ภาคผนวก

มหาวิทยาลัยบูรพา
Burapha University

ภาคผนวก ก

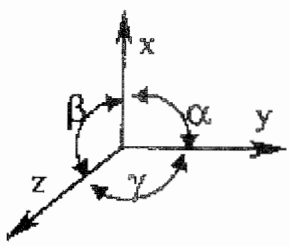
การคำนวณหาค่าคงที่แลตทิซ (Lattice Constants) และขนาดผลึก (Crystallite Size)

มหาวิทยาลัยบูรพา
Burapha University

การคำนวณหาค่าคงที่แลตทิซ (Lattice Constants)

โครงสร้างผลึก (Crystal Structure)

ในการศึกษาโครงสร้างผลึกที่เข้าใจง่ายขึ้นเราจะกำหนดแกนสมมุติและมุมขึ้นภายในรูปผลึกซึ่งมีอะตอมอยู่ตามเหลี่ยมมุมต่าง ๆ ในทิศทาง 3 มิติ (ภาพที่ ก-1 ประกอบ) โดยให้



a, b, c เป็นระยะห่างระหว่างอะตอม เรียกว่า สเปซแลททิซ (Space lattice) มีหน่วยเป็นแองสตอม (Å) โดยที่ 1 Angstom = 10^{-10}m.

x, y, z เป็นแกนสมมุติอ้างอิงโดยมีจุดกำเนิด O (Origin) อยู่ตรงตำแหน่งอะตอมหนึ่ง ๆ ของหน่วยเซลล์หนึ่ง เรียกว่า แลททิซเวคเตอร์ (Lattice vector)

α, β, γ เป็นมุมที่เกิดขึ้นภายในผลึกอยู่ระหว่างแกน x, y, z

ภาพภาคผนวก ก-1 แกนสมมุติและมุมขึ้นภายในรูปผลึก

สเปซแลททิซ (Space Lattice) มีอยู่ทั้งหมด 230 แบบด้วยกัน แต่จะสรุปลงเหลือเพียง 14 แบบใหญ่ ๆ ด้วยกันและมีรูปแบบที่สอดคล้องกับโครงสร้างระบบผลึก (Crystal structure) ได้ 7 ระบบด้วยกันคือ

1. ไตรคลินิก (Triclinic) แกนทั้ง 3 แกนยาวไม่เท่ากัน แกนทั้ง 3 แกนทำมุมไม่เท่ากันและไม่ตั้งฉากกัน

2. โมโนคลินิก (Monoclinic) แกนทั้ง 3 แกนยาวไม่เท่ากัน มีแกน 2 แกนที่จะทำมุมตั้งฉากกัน แต่แกนที่ 3 ไม่ตั้งฉาก

3. ออร์ทอรอห์มนิก (Orthorhombic) หรือ โอห์มบิก (Rhombic) แกนทั้ง 3 แกนยาวไม่เท่ากัน แต่ทุกแกนจะทำมุมตั้งฉากกันและกัน

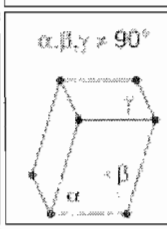
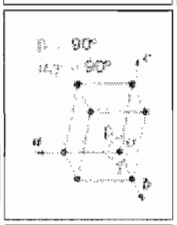
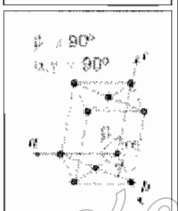
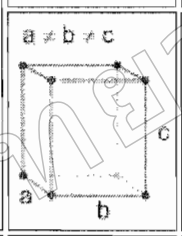
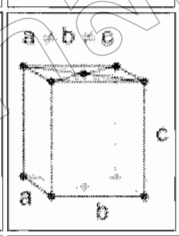
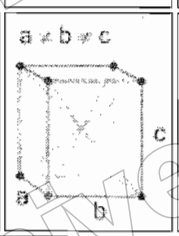
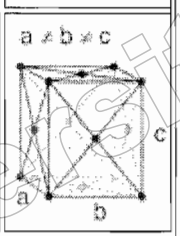
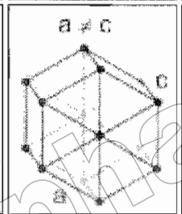
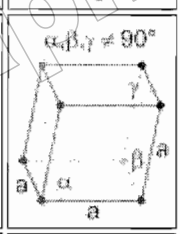
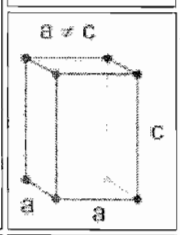
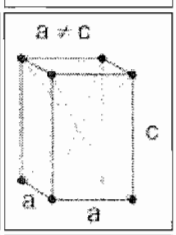
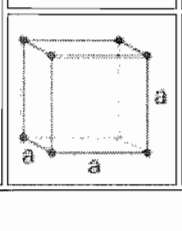
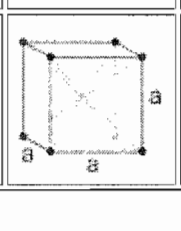
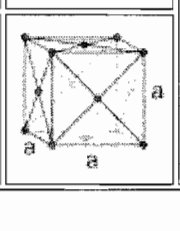
4. เตตระโกนอล (Tetragonal) มีแกน 2 แกนยาวเท่ากันแต่อีกแกนหนึ่งจะสั้น หรือบางกว่า แกนทั้ง 3 แกน ทำมุมตั้งฉากกันและกัน

5. โอห์บอฮีดรอล (Rhombohedral) แกนทั้ง 3 แกนยาวเท่ากัน แกนทั้ง 3 แกนทำมุมเท่ากัน แต่ทั้ง 3 มุมไม่เป็น 90 องศา

6. เฮกซะโกนอล (Hexagonal) มีแกน 3 แกนอยู่ในแนวระนาบ (Plane) ทำมุมภายในเท่ากับ 120 องศา ต่อกัน แกนที่ 4 ทำมุม 90 องศา กับแนวระนาบ (Plane) แกน 3 แกนแรกจะเท่ากันแต่จะไม่เท่ากับแกนที่ 4

7. สี่เหลี่ยมจัตุรัส (Cubic) แกนทั้ง 3 แกนยาวเท่ากันและตั้งฉากซึ่งกันและกัน

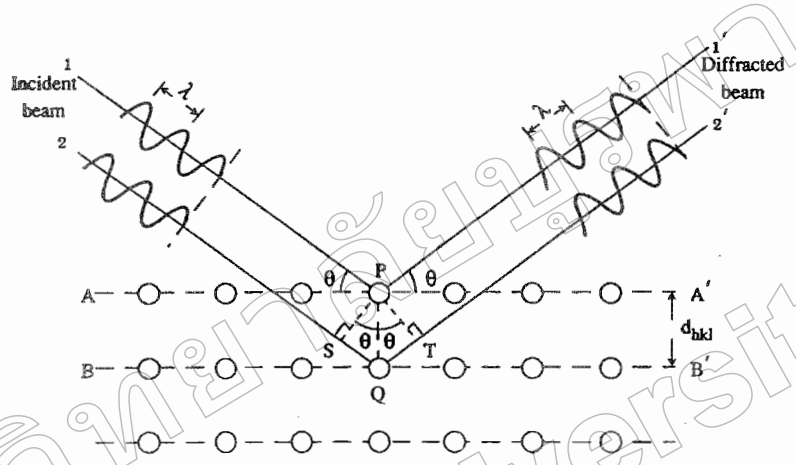
มหาวิทยาลัยบูรพา Burapha University

ระบบผลึก	แลตทิซ			
ไตรคลินิก (triclinic)				
โมโนคลินิก (monoclinic)	simple 	Centered 		
ออร์โธรอมบิก (orthorhombic)	simple 	base-centered 	body-centered 	face-centered 
เฮกซาโกนอล (hexagonal)				
รอมโบฮีดรัล (rhombohedral) (trigonal)				
เตตระโกนอล (tetragonal)	simple 	body-centered 		
คิวบิค (isometric)	simple 	body-centered 	face-centered 	

มหาวิทยาลัยบูรพา Burapha University

โดยปกติแล้วไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล ในงานวิจัยนี้พบว่าฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์เจือไนโตรเจนที่เคลือบด้วยระบบ รีแอคตีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล

<u>กฎของแบรกก์ (Bragg's law)</u>



ภาพภาคผนวก ก-2 แบบจำลองการเรียงตัวของอะตอม

$$2d_{hkl}\sin\theta \quad = \quad n\lambda \qquad \text{(ก-1)}$$

เมื่อ d_{hkl} เป็นระยะห่างระหว่างระนาบผลึก ($h\,k\,l$)

θ เป็นมุมตกกระทบและมุมสะท้อน เมื่อวัดจากแนวระนาบ (ในหน่วย radians)

n ลำดับการสะท้อน

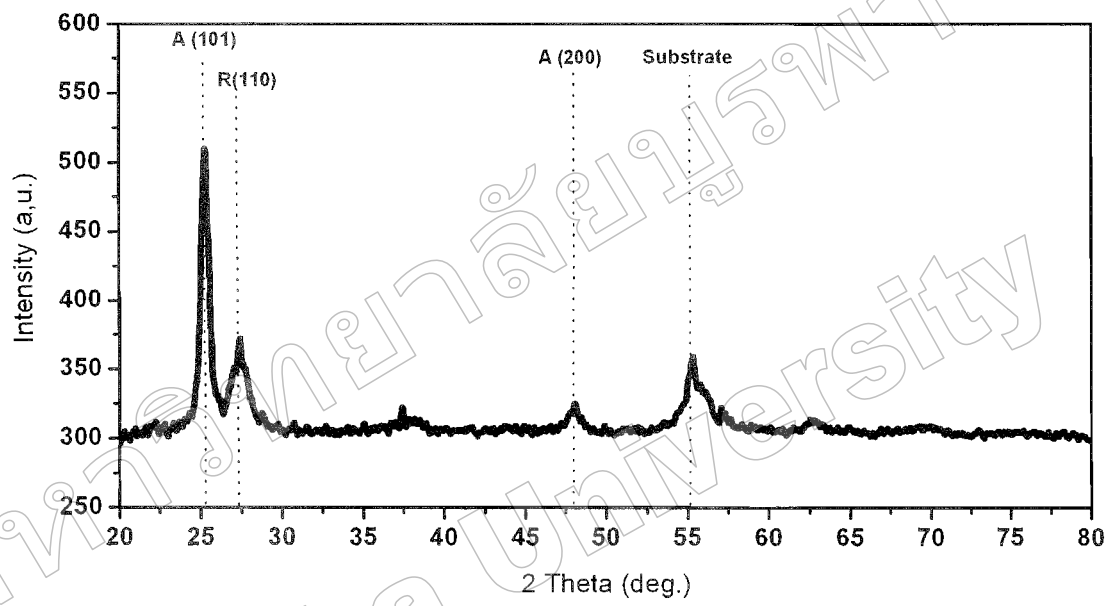
λ ความยาวคลื่น ($\lambda = 1.5406$ Å)

มหาวิทยาลัยบูรพา Burapha University

การคำนวณระยะห่างระหว่างระนาบในระบบผลึกแบบเตตระโกนอล

Tetragonal;
$$\frac{1}{d^2} = \left(\frac{h^2+k^2}{a^2}\right)+\frac{l^2}{c^2} \qquad \text{(ก-2)}$$

ตัวอย่าง ก-1 การคำนวณหาระยะห่างระหว่างระนาบผลึก (*d*-spacing) ที่ระนาบต่าง ๆ



ภาพภาคผนวก ก-3 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์เจือไนโตรเจน

ตารางที่ ก-1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์เจือไนโตรเจน

No.	2 Theta	Intensity	h k l	d-spacing
1	25.34	207	1 0 1	3.517
2	47.98	21	2 0 0	1.891

มหาวิทยาลัยบูรพา Burapha University

วิธีการคำนวณระยะห่างระหว่างระนาบผลึก

วิธีทำ จากสมการที่ (ก-1) จะได้ $d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta}$

ที่ระนาบ (101) $d_{101} = \frac{1.5406A^{\circ}}{2\sin(0.221)}$

$d_{101} = 3.517$

ที่ระนาบ (200) $d_{200} = \frac{1.5406A^{\circ}}{2\sin(0.420)}$

$d_{200} = 1.891$

วิธีคำนวณหาค่าคงที่แลตทิซ

วิธีทำ จากสมการที่ (ก-2) $\frac{1}{d^2} = \left(\frac{h^2+k^2}{a^2}\right) + \frac{l^2}{c^2}$

ที่ระนาบ (200) $\frac{1}{(1.891)^2} = \left(\frac{2^2+0^2}{a^2}\right) + \frac{0^2}{c^2}$

$\frac{1}{(3.517)^2} = \frac{4}{a^2}$

ดังนั้น $a = 3.782$

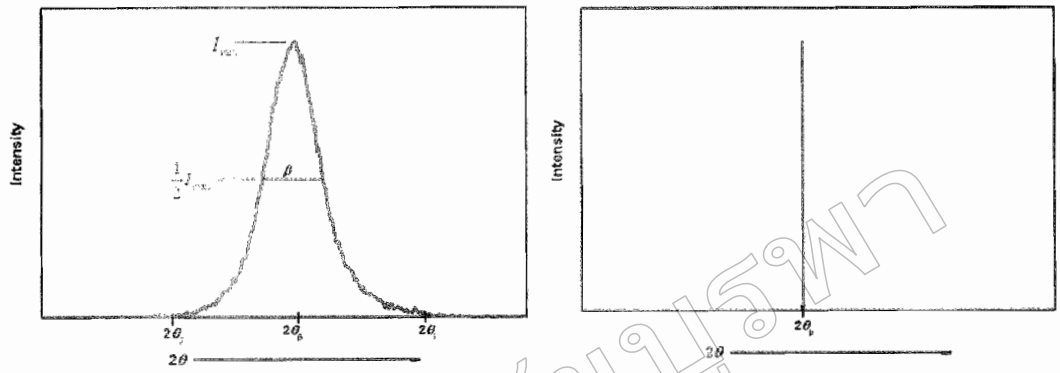
ที่ระนาบ (101) $\frac{1}{(3.517)^2} = \left(\frac{1^2+0^2}{a^2}\right) + \frac{1^2}{c^2}$

$\frac{1}{(3.517)^2} = \left(\frac{1^2}{(3.782)^2}\right) + \frac{1^2}{c^2}$

ดังนั้น $c = 9.576$

มหาวิทยาลัยบูรพา Burapha University

การคำนวณหาขนาดผลึก (Crystallite size)



ภาพภาคผนวก ก-4 Effect of crystallite size on diffraction curves (schematic)(Cullity, 1978)

Scherrer Equation

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta_{\beta}} \qquad \text{(ก-3)}$$

เมื่อ L คือ ขนาดของผลึกฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์เจือไนโตรเจน หน่วย นาโนเมตร (nm)

k คือ ค่าคงที่เท่ากับ 0.9

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ (CuK_{α} = 1.5406 Å)

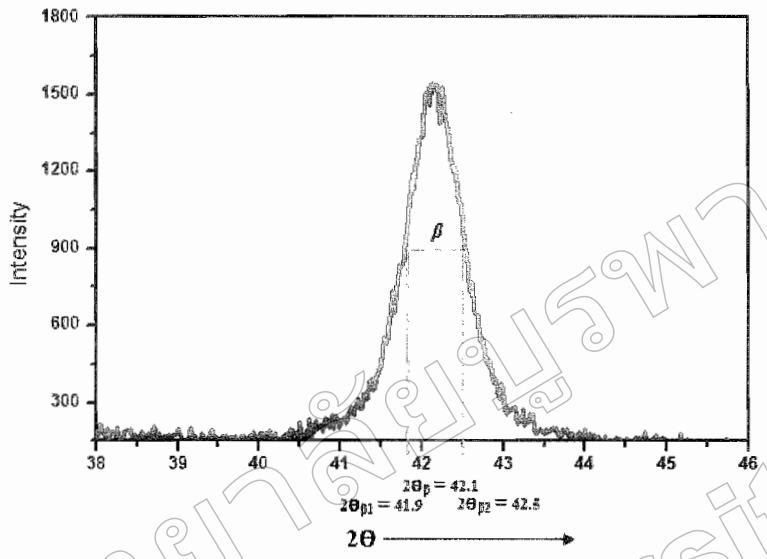
θ คือ ครึ่งหนึ่งของมุมตรงจุดศูนย์กลางพีค หน่วย เรเดียน

β คือ ความกว้างครึ่งหนึ่งของพีคที่มีค่าความเข้มสูงสุด (Full Width at Half Maximum; FWHM) ซึ่งคำนวณได้จากสมการ ก-4

$$\beta = \frac{2\theta_{\beta 2} - 2\theta_{\beta 1}}{2} \qquad \text{(ก-4)}$$

มหาวิทยาลัยบูรพา Burapha University

ตัวอย่าง ก-2 การคำนวณขนาดผลึก



ภาพภาคผนวก ก-5 การหาความกว้างครึ่งหนึ่งของพีคที่มีค่าความเข้มสูงสุด

วิธีคำนวณ หาค่า β จากสมการ ก-4

$$\beta = \frac{2\theta_{\beta 2} - 2\theta_{\beta 1}}{2}$$

$$\beta = \frac{44.05 - 42.1}{2} = 0.376 \quad \text{เรเดียน}$$

นำค่า β แทนในสมการ ก-3 จะได้

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta_{\beta}} \; ; \; \cos\theta_{\beta} = 0.930 \quad \text{เรเดียน}$$

$$L = \frac{(0.9)(0.15406\ nm)}{(0.376)(0.930)} = 23.08 \quad \text{nm}$$

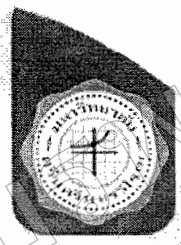
ดังนั้น ผลึกมีขนาดเท่ากับ 23.08 nm

มหาวิทยาลัยบูรพา Burapha University

ภาคผนวก ข

ผลงานวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่

มหาวิทยาลัยบูรพา
Burapha University



PROCEEDINGS
การประชุมวิชาการระดับชาติ
มศว วิชาการ
ครั้งที่ 7

ISBN : 978-616-296-020-8

1-2 เมษายน 2556

มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

http://research.swu.ac.th

มหาวิทยาลัยบูรพา Burapha University

การประชุมวิชาการระดับชาติ "ศรีนครินทรวิโรฒวิชาการ" ครั้งที่ 7
วันที่ 1-2 เมษายน 2556 มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

SWU7-077: ผลของความดันรวมต่อโครงสร้างของฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบด้วยวิธีรีแอคตีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง

EFFECT OF TOTAL PRESSURES ON STRUCTURAL OF TITANIUM DIOXIDE THIN FILM DEPOSITED BY REACTIVE DC MAGNETRON SPUTTERING METHOD

วรรณิศา ชะงัดรัมย์[1,2,*], พัชรี ภักดีเสน่หา[1,2], รุ่งทิวา อู่สุวรรณ[1,2], อารีรัตน์ สมหวังสกุล[1,2]
นิรันดร์ วิทิตอนันต์[1,2], อดิศร บูรณวงศ์[1,2], สุรสิงห์ ไชยคุณ[1,2]
Wannisa Changadram[1,2,*], Pacharee Pakdeesahneha[1,2], Rungtiwa Ausuwan[1,2], Areerat Somwangsakun[1,2], Nirn Witit-anun[1,2], Adisorn Buranawong[1,2], Surasing Chaiyakun[1,2]

[1]ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา
[1]Department of Physics, Faculty of Science, Burapha University, Thailand.
[2]ห้องปฏิบัติการวิจัยพลาสมาสำหรับวิทยาศาสตร์พื้นผิว ศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์ (ThEP) สกอ.
[2]Plasma for Surface Sciences Laboratory, Thailand Center of Excellence in Physics (ThEP), CHE., Thailand.

*Corresponding author, E-mail: one-wannisa@hotmail.com

บทคัดย่อ

ฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เป็นวัสดุสำคัญที่ถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวางในสาขาทัศนศาสตร์ งานวิจัยนี้ได้เคลือบฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์บนกระจกสไลด์และแผ่นซิลิกอนด้วยระบบดีซีรีแอคตีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง เพื่อศึกษาผลของความดันรวมต่อโครงสร้างผลึก ความหนาและลักษณะพื้นผิวของฟิล์ม โดยศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มด้วยเทคนิค XRD และ AFM ฟิล์มที่เคลือบได้มีลักษณะใส โครงสร้างผลึกจากผล XRD พบว่า ฟิล์มที่ได้เป็นแบบพหุผลึกซึ่งสัมพันธ์กับ R(110), A(101) และ A(200) โดยเปลี่ยนจากเฟสรูไทล์เป็นเฟสผสมของรูไทล์/อนาเทส และอนาเทส เมื่อความดันรวมเพิ่มขึ้น ขนาดผลึกจากสมการของ Scherrer มีค่าในช่วง 17-58 nm. ความหนาและความหยาบผิวของฟิล์มจากผล AFM พบว่า มีค่าอยู่ในช่วง 190 nm ถึง 220 nm และ 2.2 nm ถึง 5.9 nm ตามลำดับ

คำสำคัญ: ฟิล์มบาง วิธีรีแอคตีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง ไทเทเนียมไดออกไซด์

Abstract

Titanium dioxide (TiO_2) thin films are widely used as an essential material in the optical fields. In this work, TiO_2 films were deposited on glass slides and Si-wafer, by DC reactive magnetron sputtering system. The effect of total pressure on the crystalline structure, film's thickness and surface morphology was investigated. The films have been characterized by XRD and AFM. The as-deposited TiO_2 films were transparent. The crystal structures from XRD results show that the as-deposited films have polycrystalline structure, which corresponding to R(110), A(101) and A(200), which change from

มหาวิทยาลัยบูรพา Burapha University

rutile to mixed phases of rutile/anatase and anatase as total pressure increases. The crystal size from Scherrer's equation was in the range of 17-58 nm. The film's thickness and surface roughness values from AFM results were ranging from 190 nm to 220 nm and 2.2 nm to 5.9 nm, respectively.

Keyword: Thin film, DC reactive magnetron sputtering, Titanium dioxide

บทนำ

ฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เป็นฟิล์มที่ได้รับความสนใจมาอย่างต่อเนื่องจนถึงปัจจุบัน เนื่องจากมีสมบัติเด่นหลายด้าน เช่น มีค่าการส่งผ่านแสงสูงในช่วงตามองเห็น ทนการกัดกร่อนของสารเคมีและการขัดสีได้ดี มีค่าดัชนีหักเหสูง (2.5 สำหรับ อนาเทส และ 2.7 สำหรับรูไทล์) มีค่าแถบพลังงานกว้าง (3.18 eV สำหรับอนาเทส และ 3.03 eV สำหรับรูไทล์) [1,2] จึงมีการนำไปใช้งานในด้านต่างๆ เช่น ด้านสิ่งแวดล้อม เนื่องจากเป็นสารประกอบที่มีสมบัติโฟโตคะตะไลติคส์ (photocatalytic) ที่ดี โดยเฉพาะเฟสอนาเทส ซึ่งมีความสามารถในการย่อยสลายสารอินทรีย์ภายใต้แสงอัลตราไวโอเลตได้ดีทำให้เริ่มมีการนำไปประยุกต์เป็นชั้นเคลือบที่มีสมบัติในการฆ่าหรือยับยั้งการเติบโตของเชื้อแบคทีเรีย หรือ ด้านการแพทย์ เนื่องจากสารประกอบไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสรูไทล์มีสมบัติเข้ากันได้ดีกับร่างกายมนุษย์ (biocompatible) ทำให้สามารถนำมาทำชิ้นส่วนทางการแพทย์สำหรับใส่ในร่างกายมนุษย์ได้ เช่น ใช้ทำเป็นลิ้นหัวใจเทียม เป็นต้น [3]

ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่พบในธรรมชาติมี 3 เฟส ได้แก่ อนาเทส (anatase) รูไทล์ (rutile) และบรูไกท์ (brookite) โดยอนาเทสและรูไทล์ มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล (tetragonal) ส่วนบรูไกท์ มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบออร์โธรอมบิก (orthorhombic) ปกติแล้วไทเทเนียมไดออกไซด์ที่พบทั่วไปมักมีโครงสร้างแบบอสัณฐาน อนาเทสและรูไทล์เท่านั้น แต่ไม่พบเฟสบรูไกท์ในรูปของฟิล์มบาง [4] ทั้งนี้ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ซึ่งเตรียมที่อุณหภูมิห้องมักมีโครงสร้างแบบอสัณฐาน แต่ถ้าเตรียมที่อุณหภูมิสูงประมาณ 500°C ฟิล์มที่ได้จะมีเฟสอนาเทสและเปลี่ยนเป็นเฟสรูไทล์หากอุณหภูมิที่ใช้สูงประมาณ 800°C แต่การให้ความร้อนขณะเตรียมฟิล์มอาจทำให้ไม่สามารถเตรียมฟิล์มบนชิ้นงานที่ไวความร้อน ทั้งนี้ในช่วงเวลาที่ผ่านมามีการพัฒนาวิธีการเตรียมฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีความเป็นผลึกบนวัสดุรองรับที่อุณหภูมิห้อง โดยการเพิ่มหรือใช้สนามแม่เหล็กความเข้มสูงในกระบวนการเตรียมฟิล์ม เนื่องจากสนามแม่เหล็กความเข้มสูงที่เพิ่มเติมเข้าไปในกระบวนการเคลือบจะช่วยให้ไอออนในพลาสมา หรือ อะตอมของสารเคลือบมีการระดมยิง (bombard) ไปที่ผิวหน้าฟิล์มบนวัสดุรองรับขณะที่กำลังเกิดการสะสมพอกพูน (deposition) เป็นชั้นของฟิล์มบางซึ่งทำให้เกิดความร้อนในเนื้อฟิล์ม ซึ่งเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า plasma heating effect เทียบเท่าการเพิ่มความร้อนในกระบวนการเคลือบนั้นเอง [5] ทำให้สามารถเตรียมฟิล์มบางที่มีโครงสร้างผลึกได้ที่อุณหภูมิห้อง

จากรายละเอียดต่างๆ ข้างต้น โครงสร้างผลึกหรือเฟสของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์จะมีสมบัติหรือเหมาะสำหรับงานที่แตกต่างกัน โดยโครงสร้างผลึกหรือเฟสของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบได้มักเปลี่ยนไปตามวิธีและเงื่อนไขการเคลือบ ทั้งนี้การเตรียมฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีสปัตเตอริงมีข้อได้เปรียบหลายประการโดยเฉพาะอย่างยิ่งการปรับเปลี่ยนโครงสร้างผลึกหรือเฟสของฟิล์ม ซึ่งทำได้โดยการปรับเปลี่ยนเงื่อนไขการเคลือบ เช่น ระยะห่างจากเป้าสารเคลือบถึงวัสดุรองรับ ความดันพื้น ความดันรวม กำลังไฟฟ้า ความดันย่อยแก๊สออกซิเจน [6] ด้วยเหตุนี้จึงทำให้การศึกษาวิจัยผลของเงื่อนไขการเคลือบที่มีผลต่อโครงสร้างของฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ยังคงมีความจำเป็นและสำคัญในการศึกษาอย่างต่อเนื่องจนถึงปัจจุบัน บทความวิจัยนี้เป็นรายงานผลการเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีรีแอคตีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง เพื่อศึกษาผลของความดันรวมขณะเคลือบที่มีต่อโครงสร้างผลึก ความหนาและลักษณะพื้นผิวของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบได้สำหรับเป็นข้อมูลพื้นฐานในการวิจัยต่อไป

มหาวิทยาลัยบูรพา Burapha University

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

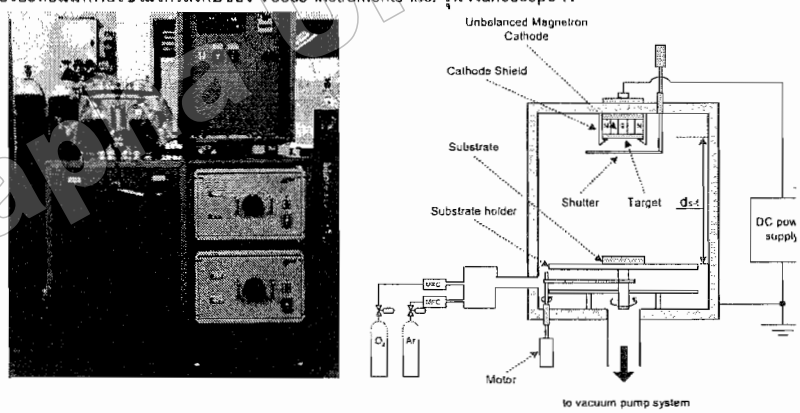
เพื่อศึกษาผลของความดันรวมขณะเคลือบ ต่อโครงสร้างผลึก ความหนาและลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบได้ด้วยวิธีรีแอคตีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง

วิธีดำเนินการวิจัย

ฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ในงานวิจัยนี้เตรียมด้วยวิธีรีแอคตีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริงด้วยเครื่องเคลือบในสุญญากาศ (ภาพที่ 1) มีห้องเคลือบทรงกระบอกเส้นผ่านศูนย์กลาง 31.0 cm สูง 37.0 cm ติดเป้าไทเทเนียม (99.97%) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 5.4 cm ที่คาโทดซึ่งออกแบบให้เป็นแบบอันบาลานซ์แมกนีตรอนคาโทด (unbalanced magnetron cathode) โดยใช้แม่เหล็กความเข้มสูงที่กึ่งกลางและด้านข้างของคาโทดเท่ากับ 1800 G และ 1300 G ตามลำดับ ระบบเครื่องสูบสุญญากาศประกอบด้วยเครื่องสูบแบบแพร่ไอมีเครื่องสูบกลโรตารีเป็นเครื่องสูบท้าย ความดันในห้องเคลือบวัดด้วยมาตรวัดความดันของ PFEIFFER ซึ่งประกอบด้วยชุดแสดงผล TPG262 Dual Gauge และหัววัด PKR251 Compact Full Range Gauge การจ่ายแก๊สที่ใช้ในกระบวนการเคลือบควบคุมด้วยชุดควบคุมการไหลมวล (mass flow controller) ของ MKS type 247D

การเคลือบเริ่มจากนำวัสดุรองรับเข้าห้องเคลือบลดความดันในห้องเคลือบให้ได้ความดันพื้นเท่ากับ 5.0×10^{-5} mbar ปล่อยแก๊สเข้าห้องเคลือบด้วยอัตราไหลแก๊สอาร์กอนต่อแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 5 sccm : 15 sccm การเคลือบใช้กำลังไฟฟ้าเท่ากับ 220 W คงที่ตลอดการเคลือบ โดยฟิล์มแต่ละชุดใช้เวลาเคลือบเท่ากับ 90 นาที สำหรับตัวแปรที่ใช้ในงานวิจัยนี้คือความดันรวมขณะเคลือบ (P_t) โดยใช้ความดันรวมขณะเคลือบ 4 ค่า ได้แก่ 3×10^{-3} mbar, 5×10^{-3} mbar, 7×10^{-3} mbar และ 9×10^{-3} mbar

ฟิล์มที่เคลือบได้นำไปตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ของ Bruker รุ่น D8 โดยใช้ Cu-K_α (λ = 1.54056 Å) ตรวจวัดแบบ 2θ-scan ด้วยมุมตกกระทบเฉียง (Grazing incident angle) เท่ากับ 2^o สแกนมุม 2θ จาก 20^o ถึง 80^o สำหรับขนาดผลึก (crystal size) ของฟิล์มคำนวณจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ตามสมการของ Scherrer ส่วนลักษณะพื้นผิว ความหนาและความหยาบผิวของฟิล์มที่ได้ศึกษาด้วยเครื่องอะตอมมิคฟอร์ซไมโครสโคปของ Veeco Instruments Inc. รุ่น Nanoscope IV

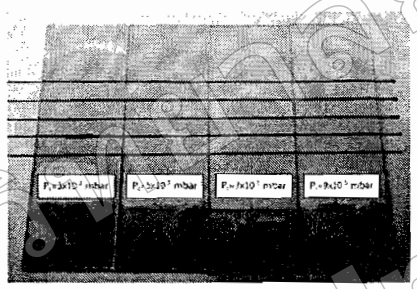


ภาพที่ 1 ลักษณะและไดอะแกรมของเครื่องเคลือบในสุญญากาศระบบสปัตเตอริงที่ใช้ในงานวิจัย

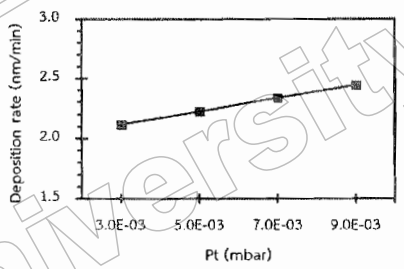
ผลการวิจัยและอภิปรายผล

ลักษณะทางกายภาพของฟิล์มบาง

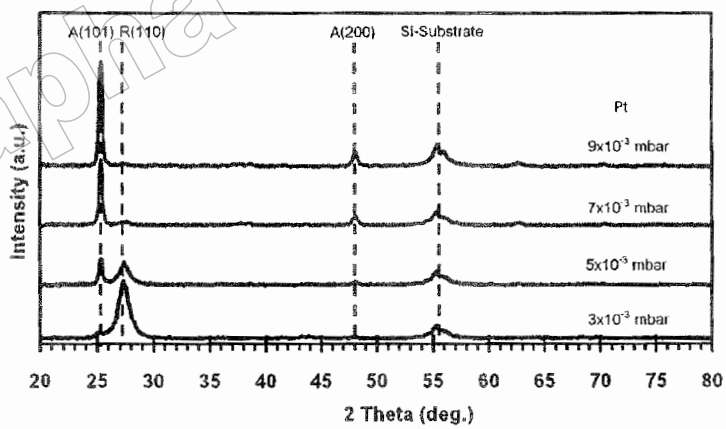
ฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบได้มีลักษณะใส ส่งผ่านแสงดี เมื่อสังเกตสีของฟิล์มจากการสะท้อนและส่งผ่านแสงด้วยสายตาพบว่าแสงสะท้อนที่ผิวหน้าของฟิล์มบนกระจกเป็นสีม่วงอ่อนขณะที่แสงส่งผ่านฟิล์มและกระจกเป็นสีเขียวอมฟ้า (ภาพที่ 2) สำหรับอัตราเคลือบของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์เมื่อใช้ความดันรวมต่าง ๆ (อัตราเคลือบหาจากค่าความหนาฟิล์มหารด้วยเวลาที่ใช้เคลือบฟิล์ม) พบว่าที่ความดันรวมเท่ากับ $3x10^{-3}$ mbar อัตราเคลือบมีค่าต่ำประมาณ 2.1 nm/min และเพิ่มเป็น 2.4 nm/min เมื่อความดันรวมเท่ากับ $9x10^{-3}$ mbar (ภาพที่ 3) เนื่องจากที่ความดันรวมขณะเคลือบสูง แก๊สอาร์กอนในห้องเคลือบมีปริมาณมากทำให้เป้าสารเคลือบ (ไทเทเนียม) มีโอกาสถูกสปัตเตอร์ออกมาเป็นอะตอมของไทเทเนียมในอัตราสูง ส่งผลให้อะตอมของไทเทเนียมปริมาณสูงที่ถูกสปัตเตอร์ออกมานั้น มีโอกาสในการทำปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจนแล้วฟอร์มตัวเป็นชั้นเคลือบในลักษณะฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์บนผิวหน้าของวัสดุรองรับสูงตามไปด้วย จึงเป็นเหตุผลให้เมื่อความดันรวมขณะเคลือบเพิ่มขึ้นอัตราเคลือบจึงสูงขึ้นด้วย



ภาพที่ 2 ลักษณะฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบบนกระจกสไลด์ด้วยความดันรวมต่างๆ



ภาพที่ 3 อัตราเคลือบของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบด้วยความดันรวมต่างๆ



ภาพที่ 4 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบที่ความดันรวมต่างๆ

มหาวิทยาลัยบูรพา Burapha University

ผลของความดันรวมต่อโครงสร้างผลึก

ภาพที่ 4 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบได้ พบว่าเมื่อความดันรวมขณะเคลือบเพิ่มขึ้นโครงสร้างผลึกของฟิล์มจะเปลี่ยนไป ที่ความดันรวมเท่ากับ 3.0×10^{-3} mbar พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม 27.28° ซึ่งตรงกับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ระนาบ (110) ส่วนที่ความดันรวมเท่ากับ 5.0×10^{-3} mbar พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม 25.34° และ 27.28° ซึ่งตรงกับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบอนาเทสระนาบ (101) และแบบรูไทล์ระนาบ (110) และเมื่อความดันรวมเพิ่มขึ้นเป็น 7.0×10^{-3} mbar และ 9.0×10^{-3} mbar พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม 25.34° ซึ่งตรงกับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบอนาเทสระนาบ (101) สอดคล้องกับงานวิจัยของ Yamagishi *et al.* [7] ซึ่งพบว่าโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์จะเปลี่ยนไปตามระดับความดันรวมขณะเคลือบ โดยที่ความดันรวมต่ำฟิล์มที่ได้จะมีโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ ขณะที่ความดันรวมสูงฟิล์มที่ได้มีโครงสร้างผลึกแบบอนาเทส เนื่องจากที่ความดันรวมขณะเคลือบต่ำ ระยะปลอดการชนมีค่าสูง ทำให้อะตอมสารเคลือบไม่สูญเสียพลังงานเนื่องจากการชน ดังนั้นพลังงานของอะตอมสารเคลือบจึงมีค่าสูงพอสำหรับใช้ในการฟอร์มตัวให้มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบรูไทล์ ขณะที่เมื่อความดันรวมสูงขึ้นทำให้ระยะปลอดการชนมีค่าต่ำ อะตอมสารเคลือบมีโอกาสชนกันสูง ทำให้อะตอมสารเคลือบมีพลังงานต่ำเพียงพอต่อการฟอร์มตัวเป็นฟิล์มบางที่มีโครงสร้างผลึกแบบอนาเทสเท่านั้น โดยขนาดผลึกของฟิล์มที่ได้มีค่าอยู่ในช่วง 17 nm ถึง 58 nm (ตารางที่ 1)

ผลของความดันรวมต่อความหนาและลักษณะพื้นผิว

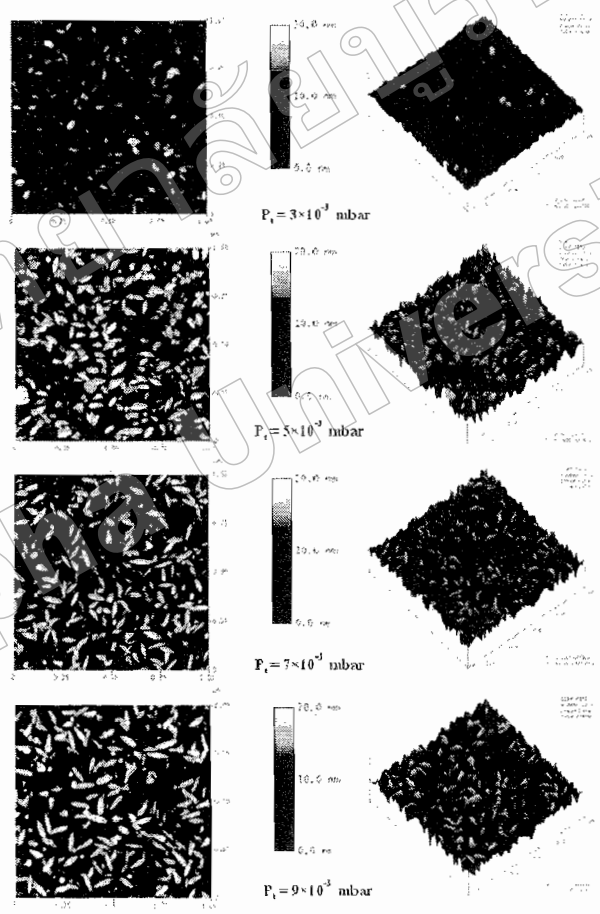
ภาพที่ 5 แสดงลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์จากเทคนิค AFM พบว่าลักษณะพื้นผิวของฟิล์มที่เคลือบได้เมื่อใช้ความดันรวมต่างกัน 4 ค่า มีลักษณะใกล้เคียงกัน กล่าวคือ ผิวหน้าของฟิล์มมีลักษณะขรุขระไม่ราบเรียบ อะตอมสารเคลือบจับตัวกันเป็นกลุ่มก้อนเล็กๆ กระจายทั่วผิวหน้าฟิล์ม ทั้งนี้หากพิจารณาในรายละเอียดพบว่าเมื่อความดันรวมต่ำ ลักษณะเกรนของฟิล์มที่เคลือบได้เป็นแบบเล็กกลมมนกระจายอยู่ทั่ว แต่เมื่อความดันรวมสูงขึ้นลักษณะของเกรนบนผิวหน้าฟิล์มเริ่มเปลี่ยนไปมีขนาดเล็ก เรียวและแหลมขึ้นสอดคล้องกับงานวิจัยของ Yamagishi *et al.* [7] ส่วนความหยาบผิวพบว่าเมื่อความดันรวมเพิ่มขึ้น ความหยาบผิวของฟิล์มที่เคลือบได้มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น จาก 2.2 nm ถึง 5.9 nm (ตารางที่ 1) ยกเว้นที่ความดันรวมเท่ากับ 5.0×10^{-3} mbar พบว่ามีค่าความหยาบผิวสูงสุด (5.9 nm) เนื่องจากฟิล์มที่ได้มีโครงสร้างผลึกแบบผสมของรูไทล์/อนาเทส ลักษณะเกรนของฟิล์มเป็นแบบแหลมสูงและหลุมลึกขนาดต่างๆ ทำให้มีความขรุขระค่อนข้างมาก ส่วนที่ความดันรวมเท่ากับ 3.0×10^{-3} mbar ฟิล์มที่เคลือบได้มีโครงสร้างผลึกเฉพาะแบบรูไทล์ และที่ความดันรวมขณะเคลือบเท่ากับ 7.0×10^{-3} mbar และ 9.0×10^{-3} mbar ฟิล์มที่เคลือบได้มีโครงสร้างผลึกเฉพาะแบบอนาเทส โดยโครงสร้างผลึกของฟิล์มแต่ละแบบนั้นมีผลต่อค่าความหยาบผิวของฟิล์มที่ได้

ทั้งนี้เมื่อพิจารณาผลของความดันรวมต่อความหนาฟิล์มที่ได้ พบว่าเมื่อความดันรวมขณะเคลือบเพิ่มขึ้น ความหนาฟิล์มมีค่าเพิ่มขึ้นด้วย เนื่องจากที่ความดันรวมขณะเคลือบสูง แก๊สอาร์กอนในห้องเคลือบมีปริมาณมาก ทำให้มีไอออนของแก๊สอาร์กอนจำนวนมากทำให้เป้าสารเคลือบ (ไทเทเนียม) มีโอกาสถูกสปัตเตอร์ออกมาเป็นอะตอมของไทเทเนียมในปริมาณสูง และมีโอกาสทำปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจนแล้วฟอร์มตัวเป็นชั้นเคลือบในลักษณะฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์บนผิวหน้าของวัสดุรองรับสูง จึงเป็นเหตุผลให้เมื่อความดันรวมเพิ่มขึ้น ความหนาของฟิล์มที่เคลือบได้มีค่าสูงขึ้น จากความหนาประมาณ 190 nm เป็น 220 nm เมื่อความดันรวมเพิ่มจาก 3.0×10^{-3} mbar เป็น 9.0×10^{-3} mbar

มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ Srinakharinwirot University Bureau of Library

ตารางที่ 1 ความหนา ความหยาบผิว ขนาดผลึกและเฟสของฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบที่ความดันรวมต่าง ๆ

ความดันรวม (mbar)	ความหนา (nm)	ความหยาบผิว (nm)	ขนาดผลึก (nm)	เฟส
$3x10^{-3}$	190	2.2	17	รูไทล์
$5x10^{-3}$	200	5.9	58	รูไทล์/อนาเทส
$7x10^{-3}$	210	4.7	49	อนาเทส
$9x10^{-3}$	220	5.3	51	อนาเทส



ภาพที่ 5 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบที่ความดันรวมต่าง ๆ

มหาวิทยาลัยบูรพา Burapha University

สรุป

ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกเคลือบบนกระจกสไลด์และแผ่นซิลิกอนด้วยวิธีดีซีรีแอคตีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง ผลการศึกษาพบว่า ความดันรวมที่ใช้ขณะเคลือบฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์มีผลต่อโครงสร้างผลึก ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มที่เคลือบได้ โดยที่ความดันรวมต่ำฟิล์มที่เคลือบได้มีโครงสร้างผลึกเฉพาะแบบรูไทล์ แต่เมื่อความดันรวมเพิ่มสูงขึ้นโครงสร้างผลึกของฟิล์มเปลี่ยนเป็นแบบผสมของรูไทล์/อนาเทส และแบบอนาเทสในที่สุด ส่วนลักษณะพื้นผิว ความหนาและความหยาบผิว พบว่าเมื่อความดันรวมต่ำเกรนของฟิล์มที่เคลือบได้มีลักษณะกลมมน และเปลี่ยนเป็นเล็ก เรียว แหลมขึ้นเมื่อความดันรวมเพิ่มสูงขึ้น ส่วนความหนาและความหยาบผิวของฟิล์มที่เคลือบได้มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความดันรวมเพิ่มขึ้น

กิตติกรรมประกาศ

บทความวิจัยนี้เป็นส่วนหนึ่งของโครงการวิจัยเรื่อง "การเตรียมฟิล์มบางนาโนของ TiOxNy สำหรับประยุกต์ในกระจกทำความสะอาดตัวเอง" ซึ่งได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก "ทุนอุดหนุนการวิจัยงบประมาณเงินรายได้ (เงินอุดหนุนจากรัฐบาล) มหาวิทยาลัยบูรพา" คณะผู้วิจัยขอขอบคุณไว้ ณ โอกาสนี้ และขอขอบคุณภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ที่ให้ความอนุเคราะห์สถานที่ในการทำวิจัย

เอกสารอ้างอิง

[1] Li, G.H., Yang, L., Jin, Y.X. and Zhang, L.D. (2000). Structural and optical properties of TiO_2 Thin film and TiO_2 + 2wt.% $ZnFe_2O_4$ composite film prepared by r.f. sputtering. *Thin Solid Films*. 368: 163-167.

[2] Pulker, H.K. (1984). Coatings on Glass. *Elsvier Science Publishers B.V.* 311.

[3] Takeda, S., Suzuki, S., Odaka, H. & Hosono, H. (2001). Photocatalytic TiO2 thin film deposited onto glass by DC magnetron sputtering. *Thin Solid Film*. 392: 338-344.

[4] Löbl, P., Huppertz, M. and Mergel, D. (1994). Nucleation and growth in TiO_2 films prepared by sputtering and evaporation. *Thin Solid Films*. 251: 72-79.

[5] Witit-Anan, N., Kasemanankul, P., Chaiyakun, S., Pokaipisit, A., and Limsuwan, P. (2010). Comparison of Nanocrystalline TiO_2 Films Prepared on Unheated Substrates Using Single- and Dual-Cathode DC Unbalanced Magnetron Sputtering Systems. *Japanese Journal of Applied Physics*.

[6] Zeman, P., & Takabayashi, S. (2002). Effect of Total and Oxygen Partial Pressures on Structure of Photocatalytic TiO_2 Films Sputtered on Unheated Substrate. *Surface and Coatings Technology*. 153: 93-99.

[7] Yamagishi, M., Kuriki, S., Song, P.K. and Shigesato, Y. (2003). Thin film TiO_2 photocatalyst deposited by reactive magnetron sputtering. *Thin Solid Films*. 442: 227-231.

มหาวิทยาลัยบูรพา Burapha University