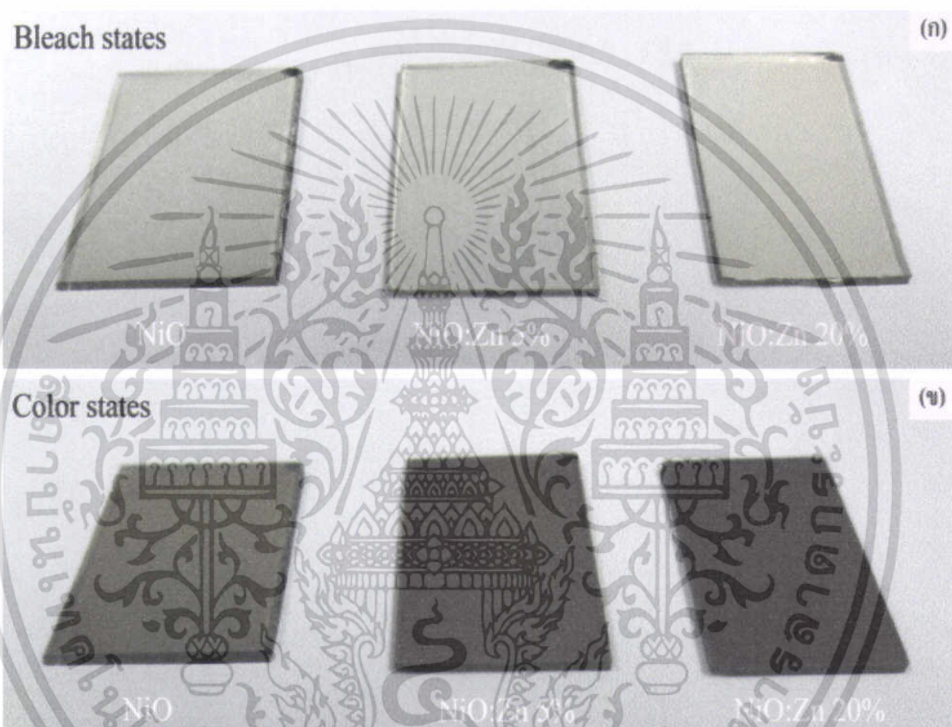


หลังจากการเปรียบเทียบการเปลี่ยนสีของฟิล์มนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ด้วยภาพถ่าย ซึ่งเป็นการสังเกตการเปลี่ยนแปลงด้วยตาเปล่า แต่ในการวิเคราะห์เชิงลึกสามารถนำฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์วัดค่าการทะลุผ่านของแสงเพื่อเปรียบเทียบปริมาณแสงที่สามารถทะลุผ่านฟิล์มได้ จากรูปที่ 4.23 แสดงกราฟการวัด

ค่าการทะลุผ่านแสงของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ที่สถานะไฮและสถานะซี ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณเจือซิงค์ ที่ 0% 5% และ 20% จากกราฟระบุค่าเปอร์เซ็นต์การทะลุผ่านของแสงในแต่ละฟิล์ม ที่มีปริมาณการทะลุผ่านของแสงที่แตกต่างกัน ถ้าเปอร์เซ็นต์การทะลุผ่านของแสงมีค่าต่ำ ฟิล์มนั้นยอมให้แสงผ่านได้น้อย แสดงว่าฟิล์มมีความทึบมากและมีความสัมพันธ์กับสีของฟิล์มที่เข้มมากขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.22 ซึ่งมีผลสอดคล้องกัน ในสถานะไฮของฟิล์มมีค่าเปอร์เซ็นต์การทะลุผ่านของแสงประมาณ 85% จากการสังเกต พบว่ากราฟที่ได้มีความแตกต่างกันเพียงเล็กน้อยเมื่อปริมาณซิงค์เพิ่มขึ้น แสดงว่าการเจือซิงค์มีผลกระทบต่อค่าการทะลุผ่านของแสงในฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์ ที่สถานะไฮเพียงเล็กน้อย แต่ในสถานะซีฟิล์มนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ค่าการทะลุผ่านแสงของฟิล์มมีความแตกต่างกันอย่างชัดเจน คือ 55% 43% และ 35% ที่ความยาวคลื่น 550 นาโนเมตร เมื่อปริมาณการเจือ 0% 5% และ 20% ตามลำดับ จากผลของภาพถ่าย SEM ระบุว่าเมื่อปริมาณการเจือเพิ่มขึ้นขนาดของผลึกเล็กลง และก่อให้เกิดช่องว่างที่ช่วยเพิ่มพื้นที่ผิว ส่งผลให้หมู่ OH เข้าไปแทรกตามพื้นที่ผิวของผลึกได้ง่ายขึ้น เมื่อหมู่ OH เข้าไปแทรกตามพื้นที่ผิวหรือช่องว่างของโครงผลึกนิกเกิลออกไซด์ แล้วอาจไปจับกับ NiO กลายเป็น NiOOH ตามสมการที่ 4.3 ฟิล์มจึงเกิดการเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลที่เข้มขึ้น จากกราฟระบุว่าฟิล์มนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ที่ 20% ยอมให้แสงผ่านได้น้อยที่สุดเมื่อใช้เวลาในการอบยูวี/โอโซนเท่ากัน แสดงให้เห็นถึงประสิทธิภาพของการเปลี่ยนแปลงสีที่เพิ่มขึ้นตามปริมาณการเจือด้วยซิงค์ที่เพิ่มขึ้น

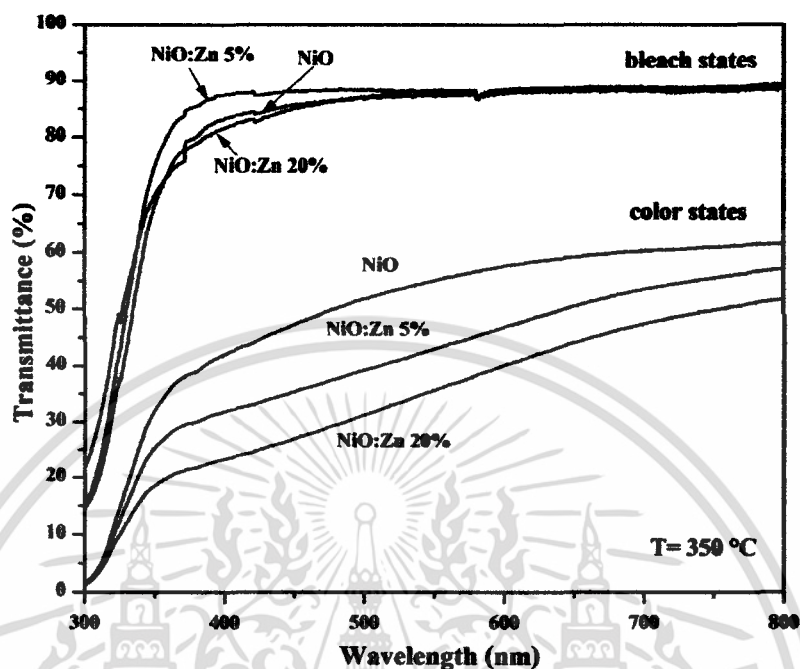


รูปที่ 4.21 กราฟการทะลุผ่านแสงของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ 5% ที่อุณหภูมิแอนนัลต่างๆ ในสถานะไฮและสถานะซี หลังจากผ่านกระบวนการเปลี่ยนสีด้วยวิธีอบยูวี/โอโซนเป็นเวลา 20 นาที



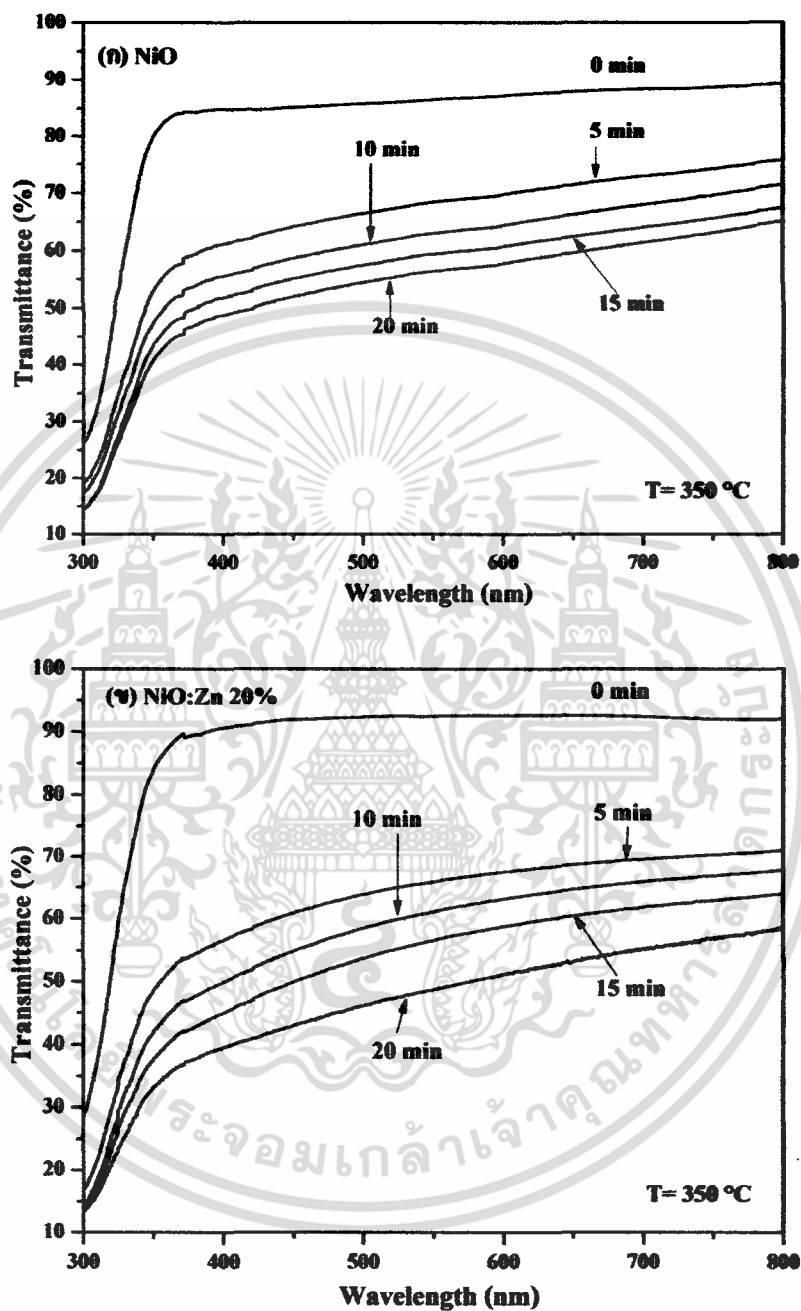
รูปที่ 4.22 ภาพถ่ายของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ที่ปริมาณการเจือซิงค์ต่างๆ (ก) สถานะใส และ (ข) สถานะสี หลังจากผ่านกระบวนการเปลี่ยนสีด้วยวิธีอนุยูวี/โอโซนเป็นเวลา 20 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



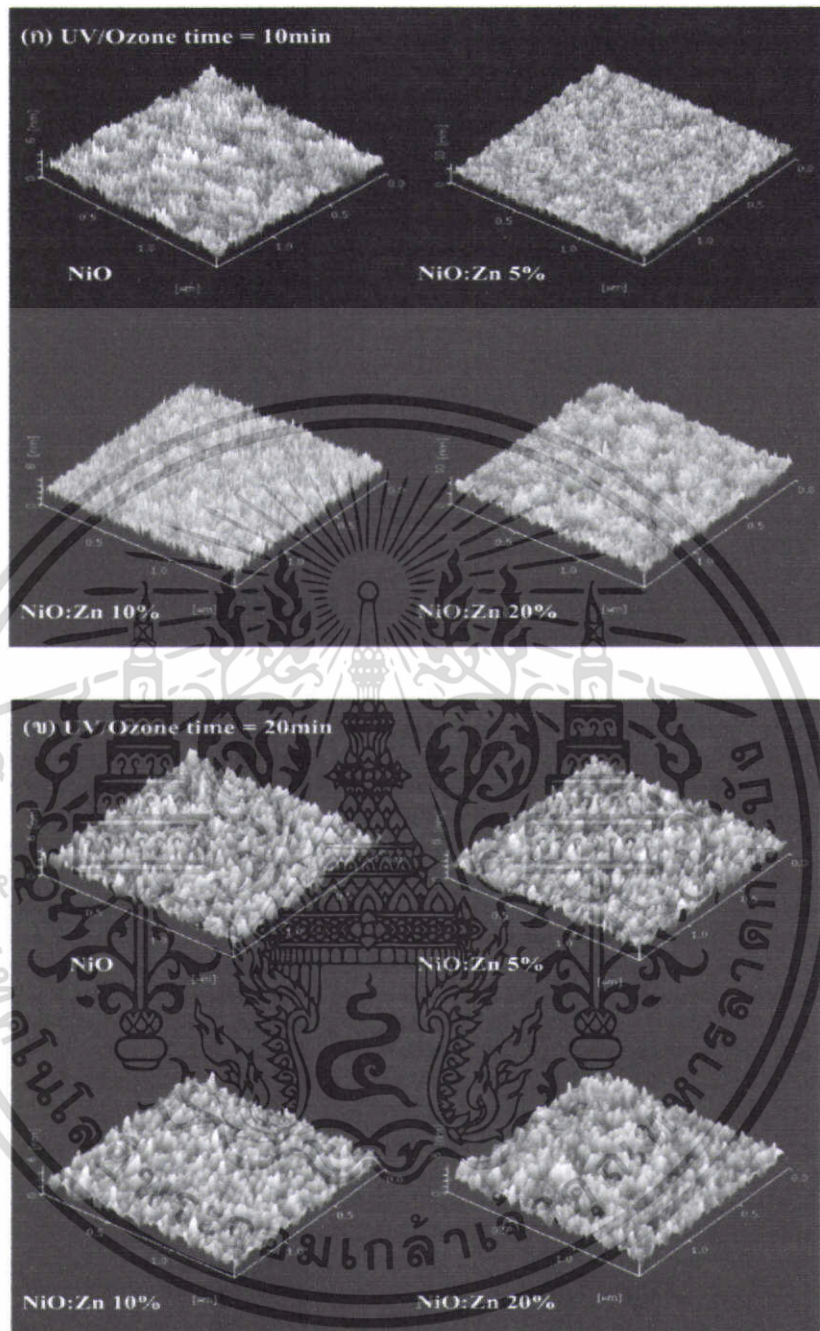
รูปที่ 4.23 กราฟการทะลุผ่านของแสงของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ที่ปริมาณการเจือซิงค์ 0%, 5% และ 20% ในสถานะสีและสถานะสี หลังจากผ่านกระบวนการเปลี่ยนสีด้วยวิธีออบยูวี/โอโซน

การศึกษาการเปลี่ยนสีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ตามเวลาในการอบยูวี/โอโซน แสดงดังรูปที่ 4.24 (ก) และ (ข) เป็นการเปรียบเทียบการตอบสนองค่าการทะลุผ่านแสงในช่วงความยาวคลื่น 300-800 นาโนเมตร กับเวลาในการอบยูวี/โอโซนของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์กับฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ 20% พบว่าการตอบสนองในฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์มีการตอบสนองต่อการอบยูวี/โอโซนดีกว่าฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์ สังเกตจากเส้นกราฟที่ใช้เวลาในการอบยูวี/โอโซน 5 นาที ฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์มีการเปลี่ยนแปลงค่าการทะลุผ่านของแสงลดลงอย่างรวดเร็ว เมื่อเทียบกับฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์ แต่เมื่อเวลาในการอบยูวี/โอโซนเพิ่มขึ้นอัตราการเปลี่ยนแปลงค่าการทะลุผ่านของแสงลดลง หรือค่าการทะลุผ่านของแสงมีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยหลังจากอบยูวี/โอโซน เป็นเวลา 5 นาที แต่หลังจากเวลา 20 นาที ค่าการทะลุผ่านของแสงของฟิล์มบางทั้งสองเริ่มไม่มีการเปลี่ยนแปลง จากผลการทดลองนี้ระบุว่าฟิล์มบางทั้งสองมีการเปลี่ยนแปลงค่าการทะลุผ่านของแสงอย่างชัดเจนเมื่อเวลาในการอบยูวี/โอโซน ผ่านไป 5 นาที และค่าการทะลุผ่านของแสงไม่มีการเปลี่ยนแปลงหลังจากเวลาในการอบยูวี/โอโซน 20 นาที เนื่องจากตอนแรกพื้นที่ผิวของฟิล์มมีพื้นที่ว่างหรือช่องว่างที่หมู่ OH สามารถเข้าไปแทรกได้ง่าย แต่หลังจากเวลาในการอบยูวี/โอโซนเพิ่มขึ้น หมู่ OH เริ่มเข้าไปแทรกตามช่องว่างของโครงผลึกเพิ่มขึ้น เมื่อเวลาเพิ่มขึ้นถึง 20 นาที พื้นที่ที่เป็นช่องว่างอาจแทนที่ด้วยหมู่ OH หรือเต็มไปด้วยหมู่ OH ดังนั้นค่าการทะลุผ่านของแสงจึงไม่มีการเปลี่ยนแปลงหลังจากเวลาเพิ่มขึ้นถึง 20 นาที ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการอิมมิดเวชันของการแทรกตัวของหมู่ฟังก์ชันที่มีผลต่อการเปลี่ยนสีของฟิล์ม



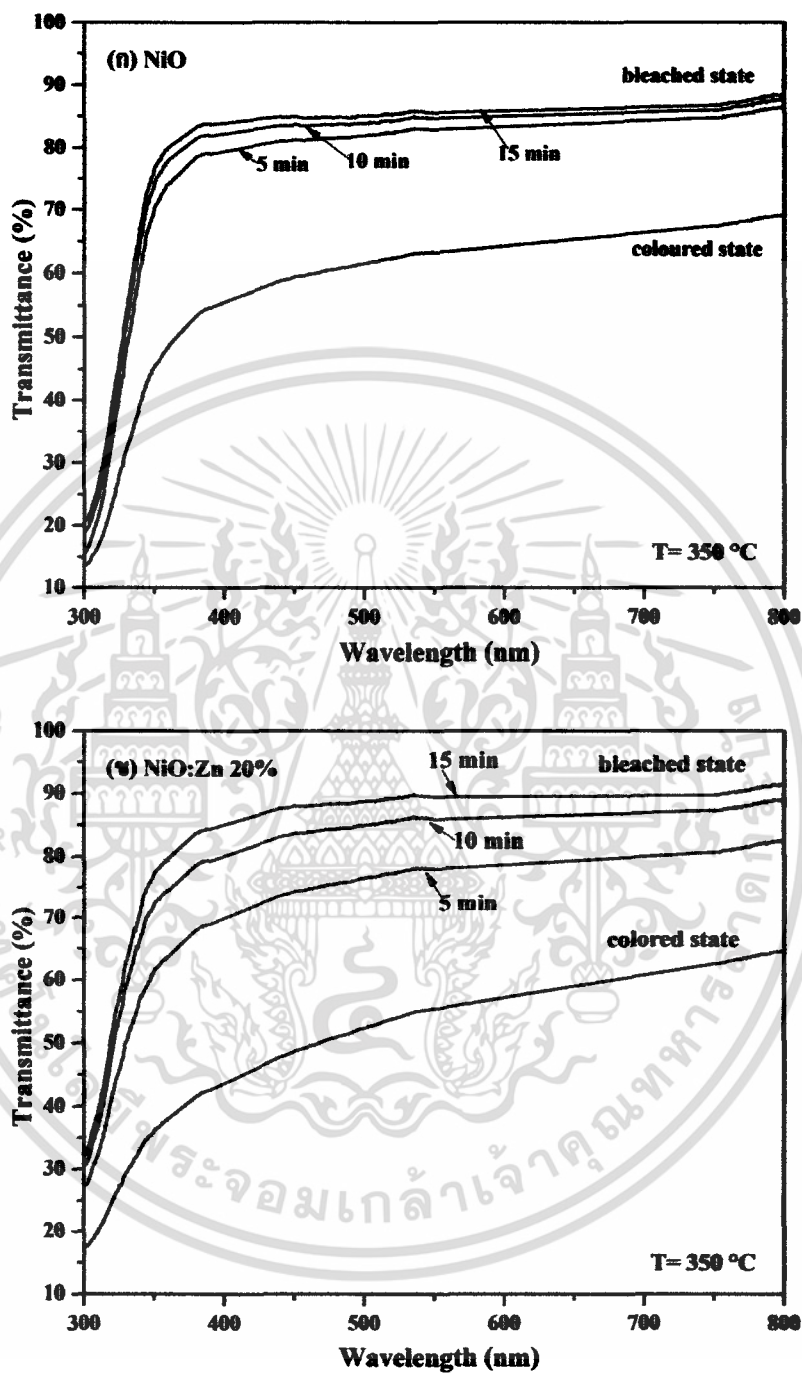
รูปที่ 4.24 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการทะลุผ่านแสงกับเวลาในการอบยูวี/โอโซนของ (ก) फिल्मบางนิกเกิลออกไซด์ และ (ข) फिल्मบางนิกเกิลออกไซด์ที่เจือด้วยซิงค์ 20%

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.25 การวิเคราะห์พื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอมของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ หลังจากผ่านกระบวนการเปลี่ยนสีด้วยวิธีออบยูวี/โอโซนเป็นเวลา (ก) 10 นาที และ (ข) 20 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.26 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการทะลุผ่านแสงกับเวลาในการอบความร้อน (ก) फिल्मบางนิกเกิลออกไซด์ และ (ข) फिल्मบางนิกเกิลออกไซด์ที่เจือด้วยซิงค์ 20%

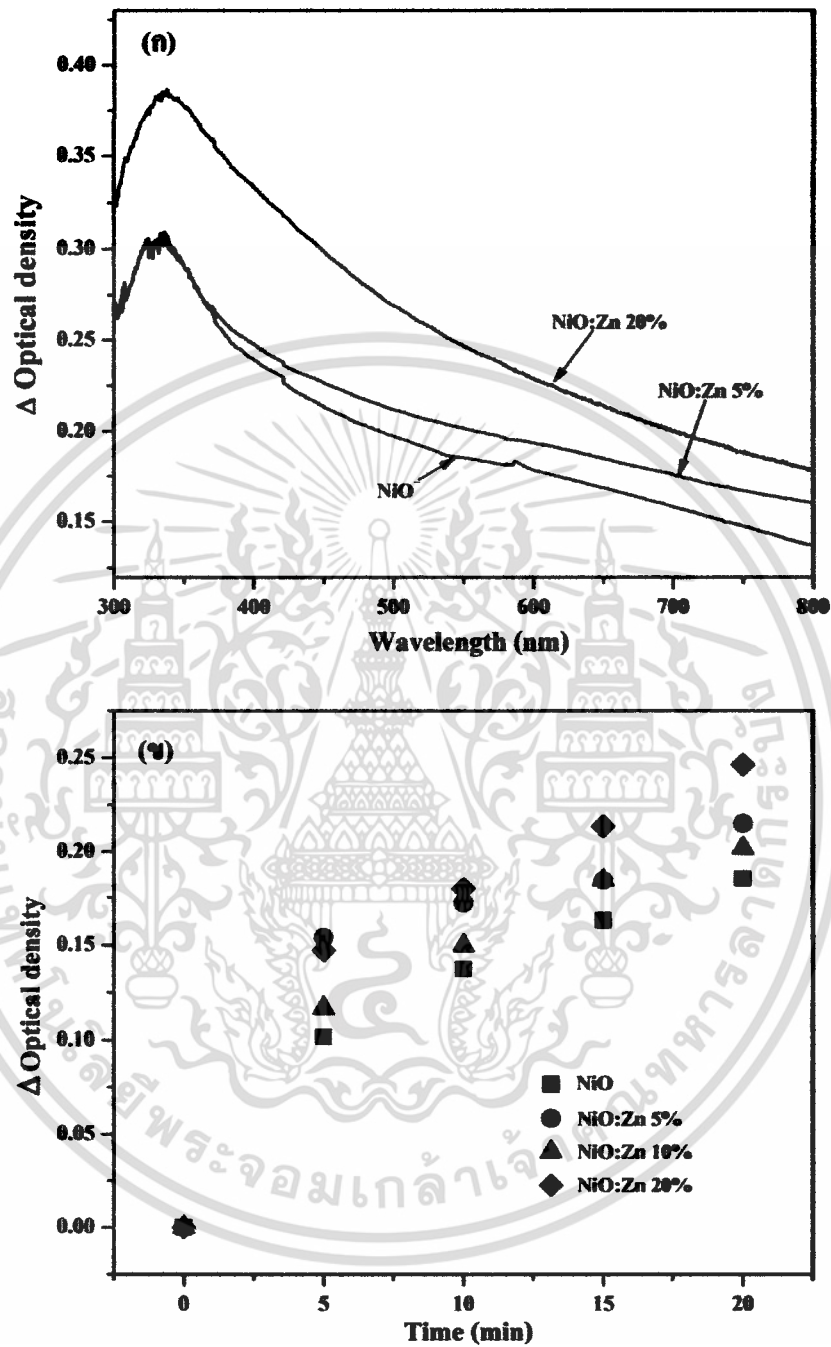
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การศึกษาลักษณะโครงสร้างทางพื้นผิวของฟิล์มนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ที่ปริมาณการเจือจางต่างๆ ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แรงอะตอมหลังจากผ่านกระบวนการอบยูวี/โอโซนที่เวลา 10 และ 20 นาที แสดงดังรูปที่ 4.25 (ก) และ (ข) ตามลำดับ พบว่าเมื่อนำฟิล์มอบยูวี/โอโซน เป็นเวลา 10 นาที ลักษณะพื้นผิวเปลี่ยนไปจากเดิมอย่างชัดเจนดังรูปที่ 4.25 (ก) พื้นผิวของฟิล์มก่อนผ่านกระบวนการอบยูวี/โอโซน มีลักษณะเป็นลอนคลื่นดังรูปที่ 4.16 หลังจากอบยูวี/โอโซน เป็นเวลา 10 นาที ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มเปลี่ยนจากรอนคลื่นเป็นพื้นผิวที่มีลักษณะคล้ายหนามเล็กๆ ทั่วทั้งแผ่น แต่ลักษณะโครงสร้างทางพื้นผิวของฟิล์มเปลี่ยนเป็นพ่นามที่ใหญ่ขึ้นหลังจากเวลาในการอบยูวีเพิ่มขึ้นถึง 20 นาที ทุกฟิล์มมีพฤติกรรมที่ตอบสนองเป็นไปในทางเดียวกัน ดังรูปที่ 4.25 (ข) พฤติกรรมการเปลี่ยนลักษณะพื้นผิวหลังจากการอบยูวี/โอโซนเช่นนี้ อาจเกิดจากการอบ ยูวี/โอโซนสามารถผลิตหมู่ OH ให้เกิดขึ้นในบรรยากาศรอบๆ ภายในเตาอบ ในขณะที่อบยูวี/โอโซน หมู่ OH เริ่มเข้าไปแทรกตามโครงผลึกบนพื้นผิวของฟิล์มนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ดังนั้นหลังจากการอบยูวี/โอโซนเป็นเวลา 10 นาที ลักษณะพื้นผิวจึงเป็นดังรูปที่ 4.25 (ก) แต่หลังจากเวลาในการอบยูวีเพิ่มขึ้น หมู่ OH เริ่มเข้าไปแทรกตามช่องว่างของโครงผลึกบนพื้นผิวจนเต็ม ลักษณะพื้นผิวจึงเป็นดังรูปที่ 4.25 (ข) การเกิดพฤติกรรมเช่นนี้กับโครงผลึกบนพื้นผิวของฟิล์ม แสดงว่าการเชื่อมพันธะระหว่าง OH กับ NiO ทำให้ความยาวพันธะสั้นลง [30]

การเปลี่ยนสีกลับจากสีน้ำตาลสีใสของฟิล์มนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ในการทดลองทำการเปลี่ยนสีกลับ ด้วยกระบวนการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150 °C ในเตาอบความร้อน กราฟการตอบสนองค่าการทะลุผ่านแสงของฟิล์มต่อเวลาในการให้ความร้อน แสดงดังรูปที่ 4.26 ผลปรากฏว่าฟิล์มนิกเกิลออกไซด์มีการตอบสนองที่เร็วกว่าฟิล์มนิกเกิลออกไซด์ที่เจือด้วยซิงค์ 20% หลังจากเวลาผ่านไป 5 นาที ค่าการทะลุผ่านแสงของฟิล์มนิกเกิลออกไซด์มีค่าประมาณ 82% มีค่าใกล้เคียงกับค่าการทะลุผ่านแสงก่อนการอบ ยูวี/โอโซน และฟิล์มมีค่าการทะลุผ่านแสง 85% ซึ่งเป็นค่าการทะลุผ่านแสงก่อนการอบยูวี/โอโซน หลังจากใช้เวลาในการอบความร้อนเป็นเวลา 15 นาที เช่นเดียวกับฟิล์มนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ 20% ใช้เวลาในการเปลี่ยนค่าการทะลุผ่านแสงกลับไปเท่ากับค่าการทะลุผ่านแสงก่อนอบยูวี/โอโซน แต่ในช่วง 5 นาทีแรก การตอบสนองของฟิล์มนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ค่อนข้างช้ากว่าฟิล์มนิกเกิลออกไซด์ คือ มีค่าการทะลุผ่านแสงประมาณ 75% การเปลี่ยนสีกลับของฟิล์มนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ดำเนินการอย่างช้าๆ แต่ทั้งฟิล์มนิกเกิลออกไซด์ที่มีซิงค์และไม่มีซิงค์ใช้เวลาในการเปลี่ยนจากสีน้ำตาลเป็นสีใสเท่ากัน สาเหตุที่ฟิล์มสามารถเปลี่ยนสีกลับจากสีน้ำตาลเป็นสีใสได้เนื่องจากการความร้อนเข้าไปสลายพันธะ NiOOH ที่เกิดจากการรวมตัวกันระหว่างหมู่ OH กับ NiO ที่อยู่ตามช่องว่างในโครงผลึกบนพื้นผิวของฟิล์ม ส่งผลให้พันธะของฟิล์มเหลือเพียง NiO หรือ Ni<sup>2+</sup> ซึ่งเป็นรูปแบบของฟิล์มนิกเกิลออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นสีใส จากการศึกษาปริมาณการทะลุผ่านแสงของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ในสถานะใสและสถานะสี สามารถนำมาคำนวณหาค่าประสิทธิภาพการเปลี่ยนสีของฟิล์มได้จากสมการที่ 4.5

$$\Delta OD = \log \frac{T_b}{T_c} \quad (4.5)$$

เมื่อ  $\Delta OD$  คือ ค่าการเปลี่ยนแปลงความทึบแสง (optical density change)  $T_b$  คือ ค่าการทะลุผ่านของแสงในสถานะใส และ  $T_c$  คือ ค่าการทะลุผ่านของแสงในสถานะสี รูปที่ 4.27 (ก) แสดงกราฟของค่า

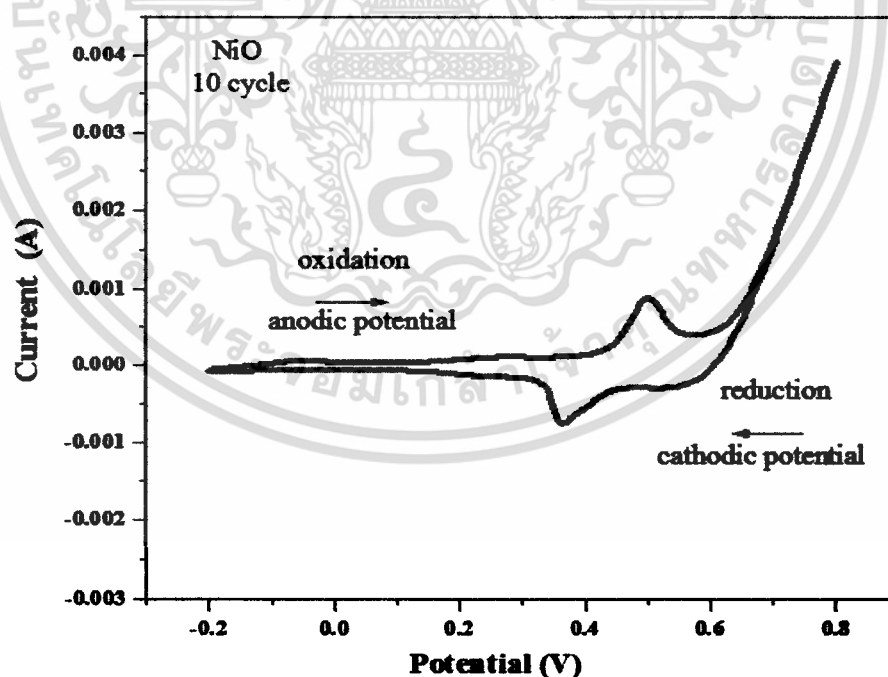


รูปที่ 4.27 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต่างความทึบแสงกับ (ก) ความยาวคลื่น และ (ข) เวลาในการอบยูวี/ไอโชน ของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ที่ปริมาณการเจือซิงค์ 0% 5% และ 10%

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประสิทธิภาพการเปลี่ยนสีของฟิล์มในช่วงความยาวคลื่น 300-800 นาโนเมตร ค่าประสิทธิภาพการเปลี่ยนสีเป็นค่าที่บอกระดับความต่างของฟิล์มในสถานะใสและสถานะสี ถ้าค่า  $\Delta OD$  มีค่ามาก แสดงว่าฟิล์มมีช่วงความต่างของการทะลุผ่านของแสงระหว่างสถานะใสและสถานะสีที่กว้าง จึงสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้ดีกว่าเนื่องจากสามารถเลือกช่วงการเปลี่ยนแปลงค่าความเข้มของฟิล์มได้มากกว่า จากกราฟพบว่าฟิล์มนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ที่มีปริมาณการเจือซิงค์ 20% มีค่า  $\Delta OD$  มากที่สุดตลอดช่วงความยาวคลื่น 300-800 นาโนเมตร ส่วนค่า  $\Delta OD$  ที่สัมพันธ์กับเวลา แสดงดังรูปที่ 4.27 (ข) เป็นการเปรียบเทียบค่า  $\Delta OD$  ที่ความยาวคลื่น 550 นาโนเมตร ของฟิล์มนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ที่ปริมาณการเจือซิงค์ต่างๆ กับเวลาในการอบยูวี/โอโซน เพื่อศึกษาอัตราการเปลี่ยนสีของฟิล์มเมื่อเวลาการอบยูวี/โอโซนเพิ่มขึ้น พบว่าเมื่อเวลาผ่านไป 5 นาที อัตราการเปลี่ยนแปลงค่า  $\Delta OD$  เป็นอย่างรวดเร็ว แต่หลังจาก 10 นาที อัตราการเปลี่ยนแปลงค่า  $\Delta OD$  เกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างช้าๆ และค่า  $\Delta OD$  เริ่มไม่มีการเปลี่ยนแปลงหลังจากเวลาผ่านไป 20 นาที ซึ่งทุกฟิล์มมีพฤติกรรมตอบสนองเป็นไปในทางเดียวกัน จากการศึกษาค่า  $\Delta OD$  พบว่าฟิล์มนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ที่ปริมาณการเจือ 20 % เป็นปริมาณการเจือที่เหมาะสมที่สุดในเพิ่มประสิทธิภาพการเปลี่ยนสีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ด้วยกระบวนการเปลี่ยนสีแบบการอบยูวี/โอโซน

#### 4.3.2 ผลการวิเคราะห์สมบัติการเปลี่ยนสีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ด้วยวิธีอิเล็กโทรโครมิก

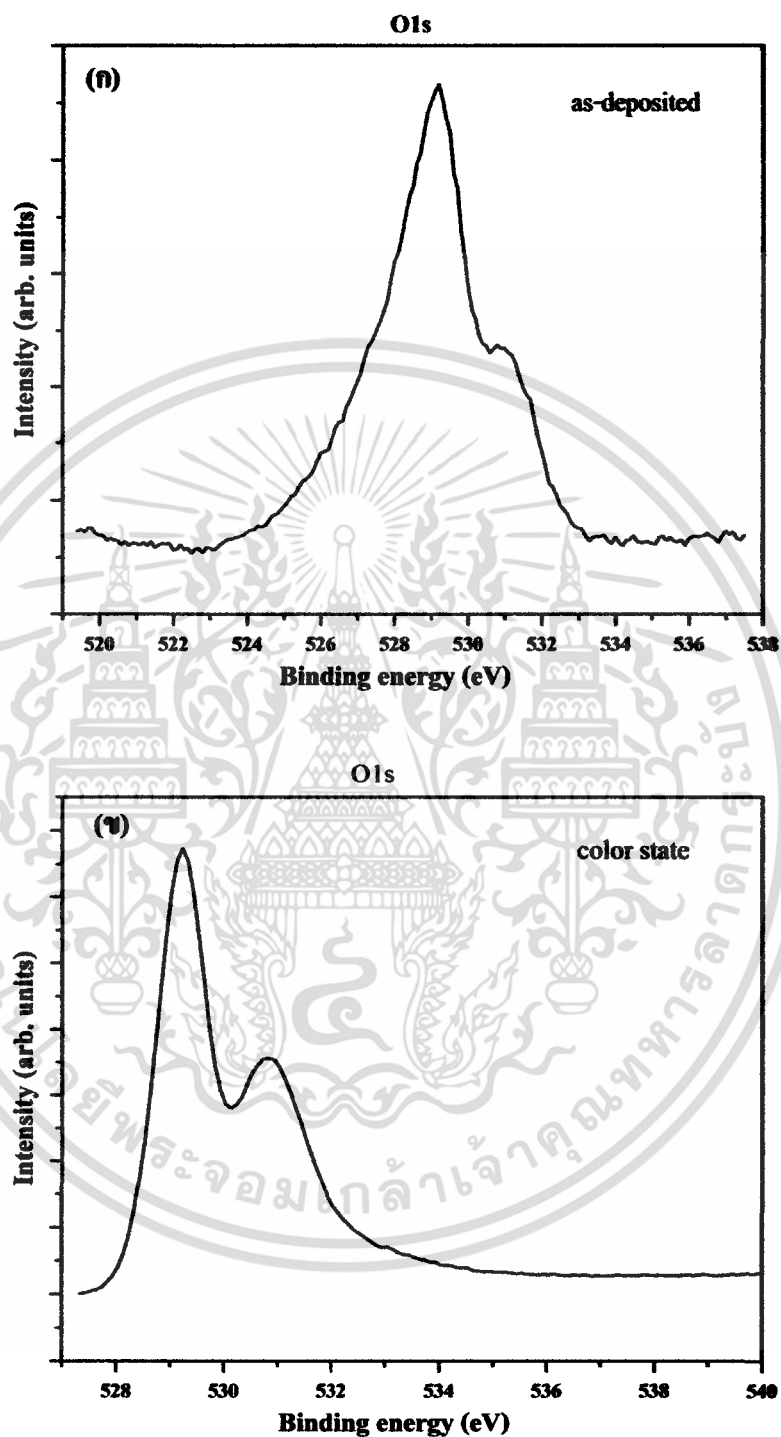


รูปที่ 4.28 กราฟการวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยวิธีโวลแทมเมตรีแบบรอบ ของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์ ที่จำนวนรอบการวัด 10 รอบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

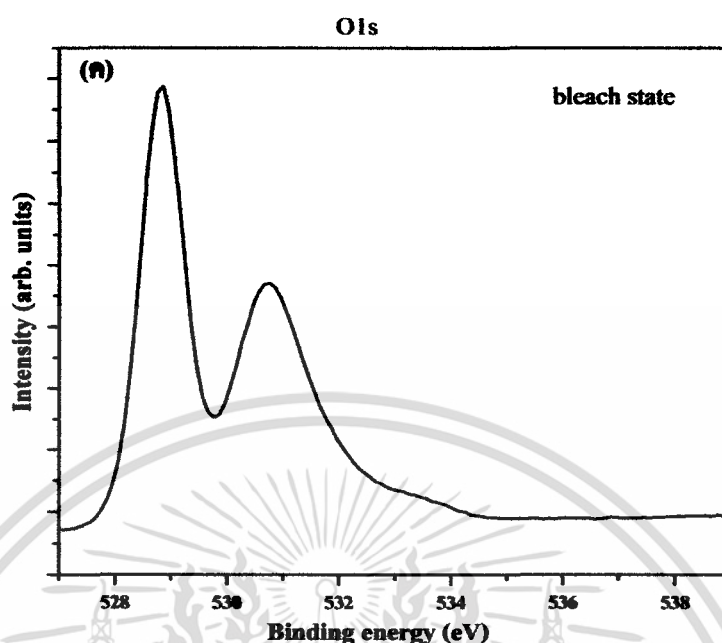
การศึกษาปฏิกิริยาการเปลี่ยนสีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ แบบอิเล็กทรอนิกส์ ด้วยเทคนิค โวลแทมเมตรีแบบรอบ เพื่อดูปฏิกิริยารีดอกซ์ของฟิล์มและตรวจสอบปฏิกิริยาในสถานะใสและสถานะสี ในรูปที่ 4.28 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับความต่างศักย์ แสดงการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ และสัมพันธ์ของคู่ปฏิกิริยา  $Ni^{3+}$  และ  $Ni^{2+}$  ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ตรวจสอบปฏิกิริยาการเปลี่ยนสีของฟิล์มบาง นิกเกิลออกไซด์ อยู่ในช่วง  $-0.2-0.8$  โวลต์ โดยอัตราการป้อนความต่างศักย์ที่ใช้คือ 20 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ โดยทั่วไปคู่ปฏิกิริยาการเปลี่ยนสีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์ แบบอิเล็กทรอนิกส์ คือ  $Ni(OH)_2 (Ni^{2+})$  และ  $NiOOH (Ni^{3+})$  เมื่อ  $NiOOH$  เป็นรูปแบบพันธะของฟิล์ม นิกเกิลออกไซด์ในสถานะสี เกิดจากการที่ไอออนบวกและอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ออกจากชั้นฟิล์ม และเกิด จาก  $OH^-$  เข้าไปแทรกในชั้นฟิล์มนิกเกิลออกไซด์ร่วมกับ ดังสมการ 4.6-4.8 ซึ่งการเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาล ของฟิล์มนิกเกิลออกไซด์สัมพันธ์กับปฏิกิริยาออกซิเดชันที่เกิดจากการป้อนกระแสแอนอดิก ซึ่งปฏิกิริยา ออกซิเดชันเป็นปฏิกิริยาที่เกิดการสูญเสียหรือให้อิเล็กตรอน ดังนั้นฟิล์มนิกเกิลออกไซด์จึงเกิดการเปลี่ยนสี เมื่อมีการป้อนทิศของสนามไฟฟ้าในทิศทางบวก ในขณะที่  $Ni(OH)_2$  เป็นรูปแบบพันธะของฟิล์มนิกเกิล ออกไซด์ในสถานะใส เนื่องจากการเปลี่ยนสีของฟิล์มนิกเกิลออกไซด์เกิดจากการที่ไอออนบวกและ อิเล็กตรอนเคลื่อนที่เข้าไปแทรกในชั้นฟิล์มนิกเกิลออกไซด์สัมพันธ์กับปฏิกิริยารีดักชัน ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ เกิดจากการป้อนกระแสแคโทดิกหรือให้ศักย์เพิ่มขึ้นไปทางด้านลบ ส่งผลให้อิเล็กตรอนที่ขั้วไฟฟ้ามี พลังงานสูงขึ้น จนกระทั่งมากพอที่จะเคลื่อนที่เข้าไปยังออบิทลของชั้นฟิล์มจึงเกิดการรับอิเล็กตรอน หรือ กล่าวได้ว่า ไอออนบวกและอิเล็กตรอนเคลื่อนเข้าไปแทรกในชั้นฟิล์มนิกเกิลออกไซด์จนเกิดการเปลี่ยนสี กลับจากสีน้ำตาลเป็นสีใส





รูปที่ 4.29 กราฟการวิเคราะห์สเปกตรัม XPS ในระดับชั้น O1s ของฟิล์มนาโนเกล็ดออกไซด์:ซิงค์ 20% ใน (ก) สถานะเริ่มต้น, (ข) สถานะสี และ (ค) สถานะใส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.29 (ต่อ) กราฟการวิเคราะห์สเปกตรัม XPS ในระดับชั้น O1s ของฟิล์มนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ 20% ใน (ก) สถานะเริ่มต้น, (ข) สถานะสี และ (ค) สถานะใส

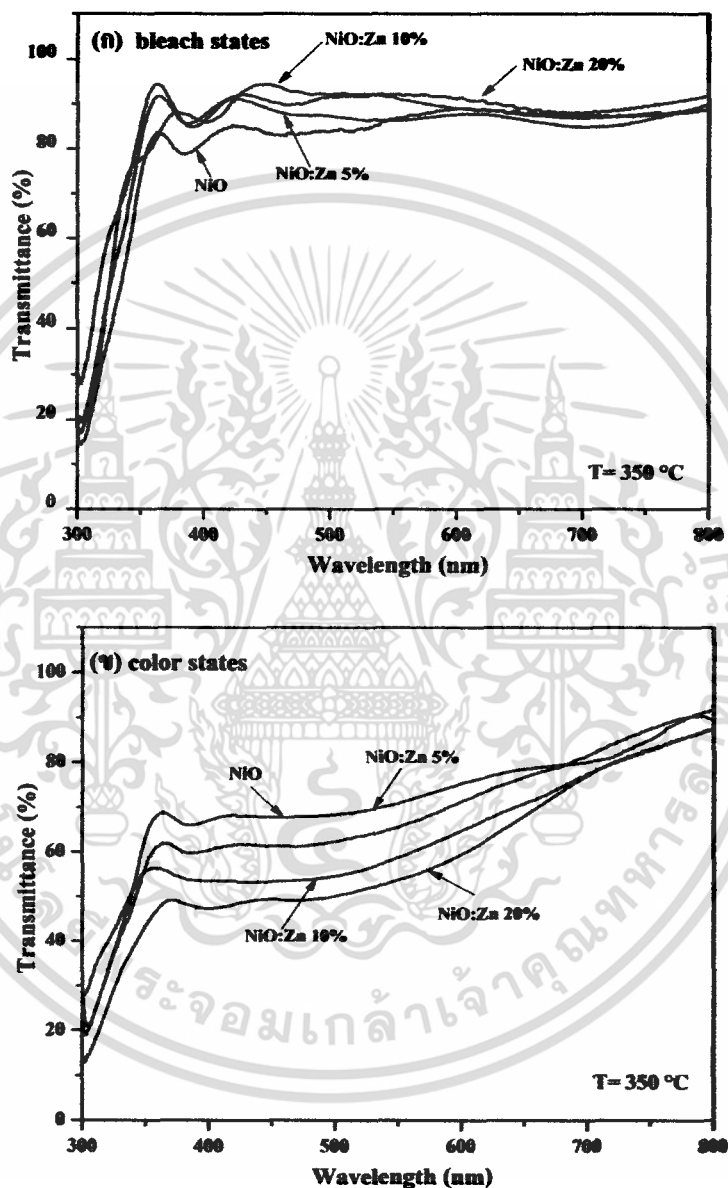
การศึกษารูปแบบการสร้างพันธะของฟิล์มนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ที่สถานะใสและสถานะสี ด้วยเครื่องสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ เพื่อตรวจสอบรูปแบบพันธะในสมการและเป็นการหารูปแบบสมการการเปลี่ยนสีของฟิล์มนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ที่เตรียมได้ จากการวิเคราะห์ปฏิกิริยารีดอกซ์ พบว่าฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์มีคู่ปฏิกิริยาของการเปลี่ยนสีคือ  $Ni^{3+}$  และ  $Ni^{2+}$  ในสถานะสีและสถานะใส ตามลำดับ และจากการทบทวนบทความวิจัย พบว่าตำแหน่งพีคของออกซิเจนที่เปลี่ยนแปลงส่งผลต่อรูปแบบพันธะของฟิล์มนิกเกิลออกไซด์ทั้งในสถานะใสและสถานะสี ดังนั้นจึงเน้นศึกษาตำแหน่งสเปกตรัมของออกซิเจนที่เปลี่ยนแปลง ทั้งนี้อะตอมหนึ่งมีพันธะกับอะตอมอีกชนิดหนึ่ง ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงลักษณะรูปแบบสเปกตรัมของ XPS ในการวิเคราะห์สเปกตรัม XPS ของฟิล์มที่เตรียมได้ ตรวจพบอิเล็กตรอนของออกซิเจนที่หลุดจากวงโคจรในระดับชั้น O1s ในรูปที่ 4.29 (ก) (ข) และ (ค) แสดงสเปกตรัม O1s ของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์ในสถานะเริ่มต้น สถานะสี และสถานะใส ลักษณะเส้นสเปกตรัมของ O1s มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยว 2 ค่า ที่ตำแหน่ง 529 และ 531 อิเล็กตรอนโวลต์ เมื่อตำแหน่ง 529.0 อิเล็กตรอนโวลต์ เป็นค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของออกซิเจนในโครงผลึกของนิกเกิลออกไซด์ และตำแหน่ง 531.0 อิเล็กตรอนโวลต์ เป็นออกซิเจนที่เกิดจากการดูดกลืนของหมู่ฟังก์ชัน  $OH^-$  บนพื้นผิวของสารตัวอย่าง [28] ลักษณะเส้นสเปกตรัมของฟิล์มในสถานะเริ่มต้น แสดงค่าพลังงานยึดเหนี่ยวที่ 529 อิเล็กตรอนโวลต์ ดังรูปที่ 4.29 (ก) เป็นออกซิเจนที่อยู่ในโครงผลึกและตรวจพบออกซิเจนบนพื้นผิวเพียงเล็กน้อย รูปแบบพันธะของฟิล์มในสถานะเริ่มต้นจึงเป็น NiO แต่หลังจากฟิล์มผ่านกระบวนการเปลี่ยนสีด้วยวิธีอิเล็กโตรโครมิก สเปกตรัม O1s แสดงดังรูป 4.29 (ข) ความสูงของพีค ณ ตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยวที่ 531 อิเล็กตรอนโวลต์ เพิ่มขึ้นและแยกเป็น 2 สเปกตรัมชัดเจนเมื่อเทียบกับ

สถานะเริ่มต้น แสดงว่าบนพื้นผิวของฟิล์มมีการดูดกลืนออกซิเจนของหมู่ฟังก์ชัน  $\text{OH}^-$  เพิ่มขึ้น และเกิดการรวมกับ  $\text{NiO}$  กลายเป็น  $\text{NiOOH}$  รูปแบบพันธะจึงมีการเปลี่ยนแปลงจาก  $\text{NiO}$  เป็น  $\text{NiOOH}$  หรือจาก  $\text{Ni}^{2+}$  เป็น  $\text{Ni}^{3+}$  ซึ่งสอดคล้องกับคู่ปฏิกิริยาที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องโวลแทมเมตรีแบบรอบ ส่วนรูปแบบพันธะในสถานะใสของนิกเกิลออกไซด์ยังไม่แน่ชัด หลังจากเปลี่ยนสีกลับจากสถานะสีเป็นสถานะใส รูปแบบพันธะอาจมีทั้ง 2 แบบ คือ  $\text{NiO}$  และ  $\text{Ni(OH)}_2$  ตามสมการที่ 4.9 และ 4.10 ในเส้นสเปกตรัมแสดงตำแหน่งของออกซิเจนที่ตำแหน่ง 531.0 อิเล็กตรอนโวลท์ มีความคมชัดและแยกออกจากกันอย่างชัดเจน ดังรูป 4.29 (ค) แสดงว่ามีหมู่ฟังก์ชัน  $\text{OH}^-$  บนพื้นผิวของฟิล์มนิกเกิลออกไซด์ในสถานะใส แต่ความชันของสเปกตรัมบนสถานะใสมีความคมชัดน้อยกว่าในสถานะสี ดังนั้นสมการที่มีความเหมาะสมกับการเกิดปฏิกิริยาของปรากฏการณ์อิเล็กโตรโครมิกของฟิล์มที่เตรียมได้ คือ



การศึกษาผลกระทบของปริมาณการเจือจางต่อประสิทธิภาพการเปลี่ยนสีด้วยวิธีอิเล็กโตรโครมิกของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ที่ปริมาณการเจือจาง 0% 5% 10% และ 20% บนกระจกนำไฟฟ้า FTO ในสารอิเล็กโตรไลต์  $\text{KOH}$  ที่ความเข้มข้น 0.1 M ทำการศึกษาค่าการทะลุผ่านแสงของฟิล์มในสถานะใสและสถานะสี ซึ่งแสดงดังรูปที่ 4.30 (ก) และ (ข) เพื่อดูการเปลี่ยนแปลงค่าการทะลุผ่านแสงของฟิล์มในทั้ง 2 สถานะ หลังจากเปลี่ยนสีด้วยวิธีอิเล็กโตรโครมิก ลักษณะกราฟการทะลุผ่านแสงของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ในสถานะสีทุกเงื่อนไข มีค่าการทะลุผ่านแสงสูงในช่วงความยาวคลื่นมากกว่า 600 นาโนเมตร และค่าการทะลุผ่านแสงเริ่มลดลงในช่วงความยาวคลื่น 350-600 นาโนเมตร ในการวัดค่าการทะลุผ่านแสงของฟิล์มในสถานะสี พบว่า ฟิล์มนิกเกิลออกไซด์ที่เจือด้วยซิงค์ 0% 5% 10% และ 20% มีค่าการทะลุผ่านแสงที่ความยาวคลื่น 550 นาโนเมตร มีค่าประมาณ 70.8% 65.5% 53.7% และ 58.7% จากค่าการทะลุผ่านของแสงดังกล่าว สามารถระบุความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนสีของฟิล์มกับปริมาณการเจือจางได้ดังนี้ ฟิล์มมีการเปลี่ยนสีเป็นสีน้ำตาลที่มากขึ้น เมื่อปริมาณการเจือจางเพิ่มขึ้น แต่เมื่อปริมาณการเจือจางเพิ่มถึง 20% ค่าการทะลุผ่านแสงของฟิล์มกลับเพิ่มขึ้นอีกครั้ง อาจเนื่องจากปริมาณการเจือจางเพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้โครงสร้างของฟิล์มนิกเกิลออกไซด์เกิดการเปลี่ยนแปลงและส่งผลกระทบต่อเปลี่ยนสีของฟิล์ม และพบว่าฟิล์มที่มีค่าการทะลุผ่านแสงต่ำสุดหรือมีการเปลี่ยนสีที่เป็นสีน้ำตาลที่มากที่สุด คือ ฟิล์มนิกเกิลออกไซด์ที่เจือด้วยซิงค์ 10 % ในการวัดค่าการทะลุผ่านแสงของฟิล์มในสถานะใส การศึกษาการเปลี่ยนสถานะกลับของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์พบว่าการเปลี่ยนสีกลับจากสีน้ำตาลเป็นสีใสของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์ มีประสิทธิภาพต่ำกว่าฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์ที่เจือด้วยซิงค์ในช่วงความยาวคลื่น 350-600 นาโนเมตร การทะลุผ่านแสงของฟิล์มที่ความยาวคลื่น 550 นาโนเมตร มีค่าการทะลุผ่านแสงประมาณ 86.7% 86.4% 91.6% และ 92.1 % ที่ปริมาณการเจือจาง 0% 5% 10% และ 20% ตามลำดับ และเมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มก่อนการเปลี่ยนสีด้วยวิธีอิเล็กโตรโครมิกพบว่าฟิล์มนิกเกิลออกไซด์เปลี่ยนสีกลับได้ไม่เท่าเดิม ซึ่งต่างจากฟิล์มที่เจือด้วยซิงค์ที่สามารถเปลี่ยนสีกลับ

แล้วมีค่าการทะลุผ่านแสงเท่าเดิม แสดงให้เห็นว่าการเจือซิงค์สามารถปรับปรุงประสิทธิภาพการเปลี่ยนสีกลับเป็นสถานะใสได้ดีขึ้น ตามการเพิ่มขึ้นของปริมาณการเจือซิงค์



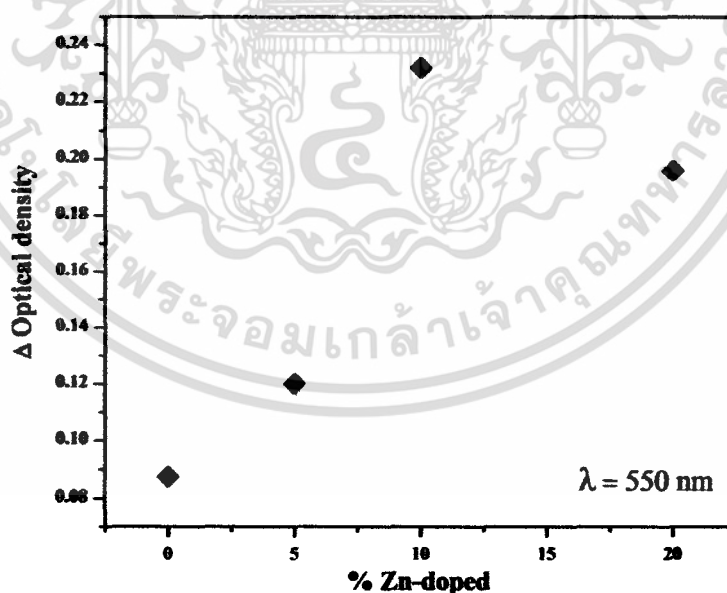
รูปที่ 4.30 กราฟการทะลุผ่านของแสงของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์-ซิงค์ ที่เปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือซิงค์ ใน (ก) สถานะใส และ (ข) สถานะสี หลังจากผ่านกระบวนการเปลี่ยนสีด้วยวิธีอิเล็กโตรโครมิก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การคำนวณหาค่าความทึบแสงของฟิล์มนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ เป็นการวิเคราะห์การเปลี่ยนสีอิกวิธีหนึ่งซึ่งค่าความทึบแสงเป็นส่วนกลับของค่าการทะลุผ่านแสง สามารถคำนวณได้จากสมการ:

$$OD = \log \frac{1}{T} \quad (4.11)$$

เมื่อ T คือ ค่าการทะลุผ่านแสงในสถานะใสและสถานะสี ที่ความยาวคลื่น 550 นาโนเมตร ค่าความทึบแสงที่คำนวณได้แสดงในตารางที่ 4.3 ในสถานะใสฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์มีความทึบแสงมากที่สุดซึ่งสัมพันธ์กับความใสของฟิล์มนิกเกิลออกไซด์ที่เตรียมได้มีความโปร่งใสน้อยกว่าฟิล์มนิกเกิลออกไซด์ที่เจือด้วยซิงค์ โดยค่าความทึบแสงในสถานะใสมีดังนี้ 0.062 0.064 0.038 และ 0.035 ที่ปริมาณการเจือซิงค์ 0% 5% 10% และ 20% ตามลำดับ และค่าความทึบแสงของฟิล์มที่สถานะสี พบว่าฟิล์มที่เจือด้วยซิงค์ 10% มีค่าความทึบแสงมากที่สุด บ่งบอกว่าฟิล์มสามารถดูดกลืนแสงหรือยอมให้แสงผ่านได้น้อย หลังจากนั้นคำนวณหาค่าผลต่างของค่าความทึบแสงของสถานะใสและสถานะสี แสดงดังรูปที่ 4.31 เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพการเปลี่ยนสีของฟิล์มบาง ผลปรากฏว่า ฟิล์มนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ที่เจือด้วยซิงค์ 10% มีค่าผลต่างของค่าความทึบแสงมากที่สุด จากผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องวัดค่าการทะลุผ่านแสงและผลต่างของค่าความทึบแสงของสถานะใสและสถานะสี ระบุว่า การเจือซิงค์ในปริมาณที่เหมาะสมมีส่วนสำคัญในการปรับปรุงการเปลี่ยนสีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์ ดังนั้นจึงต้องเลือกเจือซิงค์ในปริมาณที่เหมาะสมเพื่อประสิทธิภาพการเปลี่ยนสีสูงสุดของฟิล์มนิกเกิลออกไซด์



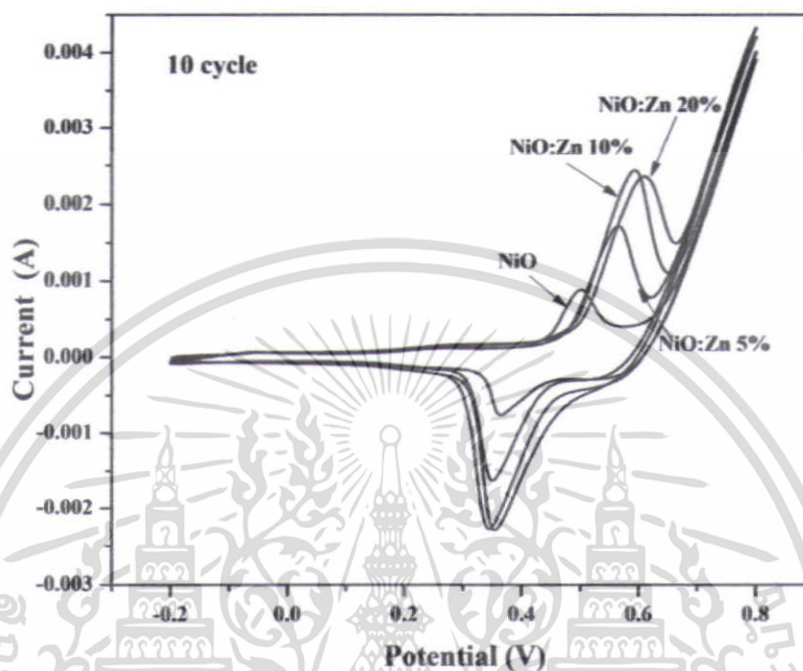
รูปที่ 4.31 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต่างความทึบแสงกับปริมาณการเจือซิงค์ค่าต่างๆ ของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ที่ความยาวคลื่น 550 นาโนเมตร

ตารางที่ 4.3 แสดงค่าความทึบแสงของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ที่ความยาวคลื่น 550 นาโนเมตร

Thin films	Optical density		$\Delta$ Optical density
	Bleach state	Color state	
NiO	0.062	0.149	0.087
NiO:Zn 5%	0.064	0.184	0.120
NiO:Zn 10%	0.038	0.269	0.232
NiO:Zn 20%	0.035	0.231	0.196

การศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ด้วยเครื่องโวลแทมเมตรีแบบรอบ เพื่อศึกษากลไกการตอบสนองการเปลี่ยนสีของฟิล์มต่อกระแสไฟฟ้า จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแสและค่าศักย์ไฟฟ้าของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ที่ปริมาณการเจือซิงค์ 0% 5% 10% และ 20% ดังรูปที่ 4.32 ลักษณะของกราฟแสดงพฤติกรรมที่มีทั้งปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน แสดงว่าฟิล์มสามารถเปลี่ยนกลับไปกลับมาระหว่างสถานะใสและสถานะสีได้ ณ ตำแหน่งจุดสูงสุดของกระแสแอโนดิกของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ที่ปริมาณการเจือซิงค์ 0% 5% 10% และ 20% มีค่าดังนี้ 0.89 1.72 2.44 และ 2.36 มิลลิแอมแปร์ ซึ่งตรงกับค่าศักย์ไฟฟ้า 0.501 0.567 0.593 และ 0.608 โวลต์ ตามลำดับ ค่ากระแสแอโนดิกเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเจือซิงค์ที่เพิ่ม ฟิล์มนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ที่ปริมาณการเจือซิงค์ 10% มีค่ากระแสแอโนดิกสูงสุด และค่ากระแสแอโนดิกลดลงเล็กน้อยเมื่อปริมาณการเจือซิงค์เพิ่มถึง 20% ซึ่งค่ากระแสแอโนดิกสามารถสัมพันธ์กับจำนวนประจุที่เคลื่อนที่ออกจากฟิล์ม [31] เมื่อประจุเคลื่อนที่ออกจากฟิล์มในปริมาณที่มากขึ้นส่งผลต่อสมบัติการเปลี่ยนเป็นสถานะสีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์ทั้งนี้เนื่องจากการเจือซิงค์ส่งผลให้พื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น [32] และผลการวิเคราะห์นี้สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องวัดการทะลุผ่านแสงของฟิล์มที่สถานะสีและผลการหาค่าผลต่างความทึบแสง ผลการวิเคราะห์เป็นไปในทางเดียวกันคือ เมื่อปริมาณการเจือซิงค์เพิ่มขึ้นฟิล์มมีค่าผลต่างความทึบแสงที่มากขึ้น ซึ่งค่าผลต่างความทึบแสงนี้สัมพันธ์กับประสิทธิภาพการเปลี่ยนสีของฟิล์ม และฟิล์มเริ่มมีค่าผลต่างความทึบแสงน้อยลงหลังจากปริมาณการเจือเพิ่มถึง 20% ส่วนค่ากระแสสูงสุดของแคโทดิกแสดงในตารางที่ 4.4 ณ ตำแหน่งสูงสุดของกระแสแคโทดิกมีค่าน้อยกว่าจุดสูงสุดของกระแสแอโนดิก จากลักษณะพฤติกรรมดังกล่าว เกิดจากการเคลื่อนที่เข้าและออกของประจุมีจำนวนไม่สมดุลกัน ถ้าประจุที่เคลื่อนที่เข้าไปแทรกได้ไม่เท่ากับจำนวนประจุที่หลุดออกมา ส่งผลต่อการเปลี่ยนสีกลับเป็นสถานะใสของฟิล์ม สังเกตจากการเปลี่ยนสีกลับของฟิล์มบาง คือ ฟิล์มนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ที่มีการเปลี่ยนสีกลับเป็นสีใสมีค่าการทะลุผ่านของแสงต่ำกว่าฟิล์มบางที่ไม่ผ่านกระบวนการเปลี่ยนสีด้วยวิธีอิเล็กโทรโครมิก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



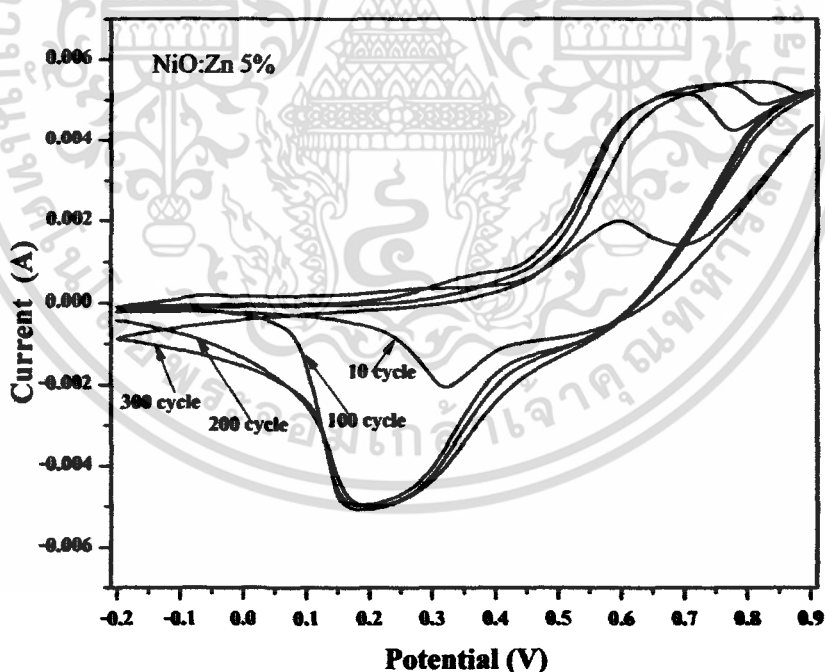
รูปที่ 4.32 กราฟการวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยวิธีโวลแทมเมตรีแบบรอบ ของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ที่ปริมาณการเจือ 0%, 5%, 10% และ 20% ที่จำนวนรอบการวัด 10 รอบ

ตารางที่ 4.4 แสดงค่าค่ากระแสสูงสุดของแอโนดิกและแคโทดิกของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์

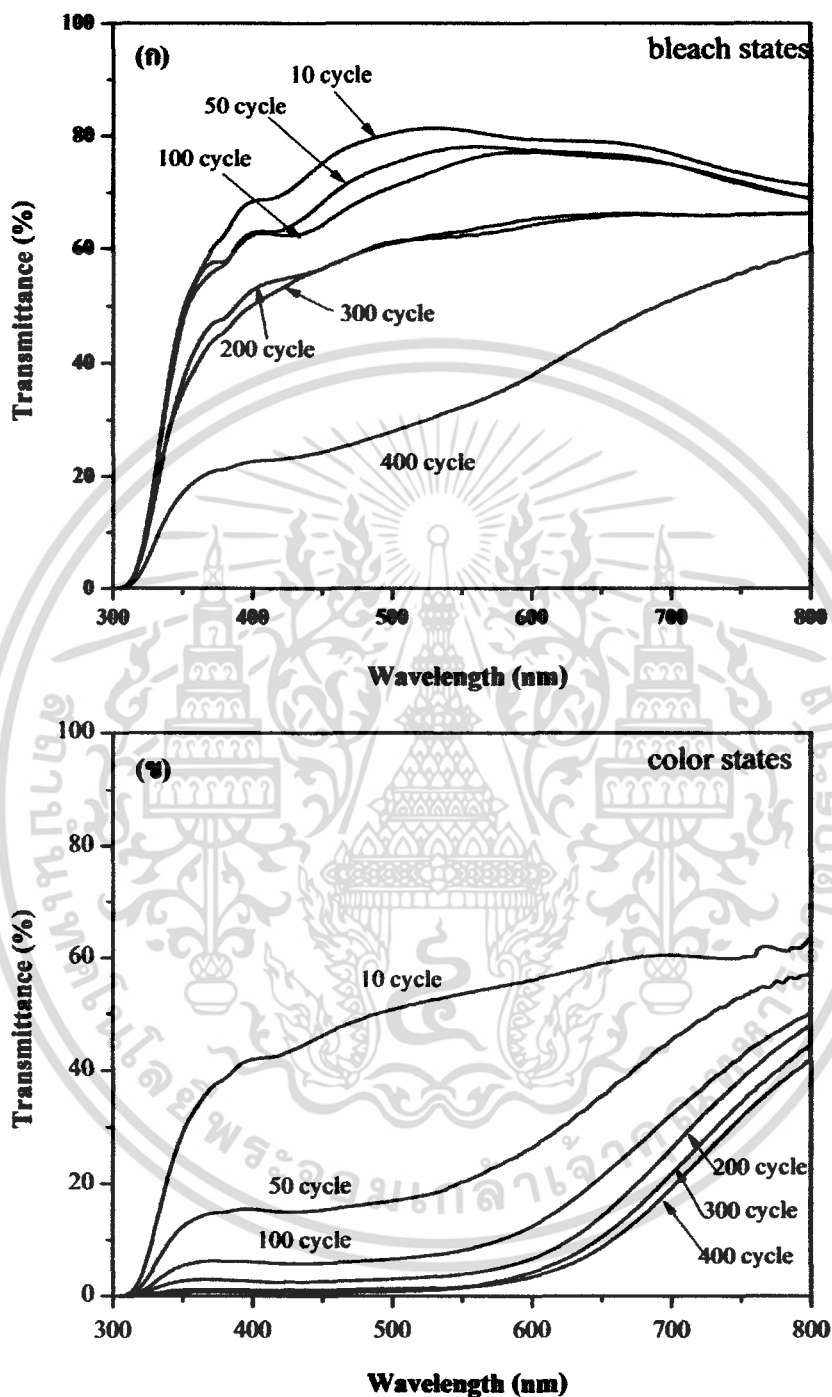
Thin films	anodic peak		cathodic peak	
	Potential (V)	Current (mA)	Potential (V)	Current (mA)
NiO	0.501	0.89	0.363	-0.756
NiO:Zn 5%	0.567	1.72	0.349	-1.63
NiO:Zn 10%	0.593	2.44	0.346	-2.27
NiO:Zn 20%	0.608	2.36	0.356	-2.28

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หลังจากศึกษาความสัมพันธ์ของการเคลื่อนที่ของประจุจากกระแสแอนโอดิกและกระแสแคโทดิกที่ส่งผลต่อฟิล์มแล้ว จึงได้สุ่มตัวอย่างฟิล์มนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ที่เจือด้วยซิงค์ 5% เพื่อดูความคงทนของฟิล์มที่เตรียมได้ ด้วยเครื่องโวลแทมเมตรีแบบรอบ แสดงดังรูปที่ 4.33 โดยทำการบันทึกค่ากระแสและศักย์ไฟฟ้า ทุกๆ 100 รอบ หลังจากนั้นนำฟิล์มบางวัดค่าการทะลุผ่านของแสงทั้งสถานะใสและสถานะสีจนถึง 300 รอบ ผลการวัดปรากฏว่า กระแสแอนโอดิกและแคโทดิกเพิ่มขึ้น เมื่อจำนวนรอบเพิ่มมากขึ้น ลักษณะกราฟเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจน ฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์เริ่มเสื่อมสภาพหลังจากจำนวนรอบมากกว่า 100 รอบ สังเกตจากเส้นกราฟของกระแสแคโทดิกเกิดการรับประจุกลับคืนไม่หมด และการวัดค่าการทะลุผ่านของแสงเป็นการพิสูจน์ว่าฟิล์มบางมีการเปลี่ยนเป็นสีใสได้น้อยลงในสถานะใส ดังรูปที่ 4.34 หรือฟิล์มยังคงมีสีน้ำตาลปนอยู่ จนกระทั่งจำนวนรอบถึง 400 รอบ สมรรถภาพของฟิล์มเสื่อมลงอย่างเห็นได้ชัด (แต่ไม่มีการบรรทัดในรูปแบบความสัมพันธ์ของกระแสไฟฟ้ากับความต่างศักย์) ดังนั้น ความคงทนของฟิล์มนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ที่เจือด้วยซิงค์ 5% มีขีดจำกัดอยู่ที่ประมาณ 100 รอบ ทั้งนี้ความเสื่อมของฟิล์มอาจเกิดได้จาก 2 ปัจจัย คือ เกิดจากการเคลื่อนที่เข้า-ออกของประจุ และเกิดจากการกัดกร่อนของสารอิเล็กโทรไลต์ จากผลการวิเคราะห์ฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ด้วยเครื่องโวลแทมเมตรีแบบรอบและเครื่องวัดการทะลุผ่านของแสง ระบุได้ว่าฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์มีประสิทธิภาพการเปลี่ยนสีที่ดีกว่าฟิล์มนิกเกิลออกไซด์ แต่ปริมาณการเจือซิงค์ที่เหมาะสมมีส่วนสำคัญต่อประสิทธิภาพการเปลี่ยนสีของฟิล์มนิกเกิลออกไซด์



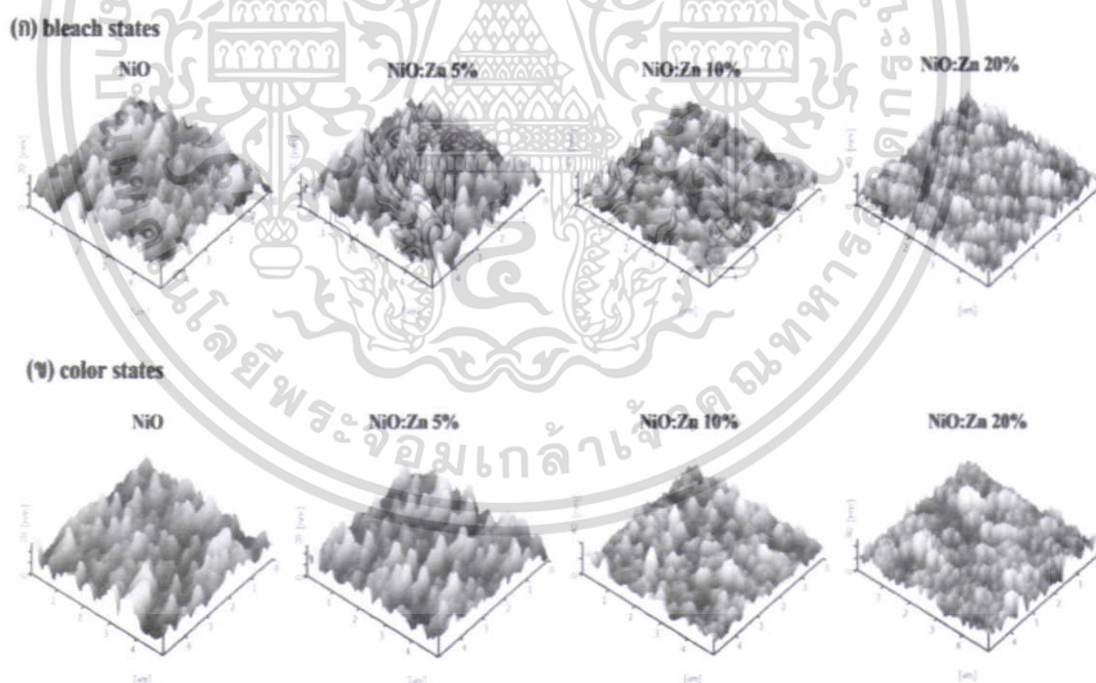
รูปที่ 4.33 กราฟการวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยวิธีโวลแทมเมตรีแบบรอบกับความสัมพันธ์ของจำนวนรอบในการเปลี่ยนสีด้วยกระบวนการอิเล็กโทรโครมิก ของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ 5%



รูปที่ 4.34 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการทะลุผ่านของแสงกับจำนวนรอบในการเปลี่ยนสีด้วยกระบวนการอิเล็กโตรโครมิกของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ 5% ใน (ก) สถานะใส และ (ข) สถานะสี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในการตรวจวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างทางพื้นผิว ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แรงอะตอมของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ หลังจากผ่านกระบวนการเปลี่ยนสีด้วยวิธีอิเล็กโตรโครมิก จากรูปที่ 4.35 (ข) พบการเปลี่ยนแปลงของลักษณะทางพื้นผิวของฟิล์มในสถานะสีเปลี่ยนจากสถานะแรกเริ่มอย่างชัดเจนเมื่อเปรียบเทียบกับลักษณะทางพื้นผิวในรูปที่ 4.17 อาจเนื่องมาจากการเปลี่ยนสีของฟิล์มด้วยวิธีอิเล็กโตรโครมิก ต้องทำการเปลี่ยนสีกายใต้สารละลายอิเล็กโตรไลต์ และการจ่ายสนามไฟฟ้า สารละลายอิเล็กโตรไลต์อาจเข้าไปทำลายผิวหน้าของฟิล์มพร้อมทั้งมีประจุเคลื่อนที่เข้า/ออกจากฟิล์ม คือเกิดการแลกเปลี่ยนประจุระหว่างผิวหน้าของฟิล์มกับสารละลายอิเล็กโตรไลต์ ส่งผลให้ฟิล์มมีการสร้างพันธะเป็น NiOOH ซึ่งเป็นรูปแบบพันธะที่ฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์อยู่ในสถานะสี และลักษณะทางพื้นผิวของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ในสถานะใส ดังรูปที่ 4.35 (ก) มีลักษณะเปลี่ยนจากในสถานะสีเล็กน้อย แต่ลักษณะทางพื้นผิวของฟิล์มบางไม่สามารถเปลี่ยนกลับไปเป็นเหมือนตอนสถานะเริ่มต้น หรือก่อนเข้าร่วมกระบวนการเปลี่ยนสีด้วยวิธีอิเล็กโตรโครมิก แสดงว่ารูปแบบพันธะของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ หลังจากผ่านกระบวนการเปลี่ยนสี ไม่สามารถกลับไปอยู่ในรูปแบบพันธะของ NiO ได้ทั้งหมด แต่มีการเปลี่ยนรูปแบบพันธะของฟิล์มให้อยู่ในรูปแบบของ Ni(OH)<sub>2</sub> และจากผลการวิเคราะห์ข้อมูลที่ได้จากเครื่องไวแอมป์แบบรอบ ระบุว่าประจุไม่สามารถเคลื่อนที่เข้าไปแทรกในโครงผลึกของฟิล์มบางได้ทั้งหมด หลังจากผ่านกระบวนการเปลี่ยนสี จึงส่งผลต่อลักษณะพื้นผิวของฟิล์มดังรูปที่ 4.35 (ก) และ (ข)



รูปที่ 4.35 การวิเคราะห์พื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอมของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ที่ปริมาณการเจือซิงค์ต่างๆ หลังจากผ่านกระบวนการเปลี่ยนสีด้วยกระบวนการอิเล็กโตรโครมิก ใน (ก) สถานะใส และ (ข) สถานะสี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การทดสอบเวลาที่ใช้ในการตอบสนองการเปลี่ยนสถานะของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์โครมิก โดยใช้ฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ที่ปริมาณการเจือซิงค์ 5% เป็นชั้นอิเล็กทรอนิกส์โครมิก ดังรูปที่ 3.36 (ก) และ (ข) แสดงภาพถ่ายอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์โครมิกในสถานะใสและสถานะสี ตามลำดับ ส่วนภาพแสดงผลของเวลาที่ใช้ในการตอบสนองการเปลี่ยนสถานะจากสถานะใสเป็นสี และสถานะสีเป็นสถานะใสของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ แสดงดังรูปที่ 4.37 (ก) และ (ข) ตามลำดับ ภาพจากเครื่องออสซิลโลสโคปแสดงสัญญาณที่ได้จากตัวตรวจจับแสงที่ส่องผ่านตัวอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์โครมิก ในภาพ 4.37 (ก) แสดงสัญญาณแสงที่ตกกระทบขณะที่ฟิล์มกำลังเปลี่ยนสถานะจากสถานะใสเป็นสถานะสี เวลาที่อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์โครมิกของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์ใช้ในการตอบสนองในการเปลี่ยนสถานะจากสีเป็นสถานะใสประมาณ 2 วินาที ในขณะที่การเปลี่ยนสถานะกลับจากสถานะสีเป็นสถานะใส ฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์ในรูปแบบอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์โครมิกใช้เวลาในการเปลี่ยนสถานะประมาณ 1 วินาที ดังรูปที่ 4.37 (ข) หลังจากนั้นทำการวัดการเปลี่ยนสถานะจากสถานะใสเป็นสถานะสี และทำการทดลองเปลี่ยนสถานะกลับทันที พบว่าสัญญาณที่ตรวจจับได้มีสัญญาณรบกวนค่อนข้างเยอะหลังจากการเปลี่ยนสถานะกลับเป็นสถานะใส เนื่องจากขณะจ่ายกระแสไฟฟ้าให้กับตัวอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์โครมิก เกิดฟองอากาศขึ้นในตัวอุปกรณ์ส่งผลให้แสงที่ส่องผ่านตัวอุปกรณ์มีการกระเจิงแสง ดังนั้นสัญญาณที่ตรวจจับได้จึงเป็นดังรูปที่ 4.37 (ค) แต่การตรวจวัดเวลาที่ใช้ในการตอบสนองในระบบนี้ยังต้องมีการปรับปรุงระบบและตัวอุปกรณ์เพื่อให้ได้เวลาที่ใช้ในการตอบสนองที่แน่นอนและแม่นยำมากขึ้น

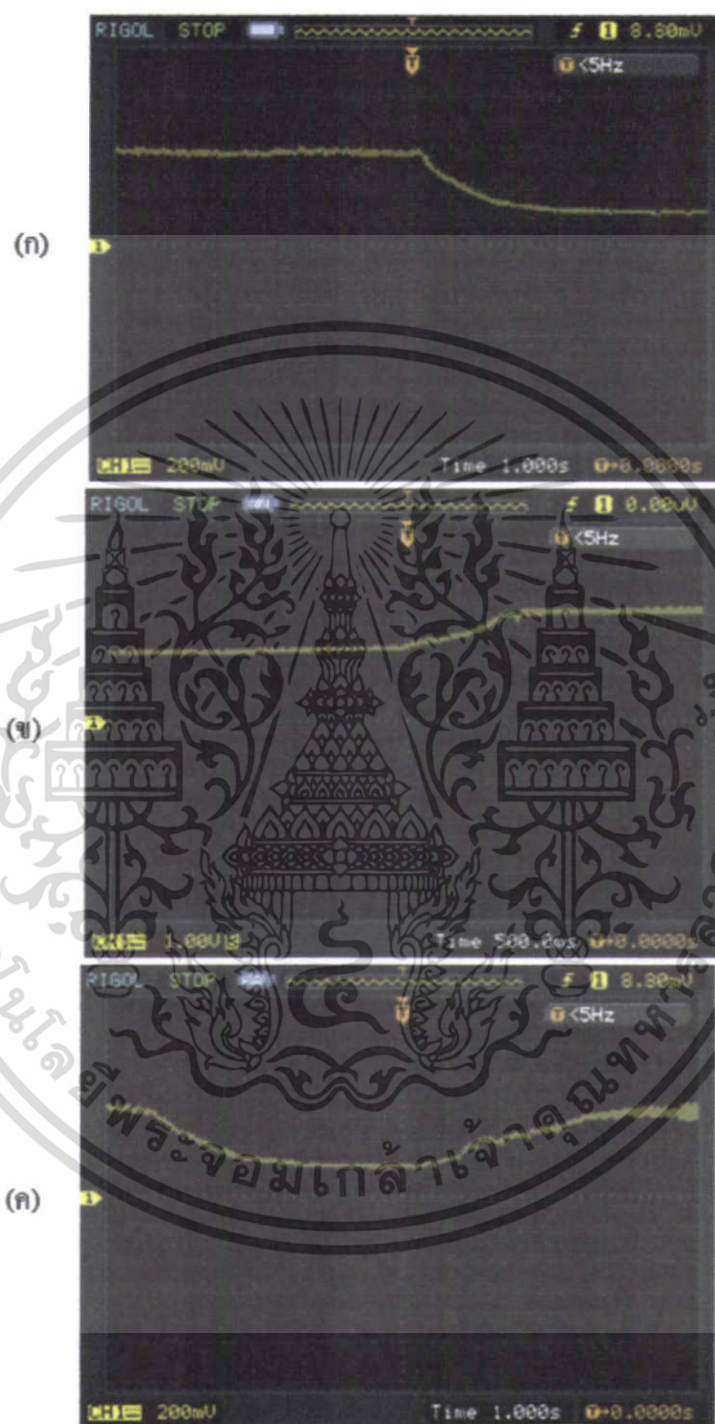


bleach state

color state

รูปที่ 4.36 แสดงภาพถ่ายอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์โครมิกใน (ก) สถานะใส และ (ข) สถานะสี ของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ที่ปริมาณการเจือซิงค์ 5%

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.37 กราฟการตรวจสอบเวลาที่ใช้ในการตอบสนองการเปลี่ยนสถานะของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์โครมิก โดยใช้ฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ที่ปริมาณการเจือซิงค์ 5% ใน (ก) สถานะสี (ข) สถานะใส และ (ค) สถานะสีและสถานะใส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 5

# สรุปผลการดำเนินงานวิจัย

### 5.1 สรุปผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษากการเตรียมฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ด้วยกระบวนการโซล-เจลแบบหมุนเคลือบ ภายใต้ 2 เงื่อนไข คือ การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิแอนนัลและการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือซิงค์ ในเงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิแอนนัลทำการศึกษากการเติบโตของอุณหภูมิต่อสมบัติทางโครงสร้าง ลักษณะทางพื้นผิว สมบัติทางแสง และสมบัติการเปลี่ยนสีด้วยวิธีการอบยูวี/ไอซอน ที่อุณหภูมิแอนนัล 300, 350, 400 และ 450 °C เพื่อหาอุณหภูมิแอนนัลที่เหมาะสมในการนำไปใช้ในการเตรียมฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ในเงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือซิงค์ โดยปริมาณการเจือซิงค์ที่ทำการศึกษามีดังนี้ 0% 5% 10% และ 20% และศึกษากการเติบโตปริมาณการเจือซิงค์ต่อสมบัติทางโครงสร้าง ลักษณะทางพื้นผิว สมบัติทางแสง และสมบัติการเปลี่ยนสีด้วยวิธีการอบยูวี/ไอซอนและอิเล็กโตรโครมิก

งานวิจัยนี้ได้ศึกษากการเติบโตของอุณหภูมิแอนนัลต่อสมบัติทางโครงสร้างของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ที่อุณหภูมิแอนนัล 300, 350, 400 และ 450 °C สามารถสังเกตเห็นสัญญาณการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ตำแหน่ง  $2\theta = 37.2^\circ$  และ  $43.0^\circ$  ได้ชัดเจนเมื่ออุณหภูมิแอนนัล 400 °C ขึ้นไป ส่วนที่อุณหภูมิแอนนัล 300 และ 350 °C พบสัญญาณการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ตำแหน่ง  $2\theta = 43.0^\circ$  แต่สัญญาณที่  $2\theta = 37.2^\circ$  ไม่ชัดเจน และตำแหน่งของสัญญาณการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ตรวจพบสัมพันธ์กับระนาบการเลี้ยวเบน (111) และ (200) จึงระบุได้ว่าฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ที่เตรียมได้มีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบคิวบิก และพลังงานความร้อนมีส่วนสำคัญในการก่อตัวเป็นผลึกของฟิล์ม จากผลการวิเคราะห์ด้วยการวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์มีผลสอดคล้องกับภาพถ่าย SEM คือ เมื่ออุณหภูมิแอนนัลเพิ่มขึ้นขนาดของเม็ดผลึกใหญ่ขึ้น จากอุณหภูมิในช่วง 300-350 °C มีขนาดเม็ดผลึกประมาณ 5-10 nm และในช่วงอุณหภูมิ 400-450 °C มีขนาดเม็ดผลึกเพิ่มขึ้นเป็น 10-20 nm เมื่อตรวจสอบการสร้างพันธะด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มสเปกโตรสโคปี ระบุว่าสารตั้งต้นที่ใช้เตรียมฟิล์มมีพันธะระหว่าง Ni-O ที่อุณหภูมิประมาณ 300 °C ขึ้นไป และในการสร้างพันธะระหว่าง Ni-O ในช่วงอุณหภูมิแอนนัล 300-450 °C ไม่มีการเปลี่ยนแปลง การวัดค่าการทะลุผ่านแสงของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ พบว่าฟิล์มมีความโปร่งใสสูงประมาณ 80-90% และค่าการทะลุผ่านแสงเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิแอนนัลมากกว่า 300 °C เนื่องจากความไม่สมบูรณ์ของผลึกทำให้เกิดการกระเจิงแสงของจุดบกพร่องในฟิล์มมากกว่า เมื่อนำไปศึกษากการเติบโตของอุณหภูมิแอนนัลต่อสมบัติการเปลี่ยนสีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ อุณหภูมิที่เหมาะสมที่ควรนำไปใช้ศึกษาในเงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือซิงค์ คือ 350 °C เนื่องจากมีการเปลี่ยนสีเป็นสีน้ำตาลเข้มในระดับเดียวกับอุณหภูมิแอนนัลที่ 300 °C แต่ในสถานะเริ่มต้นฟิล์มที่แอนนัลด้วยอุณหภูมิ 350 °C มีความโปร่งใสมากกว่า จึงเป็นเหตุผลสำคัญในการเลือกอุณหภูมิดังกล่าวไปใช้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การศึกษาลักษณะโครงสร้างของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ที่อุณหภูมิแอนนัล 350 °C ภายใต้ปริมาณการเจือซิงค์ 0%, 5%, 10% และ 20% บนฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกตและกระจก FTO พบว่าการก่อตัวเป็นผลึกของฟิล์มลดลง เนื่องจากการเข้าไปแทรกตัวหรือแทนที่ของ  $Ni^{2+}$  ด้วย  $Zn^{2+}$  สังเกตจากผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ ไม่ปรากฏระนาบของซิงค์ หรือซิงค์ออกไซด์ แต่ในกราฟการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS พบว่า Zn เป็นองค์ประกอบของฟิล์ม และที่ระดับชั้นพลังงาน 2p ของนิกเกิลออกไซด์ มีการสร้างพันธะทั้ง NiO กับ  $Ni(OH)_2$  แต่เมื่อมีการเจือซิงค์เข้าไป พบว่าการสร้างพันธะแบบ NiO ลดลง ดังนั้นในการเจือซิงค์เข้าไปในฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์ ซิงค์เข้าไปขัดขวางการก่อตัวเป็นผลึกของฟิล์ม ส่งผลให้ขนาดของโครงสร้างผลึกหรือขนาดเม็ดผลึกของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์มีขนาดเล็กลงและค่าความขรุขระของพื้นผิวเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณการเจือซิงค์เพิ่มขึ้น การวัดค่าการทะลุผ่านแสงของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ระบุว่าฟิล์มบางที่เตรียมได้มีความโปร่งใสสูงในระดับ 90% ของค่าการทะลุผ่านของแสง และความโปร่งใสเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือซิงค์

การศึกษาสมบัติการเปลี่ยนสีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์ด้วยวิธีการออบยูวี/ไอโซน ปริมาณการเจือซิงค์ที่ส่งผลให้ฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์มีประสิทธิภาพการเปลี่ยนสีที่ดีที่สุด คือ 20% จากการยืนยันด้วยผลการวิเคราะห์ค่าความต่างความทึบแสง การเปลี่ยนสีด้วยวิธีออบยูวี/ไอโซนเกิดจากการที่หมู่ OH ที่ผลิตจากเครื่องออบยูวี/ไอโซนเข้าไปแทรกบนพื้นผิวโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ สังเกตได้จากการวัดพื้นผิวในระดับอะตอม พื้นผิวมีการเปลี่ยนแปลงจากลักษณะรอนคลื่นเปลี่ยนเป็นหนามแหลมๆ อย่างชัดเจนหลังจากผ่านกระบวนการออบยูวี/ไอโซนเป็นเวลา 10 นาที มีสาเหตุมาจากรูปแบบการจับพันธะเปลี่ยนจาก NiO เป็น NiOOH ซึ่งเป็นรูปแบบการจับพันธะที่มีความยาวพันธะสั้นกว่าและเป็นรูปแบบพันธะที่เกิดการเปลี่ยนสีของนิกเกิลออกไซด์ และหมู่ OH เข้าไปแทรกตามพื้นผิวของโครงสร้างผลึกจนเต็มเมื่อเวลาผ่านไป 20 นาที ฟิล์มบางจึงรักษาสภาพสีคงไว้ที่ 20 นาที

การศึกษาการเปลี่ยนสีของฟิล์มบางด้วยวิธีอิเล็กโทรโครมิก พบว่าฟิล์มบางที่เตรียมได้มีการเปลี่ยนสีเป็นสีน้ำตาลเมื่อรูปแบบพันธะเป็น NiOOH ที่เกิดจากทั้งไอออนที่เคลื่อนที่ออกและ OH เข้าไปแทรกตามพื้นผิวของโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์ ซึ่งเกิดบนปฏิกิริยาออกซิเดชัน และในสถานะสีฟิล์มบางเกิดบนปฏิกิริยารีดักชัน ฟิล์มที่ทำการเปลี่ยนสีจากสีน้ำตาลกลับเป็นสีใส อาจมีทั้งรูปแบบพันธะที่เป็นแบบ NiO และ  $Ni(OH)_2$  ในการวัดกระแสแคโทดิกและแอโนดิก ระบุว่าฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ 10% มีค่ากระแสแคโทดิกและแอโนดิกสูงสุด ซึ่งสัมพันธ์กับการเคลื่อนที่เข้า/ออกของประจุ ส่งผลให้ฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ 10% เป็นฟิล์มที่มีประสิทธิภาพการเปลี่ยนสีที่ดีที่สุด นอกจากนี้การวัดความคงทนของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ ที่เจือด้วยซิงค์ 5% มีชีวิตจำคอยู่ที่ 100 รอบ ความเสื่อมนี้เกิดจากการเคลื่อนที่เข้า-ออกของประจุ และเกิดจากการกัดกร่อนของสารอิเล็กโทรไลต์

จากการศึกษาผลกระทบของปริมาณการเจือซิงค์ที่มีต่อสมบัติการเปลี่ยนสีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์:ซิงค์ พบว่าฟิล์มที่ทำการเปลี่ยนสีด้วยกระบวนการออบยูวี/ไอโซน ซึ่งฟิล์มในการเปลี่ยนสีด้วยวิธีนี้เตรียมบนกระจกโบโรซิลิเกต เงื่อนไขที่ดีที่สุดคือ ปริมาณการเจือซิงค์ 20 % แต่ในการเปลี่ยนสีด้วยวิธีอิเล็กโทรโครมิก พบว่าเงื่อนไขการเปลี่ยนสีที่ดีที่สุดคือ ปริมาณการเจือซิงค์ 10 % ดังนั้นการหาเงื่อนไขปริมาณการเจือซิงค์ที่เหมาะสมมีส่วนสำคัญต่อประสิทธิภาพการเปลี่ยนสีของฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์

## 5.2 ปัญหาและแนวทางการแก้ไข

5.2.1 ความชื้นในบรรยากาศมีผลต่อความหนืดของสารละลายโซล-เจล เป็นอย่างมาก ดังนั้น ในขณะที่ทำการกวนสารละลายให้กลายเป็นโซล-เจล ควรให้อุณหภูมิที่ต่ำกว่าจุดเดือดของเอทานอล เพื่อลดอัตราการระเหยของสารและรักษาระดับของปริมาตรให้คงที่

5.2.2 ขั้นตอนการทำความสะอาดฐานรองรับเป็นขั้นตอนที่สำคัญ เนื่องจากฐานรองรับที่ไม่สะอาด หรือมีคราบไขมันเกาะบนพื้นผิว ส่งผลต่อขณะขั้นตอนการเตรียมฟิล์ม คือ เมื่อหยดสารโซล-เจลที่เป็นสารตั้งต้นแล้วทำการหมุนเคลือบ พบว่า ความต่อเนื่องของฟิล์มขาดเป็นช่วงๆ จึงอาจไม่ก่อให้เกิดเป็นชั้นฟิล์ม

5.2.3 ในขั้นตอนการแอนนิล อัตราในการเพิ่มอุณหภูมิส่งผลต่อการแตกเป็นรอยร้าวของฟิล์ม ดังนั้นควรใช้ห้ออัตราการเพิ่มที่เหมาะสมเพื่อป้องกันการแตกร้าวของฟิล์มที่เตรียมได้

5.2.4 ความหนาของชั้นฟิล์มส่งผลต่อการแตกร้าวของฟิล์ม ดังนั้นในการเตรียมฟิล์มควรศึกษาหาจำนวนชั้นที่เหมาะสม

5.2.5 อัตราเร็วของรอบที่ใช้ในการหมุนเคลือบควรสัมพันธ์กับความหนืดของสารละลายโซล-เจล

5.2.6 ในระหว่างการทำสนามไฟฟ้าให้กับตัวอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH มีฟองอากาศเกิดขึ้นในระหว่างการเปลี่ยนสี ส่งผลต่อการเปลี่ยนสีของฟิล์มเมื่อทำการเปลี่ยนสีในรูปแบบที่ประกบติดกัน ดังนั้นควรเปลี่ยนอิเล็กโทรไลต์ที่อยู่ในรูปแบบสารละลายเป็นอิเล็กโทรไลต์แบบกึ่งของแข็งหรือเจล เพื่อยืดอายุการใช้งานของตัวอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ และลดสัญญาณรบกวนเมื่อทำการวัดเวลาที่ใช้ในการตอบสนองต่อการเปลี่ยนสถานะ

## 5.3 ข้อเสนอแนะ

5.3.1 การเตรียมฟิล์มบางนิกเกิลออกไซด์-ซิงค์ ควรศึกษาความหนาของฟิล์มว่าส่งผลอย่างไรต่อการเปลี่ยนสีของฟิล์มทั้งการเปลี่ยนสีด้วยการอบยูวี/โอโซนและกระบวนการอิเล็กโทรโครมิก ความหนาของฟิล์มน่าจะส่งผลต่อการเคลื่อนที่เข้า-ออกของประจุ ควรมีการศึกษาต่อไป

5.3.2 ในการปรับปรุงประสิทธิภาพการเปลี่ยนสีของฟิล์มนิกเกิลออกไซด์-ซิงค์ในงานวิจัยนี้ ยังคงมีจุดด้อยที่ควรนำไปพัฒนาและปรับปรุงเพิ่มเติมในส่วนของความคงทนของฟิล์ม อาจเปลี่ยนกระบวนการเตรียมฟิล์มหรือวิธีการปรับปรุงอื่นๆ เนื่องจากการเตรียมฟิล์มด้วยกระบวนการโซล-เจลแบบหมุนเคลือบได้ฟิล์มที่มีความคงทนน้อย และพื้นที่ของฟิล์มที่ได้จากการหมุนเคลือบค่อนข้างเล็กจึงเป็นอุปสรรคในการนำฟิล์มไปประยุกต์ใช้ในชีวิตประจำวัน ดังนั้นจึงควรหากระบวนการเตรียมฟิล์มที่สามารถเคลือบฟิล์มได้เป็นบริเวณกว้างและมีความคงทน ตัวอย่างเช่นกระบวนการสเปรย์ไพโรไลซิส เป็นต้น และเหตุผลที่สำคัญที่มีผลต่อความคงทนของฟิล์มคือ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ควรเปลี่ยนแปลงเป็นอิเล็กโทรไลต์แบบกึ่งของแข็งหรือเจล เพื่อยืดอายุการใช้งานให้ยาวนานมากขึ้น

## เอกสารอ้างอิง

- [1] พินิติ ระตะนานุกุล และคณะ “เคมี 2 (ธาตุเรพรีเซนเททีฟ กลุ่ม S ธาตุเรพรีเซนเททีฟ กลุ่ม P ธาตุทรานซิชัน และแลนทาไนด์แอกทีไนด์ ของแข็ง)” โครงการตำราวิทยาศาสตร์และคณิตศาสตร์มูลนิธิ สอน.
- [2] Perter Bamfield “Chromic Phenomena”
- [3] C.G. Granqvist, “Electrochromic materials: microstructure, electronic and optical properties”, *Applied Physics A*, vol. 57 (1993), pp. 3-12
- [4] A. Avendaño, A. Zens, G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, “Sputter deposited electrochromic films and devices band on these: Progress on nickel-oxide based films”, *Materials Science and Engineering B*, vol. 138 (2007), pp. 112-117
- [5] C.G. Granqvist, “Oxide electrochromics: an introduction to devices and materials”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 99 (2012), pp. 1-13
- [6] C.G. Granqvist, E. avendaño, A. Zens, “Electrochromic coating and devices: survey of some recent advances”, *Thin Solid Films*, vol. 442 (2003), pp. 201-211
- [7] C.G. Granqvist, “Handbook of inorganic electrochromic materials”
- [8] H.Liu, W. Zheng, X. Yan, B. Feng, “Studies on electrochromic properties of nickel oxide thin films prepared by reactive sputtering”, *Alloys and Compounds*, vol. 462 (2008), pp. 356-361
- [9] H. Kamal, E.K. Elmaghraby. S.A. Ali, K. Abdel-Hady, “The electrochromic behavior of nickel oxide films sprayed at different preparative conditions”, *Thin Solid Films*, vol. 483 (2005), pp. 330-339
- [10] E. Silvente, R.C. Richter, M. Zheng, E.S. Saltzman, A.J. Hynes, “Relative quantum yields for  $O^1D$  production in the photolysis of ozone between 301 and 336 nm: evidence for the participation of a spin-forbidden channel”, *Chemical Physics Letters*, vol. 264 (1997), pp. 309-315
- [11] K.K Purushothaman, G. Muralidharan, “The effect of annealing temperature on the electrochromic properties of nanostructured NiO films”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93 (2009), pp. 1195-1201
- [12] กฤษณะ ช่องศรี. “การเตรียมฟิล์มบาง ซิงค์ออกไซด์:แมกนีเซียม (ZnO:Mg) ด้วยวิธีการหมุนเคลือบ และเพิ่มประสิทธิภาพทางแสงด้วยการเจือไนโตรเจน (N) และอะลูมิเนียม (Al)”, *ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชา นาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี บัณฑิตวิทยาลัยสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง*. 2554

- [13] อุษา สุขชา “ผลของพฤติกรรมทางความร้อนและการเจือโลหะเงินที่มีต่อโครงสร้างผลึกและสมบัติทางกายภาพของไทเทเนียมไดออกไซด์” ปรียญญาวิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีบัณฑิตวิทยาลัย สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. 2551
- [14] ลาวัลย์ ศรีพงษ์ “การวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้า” สำนักพิมพ์ ภาควิชาเภสัชเคมี คณะเภสัชศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร 2543
- [15] เพ็ญศรี ทองนพเนื่อ เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า สำนักพิมพ์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย 2539
- [16] นิพนธ์ ตั้งคณานุรักษ์และคณิดา ตั้งคณานุรักษ์ “สเปกโทรสโกปีด้านการวิเคราะห์” สำนักพิมพ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
- [17] E.Ozkan Zayim, I. Turhan, F.Z. Tepehan, N. Ozer, “Sol-gel deposited nickel oxide films for electrochromic applications”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 92 (2008), pp. 164-169
- [18] X.Lou, X. Zhao, X. He, “Boron doping effects in electrochromic properties of NiO films prepared by sol-gel”, *Solar Energy*, vol. 83 (2009), pp. 2103-2108
- [19] L. Zhao, G. Su, W. Liu, L. Cao, J. Wang, Z. Dong, M. Song, “Optical and electrochemical properties of Cu-doped NiO films prepared by electrochemical deposition”, *Applied Surface Science*, vol. 257 (2011), pp. 3974-3979
- [20] R.C. Korosec, P. Bukovec, B. Pihlar, J.P. Gomilsek, “The role of thermal analysis in optimization of the electrochromic effect of nickel oxide thin films prepared by the sol-gel method Part I”, *Thermochimica Acta*, vol. 402 (2003), pp. 57-67
- [21] S.H. Lin, F.R. Chen, J.J. Kai, “Electrochromic properties of nano-composite nickel oxide film”, *Applied Surface Science*, vol. 254 (2008), pp. 3357-3363
- [19] B. Subramanian, M. Mohamed Ibrahim, V. Senthilkumar, K.R. Murali, V.S. Vidhya, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, “Optoelectronic and electrochemical properties of nickel oxide (NiO) films deposited by DC reactive magnetron sputtering”, *Physica B*, vol. 403 (2008), pp. 4104-4110
- [23] S.R. Nalage, M.A. Chougule, S. Sen, P.B. Joshi, V.B. Patil, “Sol-gel synthesis of nickel oxide thin films and their characterization”, *Thin Solid Films*, vol. 520 (2012), pp.4825-4840
- [24] I.Y. Erdoğan, “The alloying effects on the structural and optical properties of nanocrystalline copper zinc oxide thin films fabricated by spin coating and annealing method”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 502 (2010), pp. 445-450
- [25] Z. He, Z. Ji, S. Zhao, C. Wang, K. Liu, Z. Ye, “Characterization and electrochromic properties of  $Cu_xNi_{1-x}O$  films prepared by sol-gel dip-coating”, *Solar Energy*, vol. 80 (2006), pp. 226-230

- [26] S. Palacín, A. Gutiérrez, I. Preda, M. Hernández-Vélez, R. Sanz, J.A. Jiménez, L.Soriano, "Core-level electronic properties of nanostructured NiO coatings", **Applied Surface Science**, vol. 254 (2007), pp. 278-280
- [27] S.R. Jiang, B.X. Feng, P.X. Yan, X.M. Cai, S.Y. Lu, "The effect of annealing on the electrochromic properties of microcrystalline NiO<sub>x</sub> films prepared by reactive magnetron rf sputtering", **Applied Surface Science**, vol. 174 (2001), pp. 125-131
- [28] Zhi-Guo Yang, Li-Ping Zhu, Yan-Min Guo, Zhi-Zhen Ye, Bing-Hui Zhao, "Preparation and band-gap modulation in Mg<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>O thin films as a function of Mg contents", **Thin Solid Films**, vol. 519 (2011), pp. 5174-5177
- [29] D.Y. Jiang, J.M. Qin, X. Wang, S. Gao, Q.C. Liang, J.X. Zhao, "Optical properties of NiO thin films fabricated by electron beam evaporation", **Vacuum**, vol. 86 (2012), pp.1083-1086
- [30] K.S. Ahn, Y.C. Nah, Y.E. Sung, "Surface morphological, microstructural, and electrochromic properties of short-range ordered and crystalline nickel oxide thin films", **Applied Surface Science**, vol. 199 (2002), pp. 259-269
- [31] X. Lou, X. Zhao, J. Feng, X. Zhou, "Electrochromic properties of Al doped B-substituted NiO films prepared by sol-gel", **Progress in Organic Coatings**, vol. 64 (2009), pp. 300-303
- [32] X.H. Xia, J.P. Tu, J. Zhang, X.L. Wang, W.K. Zhang, H. Huang, "Electrochromic properties of porous NiO thin films prepared by a chemical bath deposition", **Solar Energy Materials and Solar Cells**, vol. 92 (2008), pp. 628-633

## ประวัติผู้เขียน

นางสาวรัศมีรักษ์ หนูนุรักษ์ เกิดเมื่อวันที่ 19 ธันวาคม พ.ศ. 2529 ในปีการศึกษา 2547 สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาจากโรงเรียนกาญจนาภิเษกวิทยาลัย สุพรรณบุรี ตำบลไม้ขวาง อำเภอเมือง จังหวัดสุพรรณบุรี ในปีการศึกษา 2548 ได้เข้าศึกษาที่สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ในระดับปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต ที่คณะวิทยาศาสตร์ ภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ สาขาเครื่องมือวิทยาศาสตร์และอุตสาหกรรม และในปีการศึกษา 2552 เข้าศึกษาระดับปริญญาโท สาขาวิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี วิทยาลัยนาโนพระจอมเกล้าลาดกระบัง

### การเผยแพร่ผลงานวิจัยทางวิชาการ

#### การเสนอผลงานวิจัยในที่ประชุม

1. เข้าร่วมการประชุมเชิงวิชาการ Joint Symposium of IEEE Nano Korea ในระหว่างวันที่ 17-20 กรกฎาคม 2553
2. เข้าร่วมการประชุมเชิงวิชาการ 3<sup>rd</sup> International Science, Social Science, Engineering and Energy Conference 2010 (ISEEC 2010) ในระหว่างวันที่ 15-17 ธันวาคม 2553
3. เข้าร่วมการประชุมเชิงวิชาการ The 28<sup>th</sup> Annual Conference of the Microscopy Society of Thailand (MST2011) ในระหว่างวันที่ 5-7 มกราคม 2554
4. เข้าร่วมการประชุมเชิงวิชาการ 9<sup>th</sup> Eco-Energy and Materials Science and Engineering 2011 ในระหว่างวันที่ 25-28 พฤษภาคม 2554

#### การตีพิมพ์ผลงานวิจัย

1. R. Noonuruk, N. Wongpisutpaisan, P. Mukdacharoenchai, W. Techitdheera and W. Pecharapa, "Ozone-induced Optical Density Change of NiO Thin Films and Their Applicability as Neutral Optical Density Filter", *Procedia Engineering*, Vol.8 (2011), pp. 212-216
2. R. Noonuruk, W. Techitdheera, W. Pecharapa, "Study of Structural Properties of NiZnO Thin Films under UV/Ozone Treatment by Atomic Force Microscopy and Fourier Transform Infrared Spectroscopy", *Journal of the Microscopy Society of Thailand*, Vol. 4 (2011), pp. 28-31
3. R. Noonuruk, W. Techitdheera, W. Pecharapa, "Characterization and ozone-induced coloration of Zn<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>O thin films prepared by sol-gel method" *Thin Solid Films* Vol. 520 (2012) pp. 2769-2775

2<sup>nd</sup> International Science, Social-Science, Engineering and Energy Conference 2010:  
Engineering Science and Management

## Ozone-Induced Optical Density Change of NiO Thin Films and Their Applicability as Neutral Optical Density Filter

R. Noonuruk<sup>a,b,\*</sup>, N. Wongpisutpaisan<sup>a</sup>, P. Mukdacharoenchai<sup>a</sup>,  
W. Techitdheera<sup>c</sup> and W. Pecharapa<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>College of KMITL Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang,  
Chalongkrung Rd., Ladkrabang Bangkok 10520, Thailand

<sup>b</sup>TheP Center, CHE, 328 Si Ayutthaya Rd., Bangkok 10400, Thailand

<sup>c</sup>School of Physics, Faculty of Science,  
King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang Bangkok 10520, Thailand

Elsevier use only: Received 15 November 2010; revised 15 December 2010; accepted 20 December 2010

### Abstract

Nickel oxide (NiO) thin films were deposited onto glass substrates by sol-gel spin-coating technique. The coating solution was prepared by reacting nickel acetate tetrahydrate as precursor and absolute ethanol as solvent. The as-deposited films were annealed in air at 350°C. The color of the film can be changed from bleach color to be dark brownish after UV/ozone treatment. The change in optical density of more than 40% can be achieved after 5 min of treatment. The colored films can be readily recovered by thermal treatment at 150 °C within 30 min. Further increasing ozone exposure time leads to greater change in optical density. The presence of ozone-induced hydroxyl groups causes the color change of the films. The unique behavior of this chromic material can be applied as novel tunable neutral optical density filters and related devices by ozone-assisted method.

© 2011 Published by Elsevier Ltd.

Keywords: Nickel oxide; Sol-gel; UV/Ozone treatment; Optical density.

### 1. Introduction

Over decades, Nickel oxide (NiO) has received a great deal of attention in industry and academia as a result of their potential applications in fuel cell electrodes, electroplating, thermistors, high-power ultra-capacitors, miniature batteries, and optical switching devices [1]. NiO has been also recognized as a functional electro chromic (EC) material since it performs strong optical property alternation upon both ions and electrons insertion-extraction induced by external applied voltage[2]. Additionally, NiO could be colored and bleached by the presence and

\* Corresponding author. Tel.: +66-42-772-391; fax: +66-42-772-392

E-mail address: [russameeruk@gmail.com](mailto:russameeruk@gmail.com)

absence of ozone exposure induced by UV irradiation, respectively. This process is an interesting technique that can be utilized for facile device assembly and large-scale production.

This present paper reports on simple technique that can control the coloration NiO thin films by ozone exposure. The growth process of NiO thin films based on sol-gel spin coating is introduced. The crystalline and surface morphology of the films were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope. The relevant optical properties were interpreted by transmission spectroscopy. The effect of ozone exposure time on the optical density change of NiO films was also investigated.

## 2. Experimental

Nickel oxide films were deposited by sol-gel spin-coating from a nickel(II) acetate tetrahydrate ( $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) precursor. Absolute ethanol and diethanolamine ( $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ , DEA) was used as the solvent. The precursor was vigorously stirred at  $100^\circ\text{C}$  for 6 hr. The precursor was coated on glass substrates by a spinner at speed of 3000 rpm for 50 sec, followed by dry process at  $100^\circ\text{C}$ . The process was repeated 8–10 times to reach the designated thickness. Finally, the deposited films were annealed at  $350^\circ\text{C}$  for 2 hr. The structural properties of NiO films were characterized by XRD (Rigaku Mini Flex). The surface morphology and film thickness were examined by SEM (Hitachi S-4700). The Optical properties of the films were investigated using UV-Vis spectrophotometer (Thermo Electron Corporation Heliosc). Coloring of NiO films were conducted by expose the samples to ozone using UV/ozone processing unit at various exposure time. Bleaching of films was obtained after thermal heating in oven at  $150^\circ\text{C}$  for 30 min. The transmittances of colored and bleached state were measured by UV-Vis spectrophotometer in range of 300–560 nm.

## 3. Results and Discussion

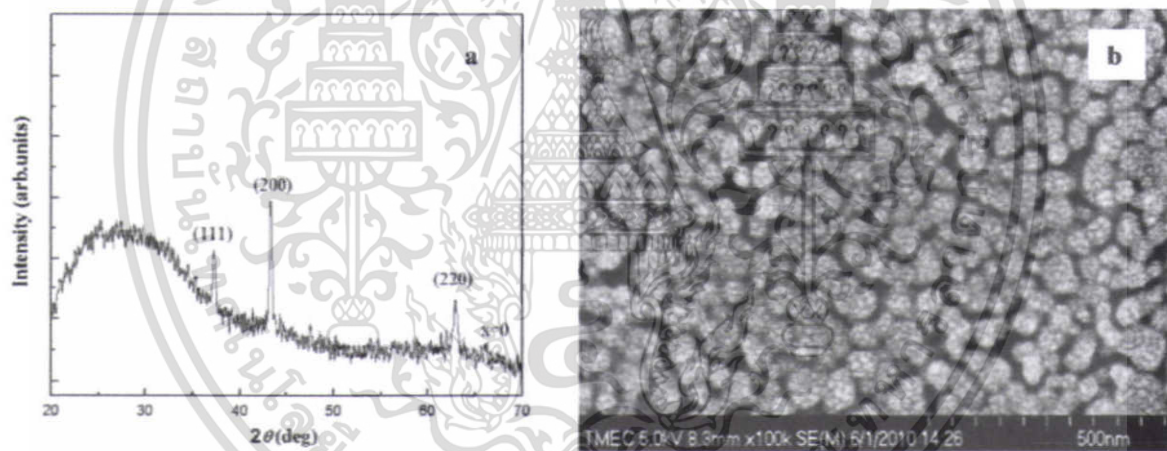


Fig.1 (a) XRD pattern and (b) SEM image of the spin-coated NiO thin film annealed  $350^\circ\text{C}$ .

Fig.1 (a) show the X-ray diffraction pattern of NiO films annealed at  $350^\circ\text{C}$ . The noticeable diffraction peaks positioned at  $2\theta = 37.2^\circ$ ,  $43^\circ$  and  $62.5^\circ$  attribute to (111), (200) and (220) orientation plane of NiO with cubic structure, respectively[3]. All characteristic peaks of XRD patterns are prominent, suggesting that as-prepared films have good crystalline structure. The surface morphologies of post-annealed NiO films with was investigated by FE-SEM as shown in Fig. 1(b). SEM image of the film shows quite uniform distribution of its grain suggesting that the well-defined crystallite NiO thin film can be obtained by this growth method. The spectral dependence of transmittance ( $T$ ) on wavelength ( $\lambda$ ) of NiO thin film annealed at  $350^\circ\text{C}$  is expressed in Fig. 2. The result shows that NiO thin film presents more than 80% of transmittance in visible region of the electromagnetic spectra, and cut-off the fundamental absorption edge near 300 nm is observed. In addition, sharp transmission spectrum is clearly observed in the wavelength region of 300–350 nm reflecting the excellent semiconductor behaviour with direct optical band gap of about 3.8 eV.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

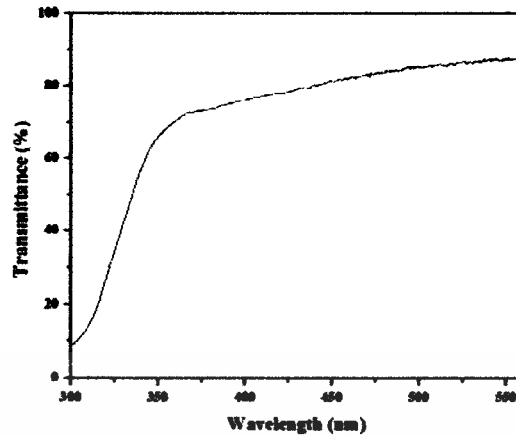


Fig.2 Optical Transmittance of NiO thin film annealed at 350°C.

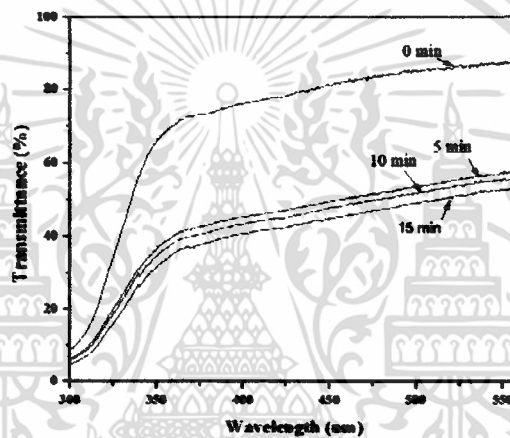


Fig.3 Optical transmittance of NiO film after ozone exposure for 0-15 min.

The color of the NiO film was changed from bleached state to colored state after the film was exposed to ozone. Fig.3 shows the corresponding spectral transmittance of the annealed NiO thin film under various ozone exposure time from 0-15 min. It is clearly seen that the transmittance decreases as the exposure time increases. The transmittances in visible region decrease rapidly by over 40% reaching approximately 50% after ozone exposure 5 min. Further increasing exposure time up to 15 min leads to further decrease in optical transmittance and remains unchanged after extending exposure time. The color of the film can alter from transparent to dark brown color depending upon exposure time. During UV/ozone treatment, combination of ozone and absorbed water molecules originated from incomplete baking or moisture in ambient air could produce functional hydroxyl groups on the surface of the film [4]. The possible photo-reaction resulting to the generation of hydroxyl group is originated from following expression [5],



The mechanism proposed for the ozone-induced coloration of nickel oxide with the presence of hydroxyl groups can be summarized by following reaction schemes[6],



In addition, as the exposure time increases, more hydroxyl groups are introduced into the film reflecting to the decrease in its transmittance. The coloration of the film can be also represented by corresponding optical density change ( $\Delta OD$ ) calculated from equation (3):

$$\Delta OD = \log \frac{T_b}{T_c} . \quad (3)$$

Where  $T_b$  is the bleaching transmittance and  $T_c$  is the coloring transmittance. The calculated value for the  $\Delta OD$  with respect to wavelength of NiO film with var is illustrated in Fig. 4. The change in optical density of the colored films reflects to the chromogenic performance of the film. The change in optical density the film reaches the maximum in the UV region with corresponding wavelength of 340-350 nm. This feature may be related to the wavelength dependent behaviour of optical absorption property of the film.

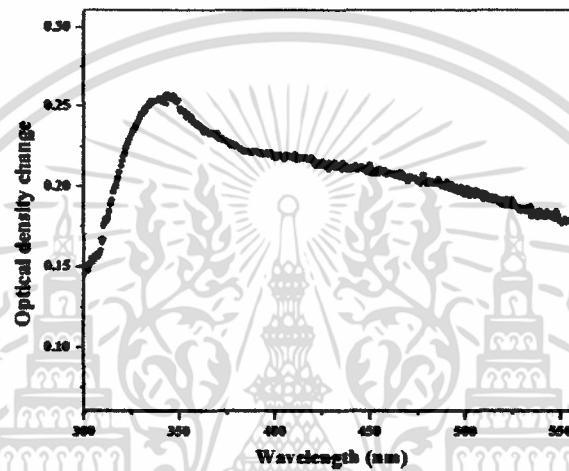


Fig.4 Optical density change of NiO thin film as function of wavelength after 5-min ozone exposure.

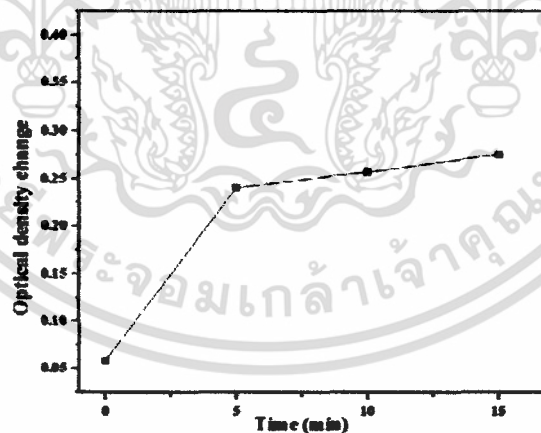


Fig.5 Optical density change of NiO thin film as function of exposure time.

The optical densities measured at 350 nm of the colored NiO films as a function of exposure time is plotted in Fig. 5. It is obviously noticed that the change in optical density of the film increases rapidly after 5 min of exposure. After 5 min, the optical density change gradually increases and tends to remain constant after the exposure time of 15 min. The feature may be resulted from the saturation of absorbed ozone molecules on the film surface after

sufficient ozone exposure time. The recovery of colored-NiO film to bleached state of can be also obtained by heating treatment. The experimental result showed that the colored-film could be recovered to be as-prepared condition after treatment at 150°C for approximately 30 min. Under heating or drying treatment, absorbed water molecules with their hydroxyl groups can be extracted from the films leading to the recovery from colored state. The characteristic phenomena of ozone-induced coloration of this NiO film can be forwardly applied as the feasible one-step method for optical density filter applications.

#### 4. Conclusion

Nickel oxide (NiO) thin film was deposited onto glass substrate by sol-gel spin-coating technique. The color of the film can be changed from bleach color to be dark brownish after UV/ozone exposure. The functional hydroxyl groups originated from the interaction of water molecules and UV play a key role on the coloration of the film. The change in optical density of more than 40% can be achieved after 5 min of treatment. The film annealed at 350°C exhibited a rather good coloration property with the variation of transmittance up to 80%. Further increasing ozone exposure time leads to greater change in optical density. The colored film can be easily recovered by thermal treatment at 150 °C within 30 min. The unique behaviour of this material can be applied as novel tunable neutral optical density filters and related optical elements.

#### Acknowledgment

This work has partially been supported by the National Nanotechnology Center (NANOTEC), NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand, through its program of Center of Excellence Network. Authors would like to thank Thai Microelectronic (TMEC) for FE-SEM measurement.

#### References

- [1] I. Porqueras and E. Bertran, *Thin Solid Films*, vol. 398/399, pp. 41, 2001.
- [2] B. Subramanian, M.Mohamedbrahim, V.Senthilkumar, K.R.Murali, VS.Vidhya, C. Sanjeeviraja and M.Jayachandran, *Physica B*. vol. 403, pp. 4104, 2008.
- [3] E.Ozkan Zayim, I.Turhan, F.Z.Tepehan and N.Ozer, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, vol. 92, pp. 167, 2008.
- [4] X.H. Xiaa, J.P. Tuaa, J. Zhanga, X.L. Wanga, W.K. Zhangb and H. Huangb, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, vol. 92, pp. 631, 2008.
- [5] T. Hiroto and A. Shigeaki, *Inorg. Chim. Acta.*, vol. 358, pp. 289, 2005.
- [6] A. Sawaby, M.S.Selim, M.A. Mostafa and A.Hosny, *Physica B*, vol. 405, pp. 3420, 2010.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# Study of Structural Properties of NiZnO Thin Films under UV/Ozone Treatment by Atomic Force Microscopy and Fourier Transform Infrared Spectroscopy

Russameeruk Noonuruk<sup>1,3\*</sup>, Wichan Techitdheera<sup>2</sup>, Wisanu Pecharapa<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> College of KMITL Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, Thailand

<sup>2</sup> School of Applied Physics, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, Thailand

<sup>3</sup> Thailand and Center of Excellence in Physics (ThEP Center), CHE, 328 SiAyutthaya RD, Bangkok, Thailand

\*Corresponding author, e-mail: russameeruk@gmail.com

## Abstract

NiZnO thin films were prepared from 0.3M nickel acetate and zinc acetate precursors by sol-gel spin-coating technique. The precursors were dissolved in ethanol and diethanolamine. The solution was stirred at 100 °C for 2 hr and then cooled down to the room temperature for 24 hr. The precursor was coated on glass substrates at speed of 2000 rpm and annealed at 350 °C for 2 hr. Under UV/Ozone exposure for few minutes, the color of the film drastically changes from transparent to deep brown color. The roughness and phase of NiZnO thin films before and after treatment were characterized by Atomic Force Microscopy (AFM). The AFM results exhibited distinguishable alternation in surface morphology and the increase of surface roughness after the films were under ozone exposure for specific time duration. The functional groups playing crucial roles on the change in color and surface morphology were additionally investigated by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The FTIR spectra of NiZnO thin films showed insignificant change with respect to the change of Zn composition and UV/Ozone treatment time.

## Background

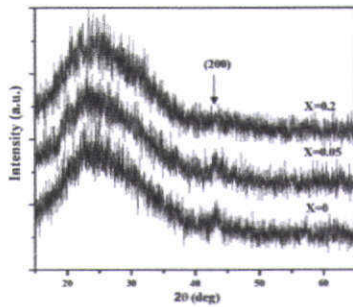
Nickel oxide and its related alloys have attracted considerable interests due to their importance in many applications in science and technology. NiO has been used in wide range of applications such as p-type transparent conducting film [1], chemical sensors [2], and electrochromic device [3]. NiO films have been prepared by various methods such as RF magnetron sputtering [4], chemical bath deposition [5], pulsed laser deposition [6], and sol-gel method [7]. Among these techniques, the sol-gel spin coating is one of well suited routes for the preparation of metal oxide thin films because of comparably inexpensive experimental arrangement, ease of adding dopant, high homogeneity, relatively low process temperature, reproducibility and mass production capability for uniform large area coatings. NiO is typically one of potential materials for electrochromic (EC) applications. EC materials can be changed the optical properties upon both ions and electrons insertion-extraction induced by external applied voltage. The general model for transition from colored to bleached states is reversible transformation between NiOOH and Ni(OH)<sub>2</sub> phases. The EC properties are mainly dependent on the structure of the films. Recently, many efforts have been devoted in order to improve the EC properties by replacing traditional EC layer. Xianchun Lou *et al.* reported on the influence boron doping into NiO on electrochromic

properties [8]. It was found that the increasing boron doping content could prevent the crystallization of NiO resulting in the enhancement of EC performance of the films. Furthermore, it was found that color of NiO can be changed by the presence of ozone exposure induced by UV irradiation. However, profound researches on UV/Ozone treatment of NiO-based materials are still very limited.

This present paper reports on effect of UV/Ozone treatment on the coloration, physical structure and surface morphologies of NiZnO thin films. The crystalline and surface morphology of the films were characterized by X-ray diffraction (XRD) and atomic force microscopy (AFM), respectively. The chemical bonding and functional groups of NiZnO films were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR).

## Materials and Methods

NiZnO thin films were deposited onto the glass substrates by sol-gel spin coating technique. 0.3M nickel(II) acetate tetrahydrate and zinc acetate dehydrate powder was dissolved in absolute ethanol and then 5ml-diethanolamine was added as sol stabilizer. The Zn/Ni molar concentration was controlled at 0, 0.5/10 and 2/10 corresponding to x=0, 0.05 and 0.2, respectively. The precursor was stirred at 100 °C for 2 hr and then aged for 24 hr at room temperature. Before deposition, the glass substrates were cleaned ultrasonically in acetone and isopropanol for 15 min, respectively. The



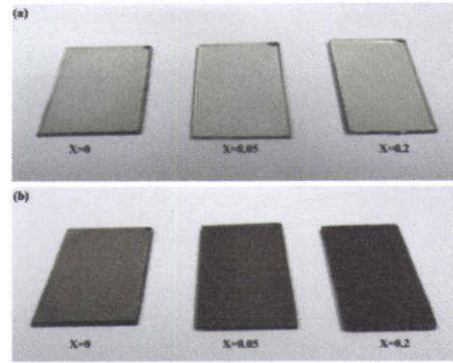
**Figure 1** The XRD patterns of NiZnO thin films with different Zn contents (0, 0.05 and 0.2).

precursor was coated on glass substrates by spinner at speed of 2500 rpm for 50 sec, followed by dry process at 100 °C. After that, the deposited films were annealed at 350 °C for 2 hr. Coloring of NiZnO thin films was generated by exposing the samples to ozone for 20 min using UV/Ozone generator. The crystalline and structure of the NiZnO films were characterized by XRD (Panalytical, x' Pert Pro MPD). The transmission spectra of NiZnO thin films in the colored and bleached states were investigated using UV-Vis spectrophotometer (Thermo Electron Corporation, Helios $\alpha$ ). The surface morphology and roughness of as-prepared films were examined by AFM (Seiko Instruments, SPA400). The chemical bonding and functional groups of NiZnO films was characterized by FTIR

**Results and Discussion**

The XRD spectra of the NiZnO films with different Zn-doping content of 0, 0.05, and 0.2 are exhibited in Fig. 1. A broad XRD pattern of all samples in the low  $2\theta$  region extending from  $20^\circ$  -  $40^\circ$  is a typical diffraction pattern of glass substrate. The noticeable diffraction peaks positioned at  $2\theta \sim 43^\circ$  is attributed to (200) orientation plane of cubic NiO. The XRD patterns reveal that the crystallinity of the films significantly decreases with increasing of Zn content. This behavior is associated to  $Zn^{2+}$  substitution of  $Ni^{2+}$  resulting in distortion of its structure [9].

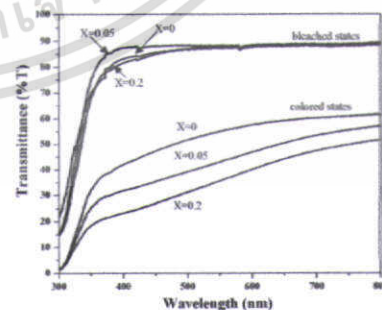
The photographs of NiZnO thin films in the before and after UV/Ozone treatment states with different Zn content are illustrated in Fig. 2 (a) and (b), respectively. The photographs show that the color of NiZnO thin films under UV/Ozone treatment can alter from transparent (bleached states) to dark brown (colored states) color. The color of the alloy film is changed to deep brown as Zn doping content increases. The optical transmittance spectra of NiZnO thin films in the bleached and colored states are exhibited in Fig.3. (a) and (b), respectively. The results of bleached states show that all films are highly transparent with corresponding transmittance of 80-90 %,



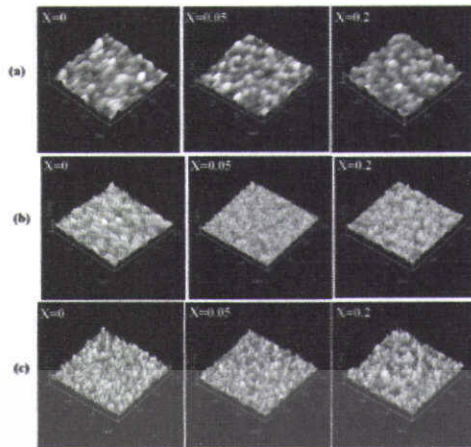
**Figure 2** The photographs of NiZnO thin films with different Zn content: (a) bleached states (b) colored states.

while the colored states show transmittance of 20-60 % in the visible region. During UV/Ozone treatment, combination of ozone and absorbed water molecules originated from incomplete baking or moisture in ambient air can generate functional hydroxyl groups on the surface of the film [10]. The transmittance of the colored film decreases drastically with increasing Zn doping content implying that the colored state of NiO film was strongly affected by Zn doping. Due to the Zn-induced crystallinity deterioration of NiO films, more hydroxyl group is able to insert in NiZnO thin film than bare NiO thin film resulting to the darker colored state of Zn-doped film.

The AFM images of NiZnO thin films with different UV/Ozone exposure times of 0, 10 and 20 min are shown in Fig. 4 (a), (b) and (c), respectively. The surface morphology of post-annealed NiZnO thin films with Zn content of 0, 0.05 and 0.2 were rather smooth with rms surface roughness of 3.65, 5.05 and 6.6 Å, respectively. The rms values imply that the roughness of the film increase slightly with increasing Zn composition. This AFM results display good correspondence with decreasing crystallinity revealed by XRD results. The surface roughness of NiZnO thin films increases rapidly after ozone exposure 10 min as



**Figure 3** The transmittance of bleached and colored states of NiZnO thin films with different Zn contents



**Figure 4** The AFM images of NiZnO thin films with different UV/Ozone exposed times: (a) 0 min, (b) 10 min and (c) 20 min as various Zn content.

shown in Fig. 4(b) and 5. However, the surface roughness decreases again after further exposure time up to 20 min. During ozone exposure, The presence of free hydroxyl group leads to the coloration of the film and the corresponding reaction can be expressed as follows,

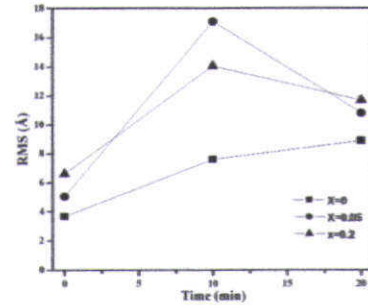


The formation of NiOOH on the surface of the films can alter the surface roughness of the films as seen from AFM images. This behavior may be associated with a function of the amount of chemical change into short-range ordered result from insertion of hydroxyl group into NiZnO thin films [11]. At certain exposure time, the absorption of hydroxyl groups on the film surface tends to reach the saturation resulting to the observable decrease of surface roughness.

The FTIR spectra of NiZnO thin films with different Zn composition are shown in Fig. 6. The bands occurring at  $\sim 418\text{ cm}^{-1}$  are attributed to the stretching vibration of the Ni-O bond [12]. The band at  $\sim 763\text{ cm}^{-1}$  gave the information about the vibrations of C=O stretching vibrations [13]. The bands in the region of  $912\text{ cm}^{-1}$  is assigned to  $CO_3^{2-}$  [14]. However, the FTIR spectra of NiZnO show insignificant change with Zn composition and UV/Ozone treatment.

**Conclusion**

The NiZnO films were successfully prepared by sol-gel spin-coating method. The XRD pattern revealed that the crystalline of the films decrease with increasing of Zn content. The photographs and their transmittance obviously indicated that the film with  $x=0.2$  performed the superior chromogenic efficiency comparing to the others. The AFM result suggests that the surface roughness of the film increase slightly with increasing Zn composition.

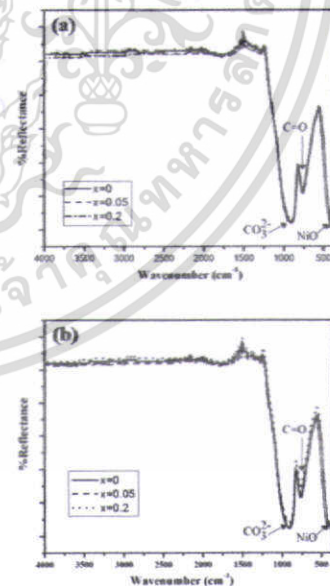


**Figure 5** The root-mean-square (rms) roughness value of NiZnO with different Zn content.

After UV/Ozone treatment, the surface roughness increases resulting from hydroxyl group insertion into NiZnO thin films. From FTIR results, the bands occurring at  $\sim 418\text{ cm}^{-1}$  of all films are attributed to the stretching vibration of the Ni-O bond. The FTIR spectra of NiZnO show unobservable alternation with Zn-doping content and UV/Ozone treatment time.

**Acknowledgements**

This work has partially been supported by the National Nanotechnology Center (NANOTEC), NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand, through its program of Center of Excellence Network. Authors would like to thank Rajamangala University of Technology Thanyaburi (RMUTT) for XRD measurement.



**Figure 6** The FTIR spectra of NiZnO thin films with various Zn content: (a) bleached states, and (b) colored states.

References

1. H. Ohta, M. Kamiya, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, UV-detector based on pn-heterojunction diode composed of transparent oxide semiconductor, p-NiO/n-ZnO, *Thin Solid Films* 445, 317-321 (2003).
2. V.V. Plashnitsa, V. Gupta, N. Miura, Mechanochemical approach for fabrication of a nano-structured NiO-sensing electrode used in a zirconia-based NO<sub>2</sub> sensor, *Electrochim Acta* 55, 6941-6945 (2010).
3. S.H. Lin, F.R. Chen, J.J. Kai, Electrochromic properties of nano-structured nickel oxide thin film prepared by spray pyrolysis method, *Appl Surf Sci* 254, 2017-2022 (2008).
4. S. Nandy, S.Goswami, K.K. Chattopadhyay, Ultra smooth NiO thin films on flexible plastic (PET) substrate at room temperature by RF magnetron sputtering and effect of oxygen partial pressure on their properties, *Appl Surf Sci* 256, 3142-3147 (2010).
5. W.F. Chen, S.Y. Wu, Y.F. Ferng, The electrochromic properties of nickel oxide by chemical deposition and oxidization, *Mater Lett* 60, 790-795 (2006).
6. I. Fasaki, A. Koutoulaki, M. Kompitsas, C. Charitidis, Structural electrical and mechanical properties of NiO thin films grown by pulsed laser deposition, *Appl Surf Sci* 257, 429-433 (2010).
7. E.O. Zayim, I. Turhan, F.Z. Tepehan, N. Ozer, Sol-gel deposited nickel oxide films for electrochromic applications, *Sol Energ Mat Sol C* 92, 164-169 (2008).
8. X. Lou, X. Zhao, X. He, Boron doping effects in electrochromic properties of NiO films prepared by sol-gel, *Sol Energy* 83, 2103-2108 (2009).
9. I.Y. Erdogan, The alloying effects on the structural and optical properties of nanocrystalline copper zinc oxide thin films fabricated by spin coating and annealing method, *J Alloy Compd* 502, 445-450 (2010).
10. H. Tachikawa, S. Abe, Structures and excitation energies of ozone-water clusters O<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n = 1-4), *Inorg Chim Acta* 358, 288-294 (2005).
11. K.S. Ahn, Y.C. Nah, Y.E. Sung, Surface morphological microstructural and electrochromic properties of short-range ordered and crystalline nickel oxide thin films, *Appl Surf Sci* 199, 259-269 (2002).
12. X.H. Xia, J.P. Tu, J. Zhang, X.L. Wang, W.K. Zhang, H. Huang, Electrochromic properties of porous NiO thin films prepared by a chemical bath deposition, *Sol Energ Mat Sol C* 92, 628-633 (2008).
13. Z. Wei, H. Qiao, H. Yang, L. Zhu, X. Yan, Characterization of NiO Nanoparticles by anodic arc plasma method, *J Alloy Compd* 479, 855-858 (2009).
14. M. Bhattacharya, Chemical synthesis and characterization of nickel powder, *The minerals Metals & Materials Society and ASM International* 2010.



## Characterization and ozone-induced coloration of $Zn_xNi_{1-x}O$ thin films prepared by sol-gel method

R. Noonuruk<sup>a,c</sup>, W. Techitdheera<sup>b</sup>, W. Pecharapa<sup>a,c,\*</sup>

<sup>a</sup> College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalokkrung Rd., Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

<sup>b</sup> School of Physics, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalokkrung Rd., Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

<sup>c</sup> ThEP Center, CHE, 328 Si Ayutthaya Rd, Bangkok 10400, Thailand

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 9 May 2011

Received in revised form 23 November 2011

Accepted 1 December 2011

Available online 11 December 2011

#### Keywords:

Nickel oxide

Zinc oxide

Ozone-induced coloration

Sol-gel deposition

Optical properties

Surface morphology

### ABSTRACT

$Zn_xNi_{1-x}O$  thin films were prepared by sol-gel spin coating method onto glass substrates in combination with annealing process. Effect of zinc content on the structural, optical and ozone-induced coloration properties of as-prepared films was investigated by X-ray diffraction, field emission-scanning electron microscope, atomic force microscopy and UV-VIS spectrophotometer, respectively. X-ray diffraction results reveal that the structures of all films are still cubic NiO structure. Average grain size of  $Zn_xNi_{1-x}O$  film increases with increasing annealing temperature and its crystallization is strongly affected by Zn content. Coloration of the films was obtained after UV/ozone exposure due to a presence of ozone-induced hydroxyl groups. Significant enhancement of coloration efficiency of the films is achieved as content of Zn increases.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Over decades, nickel oxide (NiO) has been extensively investigated because of its particular properties including excellent chemical stability and interesting electrical, optical and magnetic properties. Recently, NiO has been used in wide range of applications such as photocatalyst [1], antiferromagnetic material [2], gas sensor [3], p-type semiconducting layer [4–5], smart window [6] and electrochromic device [7]. NiO films have been fabricated by various physical and chemical techniques such as RF magnetron sputtering [8], pulsed laser deposition [9], chemical bath deposition [10], and sol-gel method [11]. Among these processes, sol-gel route method is an attractive process because of its simplicity, safety, inexpensive experimental arrangement, ease of doping, high homogeneity, relatively low process temperature, reproducibility and mass production capability for uniform large area coatings.

NiO is typically one of the potential materials for electrochromic applications since it exhibits strong optical property alternation upon both ion and electron insertion-extraction induced by external applied voltage [12], good cyclic reversibility and excellent durability. Many efforts have been devoted in order to improve coloration performance and functionality of NiO films. A. Al-Kaholout et al. [13] reported on an adjustment of electrochromic performance of NiO-based devices by two sol-gel-processed coating of anodic NiO-TiO<sub>2</sub>

and CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> layer. These two layers took the main responsibility on significantly improved EC properties and highly reversible behavior of the devices. An idea for improving the coloration performance of NiO film by doping with variety of elements has been recently proposed as one of the effective techniques. N. Penin et al. [14] gave a report on the influence of tungsten addition on electrochromic performance enhancement including durability and cyclability of laser-deposited NiO thin films. E. Avendano et al. [15] showed that an enhancement of short-wavelength transmittance in bleached state of NiO films was achieved by wide variety of metal additives such as Mg, Al, Zr or Ta. X. Lou et al. [16] prepared boron-doped nickel oxide electrochromic films by sol-gel route and acknowledged that the increasing boron content prevented the crystallization of NiO, resulting in the enhancement of electrochromic properties of the films. Besides the mentioned additives, Zn is a promising transition metal element that can be used as an appropriate additive for NiO due to close ionic radius parameter. Furthermore, it was reported that NiO-based films could be colored by a presence of ozone exposure induced by UV irradiation [17,18]. This process is an interesting technique that can be utilized for facile device assembly and large-scale production. Nevertheless, researches on  $Zn_xNi_{1-x}O$  thin films are still very limited [19,20] and no information is available in literatures on the study of its coloration performance under ozone exposure. In this work, an attempt was made to prepare  $Zn_xNi_{1-x}O$  thin films on glass substrate by sol-gel spin coating method and to control color of the films using ozone induced by UV irradiation. An influence of Zn composition on the physical, optical and coloration performance of as-deposited films was extensively investigated.

\* Corresponding author. Tel.: +66 816116884; fax: +66 23264733.  
E-mail address: [kpewisan@gmail.com](mailto:kpewisan@gmail.com) (W. Pecharapa).

## 2. Experimental details

$Zn_xNi_{1-x}O$  thin films with various Zn compositions ( $x=0, 0.05, 0.1, 0.2$ ) were prepared by sol-gel spin-coating method. Nickel acetate tetrahydrate and zinc acetate dihydrate was used as Ni and Zn source, respectively. Nickel (II) acetate tetrahydrate 98% ( $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ ) and zinc acetate dihydrate ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ) was purchased from Aldrich and Ajax Finechem Pty Ltd, respectively. The stock solution was prepared by mixing of 0.3 M nickel(II) acetate and zinc acetate dissolved in absolute ethanol and then 5 ml-diethanolamine ( $HN(CH_2CH_2OH)_2$ ) was added as a sol stabilizer. The precursor was vigorously stirred at 70 °C for 2 h and then aged for 24 h at room temperature. Before deposition, glass substrates were cleaned ultrasonically in acetone and isopropanol for 10 min, respectively. The precursor was coated on the glass substrates by a spinner at speed of 2500 rpm for 50 s, followed by dry process at 100 °C. The process was repeated 6–8 times to reach required thickness. Finally, as-deposited films were annealed at a different temperature in the range of 300–450 °C for 2 h. Differential-Thermal Analyses (DTA, Perkin Elmer Pyris) of the sol-gel was conducted in air with a heating rate of 2 °C/min to investigate thermal behavior of this solution. Structural properties of  $Zn_xNi_{1-x}O$  thin films were characterized by X-ray diffraction (XRD, Panalytical x'Pert Pro MPD) using Cu-K $\alpha$  radiation, operated at 40 kV and 30 mA over a  $2\theta$  in the range of 15–65°. The diffraction patterns were recorded with a scanning rate 2°/min. Surface morphologies and film thickness were examined by field emission-scanning electron microscope (FE-SEM, Hitachi S-4700) operated at 10 kV after coating with gold. The surface topographies and roughness were monitored by atomic force microscopy (AFM, Seiko Instruments, SPA400) using non-contact mode. The optical properties of the films were investigated using UV-vis spectrophotometer (Thermo Electron Corporation Helios $\alpha$ ). Coloration of  $Zn_xNi_{1-x}O$  film was generated by exposing the samples to ozone using UV/ozone processing unit for various exposure times. Bleaching process of colored film was conducted using conventional thermal heating at 150 °C. The transmittances of colored and bleached state were measured by UV-vis spectrophotometer in a wavelength range of 300–800 nm.

## 3. Results and discussion

Differential-Thermal Analyses were conducted on nickel (II) acetate tetrahydrate and zinc acetate dihydrate stock solution to investigate its thermal behavior. Two steps of weight losses in temperature regions of 50–150 °C and 230–290 °C are shown in Fig. 1. The first weight loss observed by an endothermic peak position situated at 155 °C attributes to the dehydration of water in the mixed solution [21,22]. The second stage which is exhibited by distinct endothermic peak centered at 293 °C is ascribed to the decomposition of residual organics prior to the formation of nickel oxide [23,24]. No further change is observed as the temperature is above 300 °C. The XRD patterns of as-prepared films annealed at various temperatures and with various Zn contents are illustrated in Fig. 2(a) and (b), respectively. A broad XRD pattern appeared in all samples in the low  $2\theta$  region extending from 20° to 40° is typical diffraction pattern of a glass substrate. The noticeable diffraction peaks positioned at  $2\theta=37.2^\circ$  and  $43^\circ$  correspond to (111), (200) orientation plane of cubic phase NiO [25], respectively, indicating the formation of polycrystalline  $Zn_xNi_{1-x}O$  films after annealing process. A growth along the (200) plane is likely to be the preferable orientation of these films. In Fig. 2(a), the XRD peak intensity becomes stronger as annealing temperature arises suggesting that the crystallinity of the film significantly improves with increasing annealing temperature. This feature is attributable to the removal of residual organics or interlayer water from the transformation of  $Ni(OH)_2$  to NiO [26] and the decrease in strain and dislocation density [27] during heat treatment at higher temperature. Meanwhile, Fig. 2(b) shows the XRD patterns of  $Zn_xNi_{1-x}O$  thin films

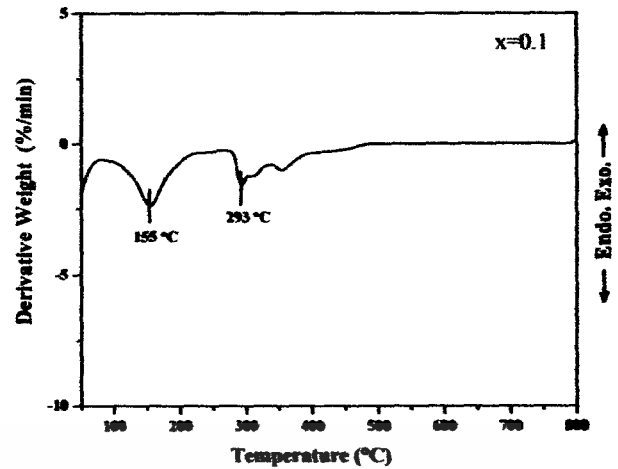


Fig. 1. DTA curves of nickel acetate and zinc acetate sol-gel precursor with Zn content;  $x=0.1$ .

with different Zn contents at annealing temperature of 350 °C. As seen in the patterns, the crystallization quality of NiO evidently degrades when Zn concentration increases, accompanying the deterioration of the diffraction intensity of (200) reflection with increasing Zn composition. At this stage, it is conceived that the introduction of Zn into NiO plays a key role on a decrease of its crystallinity due to a distortion of

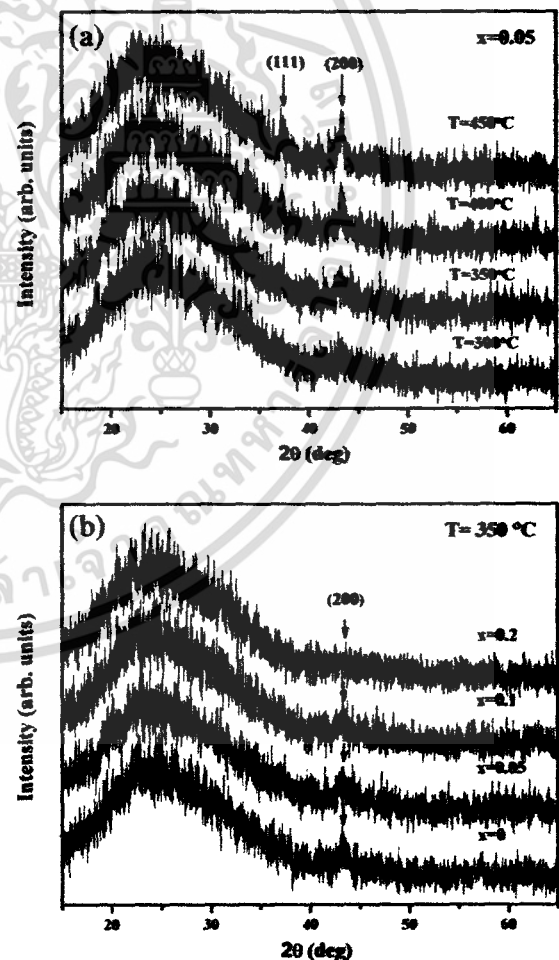


Fig. 2. XRD patterns of (a)  $Zn_{0.05}Ni_{0.95}O$  film annealed at various annealing temperatures and (b)  $Zn_xNi_{1-x}O$  prepared with different Zn contents and annealed at 350 °C.

the lattice [28]. However, the location of (200) peak exhibits ignorable change as Zn content increases implying a good compatibility of  $Zn^{2+}$  ion for  $Ni^{2+}$  ion in the lattice without alteration of its structure. This feature is in good agreement with previous literature conducted by Park and Kim [19] who reported that the crystalline structure of NiO remained cubic phase as Zn composition was less than 31%.

Fig. 3(a) shows a cross section image of as-prepared film with Zn content;  $x=0.1$ , indicating the consistence of the film formation on glass substrate. Its average thickness evaluated from SEM image is approximately 200 nm. The surface SEM micrographs of  $Zn_xNi_{1-x}O$  thin films annealed in air at different temperatures are shown in Fig. 3(b)–(e). All SEM images exhibit the uniform grain distribution implying that well-defined crystalline  $Zn_xNi_{1-x}O$  thin films can be attained by this deposition technique. The grains of as-prepared films exhibit significant increase in their size with increasing annealing temperature from 300 °C to 450 °C. These SEM results are in good accession with the results analyzed from XRD data.

The optical transmittance spectra of  $Zn_xNi_{1-x}O$  films prepared at different annealing temperatures and various Zn compositions are represented in Fig. 4(a) and (b), respectively. The results show that as-prepared films are highly transparent with corresponding transmittance of 80–90% in a visible region. In addition, all transmission spectra indicate sharp absorption edge in the wavelength region of 300–350 nm suggesting a good semiconductor behavior with direct optical band gap. The corresponding direct optical band gaps of  $Zn_xNi_{1-x}O$  films can be calculated by following equation [29];

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (1)$$

where  $E_g$  is optical band gap,  $h\nu$  is photon energy and  $A$  is constant.  $\alpha$  is an absorption coefficient which is typically extracted from the following expression;

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{I_0}{I} = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T} \quad (2)$$

where  $d$  is film thickness and  $T$  is its transmittance. The corresponding optical band gap energies interpreted from the interception of  $(\alpha h\nu)^2$  versus  $h\nu$  are depicted as an inset of each figure. The results indicate that the optical band gap energies of  $Zn_xNi_{1-x}O$  films prepared at different annealing temperatures and different Zn contents are in the range of 3.74–3.76 eV and show insignificant change as either annealing temperature or Zn content varies. These optical band gap values are good agreeable with corresponding results reported in previous published work [30].

The photographs of as-prepared  $Zn_xNi_{1-x}O$  thin films with different Zn contents and their coloration under UV/ozone exposure are illustrated in Fig. 5(a) and (b), respectively. The photographs show that the color of  $Zn_xNi_{1-x}O$  films exposed to UV/ozone atmosphere for 20 min can be altered from transparent to dark brown color (colored state). Color of the film further changes to deep brown as Zn composition increases, reflecting the enhancement of coloration efficiency (CE) of the film by the accompaniment of Zn additive. The colored-state transmission spectra of NiO film and  $Zn_{0.2}Ni_{0.8}O$  film exposed to UV/ozone for 0–20 min are exhibited in Fig. 6(a) and (b), respectively. After exposure for 5 min, rapid decrease of transmittance in visible region was clearly observed in both films. Further decrease in optical transmittance was attained for further exposure time up to 20 min. In

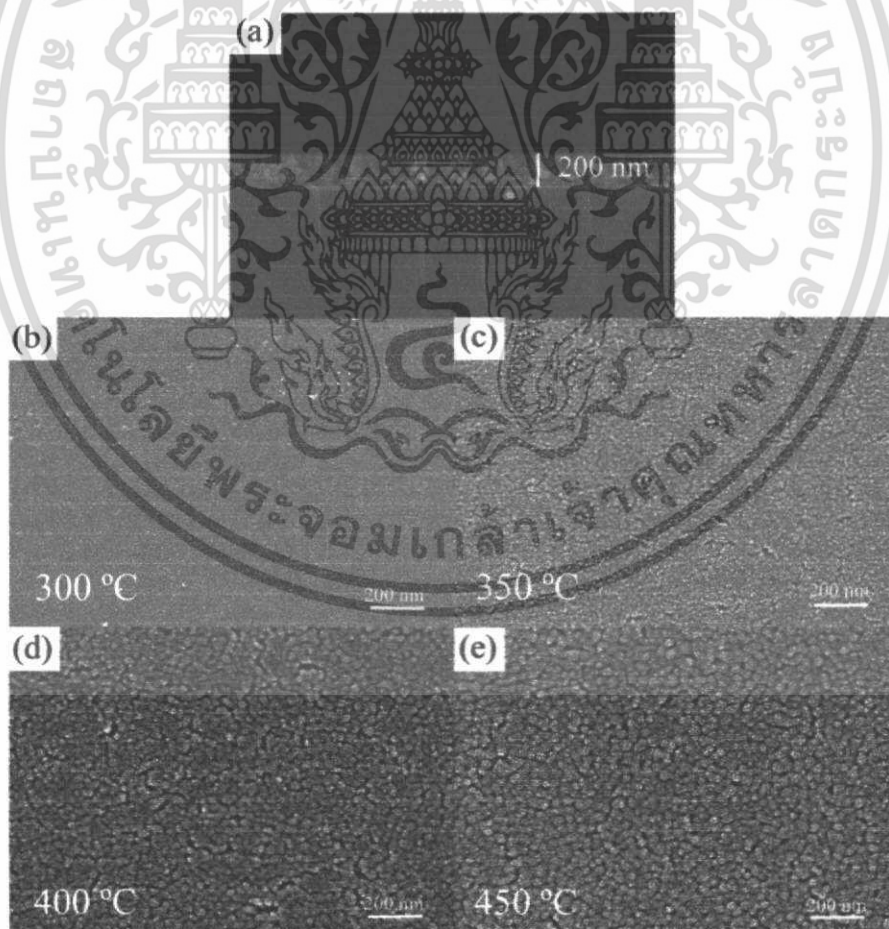


Fig. 3. (a) Cross-section image of as-prepared  $Zn_xNi_{1-x}O$  and SEM images of  $Zn_xNi_{1-x}O$  films annealed at (b) 300 °C, (c) 350 °C, (d) 400 °C and (e) 450 °C.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

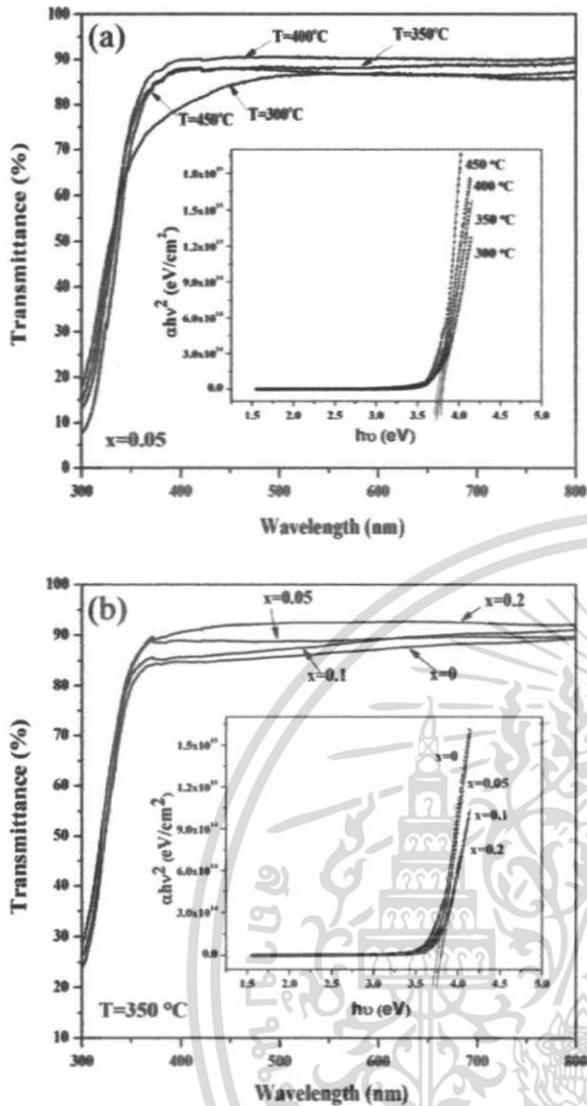


Fig. 4. Transmittance spectra and optical band gap (inset in figure) of (a)  $Zn_{0.05}Ni_{0.95}O$  films prepared at different annealing temperatures and (b)  $Zn_xNi_{1-x}O$  films annealed at 350 °C with different Zn contents.

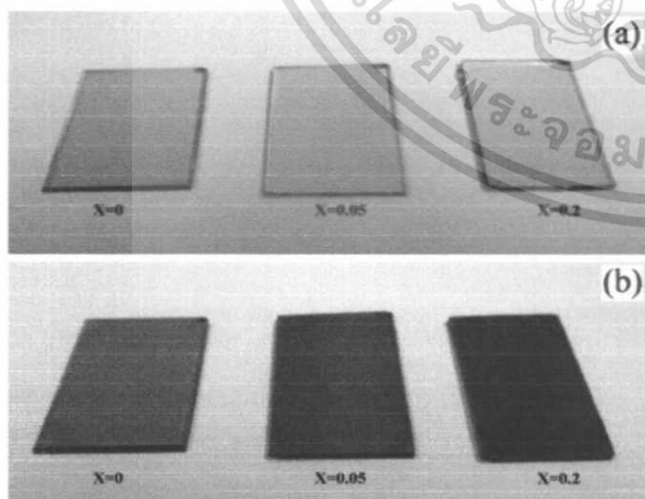


Fig. 5. Photographs of  $Zn_xNi_{1-x}O$  with different Zn contents, (a) as-prepared films and (b) colored-stated  $Zn_xNi_{1-x}O$  films after UV/ozone exposure time of 20 min. (all films were annealed at 350 °C).

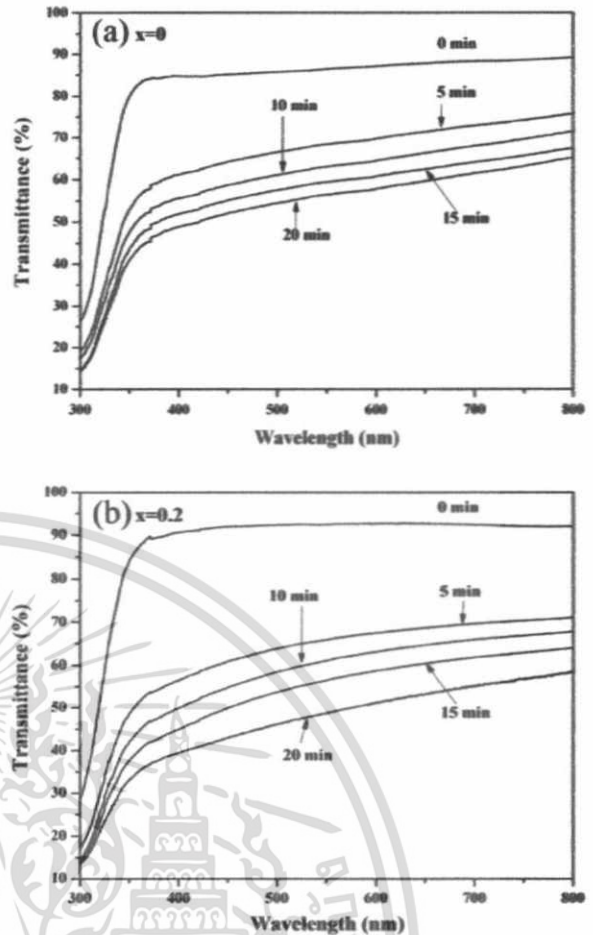
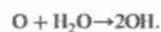


Fig. 6. Transmittance spectra at different UV/ozone exposure time of  $Zn_xNi_{1-x}O$  films with Zn content of (a)  $x=0$  and (b)  $x=0.2$ .

addition,  $Zn_{0.2}Ni_{0.8}O$  film displayed superiority in color changing rate to NiO film. During UV/ozone treatment, involved mechanisms leading to the generation of functional hydroxyl groups can be summarized by the following reaction schemes;



First, an oxygen molecule ( $O_2$ ) can split into two free oxygen atoms (O, free radicals) by high energy ultraviolet. One of these atoms combines with another oxygen molecule in air and forms a molecule of ozone ( $O_3$ ). This ozone molecule absorbs UV radiation and breaks down into a free oxygen atom and a molecule of ordinary oxygen and it reacts with several atmospheric molecules. The reaction of free oxygen atom with water molecule or moisture can generate a hydroxyl radical (OH) which is key reactive in coloration of NiO film [31]. The presence of free hydroxyl group consequently induces

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

to the coloration of the film and the corresponding reaction can be described by following equation [32];



In addition, as the exposure time increases, more hydroxyl groups are introduced into the film guiding to further decrease in its transmittance. The CE of an electrochromic film can be also represented by corresponding optical density change ( $\Delta OD$ ) calculated from Eq. (5);

$$\Delta OD = \log \frac{T_b}{T_c} \quad (5)$$

where  $T_b$  is the bleaching transmittance and  $T_c$  is the coloring transmittance. The calculated values for  $\Delta OD$  with respect to wavelength of  $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  films with different Zn composition are illustrated in Fig. 7(a). The results shown in Fig. 7(a) obviously indicate that the  $\text{Zn}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}$  film performs higher CE than the others. However, further increasing Zn composition results to insignificant improvement in CE of the film (data not shown). This result suggests that the optimized condition of Zn composition in the film is important for the enhancement of coloration performance. Furthermore, in Fig. 7(a), the change in optical density of the film reaches the maximum in a wavelength region of 340–350 nm, showing that the ozone-induced coloration of  $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  film is highly sensitive to ultraviolet. This characteristic manner may be attributed to the wavelength dependence of optical

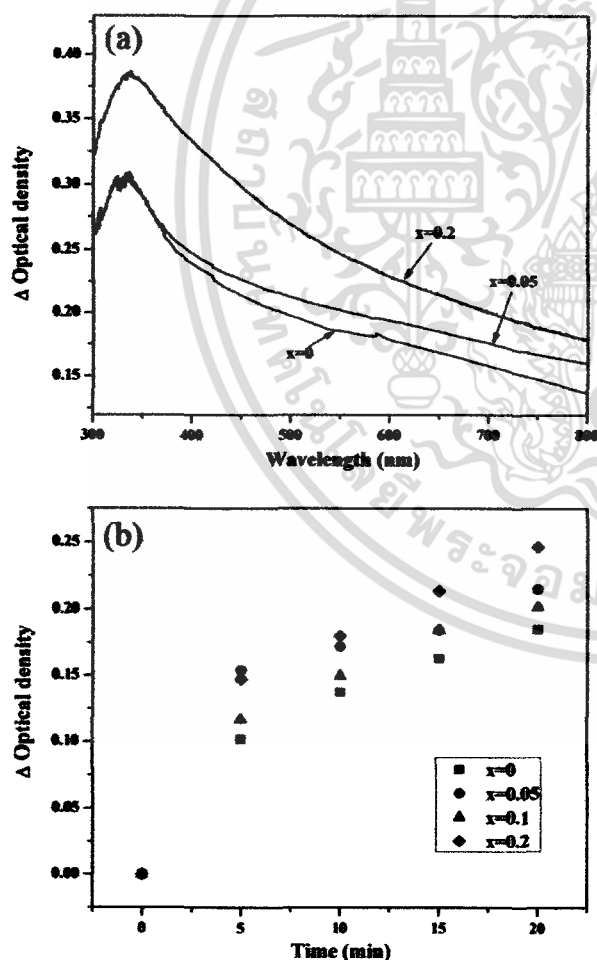


Fig. 7. Optical density change of  $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  films as a function of (a) wavelength and (b) time at 550 nm, with various Zn contents after UV/ozone exposure time of 20 min.

absorption property of  $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  films [30]. Fig. 7(b) shows the optical densities measured at 550 nm of the colored  $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  films with different Zn compositions as a function of exposure time. The optical density changes of all films rapidly increase after exposure time for 5 min and thereafter linearly increase. It is clearly noticed that the greatest change in optical density of  $\text{Zn}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}$  film after exposure for 20 min can reach 0.25, which is much larger than that of NiO film. Possible mechanisms anticipated to the influence of Zn additive on the enhancement of CE are proposed. Due to size difference of ionic radius of  $\text{Zn}^{2+}$  (0.74 Å) [33] and  $\text{Ni}^{2+}$  ion (0.69 Å) [34],  $\text{Zn}^{2+}$  ion diffused into NiO crystal lattice may degrade the crystallization of NiO or reduce the size of NiO particles accompanying the XRD results. Similar behaviors were found in  $\text{B}_2\text{O}_5$ -doped and Cu-doped NiO thin films [16,35]. This alternation can probably furnish greater surface area and more open lattice, leading to the ease of the OH insertion and diffusion through the NiO lattice and the CE improvement [35,36].

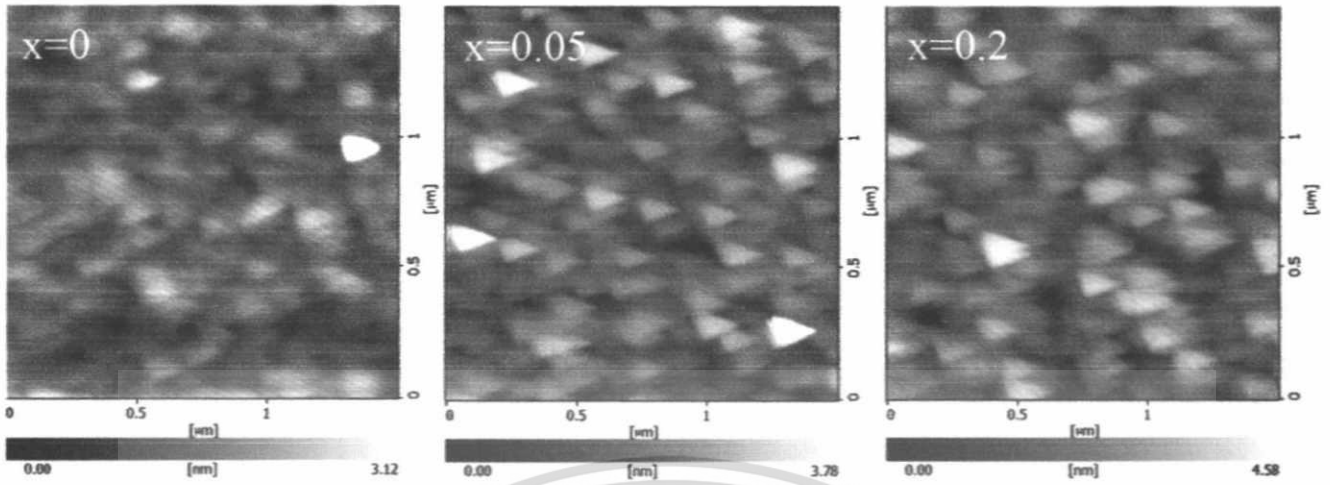
The AFM images of as-prepared and colored  $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  thin films by UV/ozone treatment for 10 min are shown in Fig. 8(a) and (b), respectively. The surface topographies of as-prepared films with Zn composition;  $x=0, 0.05, 0.2$  were rather ragged with root-mean-square (rms) surface roughness of 3.65, 5.05 and 6.60 Å, respectively. The values imply that the roughness of  $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  film increases slightly with increasing Zn content. As seen in Fig. 8(b), the surface topographies of all colored  $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  films were changed significantly after ozone exposure for 10 min. The corresponding rms roughness of color state considerably increases up to 14.05 Å for  $\text{Zn}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}$  film. During ozone exposure, the presence of free hydroxyl groups results to the chemical change and the formation of short-range ordered NiOOH on the film surface, which can modify the film surface morphologies [37]. The increasing surface roughness of colored film was observed as the Zn concentration increased indicating the amelioration of chemical change amount on film surface.

The recovery of  $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  films from colored state to bleached state was readily carried out by conventional heating treatment at 150 °C. The corresponding transmission spectra of bleached state of  $\text{Zn}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}$  film are exhibited in Fig. 9. The transmittance in visible region gradually increases in accordance with increasing heat treatment time. The transmittance result additionally displays that the colored-film is recovered to be as-prepared condition after treatment for approximately 15 min. Under heating treatment, NiOOH or short-range ordered phase can be thermally decomposed and eliminated from the films leading to the recovery to the bleached state. Longer baking time results to the better bleaching of the film and then back to original state of as-prepared condition after sufficient treatment time.

#### 4. Conclusion

$\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  films were prepared by sol-gel spin-coating method. DTA results suggest that the precursor changes to NiO structure at about 300 °C. The XRD and FE-SEM results reveal that the average grain size of  $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  films increase as an annealing temperature increases meanwhile the increasing Zn composition causes the deterioration of the film crystallinity. As-prepared films are highly transparent in visible region and the corresponding optical band gap energies insignificantly change as Zn composition varies. The coloration of  $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  films caused by the presence of hydroxyl group was attained by exposing the films to ozone atmosphere. The results interpreted from optical density change indicate that the  $\text{Zn}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}$  film performed superior coloration efficiency. Over-all results indicate that Zn additive into NiO film has strong influence on the enhancement of coloration performance and crystallization of the films.

(a) as-prepared state



(b) colored state

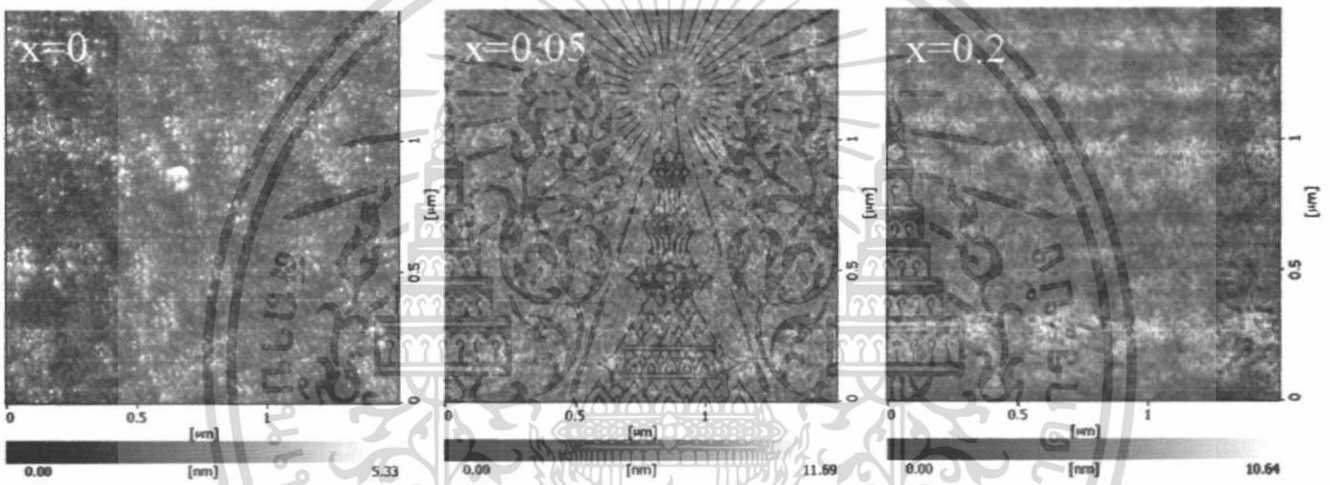


Fig. 8. AFM images of  $Zn_xNi_{1-x}O$  with different Zn contents. (a) as-prepared films and (b) colored-stated  $Zn_xNi_{1-x}O$  films after UV/ozone exposure time of 10 min (all films were annealed at 350 °C).

Acknowledgments

This work has partially been supported by the National Nanotechnology Center (NANOTEC), NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand, through its program of Center of Excellence Network. Authors would like to thank Thai Microelectronic (TMEC) for FE-SEM measurement and Rajamangala University of Technology Thanyaburi (RMUTT) for XRD measurement.

References

- [1] T. Sreethawong, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, *Int. J. Hydrogen Energy* 30 (2005) 1053.
- [2] M. Rubinstein, R.H. Kodama, S.A. Kodama, S.A. Makhlof, *J. Magn. Magn. Mater.* 234 (2001) 289.
- [3] H. Steinebach, S. Kannan, L. Rieth, F. Solzbacher, *Sens. Actuator B-chem.* 151 (2010) 162.
- [4] Y.M. Lee, C.H. Lai, *Solid State Electron.* 53 (2009) 1116.
- [5] S. Nandy, S. Goswami, K.K. Chattopadhyay, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 3142.
- [6] R. Baetens, B.P. Jelle, A. Gustavsen, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 94 (2010) 87.
- [7] H. Liu, W. Zheng, X. Yan, B. Feng, *J. Alloys Compd.* 462 (2008) 356.
- [8] H.L. Chen, Y.M. Lu, W.S. Hwang, *Surf. Coat. Technol.* 198 (2005) 138.
- [9] D. Franta, B. Negulescu, L. Thomas, P.R. Dahoo, M. Guyot, I. Ohlidal, J. Mistrik, T. Yamaguchi, *Appl. Surf. Sci.* 244 (2005) 426.
- [10] X.H. Xia, J.P. Tu, J. Zhang, X.L. Wang, W.K. Zhang, H. Huang, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 92 (2008) 628.

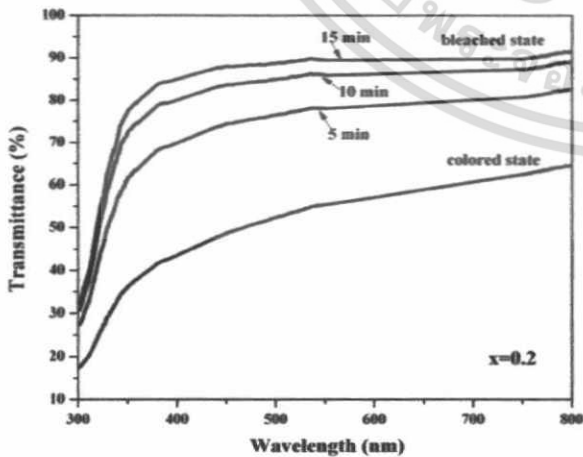


Fig. 9. Transmission spectra of bleached state of  $Zn_{0.2}Ni_{0.8}O$  film with different heating times. (heating temperature = 150 °C).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [11] E.O. Zayim, I. Turhan, F.Z. Tepehan, N. Ozer, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 92 (2008) 164.
- [12] B. Subramanian, M. Mohamed Ibrahim, V. Senthilkumar, K.R. Murali, V.S. Vidhya, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, *Physica B* 403 (2008) 4104.
- [13] A.A. Kahlout, A. Pawlicka, M. Aegerter, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 90 (2006) 3583.
- [14] N. Pezín, A. Rougier, L. Laffont, P. Poizot, J.M. Tarascon, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 90 (2006) 422.
- [15] E. Avendaño, A. Azens, G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 84 (2004) 337.
- [16] X. Lou, X. Zhao, X. He, *Sol. Energy* 83 (2009) 2103.
- [17] A. Azens, L. Kullman, C.G. Granqvist, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 76 (2003) 147.
- [18] E. Avendaño, A. Kuzmín, J. Purans, A. Azens, G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, *Phys. Scr.* T115 (2005) 464.
- [19] Y.R. Park, K.J. Kim, *J. Cryst. Growth* 258 (2003) 380.
- [20] D.D. Dogan, Y. Caglar, S. Ilıcın, M. Caglar, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 2461.
- [21] R.C. Korosec, P. Bukovec, *Thermochim. Acta* 410 (2004) 65.
- [22] J.H. Torres, A.M. Galvan, *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 2029.
- [23] R.C. Korosec, P. Bukovec, B. Pihlar, J.P. Gomisek, *Thermochim. Acta* 402 (2003) 57.
- [24] D. Raoufi, T. Raoufi, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 5812.
- [25] S.H. Lin, F.R. Chen, J.J. Kai, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 3357.
- [26] K.K. Purushothaman, G. Muralidharan, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 93 (2009) 1195.
- [27] S. Lalitha, R. Sathyamoorthy, S. Senthilarasu, A. Subbarayan, K. Natarajan, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 82 (2004) 187.
- [28] Z. He, Z. Ji, S. Zhao, C. Wang, K. Liu, Z. Ye, *Sol. Energy* 80 (2006) 226.
- [29] A.A. Al-Ghamdi, W.E. Mahmoud, S.J. Yaghmour, F.M. Al-Marzouki, *J. Alloys Compd.* 486 (2009) 9.
- [30] A. Sawaby, M.S. Selim, S.Y. Marzouk, M.A. Mostafa, A. Hosny, *Physica B* 405 (2010) 3412.
- [31] E. Silvente, R.C. Richter, M. Zheng, E.S. Saltzman, A.J. Hynes, *Chem. Phys. Lett.* 264 (1997) 309.
- [32] H. Kamal, E.K. Elmaghraby, S.A. Ali, K. Abdel-Hady, *Thin Solid Films* 483 (2005) 330.
- [33] I.Y. Erdogan, *J. Alloys Compd.* 502 (2010) 445.
- [34] G. Feng, S. Zhou, J. Bao, X. Wang, S. Xu, J. Qiu, *J. Alloys Compd.* 457 (2008) 506.
- [35] L. Zhao, G. Su, W. Liu, L. Cao, J. Wang, Z. Dong, M. Song, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 3974.
- [36] C.O. Avellaneda, P.R. Bueno, L.O.S. Bulhões, *J. Non-Cryst. Solids* 290 (2001) 115.
- [37] K.S. Ahn, Y.C. Nah, Y.E. Sung, *Appl. Surf. Sci.* 199 (2002) 259.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้