

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

บทนี้กล่าวถึงทฤษฎี เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยนี้ ซึ่งประกอบด้วย กระบวนการเคลือบฟิล์มบาง การก่อเกิดฟิล์มบาง โครงสร้างของฟิล์มบาง การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีสปัตเตอริง กระบวนการโกล์ดดิสซาร์จ ระบบเคลือบแบบ ดีซี สปัตเตอริง ระบบเคลือบแบบ ดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอริง ระบบเคลือบแบบ อันบาลานซ์ แมกนีตรอน สปัตเตอริง การเคลือบฟิล์มบาง ด้วยวิธีรีแอคทีฟ สปัตเตอริง ไททาเนียมไดออกไซด์ สมบัติโฟโตคะตะไลติกและลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

กระบวนการเคลือบฟิล์มบาง

การเคลือบฟิล์มบาง (Thin Film) ในศตวรรษแรกๆแรกทำโดย Bunsen และ Grove ในปี ค.ศ.1852 โดยพื้นฐานแล้วแนวคิดเกี่ยวกับการเคลือบในศตวรรษแรกหรือการเคลือบฟิล์มบาง คือ การเรียงตัว (Fabricated) โดยการตกเคลือบ (Deposition) ของสารเคลือบในลักษณะอะตอมเดี่ยวบนวัสดุรองรับ (Substrate) จนเกิดเป็นชั้นของฟิล์มที่บางมาก ในระดับนาโนเมตรถึงไมโครเมตร จึงอาจกล่าวได้ว่า “ฟิล์มบาง (Thin Film) หมายถึง ชั้นของอะตอมหรือกลุ่มของอะตอมที่จับรวมกันเป็นชั้นบาง ๆ ” อย่างไรก็ตามการระบุว่าเป็นฟิล์มใดเป็น “ฟิล์มบาง” นั้นอาจพิจารณาได้จากลักษณะการใช้งานว่าใช้สมบัติด้านใดของฟิล์ม กล่าวคือ ถ้าเป็นการใช้สมบัติเชิงผิว (Surface Properties) จะเรียกฟิล์มนั้นว่า “ฟิล์มบาง” แต่ถ้าเป็นการใช้สมบัติเชิงปริมาตร (Bulk Properties) จะเรียกฟิล์มนั้นว่า “ฟิล์มหนา” ทั้งนี้จะเห็นว่า ฟิล์มเดียวกันนั้นอาจเป็นทั้ง “ฟิล์มบาง” หรือ “ฟิล์มหนา” ก็ได้ขึ้นกับลักษณะการใช้งาน (Bunshah, 1994)

ปัจจุบันมีการนำฟิล์มบางมาประยุกต์ใช้ในงานด้านต่าง ๆ มากมาย เช่น งานด้านอิเล็กทรอนิกส์ เช่น สารกึ่งตัวนำ ฟิล์มตัวนำ และฟิล์มตัวต้านทาน หรืองานด้านทัศนศาสตร์ เช่น เลนส์ กระจกสะท้อนแสง กระจกสะท้อนความร้อน เป็นต้น นอกจากนี้ยังสามารถใช้วิธีการเคลือบฟิล์มบางในการเตรียมสารตัวอย่างสำหรับการศึกษาสมบัติทางกายภาพของวัสดุในรูปของฟิล์มบาง ซึ่งสมบัติบางอย่างไม่สามารถวัดได้เมื่ออยู่ในสภาพเป็นก้อน (Bulk) เพราะฉะนั้นข้อมูลเหล่านี้มีประโยชน์อย่างมากต่อการพัฒนาวัสดุเพื่อนำไปใช้ในอุตสาหกรรม

การเคลือบฟิล์มบางเป็นกระบวนการที่ทำให้สารเคลือบตกเคลือบลงบนผิววัสดุรองรับที่ต้องการ ซึ่งสามารถทำได้ทั้งกระบวนการทางเคมีหรือกระบวนการทางฟิสิกส์ โดยพื้นฐานแล้ว กระบวนการเคลือบฟิล์มบางมีขั้นตอนสำคัญ 3 ขั้นตอน (Smith, 1995) ดังนี้คือ

1. การสร้างสารเคลือบ (Source) โดยทั่วไปแล้วสารเคลือบอาจอยู่ในรูปของ ของแข็ง ของเหลว ไอ หรือแก๊ส ก็ได้ แต่สารเคลือบขณะทำการเคลือบนั้นจำเป็นต้องอยู่ในรูปของไอระเหย เท่านั้น ซึ่งวิธีการที่ทำให้สารเคลือบกลายเป็นไอระเหยสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การให้ความร้อน หรือการระดมยิงด้วยอนุภาคที่มีพลังงานสูง เป็นต้น

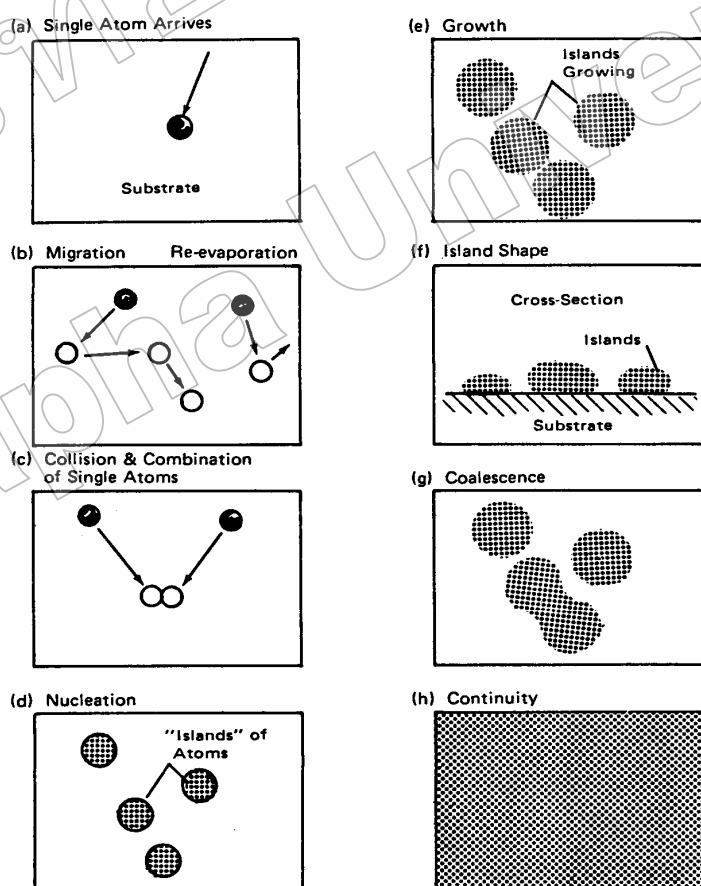
2. การเคลื่อนย้ายสารเคลือบมายังวัสดุรองรับ (Transport) ในภาวะสุญญากาศ ไอระเหยของสารเคลือบอาจจะมีการเคลื่อนที่เป็นเส้นตรง ไปยังวัสดุรองรับ หรืออาจจะเคลื่อนที่ไปในลักษณะของไหล ซึ่งจะทำให้ไอระเหยของสารเคลือบมีการชนกับอนุภาคอื่นภายในภาชนะสุญญากาศ นอกจากนี้ไอระเหยอาจจะเคลื่อนที่ไปยังวัสดุรองรับในลักษณะของพลาสมาก็ได้

3. การควบแน่น (Deposition) เป็นการพอกพูนและโตขึ้นจนกลายเป็นชั้นฟิล์มบางบนวัสดุรองรับส่วนของการควบแน่นและพอกพูนของชั้นฟิล์มบางนั้น จะขึ้นกับเงื่อนไขของวัสดุรองรับหรือการทำปฏิกิริยาของสารเคลือบกับวัสดุรองรับ ความสะอาดของผิววัสดุรองรับ ตลอดจนพลังงานที่ใช้ในการเคลือบ

การก่อเกิดฟิล์มบาง

การเกิดฟิล์มบางจากกระบวนการเคลือบฟิล์มบางในสุญญากาศ Chapman (1980) ได้อธิบายไว้ดังนี้เมื่อสารเคลือบจากแหล่งกำเนิดสารเคลือบเคลื่อนที่มาถึงวัสดุรองรับ สารเคลือบที่กระทบผิววัสดุรองรับส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของอะตอมหรือโมเลกุล (ภาพที่ 2-1 (a)) โดยพลังงานพันธะ (Bonding Energy) ระหว่างอะตอมของสารเคลือบกับวัสดุรองรับและอุณหภูมิของวัสดุรองรับ จะเป็นตัวกำหนดความสามารถในการแพร่ (Diffusion) ของสารเคลือบบนผิววัสดุรองรับ อะตอมของสารเคลือบจะตกกระทบผิววัสดุรองรับในตำแหน่งที่เรียกว่าตำแหน่งการดูดซับ (Adsorption Site) ทำให้เกิดการเกาะติดหรือถ้ามีพลังงานมากพอก็อาจกระโดดข้ามกำแพงพลังงานไปยังบริเวณที่อยู่ติดกันหรือหลุดออกจากตำแหน่งนั้นไป (ภาพที่ 2-1 (b)) ในช่วงเวลาหนึ่ง อะตอมสารเคลือบอาจเกิดการระเหยกกลับและเกิดการรวมตัวกันระหว่างอะตอมที่มีการแพร่ด้วยกัน เมื่ออะตอมของสารเคลือบรวมตัวกันอาจเกิดเป็นอะตอมคู่ (ภาพที่ 2-1 (c)) ซึ่งมีความเสถียรมากกว่าอะตอมเดี่ยว (Single Atom) ซึ่งการรวมตัวกันของอะตอมนั้นจะขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของอะตอมเดี่ยวและอัตราเคลือบ (Deposition Rate) อะตอมคู่อาจรวมตัวกับอะตอมเดี่ยวอื่นแล้วกลายเป็นสามอะตอม (Triplets) หรือ สี่อะตอม (Quadruplets) หรืออื่น ๆ ลักษณะเช่นนี้เรียกว่า

สภาวะการเกิดนิวเคลียส (ภาพที่ 2-1 (d)) ทำให้ได้กลุ่มอะตอมกึ่งเสถียร (Quasi-Stable Islands) จากนั้นกลุ่มอะตอมจะเริ่มโตขึ้นเรียกว่า การโตเป็นกลุ่มก้อน (Island Growth) ขนาดของกลุ่มอะตอมจะใหญ่ขึ้น โดยมีจำนวนอะตอมเท่าเดิม หรือเพิ่มขึ้นเล็กน้อย (ภาพที่ 2-1 (e) และ 2-1 (f)) การโตของกลุ่มอะตอมนี้จะเกิดขึ้นเรื่อย ๆ จนกระทั่งขอบของแต่ละกลุ่มอะตอมชนกัน เรียกว่า การรวมกันเป็นก้อนของกลุ่มอะตอม (Agglomeration หรือ Coalescence) (ภาพที่ 2-1 (g)) จากการศึกษาด้วยเทคนิค Transmission Electron Microscopy (TEM) พบว่าขณะที่กลุ่มอะตอมรวมกันเป็นก้อน อะตอมจะมีพฤติกรรมคล้ายของเหลว (Liquid-Like Behaviour) และมีการจัดเรียงทิศทางในเชิงผลึกวิทยา (Crystallographic Orientation) ด้วยการรวมกันเป็นก้อนของกลุ่มอะตอมจะเกิดขึ้นจนกระทั่งเชื่อมต่อกันอย่างต่อเนื่อง (ภาพที่ 2-1 (h)) แต่ในบางกรณีการเชื่อมต่อกันอย่างต่อเนื่องจะเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์เมื่อฟิล์มมีความหนาโดยเฉลี่ยประมาณ $0.04 - 0.05 \mu\text{m}$ ลักษณะผิวของฟิล์มบางขณะเกิดการรวมกลุ่มอะตอมจะดูคล้ายเนินเขาและหุบเขา



ภาพที่ 2-1 การก่อเกิดฟิล์มบาง (Chapman, 1980)

เมื่อพิจารณาการเกิดฟิล์มในสภาวะที่เป็นกลุ่มอะตอม (Island) พบว่าอาจเป็นกลุ่มของผลึกเดี่ยวหรือกลุ่มของผลึกคู่หรือมากกว่านั้น ซึ่งกลุ่มอะตอมเหล่านี้จะตกเคลือบลงบนวัสดุรองรับที่เป็นวัสดุหลายผลึก ทิศทางการจัดเรียงตัว (Orientation) ของแต่ละกลุ่มอะตอมนั้นจะเป็นแบบสุ่ม (Random) ทำให้ได้ฟิล์มบางที่มีโครงสร้างเป็นหลายผลึกด้วย แต่ถ้ากลุ่มอะตอมเหล่านั้นตกเคลือบลงบนวัสดุรองรับที่เป็นผลึกเดี่ยว การจัดเรียงตัวของฟิล์มก็จะมีลักษณะเป็นผลึกเดี่ยว และเรียกการเกิดฟิล์มแบบผลึกเดี่ยวประเภทนี้ว่า เอพิแทกซี (Epitaxy)

ถ้าอะตอมที่ผิวของวัสดุรองรับมีพลังงานเพียงพอ อะตอมเหล่านั้นจะเคลื่อนที่เพื่อเลือกเข้าไปอยู่ในตำแหน่งที่มีพลังงานต่ำกว่าเสมอ ทั้งนี้ความสามารถในการเคลื่อนที่ (Mobility) ของอะตอมจะเพิ่มขึ้น ถ้าอุณหภูมิที่ผิววัสดุรองรับสูงขึ้น นอกจากนี้การลดอัตราเคลือบยังสามารถช่วยให้การโตของผลึกเกิดได้ดียิ่งขึ้น เพราะอะตอมมีเวลาในการโตมากพอ ดังนั้นถ้าอุณหภูมิของวัสดุรองรับสูงและมีอัตราเคลือบต่ำจะได้ฟิล์มที่มีขนาดของเกรนใหญ่ขึ้น มีข้อบกพร่องในเกรนน้อยลง และได้ฟิล์มที่มีความหนาเหมาะสำหรับการเชื่อมต่อกันอย่างสมบูรณ์ ในทางกลับกันถ้าอุณหภูมิวัสดุรองรับต่ำแต่อัตราเคลือบสูงก็จะให้ผลลักษณะเดียวกัน

โครงสร้างของฟิล์มบาง

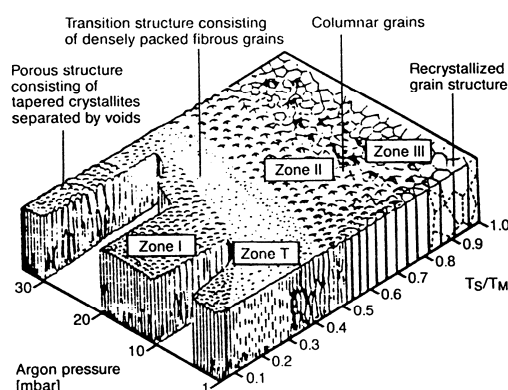
โครงสร้างของฟิล์มบางจะเป็นไปตามเงื่อนไขของอัตราส่วนระหว่างอุณหภูมิเคลือบกับอุณหภูมิหลอดเคลือบ (T/Tm) ซึ่งแบ่งออกเป็น 4 ส่วน ตามลักษณะโครงสร้างและสมบัติทางกายภาพ (ชีวารัตน์ ม่วงพัฒน์, 2544) ดังภาพที่ 2-2

1. บริเวณ 1 (Zone I) เป็นการเคลือบ ที่เกิดในช่วงอุณหภูมิต่ำ และความดันขณะเคลือบมีค่าสูง อะตอมที่อยู่บนผิววัสดุรองรับจะมีค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ต่ำ ทำให้เกิดการเกาะกันเป็นกลุ่มเล็ก ๆ กระจายกระจาย และเกิดเป็นโครงสร้างผลึกที่มีลักษณะเรียวยาวแหลมแบบ Tapers Crystallites จากนิวเคลียสที่มีปริมาณจำกัด ทำให้เกิดความหนาแน่นของโครงสร้างต่ำ มีช่องว่างขนาดความกว้างในระดับ $100 \text{ \AA}$ ที่ T/T_m เท่ากับ 0 - 0.1 ที่ความดัน 1 mtorr ถ้าความดันสูง บริเวณนี้จะขยายกว้างสู่บริเวณที่มีอุณหภูมิสูงขึ้น และทำให้ขนาดของผลึกเพิ่มขึ้น ถ้า T/T_m เพิ่มขึ้น เนื่องจากที่ความดันสูงความหนาแน่นของแก๊สในภาชนะสุญญากาศมีมากขึ้น อนุภาคของสารเคลือบจะเคลื่อนที่ตกลงมาได้ยากขึ้น ทำให้อนุภาคของสารเคลือบตกลงมาได้้น้อย และขณะที่ตกอาจรวมตัวกับอนุภาคอื่น ทำให้อนุภาคที่ตกลงมามีขนาดใหญ่ และมีเวลาในการเคลื่อนที่เพื่อฟอร์มตัวเป็นนิวเคลียสมากขึ้น จึงทำให้ช่องว่างระหว่างเกรนมีขนาดใหญ่เกิดขึ้น ลักษณะของฟิล์มบางที่ขรุขระมักจะเกิดจากความไม่สม่ำเสมอของการโตของนิวเคลียส โดยอุณหภูมิที่มีผลต่อการโตของฟิล์มมักจะมาจากไอออนที่ระดมยิงเป็นส่วนใหญ่

2. บริเวณ T (Zone T) เป็นบริเวณต้นแบบสำหรับการเคลือบฟิล์มด้วยระบบสปัตเตอริงโดยที่ค่าของ T/T_m อยู่ในช่วง 0.1 - 0.5 ที่ความดันขณะเคลือบประมาณ 1 mtorr เกิดในช่วงระหว่างบริเวณ 1 และบริเวณ 2 อะตอมที่อยู่บนผิววัสดุรองรับจะมีปริมาณมากขึ้น และได้รับพลังงานจากการชนของอนุภาคสารเคลือบ ทำให้อุณหภูมิของวัสดุรองรับเพิ่มขึ้น ค่า Surface Mobility จะเพิ่มขึ้น และโครงสร้างในบริเวณ 1 ก็จะเข้าสู่บริเวณ T ซึ่งจะเริ่มมีเกรนยาว (Fibrous Grain) เต็มพื้นที่ และขอบเกรนมีความหนาแน่นสูงขึ้นจึงมีการแพร่ของอะตอมผ่านขอบเกรนที่ไม่แข็งแรงนั้นเข้าเป็นเนื้อเดียวกัน จนกลายเป็นคอลัมน์นาร์ (Columnar) ต่อไป โดยปราศจากช่องว่างบริเวณที่ขอบ

3. บริเวณ 2 (Zone II) ที่บริเวณ 2 จะมีค่า T/T_m อยู่ระหว่าง 0.5 - 0.8 ที่ความดันขณะเคลือบประมาณ 1 mtorr จะเกิดการแพร่ที่รอยต่อระหว่างขอบเกรน จนเกิดเป็นโครงสร้างแบบคอลัมน์นาร์ที่เกิดจากการอยู่กันอย่างหนาแน่นของผลึกทั้งหลาย ขนาดของเกรนและความหนาของฟิล์มจะเพิ่มขึ้น เนื่องจากอุณหภูมิในการเคลือบและอัตราการเคลือบเพิ่ม (มีผลต่อ Surface Mobility ของอะตอม) และขนาดของคอลัมน์นาร์จะเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น เนื่องจากการแพร่ที่บริเวณรอยต่อระหว่างขอบคอลัมน์นาร์

4. บริเวณ 3 (Zone III) บริเวณนี้อุณหภูมิสูงสุดและค่า T/T_m อยู่ระหว่าง 0.8 - 1.0 ที่ความดันขณะเคลือบประมาณ 1 mtorr การแพร่จะมีค่าสูง และส่งผลต่อโครงสร้างสุดท้าย โครงสร้างที่ได้จะเป็นเกรนที่มีด้านเท่ากันหมด ขนาดของ คอลัมน์นาร์ จะมีขนาดใหญ่ และความหนาแน่นเพิ่มขึ้นอย่างไรก็ตามที่อุณหภูมิสูงอาจจะทำให้เกิดการจัดเรียงผลึกใหม่ (Recrystallization) เนื่องมาจากพลังงานสะสมของความเครียด (Stored Strain Energy) ที่เกิดขึ้นตั้งแต่ตอนเคลือบ เกรนที่เกิดขึ้นในขั้นตอนนี้จะเปลี่ยนจาก คอลัมน์นาร์ เป็นผลึกเดี่ยว



ภาพที่ 2-2 โครงสร้างของการเกิดฟิล์มในรูปแบบต่าง ๆ (ชีวารัตน์ ม่วงพัฒน์, 2544)

การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีสปัตเตอริง

การเคลือบด้วยวิธีสปัตเตอริง เป็นกระบวนการพอกพูนของชั้นฟิล์มบางที่เกิดจากสารเคลือบที่ได้จากกระบวนการสปัตเตอริง การเคลือบด้วยวิธีนี้เกิดขึ้นเมื่ออะตอมของสารเคลือบที่ได้จากกระบวนการสปัตเตอริงวิ่งเข้าชนวัสดุรองรับและมีการพอกพูนและโตเป็นฟิล์มบางในที่สุด กระบวนการสปัตเตอริงคือการทำให้อะตอมหลุดจากผิวของวัสดุโดยการชนของอนุภาคพลังงานสูงแล้วมีการแลกเปลี่ยนพลังงานและโมเมนตัมระหว่างอนุภาคที่วิ่งเข้าชนกับอะตอมที่ผิวสารเคลือบ โดยอนุภาคที่วิ่งเข้าชนอาจเป็นกลางทางไฟฟ้าหรือมีประจุก็ได้ และเนื่องจากไอออนที่ได้จากกระบวนการสปัตเตอริงในการเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีสปัตเตอริงจะเคลื่อนที่ด้วยความเร็วสูงกว่าวิธีการระเหยสารมาก ดังนั้นเมื่ออะตอมของสารเคลือบวิ่งเข้ากระทบแผ่นวัสดุรองรับก็จะฝังตัวแน่นลงในเนื้อวัสดุที่ต้องการเคลือบมากกว่าวิธีการระเหยสาร ดังนั้นการเคลือบด้วยวิธีสปัตเตอริงจะทำให้การยึดเกาะระหว่างสารเคลือบกับวัสดุรองรับดีกว่า (พิเชษฐ ลิ้มสุวรรณ และธณัฐา รัตนะ, 2547; Chapman, 1980)

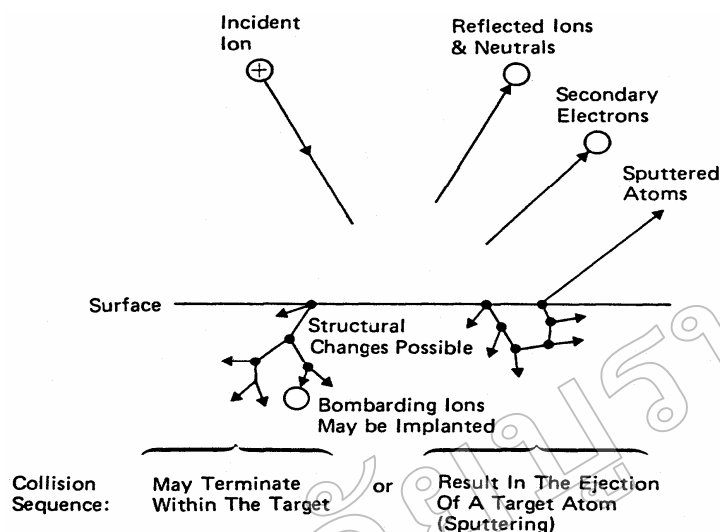
เมื่อผิวหน้าของวัสดุถูกกระดมยิงด้วยอนุภาคพลังงานสูงจะทำให้เกิดการสีกกร่อนและมีอนุภาคที่ผิวหน้าของวัสดุนั้นหลุดมา เนื่องจากการชนของอนุภาคพลังงานสูงกับอนุภาคที่ผิวหน้าปรากฏการณ์ที่อนุภาคผิวหน้าวัสดุหลุดออกมานี้เรียกว่า สปัตเตอริง (Sputter) หรือสปัตเตอริง (Sputtering) กระบวนการสปัตเตอริงนี้ถูกค้นพบครั้งแรกเมื่อ 100 กว่าปีที่ผ่านมาโดย Grove ซึ่งในขณะนั้นสปัตเตอริงเป็นกระบวนการที่ทำให้เกิดความเสียหายกับคาโทดและกริดในหลอดคิซาร์ว แต่ปัจจุบันมีการนำมาประยุกต์ใช้อย่างกว้างขวางเช่น การทำความสะอาดผิวหน้า (Surface Cleaning) การกัดเซาะ (Etching) การวิเคราะห์ชั้นผิวหน้าของวัสดุ (Surface Layer Analysis) และการเคลือบฟิล์มบาง

สำหรับแนวคิดเบื้องต้นเกี่ยวกับกระบวนการสปัตเตอริง อธิบายได้ดังนี้

1. อันตรกิริยาระหว่างไอออนและผิวเป้าสารเคลือบ เมื่อวิ่งชนผิวหน้าวัสดุจะเกิดปรากฏการณ์ดังนี้

1.1 การสะท้อนที่ผิวหน้าของไอออน (Reflected Ion and Neutral) ไอออนอาจสะท้อนกลับจากผิวหน้าซึ่งส่วนใหญ่จะสะท้อนออกมาในรูปของอะตอมที่เป็นกลางทางไฟฟ้า อันเกิดจากการรวมตัวกับอิเล็กตรอนที่ผิวเป้าสารเคลือบ

1.2. การปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สอง (Secondary Electron Emission) จากการชนของไอออนอาจทำให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สองจากเป้าสารเคลือบถ้าไอออนนั้นมีพลังงานสูงพอ



ภาพที่ 2-3 อันตรกิริยาระหว่างไอออนกับพื้นผิววัสดุ (Chapman, 1980)

1.3 การฝังตัวของไอออน (Ion Implantation) ไอออนที่วิ่งชนเป้าสารเคลือบนั้นอาจฝังตัวลงในสารเคลือบ โดยความลึกของการฝังตัวจะแปรผันโดยตรงกับพลังงานไอออน ซึ่งมีค่า 10 อังสตรอม/ พลังงานไอออน 1 keV สำหรับไอออนของแก๊สอาร์กอนที่ฝังตัวในทองแดง

1.4 การเปลี่ยนโครงสร้างของผิวสารเคลือบ (Target Material Structural Rearrangements) การชนของไอออนบนผิวสารเคลือบทำให้เกิดการเรียงตัวของอะตอมที่ผิวสารเคลือบใหม่และเกิดความบกพร่องของผลึก (Lattice Defect) โดยเรียกการจัดตัวใหม่ของโครงสร้างผิวหน้านี้ว่า Altered Surface Layer

1.5 การสปัตเตอร์ (Sputter) การชนของไอออนอาจทำให้เกิดกระบวนการชนกันแบบต่อเนื่องระหว่างอะตอมของเป้าอันทำให้เกิดการปลดปล่อยอะตอมจากเป้าสารเคลือบ ซึ่งเรียกว่ากระบวนการสปัตเตอร์ริง

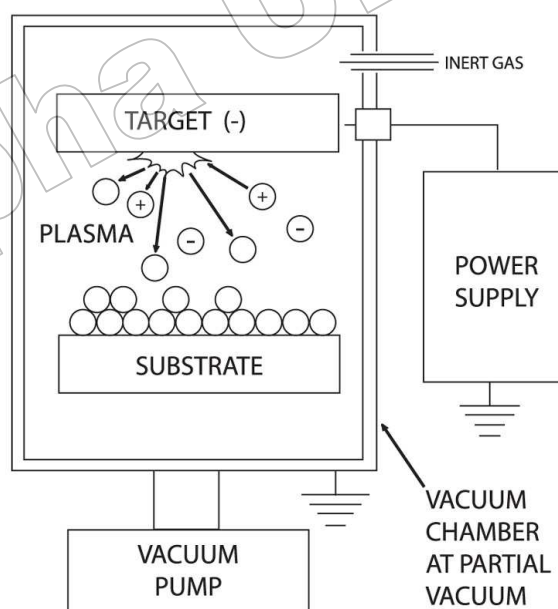
2. กระบวนการสปัตเตอร์ริง เป็นกระบวนการที่อะตอมผิวหน้าของวัสดุถูกทำให้หลุดออกมาด้วยการชนของอนุภาคพลังงานสูง โดยมีการแลกเปลี่ยนพลังงานและโมเมนตัมระหว่างอนุภาคที่วิ่งเข้าชนกับอะตอมที่ผิววัสดุดังกล่าว กระบวนการนี้อาจเกิดขึ้นเป็นกลางทางไฟฟ้าหรือมีประจุก็ได้ ดังนั้นสิ่งที่จำเป็นในกระบวนการสปัตเตอร์ริง คือ

2.1 เป้าสารเคลือบ ทำหน้าที่เป็นเป้าให้อนุภาคพลังงานสูงวิ่งเข้าชนจนมีการปลดปล่อยอะตอมของสารเคลือบลงเคลือบบนวัสดุรองรับ

2.2 อนุภาคพลังงานสูง ซึ่งวิ่งชนเป้าสารเคลือบ แล้วทำให้อะตอมของเป้าสารเคลือบหลุดออกมา ปกติอนุภาคพลังงานสูงนี้อาจเป็นกลางทางไฟฟ้า เช่น นิวตรอน หรืออะตอมของธาตุ

ต่าง ๆ แต่การทำให้อนุภาคที่เป็นกลางมีพลังงานสูงเกิน 10 eV เพื่อใช้ในกระบวนการสปัตเตอริงทำได้ค่อนข้างยาก วิธีการหนึ่งที่นิยมคือการเร่งอนุภาคประจุภายใต้สนามไฟฟ้า ซึ่งสามารถควบคุมระดับพลังงานไอออนตามต้องการ อิเล็กตรอนเป็นอนุภาคที่มีประจุชนิดหนึ่งที่ผลิตได้ง่ายและสามารถเร่งให้มีพลังงานสูงภายใต้สนามไฟฟ้าได้ แต่อิเล็กตรอนมีมวลน้อยกว่าอะตอมของสารเคลือบมากทำให้การถ่ายเทพลังงานและโมเมนตัมต่ออะตอมสารเคลือบนั้นเป็นไปได้โดยไม่มีประสิทธิภาพและไม่สามารถทำให้กระบวนการสปัตเตอริงเกิดขึ้นได้ ตามทฤษฎีทางฟิสิกส์การชนกันระหว่าง 2 อนุภาคที่มีการส่งถ่ายพลังงานและโมเมนตัมดีที่สุดจะเกิดขึ้นเมื่อมวลของอนุภาคทั้งสองมีค่าเท่ากันดังนั้นเราจึงเลือกการเร่งไอออนของก๊าสในสนามไฟฟ้าเป็นอนุภาควิ่งชนเป้าสารเคลือบซึ่งให้อัตราการปลดปล่อยเป้าสารเคลือบสูงเพียงพอกับความต้องการ

2.3 การผลิตอนุภาคพลังงานสูง อนุภาคพลังงานสูงในระบบสปัตเตอริงนี้จะต้องถูกผลิตขึ้นอย่างต่อเนื่อง เพื่อให้กระบวนการเคลือบสารเกิดขึ้นได้อย่างต่อเนื่องจนได้ความหนาฟิล์มบางตามต้องการ ทั้งนี้สามารถทำได้หลายวิธี เช่นการใช้ลำอนุภาคจากปืนไอออนที่มีปริมาณการผลิตไอออนในอัตราสูงหรือผลิตจากกระบวนการโกลว์ดีสชาร์จ เนื่องจากปืนไอออนมีราคาค่อนข้างสูงและให้ไอออนในพื้นที่แคบ กระบวนการสปัตเตอริงทั่วไปในระดับอุตสาหกรรมจึงนิยมใช้กระบวนการโกลว์ดีสชาร์จในการผลิตอนุภาคพลังงานสูง



ภาพที่ 2-4 ลักษณะของเครื่องเคลือบสุญญากาศด้วยวิธีสปัตเตอริง

3. ค่าyieldของสปัตเตอริง (Sputtering Yield: S) คือ ค่าเฉลี่ยปริมาณการหลุดของอะตอมเป้าสารเคลือบต่อปริมาณการชนของไอออน 1 อนุภาค มีหน่วยเป็น อะตอมต่อไอออน การวัดค่าyieldนี้ สามารถทำได้โดยการหาน้ำหนักหรือความหนาที่ลดลงของเป้าสารเคลือบ หรือหาได้จากวัสดุทั้งหมดที่ถูกสปัตเตอร์ หรืออาจหาได้จากการตรวจวัดสปัตเตอร์อะตอม (Sputter Atom) ขณะที่ยังฟุ้งกระจาย (พิเชษฐ ลิ้มสุวรรณ และธณัฐธา รัตนะ, 2547) ค่าyieldของกระบวนการสปัตเตอริงจะเปลี่ยนไปตามภาวะต่าง ๆ ดังนี้

3.1 เปลี่ยนแปลงตามพลังงานไอออน การชนของอนุภาค 2 อนุภาคในแนวเดียวกัน การถ่ายเทพลังงานระหว่างอนุภาคจะเป็นไปตามสมการที่ 1

$$\Delta E = \frac{4mM}{(m+M)^2} \quad (1)$$

เมื่อ ΔE คือพลังงานที่ถ่ายเทระหว่างอนุภาค
 m คือมวลอะตอมที่ถูกชน
 M คือมวลของอะตอมที่วิ่งเข้าชน

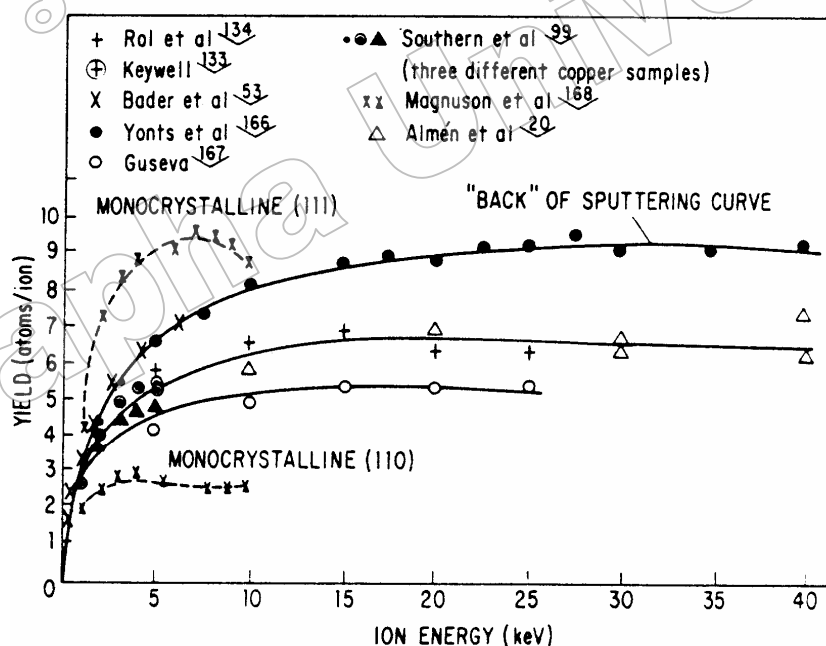
เมื่อพลังงานไอออนมีค่าต่ำมากค่าyieldจากกระบวนการสปัตเตอริง จะมีค่าเป็นศูนย์ เนื่องจากไม่สามารถเอาชนะแรงยึดเกาะระหว่างอะตอมบนเป้าสารเคลือบได้ เมื่อไอออนมีพลังงานสูงขึ้นเกินกว่า 4 eV (eV คือค่าพลังงานเฉลี่ยที่ใช้ในการระเหิด 1 อะตอม จากผิวสารเคลือบ) ถ้าพลังงานไอออนสูงมากพอในการทำให้เกิดกระบวนการชนอย่างต่อเนื่องระหว่างอะตอมสารเคลือบและเริ่มมีการปลดปล่อยอะตอมสารเคลือบ เรียกพลังงานค่านี้ว่า พลังงานขีดเริ่ม (Threshold Energies) ซึ่งเปลี่ยนแปลงไประหว่างคู่การชนของอนุภาค (ตารางที่ 2-1)

เมื่อไอออนชนมีพลังงานสูงขึ้นyieldจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วแบบเอ็กซ์โพเนนเชียล ในช่วงแรกและเปลี่ยนเป็นการเพิ่มแบบเชิงเส้นจากนั้นจึงมีการอิ่มตัว (Saturation) ของค่าyield เมื่อพลังงานไอออนมีค่าสูงมาก ทั้งนี้เนื่องจากไอออนพลังงานสูงมีโอกาสในการฝังตัวบนผิวเป้าสารเคลือบสูงขึ้นทำให้yieldของสารเคลือบมีค่าคงที่ จากนั้นจะมีค่าลดลงเล็กน้อยเมื่อเพิ่มพลังงานไอออนให้สูงมากขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 2-5

ตาราง 2-1 พลังงานขีดเริ่มของเป้าสารเคลือบชนิดต่าง ๆ (Maissel & Glang, 1970)

	Ne	Ar	Kr	Xe	Hg		Ne	Ar	Kr	Xe	Hg
Be	12	15	15	15	-	Mo	24	24	28	27	32
Al	13	13	15	18	18	Rh	25	24	25	25	-
Ti	22	20	17	18	25	Pd	20	20	20	15	20
C	21	23	25	28	25	Ag	12	15	15	17	-
Cr	22	22	18	20	23	Ta	25	26	30	30	30
Fe	22	20	25	23	25	W	35	33	30	30	30
Co	20	25	22	22	-	Re	35	35	25	30	35
Ni	23	21	25	20	-	Pt	27	25	22	22	25
Cu	17	17	16	15	20	Au	20	20	20	18	-
Ge	223	25	22	18	25	Th	20	24	25	25	-
Zr	23	22	18	25	30	U	20	23	25	22	27
Nb	27	25	26	32	-						

Boldface values are those for which the energy-transfer factor $4m_1m_2/(m_1+m_2)^2$ is 0.9 or higher

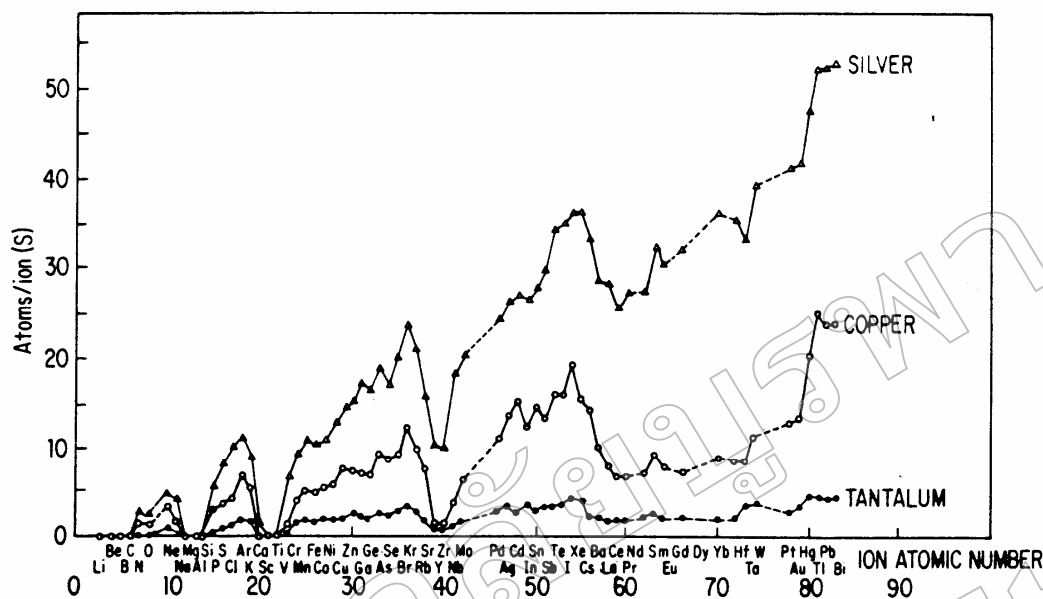


ภาพที่ 2-5 ยิลด์ของทองแดงที่ถูกชนด้วยไอออนจากแก๊สอาร์กอนที่พลังงานต่าง ๆ (Maissel & Glang, 1970)

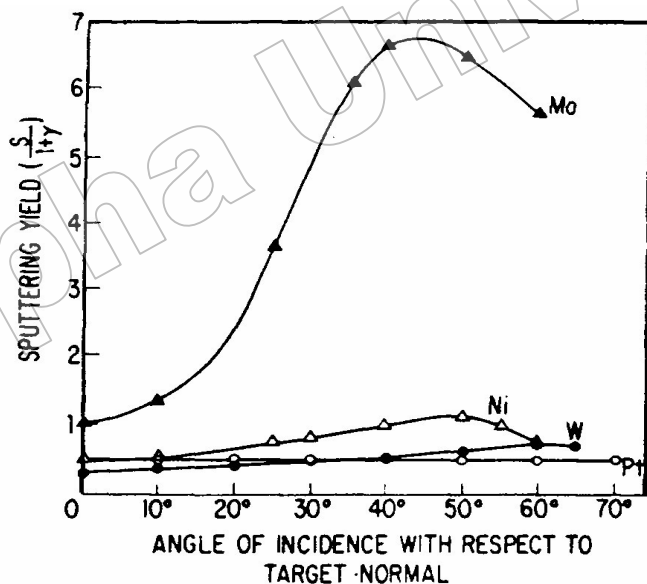
3.2 เปลี่ยนแปลงตามระนาบผลึกของผิวเป้าสารเคลือบ จากการทดลองพบว่าเมื่อใช้เป้าสารเคลือบที่เป็นผลึกเดี่ยวค่าyieldจะมีค่ามากที่สุดเมื่อไอออนชนเป้าในแนวระนาบที่มีอะตอมหนาแน่นที่สุด และมีค่าต่ำในระนาบที่มีอะตอมเบาบาง ในทองแดงซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบ FCC (Face Centered Cubic) พบว่าการชนบนระนาบ (111) ซึ่งมีความหนาแน่นอะตอมสูงสุด yield จะมีค่าสูงสุดเมื่อใช้ค่าพลังงานไอออนในการชนค่าเดียวกัน ส่วนระนาบที่มีความหนาแน่นอะตอมต่ำ ไอออนมีแนวโน้มวิ่งฝังตัวในเป้าสารเคลือบมากขึ้น

3.3 เปลี่ยนแปลงตามชนิดของไอออนที่ชนเป้าสารเคลือบ ค่าyieldจากเป้าสารเคลือบชนิดเดียวกัน เมื่อใช้ไอออนต่างชนิดกันวิ่งชนจะมีค่าแตกต่างกันออกไป แม้สมการที่ 1 แสดงให้เห็นว่าการถ่ายเทพลังงานระหว่าง 2 อนุภาคที่ชนกันจะมีค่าสูงสุดเมื่อมวลของอะตอมทั้งสองมีค่าเท่ากัน แต่อะตอมบนเป้าสารเคลือบยึดเกาะกับอะตอมข้างเคียงจึงทำตัวเสมือนมีมวลยังผลสูงกว่ามวลของอะตอมเดี่ยวจึงพบว่าyieldมีค่าสูงขึ้นเมื่อใช้ไอออนที่มีมวลสูงกว่ามวลของอะตอมเป้าสารเคลือบ ภาพที่ 2-6 แสดงการเปลี่ยนแปลงของค่าyieldพบว่ามีความสูงที่สุดเป็นช่วง ๆ ณ ตำแหน่งที่ใช้ไอออนจากแก๊สเฉื่อย คือแก๊ส Ne , Ar , Kr , และ Xe ซึ่งเป็นอะตอมที่มีอิเล็กตรอนครบ 8 ในวงนอกสุด สาเหตุของการเกิดจุดสูงสุดของค่าyieldเป็นช่วง ๆ นี้ยังไม่มีคำอธิบายที่ชัดเจน

3.4 เปลี่ยนแปลงตามมุมตกกระทบของไอออนบนเป้าสารเคลือบ จากการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มมุมเอียงของการชนจากไอออนบนเป้าหมายมากขึ้นyieldจะมีค่าสูงขึ้นตามมุมที่เอียง เนื่องจากอะตอมสารเคลือบที่หลุดออกมาเปลี่ยนจากการกระเจิงกลับ (Back Scattering) เป็นการกระเจิงไปข้างหน้า (Forward Scattering) ซึ่งเป็นกระบวนการที่ต้องการจำนวนครั้งของการชนระหว่างอะตอมน้อยกว่าทำให้yieldสูงขึ้นจนถึงจุดหนึ่งซึ่งมีค่าสูงสุดที่องศาการเอียงมากกว่า 45° จากนั้นyieldจะมีค่าลดลงเมื่อมุมสูงขึ้น และเป็นศูนย์เมื่อมุมเอียงมีค่า 90° โดยขณะนั้นพื้นที่การชนเมื่อมองจากไอออนมีค่าเป็นศูนย์ ภาพที่ 2-7



ภาพที่ 2-6 การเปลี่ยนแปลงค่าyield ของเป้าหมายแดง (Cu) , เงิน (Ag) และแทนทาลัม (Ta) เมื่อใช้ไอออนพลังงาน 45 keV จากธาตุที่มีเลขอะตอมค่าต่าง ๆ (Maissel & Glang, 1970)



ภาพที่ 2-7 การเปลี่ยนแปลงของyield เมื่อใช้ไอออนของปรอทพลังงาน 200 eV ชนเป้าหมายนิกเกิล (Ni), โมลิบดีนัม (Mo) , ทังสเตน (W) และทองคำขาว (Pt) ที่มุมการตกกระทบค่าต่าง ๆ (วัดเทียบกับแนวชนตั้งฉากบนเป้า) (Maissel & Glang, 1970)

4. ความเร็วและพลังงานของอะตอมที่ถูกสปัตเตอร์หลุดออกจากผิวหน้าเป้าสารเคลือบ ด้วยวิธีการสปัตเตอร์มีพลังงานจลน์ค่อนข้างสูงและมากกว่าพลังงานของอะตอมที่หลุดออกด้วยวิธีการระเหิดสารประมาณ 50 - 100 เท่า อะตอมมีการกระจายพลังงานแบบ Maxwellian โดยที่พลังงานส่วนใหญ่มีค่าต่ำกว่า 10 eV และอีกส่วนหนึ่งมีพลังงานระหว่าง 10 - 40 eV ถ้าไอออนที่ใช้มีพลังงานสูงขึ้น พลังงานเฉลี่ยของอะตอมจากสปัตเตอร์จึงจะมีค่าสูงขึ้นจนเมื่อไอออนที่วิ่งชนมีพลังงานเกิน 1 keV พลังงานเฉลี่ยของอะตอมจากการสปัตเตอร์จะไม่เพิ่มขึ้นและเป้าที่มีค่ายึดสูงมีแนวโน้มทำให้พลังงานเฉลี่ยของอะตอมที่หลุดออกมามีค่าต่ำ เนื่องจากไอออนที่วิ่งชนเมื่อเฉลี่ยพลังงานให้กับอะตอมที่หลุดออกมาจำนวนมาก อะตอมแต่ละตัวจะรับพลังงานเฉลี่ยจากไอออนได้น้อยลง

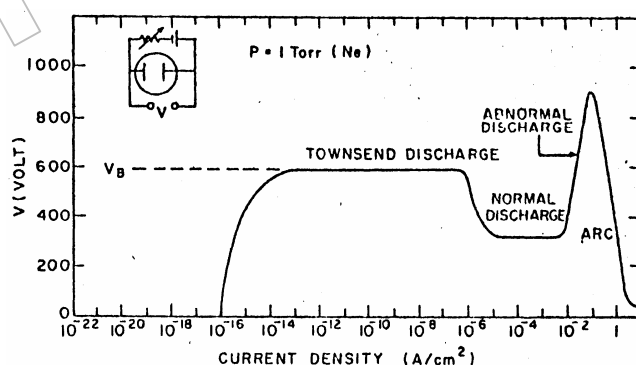
กระบวนการโกลว์ดีสชาร์จ

พิเชษฐ ลิ้มสุวรรณ และธนิศธา รัตนะ (2547) ได้อธิบายกระบวนการ โกลว์ดีสชาร์จไว้ดังนี้ เมื่อให้แรงดันไฟฟ้ากระแสตรงให้กับขั้วอิเล็กโทรด 2 ขั้ว ที่วางห่างกันเป็นระยะ d ภายใต้ความดันประมาณ 1.33 mbar ของแก๊สนีออน พบว่าช่วงแรก que เพิ่มแรงดันทางไฟฟ้าจะมีกระแสไหลในวงจรน้อยมาก กระแสส่วนนี้เกิดจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนและไอออนของแก๊สที่เกิดขึ้นตลอดเวลาในบรรยากาศเนื่องจากการชนของรังสีคอสมิกและถูกเร่งภายใต้สนามไฟฟ้า กระแสนี้จะมีค่าค่อนข้างคงที่เพราะอัตราการเกิดประจุขึ้นอยู่กับความเข้มของรังสี เมื่อศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นใกล้ค่าแรงดันไฟฟ้าทะลาย (Breakdown Voltage: VB) พลังงานของประจุที่ถูกเร่งภายใต้สนามไฟฟ้าจะมีค่าสูงขึ้นจนสามารถชนโมเลกุลของแก๊สทำให้เกิดการแตกตัวเป็นไอออนบวกและอิเล็กตรอนซึ่งจะถูกเร่งภายใต้สนามไฟฟ้าให้มีการชนและเกิดการไอออไนซ์เพิ่มขึ้น ส่วนของไอออนบวกจะถูกเร่งเข้าชนขั้วคาโทด ทำให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron) เรียกกระบวนการช่วงนี้ว่า ทาวน์เซนด์ดีสชาร์จ (Townsend Discharge)

เมื่อแรงดันไฟฟ้าเพิ่มขึ้นถึงแรงดันไฟฟ้าทะลายจะเกิดกระบวนการถล่ม (Avalanche) ทำให้ปริมาณไอออนบวกวิ่งเข้าชนคาโทดมากขึ้นและมีการปลดปล่อยอิเล็กตรอนทุติยภูมิมากขึ้น ซึ่งจะถูกร่งให้วิ่งเข้าหาขั้วแอโนดขณะเดียวกันอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้ก็จะมีการชนกับโมเลกุลของแก๊สทำให้เกิดไอออนมากขึ้น สุดท้ายไอออนบวกที่เพิ่มขึ้นมากขึ้นนี้จะวิ่งเข้าชนคาโทดแล้วเกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนทุติยภูมิเพิ่มขึ้นตามไปด้วย และชนโมเลกุลแก๊สทำให้เกิดผลิตไอออนเพิ่มขึ้นทำให้กระแสเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจนมีปริมาณไอออนมากเพียงพอที่จะผลิตอิเล็กตรอนได้ในจำนวนคงที่ ช่วงนี้ระบบสามารถรักษาสภาพดีสชาร์จได้เองโดยไม่ต้องอาศัยแหล่งกำเนิดจากรังสีภายนอกในการผลิตไอออน ช่วงนี้แก๊สภายในระบบจะเกิดการเรืองแสงขึ้น แรงดันไฟฟ้าระหว่าง

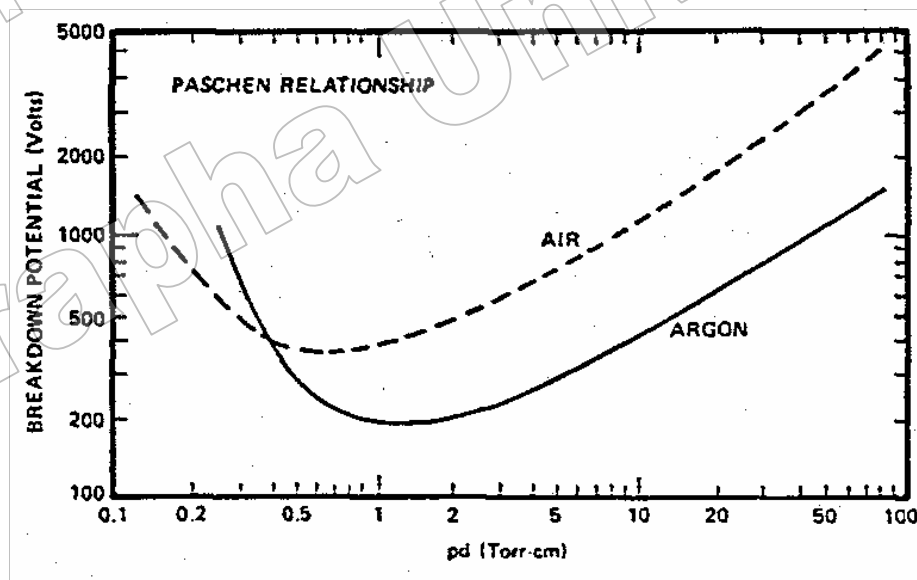
ข้อสังเกตที่ควรคำนึงถึงและกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเรียก การเรืองแสงปกติ หรือ นอร์มอล โกลว์ (Normal Glow) สถานะนี้อัตราการปลดปล่อยอิเล็กตรอนทุติยภูมิต่ออัตราการชนของไอออน มีค่าค่อนข้างต่ำ คือประมาณ 0.1 สำหรับเป้าคาโทดที่ทำจากวัสดุทั่วไป โดยในช่วงเริ่มต้นของการเรืองแสงหรือโกลว์ การชนของไอออนบนคาโทดจะปรับตัวเองให้เกิดขึ้นในบางบริเวณ แนวทางเรืองแสงอาจเลื่อนไปมาได้และการชนของไอออนบนคาโทด ไม่มีความสม่ำเสมอโดยจะมีความเข้มของบริเวณการเรืองแสงตามแนวขอบหรือมุมของคาโทดที่มีสนามไฟฟ้าสูงเพื่อรักษาสภาพการโกลว์ (Self-Sustaining) บางบริเวณไว้ เมื่อกระแสไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นตามแนวการชนของไอออนจะค่อย ๆ ขยายตัว เพิ่มพื้นที่จนครอบคลุมตลอดผิวคาโทด จนกระทั่งมีค่าความหนาแน่นกระแสเท่ากันตลอดโดยมีค่าแรงดันไฟฟ้าระหว่างขั้วอิเล็กโตรดคงที่

หลังจากการชนของไอออนครอบคลุมพื้นที่ทั้งหมดของคาโทดแล้ว การเพิ่มกำลังไฟฟ้าเข้าสู่ระบบจะทำให้ทั้งแรงดันไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้น เรียกว่า ช่วงการเรืองแสงผิดปกติ เปล่งแสงจ้าขึ้น หรือ แอบนอร์มอล โกลว์ (Abnormal Glow) เป็นช่วงที่ใช้กับระบบสเปกโตริง และอีกหลาย ๆ ระบบของกระบวนการเกี่ยวข้องกับโกลว์ดีสชาร์จ ช่วงนี้ถ้าไม่ระบายนความร้อนให้กับคาโทด เมื่อความหนาแน่นของกระแสของคาโทดเพิ่มขึ้นสูงประมาณ 0.1 A/cm^2 ความร้อนที่เกิดจากการชนของไอออนบนคาโทดมีมากขึ้น จนเกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนแบบเทอร์มิออนิก (Thermionic Electron Emission) เสริมกับการปลดปล่อยอิเล็กตรอนทุติยภูมิและติดตามด้วยกระบวนการถล่มอีกครั้งหนึ่ง ทำให้ความนำไฟฟ้าของแก๊สในระบบสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว แรงดันไฟฟ้าระหว่างขั้วอิเล็กโตรดตกลงมากขณะที่กระแสไฟฟ้าเพิ่มสูงขึ้นและเปล่งประกายขาวของการอาร์ค (Arc Discharge) ภาพที่ 2-8

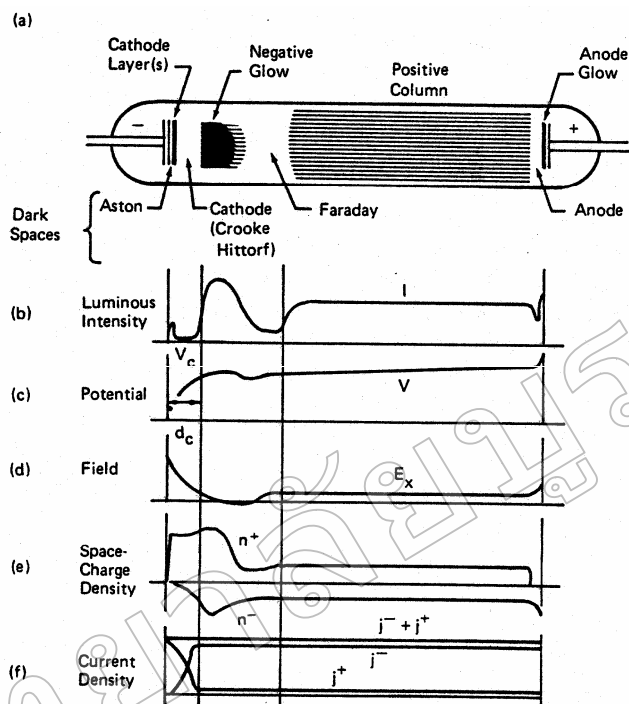


ภาพที่ 2-8 ความสัมพันธ์ของความหนาแน่นกระแสและแรงดันไฟฟ้าระหว่างขั้วอิเล็กโตรดของกระบวนการเกิด ดีซี โกลว์ดีสชาร์จ ในหลอดสุญญากาศบรรจุแก๊สนีออน (Vossen & Kerns, 1978)

ค่าแรงดันไฟฟ้าที่ละลายในกระบวนการโกลว์ดีสชาร์จจะมีค่าเปลี่ยนแปลงไปกับระยะทาง d ระหว่างอิเล็กโทรดและระยะปลอดการชนระหว่างอิเล็กตรอนทุติยภูมิ และโมเลกุลของแก๊ส (ระยะปลอดการชนของอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะแปรผกผันกับความดัน และมีค่ามากกว่าระยะปลอดการชนของการชนกันเองระหว่างโมเลกุลแก๊ส) ปกติอิเล็กตรอนทุติยภูมิแต่ละตัวมีความสามารถในการผลิตไอออนบวกได้ระหว่าง 10 ถึง 20 ตัว เพื่อให้เกิดกระบวนการถล่มในช่วงของนอร์มอลโกลว์ ถ้าความดันต่ำเกินไป (ระยะปลอดการชนยาวขึ้น) หรือระยะทาง d มีค่าน้อยเกินไป อิเล็กตรอนทุติยภูมิจะไม่สามารถผลิตไอออนได้มากพอก่อนการชนกับอะโนด ถ้าความดันสูงเกินไป (ระยะปลอดการชนสั้นลง) หรือระยะ d มากเกินไป อิเล็กตรอนทุติยภูมิไม่สามารถเพิ่มพลังงานให้กับตัวเองในสนามไฟฟ้าได้มากพอสำหรับการไอออไนซ์ เมื่อเกิดการชนพลังงานจะถูกถ่ายทอดให้โมเลกุลแก๊สในรูปการกระตุ้น (Excite) ขึ้นไปอยู่ในระดับพลังงานที่สูงขึ้นทำให้ไม่สามารถผลิตไอออนบวกได้มากเพียงพอเช่นกัน ดังนั้นทั้งสองกรณีจะต้องใช้แรงดันทางไฟฟ้าทะลาค่อนข้างสูง โดยมีจุดหนึ่งระหว่างนี้ที่ใช้ค่าแรงดันไฟฟ้าที่ละลายต่ำสุดตามกฎของปาสเชน (Pachen's law) ซึ่งแสดงให้เห็นความสัมพันธ์ระหว่างแรงดันไฟฟ้าที่ละลายและผลคูณระหว่างความดันแก๊ส (P) และระยะระหว่างอิเล็กโทรด (d) (ภาพที่ 2-9)



ภาพที่ 2-9 ความสัมพันธ์ระหว่างแรงดันไฟฟ้าที่ละลายและผลคูณระหว่างความดัน (P) และระยะระหว่างอิเล็กโทรด (d) (Bunshah, 1994)



ภาพที่ 2-10 โคลว์ดิสซาร์จของหลอดนีออนยาว 50 cm ที่ความดัน 1.33 mbar (Chapman, 1980)

ในระบบสปัตเตอริงทั่วไปสภาวะของการเกิดโคลว์ดิสซาร์จจะกระทำในช่วงที่ผลคูณของความดันกับระยะห่างระหว่างอิเล็กโทรด (Pxd) ซึ่งมีค่าต่ำกว่าจุดต่ำสุดของกราฟมาก (เนื่องจากการเคลือบฟิล์มที่ความดันต่ำทำให้ฟิล์มที่ได้มีคุณภาพดี การแทรกตัวของแก๊สในเนื้อฟิล์มน้อยและลดปริมาณสารปลอมปนในฟิล์ม) จึงต้องการแรงดันไฟฟ้าเริ่มต้นค่อนข้างสูง บางครั้งจึงมีความจำเป็นต้องใช้การเพิ่มความดันชั่วขณะเพื่อให้เริ่มการดิสซาร์จได้ที่แรงดันไฟฟ้าต่ำ

ส่วนต่าง ๆ ของกระบวนการ โคลว์ดิสซาร์จ แสดงได้ดังภาพที่ 2-10 แต่ละส่วนอธิบายได้ดังนี้ ช่วงแรกคือช่วงมืดแอสตัน (Aston Dark Space) เป็นบริเวณที่อิเล็กตรอนถูกปล่อยจากคาโทดด้วยพลังงานต่ำประมาณ 1 eV ซึ่งไม่สามารถไอออไนซ์โมเลกุลแก๊สได้ ทำให้เกิดเป็นช่วงมืด ถัดจากผิวคาโทดบริเวณที่มีการเปล่งแสงออกมาด้วยความเข้มสูงมากเรียกว่า คาโทดโกลว์ (Cathode Glow) เป็นบริเวณที่ไอออนของแก๊สจากการดิสซาร์จ และไอออนของอะตอมสารเคลือบซึ่งถูกผลิตขึ้นบริเวณคาโทดมีการรวมตัวเป็นกลางกับอิเล็กตรอนใกล้ผิวคาโทดด้วยกระบวนการต่าง ๆ ทำให้เกิดแสงซึ่งเป็นการเฉพาะของสารที่ทำคาโทดและของแก๊สที่ใช้ เช่นถ้าคาโทดเป็นทองแดงจะมีสีเขียว ทองคำมีสีส้มแดง แก๊สอาร์กอนมีสีน้ำเงินฟ้า และแก๊สไนโตรเจนมีสีม่วง เป็นต้น

ถัดจากคาโทด โกลว์เรียกว่าช่วงมืดครุคหรือช่วงมืดคาโทด (Crook or Cathode Dark Space) พลังงานของอิเล็กตรอนมีค่าสูงกว่าพลังงานในการไอออไนซ์โมเลกุลของแก๊สเมื่อถูกเร่งผ่านสนามไฟฟ้าในระยะปลอดการชนออกมา ทำให้บริเวณปลอดการชนนั้นไม่มีกระบวนการกระตุ้นหรือไอออไนซ์เกิดขึ้น การปลดปล่อยแสงจึงไม่เกิดในช่วงนี้และกลายเป็นบริเวณมืด ถัดจากระยะปลอดการชนออกไปอิเล็กตรอนทุติยภูมิจะสูญเสียพลังงานส่วนใหญ่โดยการไอออไนซ์โมเลกุลของแก๊ส ไอออนบวกที่เกิดขึ้นเคลื่อนที่ได้ช้ากว่าอิเล็กตรอนมาก ทำให้ระยะปลอดการชนของอิเล็กตรอนมีการสะสมของไอออนบวกอยู่มาก (Positive Space Charge) ศักย์ไฟฟ้าเกือบทั้งหมดตกคร่อมบริเวณคาโทดาร์คสเปซนี้ ทำให้สนามไฟฟ้าบริเวณนี้สูงขึ้นมากและมากเกินไปในการเร่งอิเล็กตรอนชนและไอออไนซ์โมเลกุลของแก๊สในเวลาถัดมาจึงทำให้ภายหลังการเกิดนอร์มอล โกลว์ แรงดันไฟฟ้าที่ตกคร่อมขั้วอิเล็กโตรดมีค่าลดลงตามกราฟดังภาพที่ 2-8 ส่วนอิเล็กตรอนเมื่อเลยจากบริเวณที่ผลิตไอออนของคาร์คสเปซแล้วจะมีพลังงานลดต่ำลงมาก ดังนั้นพลังงานที่เหลือจึงเพียงใช้ในการกระตุ้น โมเลกุลของแก๊สและเกิดการเรืองแสงขึ้น แต่อิเล็กตรอนจะเป็นอนุภาคที่เคลื่อนที่ได้เร็วแต่พลังงานที่เหลือน้อยมากรวมทั้งประจุบวกและประจุสะสมของไอออนทางด้านซ้ายมือในบริเวณคาร์คสเปซทำให้อิเล็กตรอนใช้เวลาในการเคลื่อนที่ผ่านช่วงเรืองแสงนี้นานขึ้นและเกิดการสะสมประจุลบบริเวณนี้จึงเรียกว่า เนกาทีฟ โกลว์ (Negative Glow)

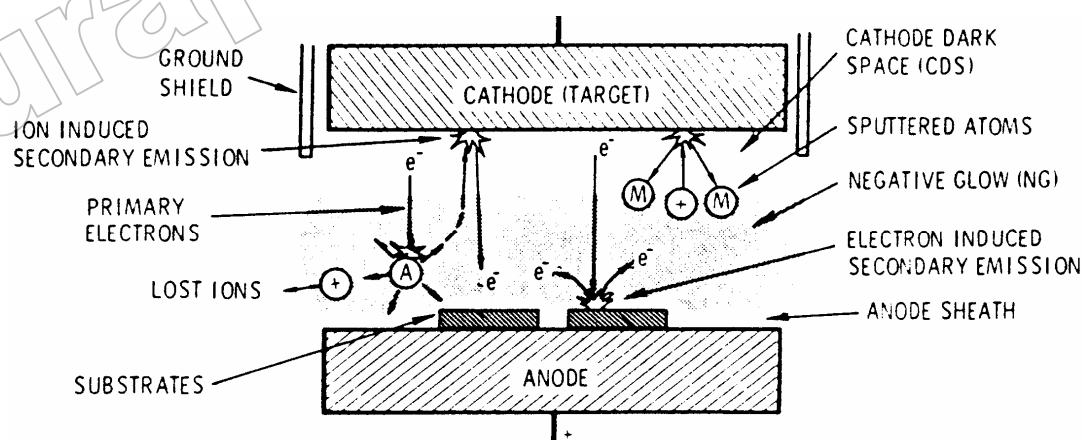
จากนั้นอิเล็กตรอนจะมีพลังงานลดลงจนไม่สามารถกระตุ้นโมเลกุลแก๊สให้เปลี่ยนไปอยู่ในระดับพลังงานสูงได้ ทำให้เกิดบริเวณมืดอีกช่วงหนึ่งเรียกว่า ช่วงมืดฟาราเดย์ (Faraday Dark Space) ถัดจากช่วงนี้กระบวนการที่เกิดขึ้นคล้ายกับการดิสชาร์จของทาวนด์เซนด์ซึ่งมีปริมาณอิเล็กตรอนค่อนข้างคงที่ถูกเร่งภายใต้สนามไฟฟ้าค่าต่ำ ๆ ทำให้อิเล็กตรอนถูกเร่งเข้าสู่แอโนดและมีพลังงานสูงพอสำหรับการกระตุ้น โมเลกุลของแก๊สหรือไอออไนซ์และเกิดการเรืองแสงขึ้นที่บริเวณนี้อีกครั้งหนึ่ง อิเล็กตรอนซึ่งเคลื่อนที่เร็วจะถูกกวาดเข้าสู่แอโนดอย่างรวดเร็วทำให้พลาสมาบริเวณนี้มีประจุบวกสูงกว่าจึงเรียกว่า ลำเรืองแสงศักย์ไฟฟ้าบวก (Positive Glow Column)

เนื่องจากการรักษาสภาวะ โกลว์ดิสชาร์จขึ้นกับปริมาณของอิเล็กตรอนที่ถูกผลิตขึ้น บริเวณคาโทดจากการชนของไอออนที่ถูกผลิตบริเวณเนกาทีฟ โกลว์ จึงพบว่าการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งแอโนดเพียงเล็กน้อยจะไม่มีผลต่อกระบวนการ โกลว์ดิสชาร์จ เมื่อเลื่อนแอโนดเข้าหาคาโทด จนพ้นช่วงมืดฟาราเดย์ เข้าสู่เนกาทีฟ โกลว์จนถึงช่วงคาโทดาร์คสเปซ ทำให้ปริมาณไอออนที่ถูกผลิตจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิมีปริมาณน้อยลง การรักษาสภาพ โกลว์ดิสชาร์จไว้จำเป็นต้องใช้แรงดันไฟฟ้าที่สูงขึ้นซึ่งจะส่งผลถึงปริมาณไอออนที่ถูกผลิตสูงขึ้นด้วย การ โกลว์ในลักษณะนี้จะเรียกว่า ออปสตรัค โกลว์ (Obstructed Glow) และเมื่อเลื่อนแอโนดเข้าใกล้คาโทดต่อมาจนพ้น

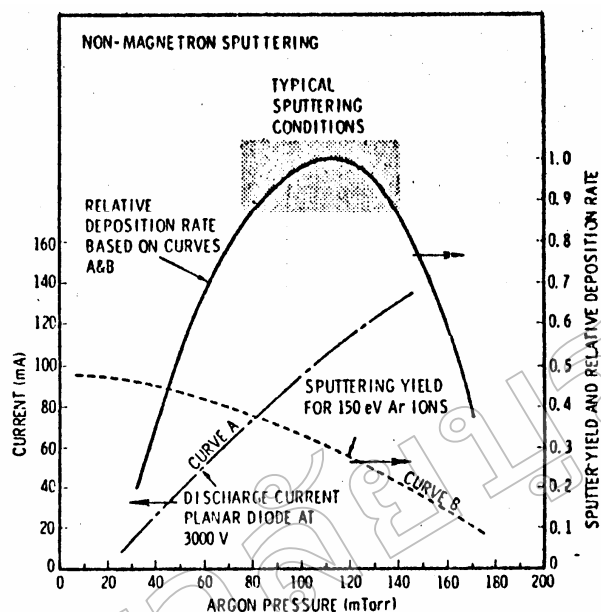
ขอบของ คาโทด คาร์คสเปซ ซึ่งมีระยะสั้นกว่าระยะปลดการชนของอิเล็กตรอน จะไม่มีการผลิต ไอออนเกิดขึ้นและกระบวนการดิสชาร์จไว้ได้ และถ้าหากมีสิ่งสกปรกบริเวณคาโทดการอาร์ค อาจเกิดขึ้นได้โดยไม่เกิดการโกลว์ดิสชาร์จก็ได้

ระบบเคลือบแบบ ดีซี สเป็คเตอรืง

ภาพที่ 2-11 แสดงระบบเคลือบแบบ ดีซี สเป็คเตอรืง อย่างง่ายที่สุด (พิเศษฐ ลิ้มสุวรรณ และธนัศถา รัตนะ, 2547; Bunshah, 1982; Smith, 1995) ซึ่งประกอบด้วยคาโทด คือ แผ่นเป้าสารเคลือบและอานอด คือ ที่วางวัสดุรองรับหรือชิ้นงานที่ต้องการเคลือบ ปกติระยะระหว่างคาโทด และวัสดุรองรับจะอยู่ระหว่าง 4 - 10 cm เพื่อป้องกันการสูญเสียอะตอมสารเคลือบที่ผนังของภาชนะสุญญากาศ โดยทั่วไประยะคาร์คสเปซ อยู่ระหว่าง 1 - 4 cm โดยอานอดจะอยู่บริเวณเนกาทีฟโกลว์ ส่วนอุปกรณ์ทำงานจะอยู่ในช่วงแอนนอร์มอลโกลว์ดิสชาร์จ แก๊สที่ใช้เป็นแก๊สเฉื่อยซึ่งให้ยิลด์สูงและไม่ทำปฏิกิริยากับสารเคลือบ (ปกติใช้แก๊สอาร์กอน) ขณะเกิดโกลว์ดิสชาร์จที่ความดันค่าหนึ่ง กระบวนการไอออไนเซชันจะรักษาสภาพโกลว์ดิสชาร์จไว้ได้ราบที่ระยะคาร์คสเปซไม่มากกว่าระยะระหว่างคาโทดและอานอด เมื่อความดันลดลงหรือแรงดันไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโตรดสูงขึ้น ระยะปลดการชนของอิเล็กตรอนจะสูงขึ้น ทำให้ระยะคาร์คสเปซขยายตัวออกและแหล่งผลิตไอออนในระบบมีปริมาณน้อยกระแสลดลงและอะตอมที่ถูกสเป็คเตอรืงมีปริมาณลดลงตามปริมาณขอไอออน และกระแสไฟฟ้าในระบบ ที่ความดันต่ำกว่า 10^{-2} mbar ระยะคาร์คสเปซจะยาวกว่าระยะระหว่างอิเล็กโตรด และกระแสไฟฟ้าลดลงสู่ศูนย์ ทำให้กระบวนการผลิตไอออนสิ้นสุดลงและไม่มีอะตอมหลุดออกจากเป้าสารเคลือบเนื่องจากการสเป็คเตอรืงอีก



ภาพที่ 2-11 ระบบเคลือบแบบ ดีซี สเป็คเตอรืง (Bunshah, 1994)



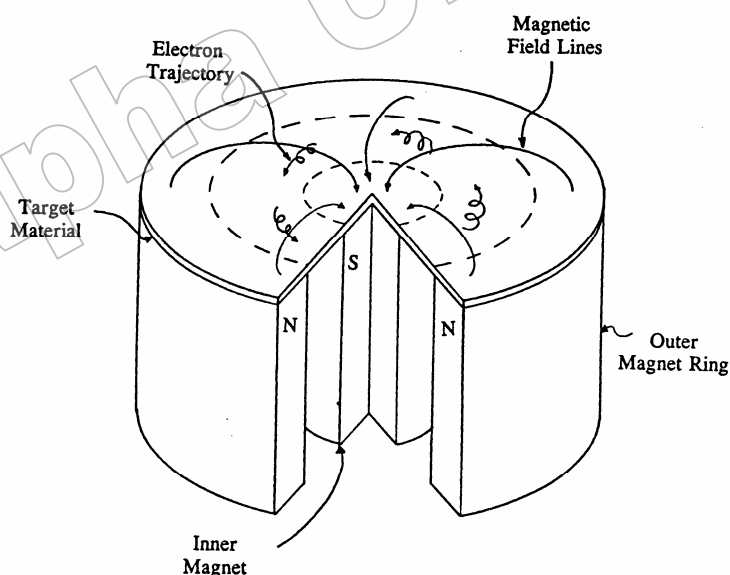
ภาพที่ 2-12 ผลของความดันในระบบที่มีผลต่ออัตราเคลือบ ค่าอิเล็กต์และกระแสไฟฟ้าในระบบสปัตเตอร์ของนิเกิลที่ใช้แรงดันไฟฟ้า 3,000 V ระหว่างขั้วอิเล็กโตรดที่วางห่างกัน 4.5 cm (Vossen & Kerns, 1978)

ขณะที่ความดันสูงขึ้นระยะคาร์คัสเปจะหดสั้นลงบริเวณการผลิตไอออนมีปริมาตรสูงขึ้นกระแสไฟฟ้าที่ไหลในวงจรเพิ่มขึ้นและกระบวนการสปัตเตอร์เกิดขึ้นในอัตราสูงตามความดัน ดังภาพที่ 2-12 เส้นกราฟ A ขณะที่ความดันภายในระบบสูงขึ้นระยะปลอดการชนระหว่างโมเลกุลของแก๊สมีค่าลดลง อะตอมสารเคลือบที่หลุดออกจากเป้าจะส่งผ่านเคลือบบนวัสดุรองรับได้ยากจากการชนกับ โมเลกุลของแก๊สและสะท้อนกลับสู่เป้าสารเคลือบหรือสูญเสียสู่ผนังภาชนะสุญญากาศทำให้ค่าของอิเล็กต์จากการสปัตเตอร์มีค่าลดลง แต่เมื่อความดันสูงขึ้น ดังภาพที่ 2-12 เส้นกราฟ B ผลรวมระหว่างอิเล็กต์และกระแสไอออนจะทำให้อัตราการเคลือบมีค่าสูงสุดที่ความดันค่าหนึ่งทั้งนี้พบว่าการสปัตเตอร์นิเกิลเมื่อใช้แรงดันไฟฟ้า 3,000 V ระหว่างขั้วอิเล็กโตรดที่วางห่างกัน 4.5 cm ในแก๊สอาร์กอน การเคลือบจะหยุดที่ความดันมีค่าต่ำกว่า 2.6×10^{-4} mbar และที่ความดันสูงกว่า 1.6×10^{-5} mbar โดยอัตราเคลือบจะมีค่าสูงสุดและลดลงเมื่อความดันสูงเกินค่านี้นี้ ดังนั้นบริเวณ ที่เหมาะสมกับกระบวนการสปัตเตอร์คือบริเวณที่ให้อัตราเคลือบสูงและประสิทธิภาพดีที่สุด จากภาพที่ 2-10 พบว่าความดันที่เหมาะสมสำหรับการเคลือบคือ 1.0×10^{-5} mbar ความหนาแน่นกระแสประมาณ 1.0 mA/cm^2 ด้วยอัตราเคลือบ $0.036 \text{ } \mu\text{m/min}$ ซึ่งเป็นอัตราเคลือบที่ค่อนข้างต่ำในขณะที่ใช้แรงดันไฟฟ้าค่อนข้างสูง (พิเชษฐ ลิ้มสุวรรณ และธนัสดา รัตนะ, 2547)

ระบบเคลือบแบบ ดีซี แมกนีตรอน สปีดเตอริง

อัตราการเกิดสปีดเตอริงนั้นจะขึ้นกับผลคูณระหว่างยิลด์และปริมาณไอออนที่วิ่งชนเป้าสารเคลือบ ดังนั้นการเพิ่มอัตราการสปีดเตอริงนั้นนอกจากจะทำได้โดยการเพิ่มยิลด์แล้วยังทำได้โดยการเพิ่มปริมาณไอออนที่วิ่งเข้าชนเป้าสารเคลือบ ซึ่งในระบบ ดีซี สปีดเตอริง ปกติแล้วทำได้เพียงการเพิ่มแรงดันไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโทรด หรือเพิ่มความดัน ซึ่งจะมีขีดจำกัดสูงสุดที่ ความหนาแน่นกระแสประมาณ 1 mA/cm^2 และความดันประมาณ $1.33 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ นอกจากนี้ยังพบว่าในระบบ ดีซี สปีดเตอริง ทั่วไปอะตอมของแก๊สที่จะเกิดการไอออไนซ์มีค่าน้อยกว่า 1% นอกจากนี้ยังมีข้อเสียเมื่อความดันสูงขึ้นจะทำให้ปริมาณแก๊สที่แทรกตัวในฟิล์มบางที่ได้มีค่าสูงด้วย (พิเชษฐ ลิ้มสุวรรณ และธนิษฐา รัตนะ, 2547)

ต่อมาได้มีการพัฒนาระบบใหม่เรียกว่า ระบบดีซี แมกนีตรอน สปีดเตอริง (พิเชษฐ ลิ้มสุวรรณ และธนิษฐา รัตนะ, 2547; Bunshan, 1994; Smith, 1995) ซึ่งเป็นการใช้สนามแม่เหล็กช่วย โดยจ่ายสนามแม่เหล็กให้มีทิศทางกับผิวหน้าเป้าสารเคลือบและมีทิศทางฉากกับสนามไฟฟ้าซึ่งจะช่วยเพิ่มระยะทางเดินของอิเล็กตรอนให้ยาวขึ้น โดยอำนาจของสนามแม่เหล็กจะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่เป็นทางโค้ง (ภาพที่ 2-13) ทำให้การไอออไนซ์เนื่องจากการชนระหว่างอิเล็กตรอนกับอะตอมแก๊สเฉื่อยมีค่าสูงขึ้นซึ่งจะทำให้อัตราการสปีดเตอริงสูงขึ้นด้วย



ภาพที่ 2-13 การเคลื่อนที่ของอนุภาคอิเล็กตรอนในสนามแม่เหล็ก (Rickerby & Matthews, 1991)

ทั้งนี้จากการศึกษาการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในสนามแม่เหล็ก พบว่าถ้าอิเล็กตรอนมีทิศทางการเคลื่อนที่ตั้งฉากกับสนามแม่เหล็ก อิทธิพลของสนามแม่เหล็กจะทำให้อนุภาคประจุนั้นเคลื่อนที่ในแนววงกลม (ภาพที่ 2-14 (a)) ด้วยรัศมี

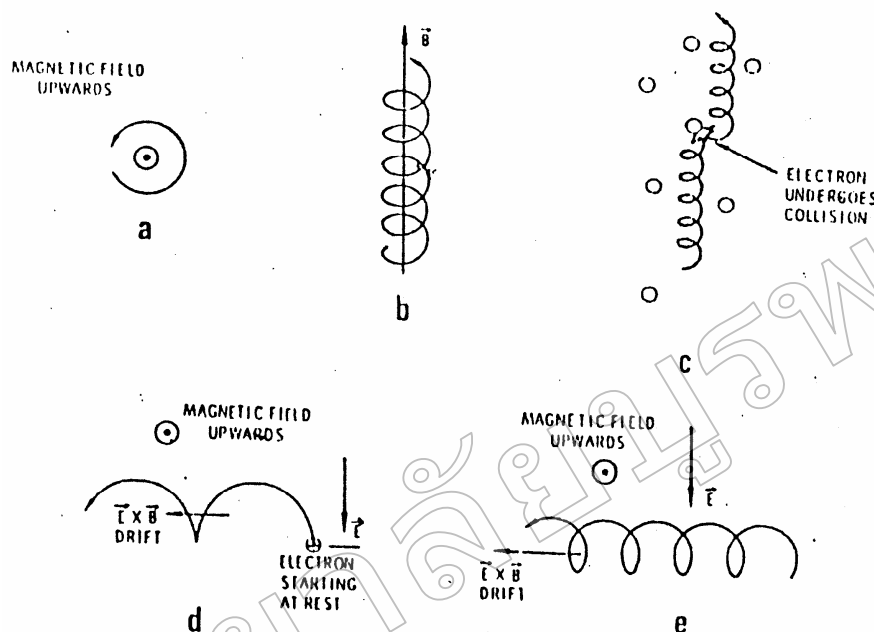
$$r = \frac{3.37(W)^{\frac{1}{2}}}{B} \quad (2)$$

เมื่อ W คือพลังงานของอิเล็กตรอนในหน่วย eV
 B คือความเข้มสนามแม่เหล็กในหน่วย gauss หมุนด้วยความถี่ไซโคลตรอน
 $\nu = 2.8 \times 10^6 \text{ Hz}$

ถ้าพลังงานเฉลี่ยของอิเล็กตรอนในแนวตั้งฉากกับสนามแม่เหล็กมีค่า 10 eV และสนามแม่เหล็กมีค่าความเข้ม 100 gauss รัศมีการหมุนมีค่าเท่ากับ 0.1 cm ด้วยความถี่การหมุนเท่ากับ $2.8 \times 10^6 \text{ Hz}$ ภาพที่ 2-14 (b) แสดงอิเล็กตรอนมีความเร็วส่วนหนึ่งในแนวนานกับสนามแม่เหล็ก อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่หมุนควงรอบแนวสนามแม่เหล็กด้วยจำนวนเส้นแรงคงที่ค่าหนึ่งระหว่างนี้ถ้าอิเล็กตรอนชนกับอะตอมแก๊ส ภาพที่ 2-14 (c) แนวการหมุนควงรอบสนามแม่เหล็กจะเปลี่ยนไปถ้าอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ภายในสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้าซึ่งมีทิศทางตั้งฉากกัน อำนาจของสนามทั้งสองนอกจากจะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ในแนวโค้งแล้วยังสามารถทำให้เกิดการเคลื่อนที่ในแนวตั้งฉากกับสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้าเรียกว่าการเคลื่อนที่แบบลอยเลื่อน (Drift motion) มีค่าเท่ากับ

$$V_E = \frac{10^8 E}{B} \quad (3)$$

เมื่อ E คือสนามไฟฟ้าหน่วยเป็น V/cm
 B คือความเข้มสนามแม่เหล็กในหน่วย Gauss

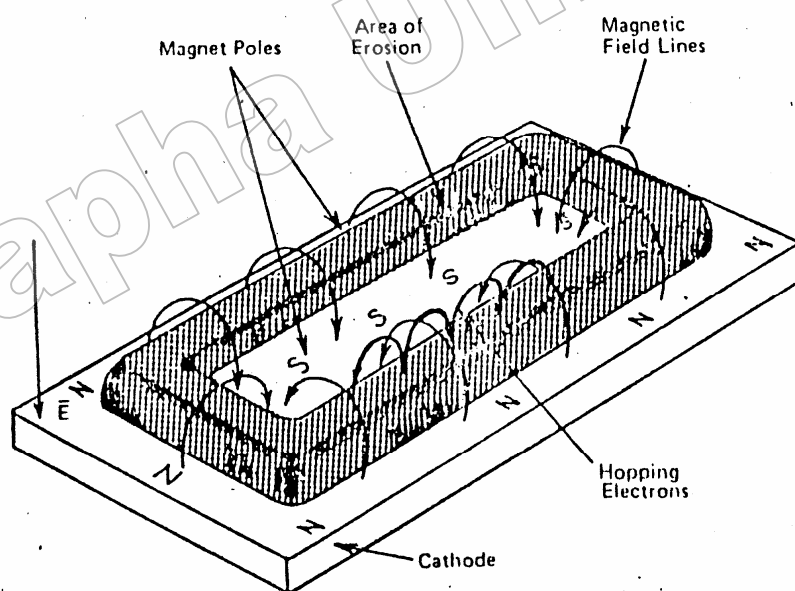


ภาพที่ 2-14 การเคลื่อนที่ของอนุภาคในสนามต่าง ๆ โดยที่ a, b, c เป็นการเคลื่อนที่ของอนุภาคประจุในสนามแม่เหล็กอย่างเดียว ส่วน d และ e เป็นการเคลื่อนที่ของอนุภาคประจุในสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้าร่วมกันในลักษณะต่าง ๆ (Bunshah, 1994)

กรณีสนามไฟฟ้าบริเวณคาร์กสเปซมีค่าประมาณ 1,000 V/cm และสนามแม่เหล็กมีค่าประมาณ 100 Gauss จะให้ค่าความเร็วลอยเลื่อน (Drift Velocity) เท่ากับ 107 m/s ซึ่งเป็นค่าที่ค่อนข้างสูง กรณีพลังงานเริ่มต้นของอิเล็กตรอนมีค่าน้อยเมื่อเทียบกับพลังงานที่ได้รับจากสนามไฟฟ้า การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจะเป็นรูป Cycloid ดังภาพที่ 2-14 (d) ถ้าอิเล็กตรอนมีพลังงานเริ่มต้นสูงกว่าพลังงานที่ได้รับจากสนามไฟฟ้า การเคลื่อนที่แบบลอยเลื่อน จะอยู่ในแนววงกลมซ้อนกันดังแสดงในภาพที่ 2-14 (e) พฤติกรรมที่ปรากฏต่ออิเล็กตรอนนี้จะเด่นชัดมาก ถึงแม้จะใช้สนามแม่เหล็กมีค่าน้อย ๆ ระหว่าง 50 - 500 Gauss แต่จะมีผลในการเบี่ยงเบนแนวทางการเดินของไอออน (ซึ่งมีมวลสูงกว่าอิเล็กตรอนมาก) อย่างไม่เด่นชัด

ระบบสปีดเทอริงที่ใช้สนามแม่เหล็กช่วยเพิ่มปริมาณไอออนนั้น ถ้าสนามแม่เหล็กมีทิศทางขนานกับสนามไฟฟ้าจะเรียกว่า สนามตามยาว (Longitudinal Field) จะทำให้ประสิทธิภาพการเพิ่มไอออนไม่สูงนักแต่ไม่ทำให้แนวการเกิดโกลว์ดิสชาร์จเปลี่ยนแปลงไปและยังสามารถรักษาความสม่ำเสมอของฟิล์มบางไว้ได้ดี กรณีของสนามแม่เหล็กตั้งฉากกับสนามไฟฟ้าเรียกว่า สนามตามขวาง (Transverse Field) โดยกระบวนการเพิ่มปริมาณไอออนเกิดขึ้นดังนี้ หลังจากที

ไอออนบวกชนกับเป้าสารเคลือบและเกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สองออกมา อิเล็กตรอนชุดที่สองจะเคลื่อนที่ในลักษณะเดียวกับภาพที่ 2-14 (d) ทำให้อิเล็กตรอนถูกกักอยู่ในบริเวณสนามแม่เหล็กใกล้คาโทด และเคลื่อนที่แบบลอยเลื่อน ตามแนวผิวหน้าของคาโทด (ภาพที่ 2-15) ทำให้อิเล็กตรอนมีโอกาสนชนกับโมเลกุลแก๊สบริเวณผิวหน้าเป้าสารเคลือบมากขึ้นจนเพิ่มปริมาณไอออนสูงมากใกล้ผิวเป้าสารเคลือบ อิเล็กตรอนตัวใดที่ไม่ชนโมเลกุลของแก๊สจะเดินทางเป็นวงโค้งเข้าชนเป้าสารเคลือบและผลิตอิเล็กตรอนชุดที่สองมากขึ้นเป็นผลทำให้อิออนถูกผลิตในปริมาณสูงมากและเกิดใกล้ผิวคาโทด ทำให้เกิดสปาร์จจากไอออนบวกสูงที่ผิวคาโทด ซึ่งอาจสั้นกว่าระยะปลดการชน ใน ดิซี สปัดเตอร์ริงที่ความดันใช้งานมาก แรงเคลื่อนไฟฟ้าเกือบทั้งหมดจะตกคร่อมบริเวณนี้และมีค่าสนามไฟฟ้าสูงกว่าบริเวณแคโรคัสเปซใน ดิซี สปัดเตอร์ริง ขณะที่ไม่มีสนามแม่เหล็กมากทำให้ความต้องการแรงดันไฟฟ้าระหว่างขั้วอิเล็กโตรดของระบบแมกนีตรอนสปัดเตอร์ริง ลดลงทั่วไปมีค่าประมาณ 300 - 800 V ถ้าใช้สนามแม่เหล็กกับแมกนีตรอนทรงกระบอกจะเรียกว่า แมกนีตรอนสปัดเตอร์ริงทรงกระบอก (Cylindrical Magnetron Sputtering) และถ้าใช้สนามแม่เหล็กกับระบบดิซี สปัดเตอร์ริงที่ใช้เป้าแบบแผ่นราบจะเรียกว่า พลาแนรีแมกนีตรอนสปัดเตอร์ริง (Planar Magnetron Sputtering)



ภาพที่ 2-15 การจัดสนามแม่เหล็กและแนวการกักตรอนของเป้าสารเคลือบในระบบพลาแนรีแมกนีตรอน สปัดเตอร์ริง (Chapman, 1980)

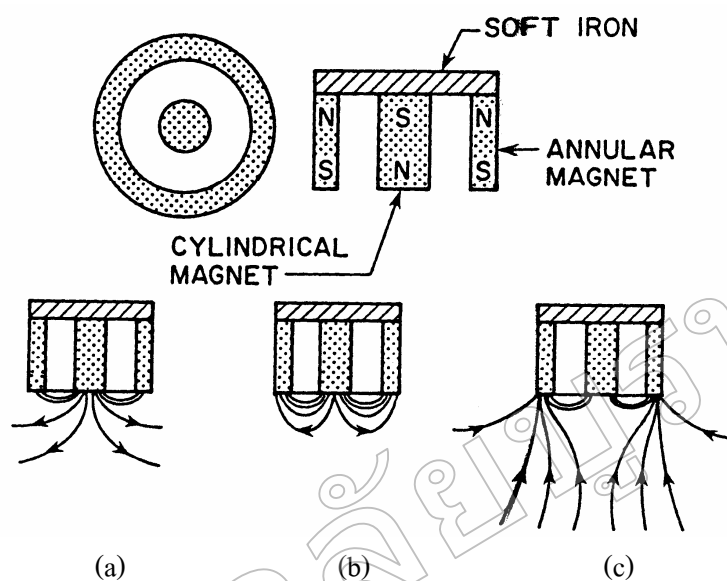
ประสิทธิภาพการเพิ่มไอออนที่สูงมากในระบบแมกนีตรอนและพลาสมาที่เกิดขึ้นจะเพิ่มมากขึ้นเมื่อเพิ่มแรงดันไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโตรดมีค่าเกือบคงที่ที่ทุกค่าของอัตราการสปีดเตอริง แมกนีตรอนสปีดเตอริง ทรงกระบอกทั่วไปมีอัตราการสปีดเตอริงสูงกว่า $1.0 \mu\text{m}/\text{min}$ และมีอัตราเคลื่อนสูงกว่า $0.2 \mu\text{m}/\text{min}$ ความหนาแน่นกระแสที่ผิวคาโทด ประมาณ $20.0 \text{ mA}/\text{cm}^2$ แรงดันไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโตรดมีค่าระหว่าง $300 - 800 \text{ V}$ ที่ความดันประมาณ $5.33 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ ประสิทธิภาพการเคลื่อนสูงขึ้นกว่า 10 เท่าตัว นอกจากนี้ยังสามารถขยายสเกลใช้กับระบบสปีดเตอริงขนาดใหญ่ได้ง่าย เมื่อออกแบบใช้งานร่วมกับไดรฟ์ไฮดรอลิกสปีดเตอริง ระบบสามารถเคลื่อนได้ด้วยความดันต่ำถึง 10^{-5} mbar

ระบบเคลือบแบบ อันบาลานซ์ แมกนีตรอน สปีดเตอริง

ในการเคลือบฟิล์มพบว่าถ้าระดมยิงไอออนระหว่างการเกิดฟิล์มจะเป็นการเปลี่ยนแปลงฟิล์มหลายอย่าง เช่น พฤติกรรมการเกิดนิวเคลียส (Nucleation Behaviour) ลักษณะวิทยา (Morphology) องค์ประกอบ (Composition) ทิศทางการจัดเรียงตัว และสมบัติเชิงกล เป็นต้น ในกรณีแมกนีตรอน สปีดเตอริง ไอออนที่ใช้ในการระดมยิงวัสดุรองรับจะมาจากประจุไฟฟ้าที่อยู่รอบวัสดุรองรับ ซึ่งทำได้โดยการจ่ายศักย์ลบประมาณ $1 - 500 \text{ V}$ ให้กับวัสดุรองรับ อย่างไรก็ตามความหนาแน่นกระแสที่ฟิล์มหรือผิวหน้าของวัสดุรองรับ สำหรับ ระบบดิซี แมกนีตรอน ปกติจะมีค่าต่ำประมาณ $0.05 - 0.10$ ไอออน/อะตอมสารเคลือบ แต่การใช้งานจริงต้องมีค่าสูงกว่านี้ (Rohde & Munz, 1991)

สำหรับการเคลือบแข็ง (Hard coating) ฟิล์มบางที่ต้องการนั้นจะต้องมีช่องว่าง (Voids) ในเนื้อฟิล์มน้อยที่สุด ซึ่งจะทำให้ฟิล์มบางที่ได้นั้นมีความทนต่อการกัดกร่อน (Corrosion) และทนต่อการขัดสี (Wear Resistance) มากยิ่งขึ้น โดยการลดช่องว่างในเนื้อฟิล์มนี้สามารถทำได้โดยการเพิ่มความต่างศักย์ไบแอสให้กับวัสดุรองรับ แต่ก็จะทำให้เกิดความเค้นและความบกพร่อง (Defects) ภายในเกรน (Grain) ของฟิล์มมากขึ้นเมื่อความต่างศักย์ไบแอสเพิ่มขึ้นด้วย ซึ่งจะทำให้คุณภาพของฟิล์มและการยึดติดของฟิล์มกับวัสดุรองรับลดลง ปัญหานี้สามารถแก้ไขได้โดยการเพิ่มความหนาแน่นของกระแสไอออน (อัตราส่วนของไอออน/อะตอมสารเคลือบ) ซึ่งสามารถทำได้โดยใช้ระบบเคลือบแบบอันบาลานซ์ แมกนีตรอน สปีดเตอริง (Unbalanced Magnetron Sputtering)

(Rohde & Munz, 1991; Sproul, 1992)



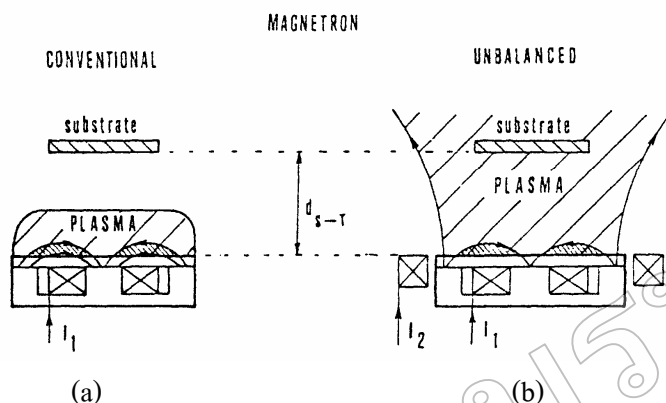
ภาพที่ 2-16 ลักษณะเส้นแรงแม่เหล็กของระบบอานาลาซ์ แมกนีตรอน สปีดเทอริง

(Rickerby & Matthews, 1991)

ระบบอานาลาซ์ แมกนีตรอน สปีดเทอริง ได้รับการคิดค้นและตีพิมพ์เผยแพร่โดย Window และ Savvides ครั้งแรกในปี ค.ศ.1986 โดยทั้งสองพบว่า การติดตั้งแม่เหล็กที่คาโทดของระบบสปีดเทอริงปกติ นั้น ถ้าหากทำให้ความเข้มของสนามแม่เหล็กด้านใดด้านหนึ่งมากกว่าหรือน้อยกว่าอีกด้านหนึ่งแล้ว สนามแม่เหล็กที่คาโทดจะมีลักษณะไม่สมมาตร ทำให้ปริมาณไอออนที่วิ่งเข้าชนหรือระดมยิงวัสดุรองรับนั้นมีปริมาณเพิ่มขึ้นมากกว่าปกติ ซึ่งจะมีผลต่อคุณภาพของฟิล์ม โดยตรงการจัดแม่เหล็กของระบบนี้อาจแบ่งเป็น 3 แบบ คือ ความเข้มสนามของแม่เหล็กที่ด้านในมากกว่าด้านนอก (ภาพที่ 2-16 (a)) หรือกลับกัน (ภาพที่ 2-16 (c)) หรือใกล้เคียงกัน (ภาพที่ 2-16 (b))

ถ้าจัดแม่เหล็กตามภาพที่ 2-16 (a) ไอออนที่ระดมยิงวัสดุรองรับจะมีค่าต่ำ (อัตราส่วน ไอออน/ อะตอมสารเคลือบประมาณ 0.25: 1) ส่วนการจัดแม่เหล็กตามภาพที่ 2-16 (c) ไอออนที่ระดมยิงวัสดุรองรับจะมีค่าเพิ่มมากขึ้นทำให้อัตราส่วน ไอออน/ อะตอมสารเคลือบมีค่าสูงขึ้น คือประมาณ 2: 1 (เมื่อใช้ความต่างศักย์ไบแอสต่ำ) ปัจจุบันมีนักวิจัยหลายกลุ่มที่นำแนวคิดนี้ไปประยุกต์ใช้อย่างแพร่หลาย ซึ่งมีทั้งที่ใช้แม่เหล็กแบบถาวรและแม่เหล็กไฟฟ้า จากการศึกษาของ Musil และ Kadlec ที่ระบบเคลือบใช้อานาลาซ์ฟลันาร์แมกนีตรอนเดี่ยวและขดลวดแม่เหล็กไฟฟ้า 2 ขด เคลือบไททาเนียมไนไตรด์ที่ระยะเป้าสารเคลือบและวัสดุรองรับประมาณ 200.0 mm โดยใช้ความต่างศักย์ไบแอสในช่วง -5 ถึง -100 V พบว่าสามารถทำให้ได้ความหนาแน่นกระแสสูงถึง 6.0 mA/cm^2 ซึ่งสูงมากพอสำหรับใช้ในงานอุตสาหกรรม (Munz, 1991)

หากพิจารณาเปรียบเทียบระบบสปัตเตอริงทั้ง 3 ระบบจะพบว่าในกรณีระบบสปัตเตอริงปกตินั้นอิเล็กตรอนที่เกิดจากการไอออไนซ์จะวิ่งไปจับที่อาโนดโดยไม่เกี่ยวข้องกับกระบวนการสปัตเตอริงเลย ดังนั้นเพื่อให้ระบบสปัตเตอริงมีประสิทธิภาพมากขึ้นจึงมีแนวคิดที่จะนำอิเล็กตรอนเหล่านี้เข้ามาช่วยในกระบวนการสปัตเตอริงซึ่งทำได้โดยการใช้สนามแม่เหล็กช่วยจึงเกิดระบบแมกนีตรอน สปัตเตอริง ซึ่งเป็นที่ใช้สนามแม่เหล็กช่วยทำให้เกิดอิเล็กตรอนบริเวณหน้าคาโทดเพิ่มขึ้นเนื่องจากอิเล็กตรอนเหล่านี้จะมีส่วนช่วยทำให้กระบวนการสปัตเตอริงคงอยู่อย่างต่อเนื่องจากอำนาจของสนามแม่เหล็กจะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่เป็นทางโค้งทำให้เกิดการไอออนไนซ์อะตอมแก๊สเฉื่อยสูงขึ้น นอกจากนี้สนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้ายังทำให้การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนที่วิ่งเข้าชนเป้าสารเคลือบมีลักษณะเป็นการชนแบบซ้ำๆ ต่อเนื่องกันทำให้เกิดอิเล็กตรอนชุดที่สองออกมาในปริมาณมากขึ้นซึ่งทำให้เกิดการสปัตเตอริงมากตามไปด้วย แต่ก็ยังมีอิเล็กตรอนบางส่วนที่มีพลังงานสูงซึ่งสามารถจะหลุดออกจากอำนาจของสนามแม่เหล็กนี้ได้ ซึ่งจะวิ่งเข้าหาขั้วอาโนดโดยทันที สำหรับในระบบอัมบาแลนซ์ แมกนีตรอน สปัตเตอริง นั้นอิเล็กตรอนพลังงานสูงที่หลุดออกจากสนามแม่เหล็กจะถูกยึดไว้ด้วยเส้นแรงแม่เหล็กส่วนเกินของระบบแล้วเคลื่อนที่เป็นทางโค้งไปตามเส้นแรงแม่เหล็กเข้าชนกับอะตอมของแก๊สเฉื่อยและเกิดการไอออไนซ์เป็นพลาสมาชุดที่สองบริเวณผิวหน้าของวัสดุรองรับทำให้ความหนาแน่นกระแสที่วัสดุรองรับมีค่าสูงมากกว่าในระบบแมกนีตรอน สปัตเตอริง ปกติมาก (ประมาณ $5.0 - 10.0 \text{ mA/cm}^2$ ปกติมีค่าน้อยกว่า 1.0 mA/cm^2) โดยพลาสมาที่เกิดขึ้นนี้มีส่วนช่วยในการเคลือบฟิล์มที่เรียกว่า Ion-Assisted Deposition ซึ่งจะให้ฟิล์มบางที่ได้นั้นมีความหนาแน่นสูงและมีการยึดติดดีมาก (Munz, 1991)



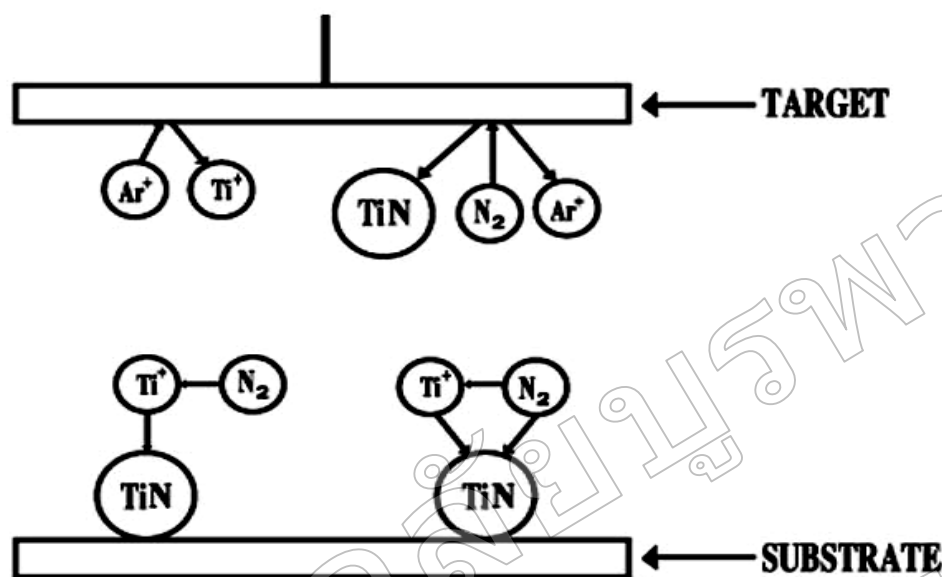
ภาพที่ 2-17 ลักษณะพลาสมาของระบบสปัตเตอริง (Munz, 1991)

(a) ระบบบาลานซ์แมกนีตรอน สปัตเตอริง

(b) ระบบอับบาลานซ์แมกนีตรอน สปัตเตอริง

การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธี รีแอคทีฟ สปัตเตอริง

สำหรับกระบวนการรีแอคทีฟ สปัตเตอริง (Reactive Sputtering) มติ ห่อประชุม (2548) ได้อธิบายไว้ว่าเป็นกระบวนการสปัตเตอริงที่มีการป้อนแก๊สไวปฏิกิริยา (Reactive Gas) เข้าสู่ระบบ เพื่อให้เกิดสารประกอบของฟิล์มตกเคลือบบนชิ้นงานหรือวัสดุรองรับ การสปัตเตอริงที่มีเป่าสารเคลือบเป็นโลหะบริสุทธิ์ โดยการป้อนแก๊สไวปฏิกิริยา จะทำให้เกิดสารประกอบต่าง ๆ ของโลหะได้ เช่น การป้อนแก๊สไนโตรเจนอาจทำให้เกิดโลหะไนไตรด์ ถ้าป้อนแก๊สอะเซททีลีน (C_2H_2) หรือ มีเทน (CH_4) อาจเกิดเป็นสารประกอบของโลหะคาร์ไบด์ เป็นต้น โดยปกติความดันแก๊สไวปฏิกิริยาที่ใช้ค่อนข้างต่ำจนไม่เพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยาในสภาวะปกติ อย่างไรก็ตามคาดกันว่าอิเล็กตรอนในพลาสมาที่มีส่วนในการกระตุ้นหรือไอออไนซ์แก๊สไวปฏิกิริยาให้มีความสามารถในการทำปฏิกิริยากับโลหะได้สูงกว่าสภาวะปกติ โดยแก๊สไวปฏิกิริยา เช่น แก๊สไนโตรเจน (N_2) อาจรวมตัวกันกับโลหะ เช่น ไททาเนียม (Ti) แล้วเกิดเป็นสารประกอบไททาเนียมไนไตรด์ (TiN) ตามภาพที่ 2-18 ได้เป็น 3 ลักษณะ ดังนี้



ภาพที่ 2-18 การเกิดปฏิกิริยารวมตัวกันเป็นสารประกอบระหว่างแก๊สไวปฏิกิริยากับอะตอมเป้าสารเคลือบในบริเวณต่าง ๆ (มติ ห่อประชุม, 2548)

1. แก๊สไวปฏิกิริยาเช่นแก๊สไนโตรเจนทำปฏิกิริยากับอะตอมไททาเนียมที่ผิวหน้าเป้าของสารเคลือบกลายเป็นสารประกอบไททาเนียมไนไตรด์แล้วถูกสปัตเตอร์ให้หลุดออกแล้วตกเคลือบลงบนแผ่นวัสดุรองรับ ปฏิกิริยาส่วนนี้เกิดขึ้นสูงเมื่อความดันย่อยของแก๊สไวปฏิกิริยาในระบบมีค่าสูง พบว่า ในการเคลือบไททาเนียมไนไตรด์บนฟิล์มเคลือบที่เป้าสารเคลือบ ส่วนที่มีอัตราการสปัตเตอร์ต่ำจะปรากฏฟิล์มของสีทองไททาเนียมบริเวณนั้น ปรากฏการณ์นี้เรียกว่า Target Poisoning มีผลทำให้อัตราการเคลือบลดลง
2. แก๊สไวปฏิกิริยาเช่นแก๊สไนโตรเจนรวมตัวกับอะตอมไททาเนียมที่ถูกสปัตเตอร์ในระหว่างทางวิ่งสู่แผ่นวัสดุรองรับแล้วตกเคลือบลงบนแผ่นวัสดุรองรับ กระบวนการนี้ในทางทฤษฎีถือว่าเกิดได้น้อยมากเนื่องจากสถานะของการทำปฏิกิริยาไม่เหมาะสมตามกฎอนุรักษ์พลังงานและโมเมนตัม แต่เป็นไปได้ที่การรวมตัวของสารประกอบจะเกิดในช่วงนี้

3. แก๊สไวปฏิกิริยาเช่นแก๊สไนโตรเจนรวมตัวกับไททาเนียมบนผิววัสดุรองรับหรือชิ้นงาน การทำรีแอคทีฟ สปีดเตอริง โดยทั่วไปความดันแก๊สไวปฏิกิริยาที่เหมาะสมต่อการเกิดสารประกอบที่ต้องการมีค่าต่ำกว่าช่วงที่เกิดขบวนการโกลว์ดีสซาร์จ ในกระบวนการจึงใช้แก๊สไวปฏิกิริยากับแก๊สเฉื่อยทำให้รักษาสภาวะโกลว์ดีสซาร์จไว้ได้ ในเวลาเดียวกันช่วยให้อัตราเคลือบสูงขึ้น ในการทำรีแอคทีฟ สปีดเตอริง ยังมีสิ่งที่ต้องคำนึงถึงคือความดันย่อยของแก๊สไวปฏิกิริยาต้องมีค่าพอเหมาะกับการเกิดฟิล์มสารประกอบที่ต้องการ เช่น การเคลือบสารประกอบ Ferroferric Oxide (Fe_3O_4) ความดันแก๊สออกซิเจนที่ใช้ในรีแอคทีฟ สปีดเตอริง ถูกจำกัดในช่วงความดันแคบมาก ถ้าความดันย่อยของแก๊สออกซิเจนมากเกินไปจะเกิดสารประกอบของ Ferric Oxide (Fe_2O_3) ถ้าน้อยเกินไปจะเกิดสารประกอบ Ferrous Oxide (FeO) หรือฟิล์มของเหล็ก (Fe)

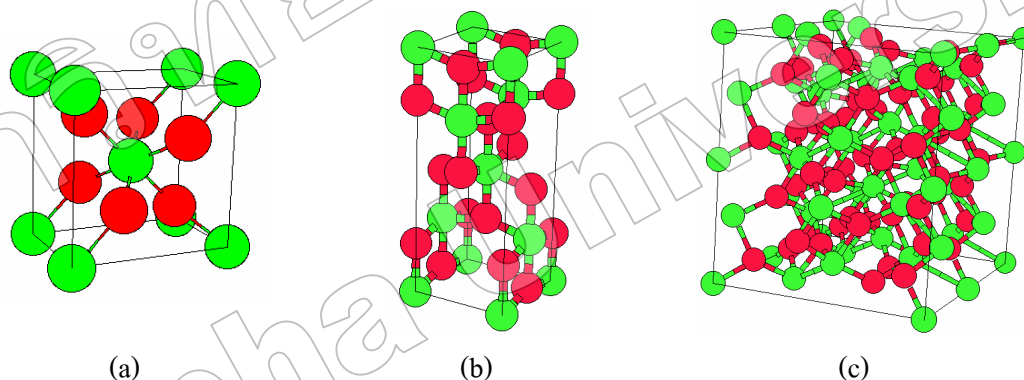
ไททาเนียมไดออกไซด์

โครงสร้างของไททาเนียมไดออกไซด์เกิดจากอะตอมของไททาเนียมจับกับอะตอมของออกซิเจน ซึ่งการจับกันมีอยู่ด้วยกันหลายลักษณะ เพราะไททาเนียมมีประจุเป็น Ti^0 , Ti^{2+} , Ti^{3+} และ Ti^{4+} ส่วนออกซิเจนมีประจุเป็น O_2^- ทำให้มีโอกาสรวมกันเป็น TiO ที่มีโครงสร้างเป็นเฟสเซ็นเตอร์คิวบิก (Face Center Cubic, fcc) (TiO_x ($0.9 \leq x \leq 1.5$)) ซึ่งเป็นฟิล์มที่มีความแข็งแรงมาก Ti_2O_3 มีโครงสร้างเป็นไตรโกนอล (Trigonal) และ TiO_2 มีโครงสร้างเป็นเตตระโกนอล (Tetragonal) ซึ่งเป็นฟิล์มที่มีดัชนีหักเหสูง เป็นต้น โครงสร้างเหล่านี้มีการจับตัวกันด้วยพันธะผสมของไอออนิก (Ionic) โคเวเลนต์ (Covalent) และพันธะโลหะ (Metallic) ฟิล์มเหล่านี้มีลักษณะที่โปร่งแสง และจากการศึกษาสีของฟิล์มจะเปลี่ยนตามโครงสร้าง นั่นคือเปลี่ยนตามปริมาณออกซิเจนที่ให้ โดยค่อย ๆ เปลี่ยนจากสีเหลืองทอง (Golden Yellow) คือ TiO_{1+x} ($0 \leq x \leq 0.25$) ไปเป็นน้ำตาล (Brown) ไปเป็นสีน้ำเงินเข้ม (Dark Blue) และไปเป็นโปร่งใสไม่มีสี (Transparent) คือ TiO_{1+x} ($0.95 \leq x \leq 1$) (Bally, 1998)

Jin et al. (2003) อธิบายว่าไททาเนียมไดออกไซด์เป็นสารประกอบออกไซด์ชนิดหนึ่ง ที่ได้รับความสนใจจากกลุ่มวิจัยทั่วโลกในการศึกษาวิจัยและพัฒนา เนื่องจากเป็นสารประกอบออกไซด์ที่มีสมบัติที่น่าสนใจหลายประการ โดยเฉพาะอย่างยิ่งสมบัติทางแสง เช่น สมบัติการส่งผ่านแสง มีค่าดัชนีหักเหสูง มีเสถียรภาพทางเคมี จากสมบัติต่าง ๆ ที่โดดเด่นนี้ทำให้มีการนำไททาเนียมไดออกไซด์ไปประยุกต์ใช้อย่างกว้างขวางทั้งในงานด้านทัศนศาสตร์และการเคลือบเพื่อปกป้องผิว รวมทั้งงานทางด้านเส้นใยแก้วนำแสง ตลอดจนถึงการใช้เคลือบกระจกที่มีสมบัติเป็นโฟโตคะตะไลติกด้วย ด้วย และ Zeman and Takabayashi (2002) รายงานว่า โดยทั่วไปแล้วไททาเนียมไดออกไซด์จะมีอยู่ 3 เฟส ได้แก่ เฟสรูไทล์ (Rutile) เฟสอนาเทส (Anatase) และ

เฟสbrookite (Brookite) เฟสanatase และเฟสrutile มีโครงสร้างผลึก (Crystal Structure) เป็นแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) ส่วนเฟสbrookite มีโครงสร้างเป็นแบบออร์โธโรมบิก (Orthorhombic) เฟสของฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ต่างชนิดกันจะมีประโยชน์การใช้งานที่แตกต่างกัน เช่น ฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์เฟสanatase จะมีสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาของแสงที่สมบูรณ์ จะสามารถนำไปใช้ประโยชน์ในด้านเกี่ยวกับการป้องกันสิ่งแวดล้อม เช่น กระดาษที่มีสมบัติโฟโตคะตะลิส ส่วนฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ในเฟสrutile จะมีความสามารถในการทำอุปกรณ์ที่ใช้ในร่างกาย เช่น ลิ้นหัวใจเทียม เป็นต้น

การเตรียมฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ ต้องทำการเปลี่ยนค่าตัวแปรหลายค่า แล้วนำฟิล์มบางที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD เพื่อศึกษารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และเปรียบเทียบตำแหน่งของพีคที่เกิดขึ้นกับแฟ้มข้อมูลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผลึกผง (Joint Committee on Powder Diffraction Standard, JCPDS) ของไททาเนียมไดออกไซด์



ภาพที่ 2-19 เฟสของไททาเนียมไดออกไซด์ (<http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/struk/picts/c4.s.png>)

- (a) เฟสrutile
- (b) เฟสanatase
- (c) เฟสbrookite

ตารางที่ 2-2 ข้อมูลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผลึกไททานเนียมไดออกไซด์เฟสอนาเทส

Pattern: 71-1169			Radiation = 1.540600				
TiO ₂ (Anatas/ Titanium Oxide)			d (Å)	Intensity (%)	h	k	l
Lattice: Tetragonal			3.53718	100	1	0	1
S.G.:P42/ mmm (136)		Mol. Weight = 79.90	2.45087	6	1	0	3
a = 3.80400 c = 9.61400	z = 4	Volume [CD] = 139.12	2.40350	18	0	0	4
		Dx = 3.815	2.34733	7	1	1	2
		Dm = 3.870	1.90200	22	2	0	0
		I/ Icor = 4.80	1.71604	13	1	0	5
			1.67518	13	2	1	1
ICSD COLLECTION CODE: 009855			1.50261	2	2	1	3
REMARKS FROM ICSD: REM TEM 1073.			1.49149	9	2	0	4
TEST FROM ICSD: Calc. density usual but tolerable.			1.37659	4	1	1	6
TEMPERATURE FACTOR: ITF			1.34492	4	2	2	0
SEMPLE SOURCE OR LOCALITY: Specimen from			1.29181	<1	1	0	7
Binnatal, Wallis, Switzerland.			1.27411	6	2	1	5
			1.25711	2	3	0	1
			1.20175	<1	0	0	8
			1.17906	<1	3	0	3
			1.17367	3	2	2	4

*Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997) primary reference:

*Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem., volume 136, page 273, (1972)

ตารางที่ 2-3 ข้อมูลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผลึกไททาเนียมไดออกไซด์เฟสรูไทล์

Pattern: 73-1765			Radiation = 1.540600				
TiO ₂ (Rutile/ Titanium Oxide)			d (Å)	Intensity (%)	h	k	l
Lattice: Tetragonal			3.24491	100	1	1	0
S.G.:P42/ mnm (136)		Mol. Weight = 79.90	2.48387	46	1	0	1
a = 4.58900 c = 2.95400	z = 2	Volume [CD] = 62.21	2.29450	6	2	0	0
		Dx = 4.266	2.18442	17	1	1	1
			2.05226	5	2	1	0
		I/ Icor = 3.45	1.68543	45	2	1	1
			1.62246	14	2	2	0
ICSD COLLECTION CODE: 024277			1.47700	6	0	0	2
TEST FROM ICSD: No R Value given.			1.45117	6	3	1	0
TEST FROM ICSD: At least one TF missing.			1.42208	<1	2	2	1
			1.35835	13	3	0	1
			1.34429	7	1	1	2
			1.30249	1	3	1	1
			1.27276	<1	3	2	0
			1.24194	1	2	0	2
			1.19881	1	2	1	2
			1.16888	3	3	2	1
			1.14725	2	4	0	0
			1.11300	1	4	1	0
			1.09221	4	2	2	2

*Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997) primary reference:

*Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem., volume 104, page 358, (1942)

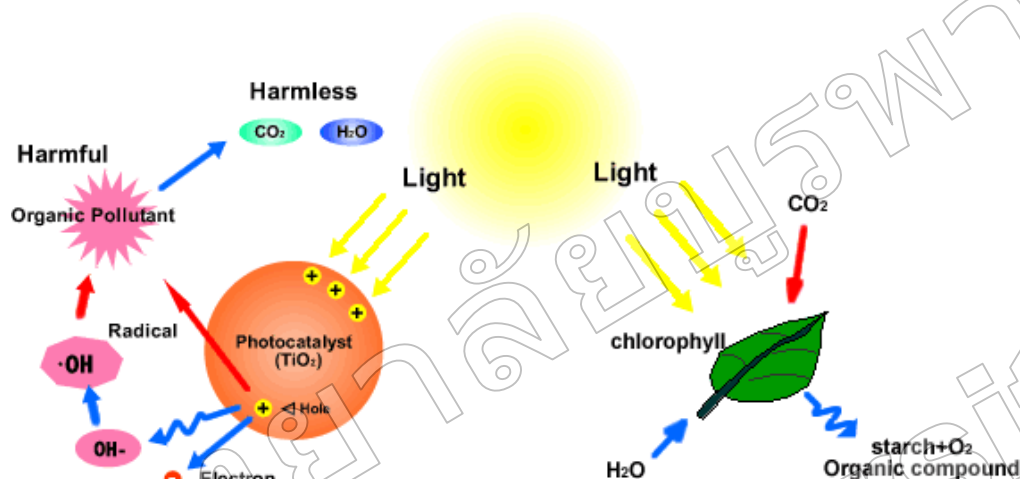
ปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส

คำว่า “โฟโตคะตะไลซิส” ประกอบขึ้นจาก คำว่า “โฟโต (Photo)” หมายถึง แสง และ “คะตะไลซิส (Catalysis)” ที่เป็นกระบวนการใช้สารเพื่อดัดแปลงอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีของสารตั้งต้นโดยใช้สารไม่หมดและสารไม่มีการเปลี่ยนแปลง แม้ปฏิกิริยาสิ้นสุดลง” และเรียกสารนี้เรียกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) ตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยปลดปล่อยพลังงานกระตุ้น โดยทั่วไปเรียกว่า ปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส (Photocatalysis is a reaction) จะใช้แสงเป็นตัวกระตุ้นให้สารเปลี่ยนแปลงอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีโดยไม่เกี่ยวข้องกับตัวมันเอง ดังนั้นโฟโตคะตะไลซิสคือการเปลี่ยนแปลงอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีของสารตั้งแต่เริ่มต้นกระบวนการจนจบโดยใช้แสงเป็นตัวกระตุ้น

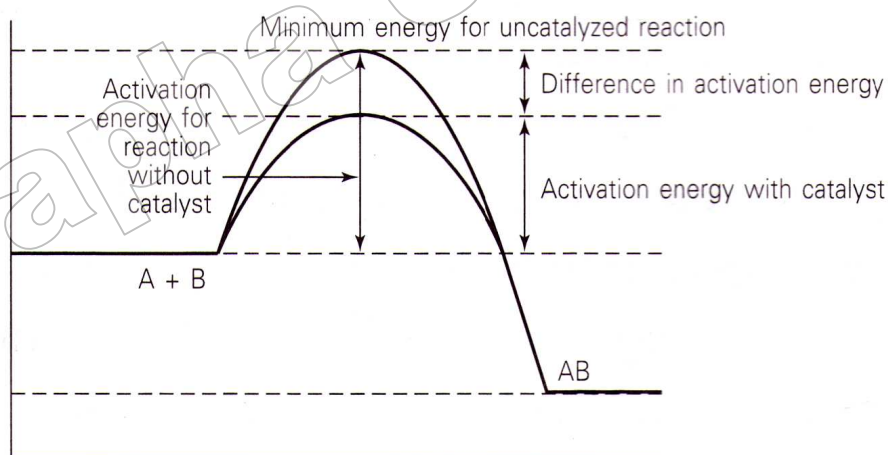
กระบวนการ โฟโตคะตะไลซิส สามารถอธิบายได้ด้วยแผนภาพเปรียบเทียบปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสที่สร้างขึ้นโดยใช้ไททาเนียมไดออกไซด์ขนาดนาโนและปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ เช่น คลอโรฟิลล์ ดังนั้นในภาพที่ 2-20 คลอโรฟิลล์ในพืชเป็นโฟโตคะตะไลซิสที่เกิดขึ้นในธรรมชาติ ความแตกต่างระหว่างโฟโตคะตะไลซิสในคลอโรฟิลล์กับโฟโตคะตะไลซิสขึ้นจากไททาเนียมไดออกไซด์ คือ คลอโรฟิลล์ใช้แสงอาทิตย์กระตุ้นเพื่อเปลี่ยนน้ำกับคาร์บอนไดออกไซด์แล้วให้ออกซิเจนกับกลูโคสออกมา ในทางตรงกันข้ามโฟโตคะตะไลซิสจากไททาเนียมไดออกไซด์ ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและเกิดอิเล็กตรอนกับโฮล ที่สามารถสลายสารอินทรีย์แล้วให้คาร์บอนไดออกไซด์กับน้ำออกมา ซึ่งในกระบวนการสังเคราะห์แสงจะใช้คลอโรฟิลล์เป็นตัวกระตุ้น แต่ในกระบวนการโฟโตคะตะไลติกที่สร้างขึ้นนั้นใช้ไททาเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Kathirvelu, Souza, & Dhurai, 2008) ภาพที่ 2-20

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสารกึ่งตัวนำมีหลากหลายชนิดและหนึ่งในตัวคะตะไลซิสที่นิยมนำมาใช้ในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส คือ ไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีเสถียรภาพทางเคมีที่ดีมาก ซึ่งไททาเนียมไดออกไซด์ถือว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีชนิดหนึ่ง (Satoshi et al., 2001) ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาว่า สามารถเร่งอัตราของปฏิกิริยาบางอย่างโดยการเติมสารตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) ซึ่งสารนั้นจะต้องไม่มีการเปลี่ยนแปลงแม้ปฏิกิริยาสิ้นสุดลง แต่ต้องสามารถทำให้อัตราเร็วของปฏิกิริยาสูงขึ้นได้เรียกกระบวนการนี้ว่า คะตะไลซิส ตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้ปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงกลไกใหม่ คือ ทำให้พลังงานกระตุ้น (Activated energy, E_a) ลดลงปฏิกิริยาจึงสามารถเกิดขึ้นได้เร็ว จากภาพที่ 2-21 จะเห็นว่าปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีพลังงานกระตุ้นต่ำลง ปฏิกิริยาจึงเกิดขึ้นได้เร็วกว่า แต่ยังมีอยู่หลายปฏิกิริยาที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเราจะทราบปริมาณการเปลี่ยนแปลงนี้ ตามความเข้มข้นของตัวเร่ง

ปฏิกิริยาได้จากการทดลอง ถ้ามีการเปลี่ยนแปลงตามตัวเร่งจะคิดเหมือนเป็น Reactant ตัวหนึ่งด้วย ในกฎอัตราในตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยให้ปฏิกิริยาถึงภาวะสมดุลเร็วขึ้นเท่านั้น แต่ไม่ได้ทำให้ระบบ สมดุลของปฏิกิริยาเปลี่ยนไป (ชัยยุทธ ช่างสาร และเลิศณรงค์ ศรีพนม, 2545, หน้า 184)



ภาพที่ 2-20 ปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสที่สร้างขึ้นด้วยไททานเนียมไดออกไซด์ และปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสในธรรมชาติ (Kathirvelu et al., 2008)



ภาพที่ 2-21 เปรียบเทียบปฏิกิริยาเมื่อไม่ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาและใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา (ชัยยุทธ ช่างสาร และเลิศณรงค์ ศรีพนม, 2545, หน้า 184)

ปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกต้องใช้แสงเป็นตัวกระตุ้น ซึ่งแสงเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีสเปกตรัมหลายช่วงความถี่ ซึ่งพลังงานแสงที่ใช้ในการกระตุ้นให้เกิดสมบัติโฟโตคะตะไลติกจะอยู่ในรูปของพลังงานโฟตอนและเป็นแสงที่มีความยาวคลื่นย่านรังสียูวี โดยทั่วไปนั้นสามารถคำนวณหาพลังงานแสงได้จากสมการที่ 4

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (4)$$

เมื่อ

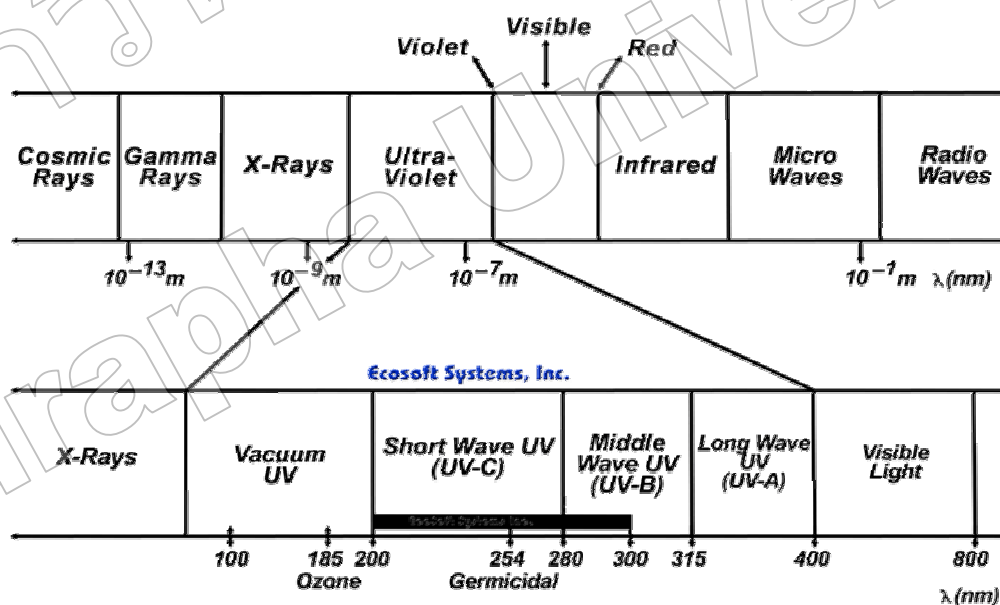
E คือ พลังงานแสง (Light Energy) (J)

h คือ ค่าคงที่ของแพลงค์ (Planck's Constant) $= 6.625 \times 10^{-34}$ (J-s)

ν คือ ความถี่ของคลื่นแสง (Hz)

λ คือ ความยาวคลื่นแสง (nm)

c คือความเร็วแสง $= 3.0 \times 10^8$ (m/s)

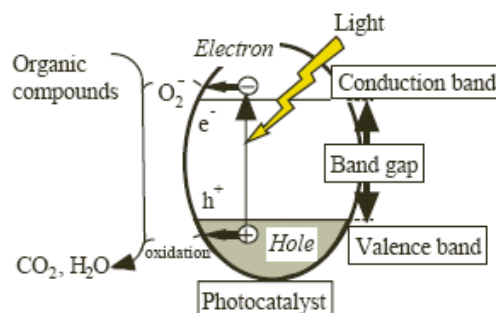


ภาพที่ 2-22 สเปกตรัมของคลื่นแสงย่านรังสียูวี

(http://www.ecosoftsystem.com/english_site/ultraViolet.htm)

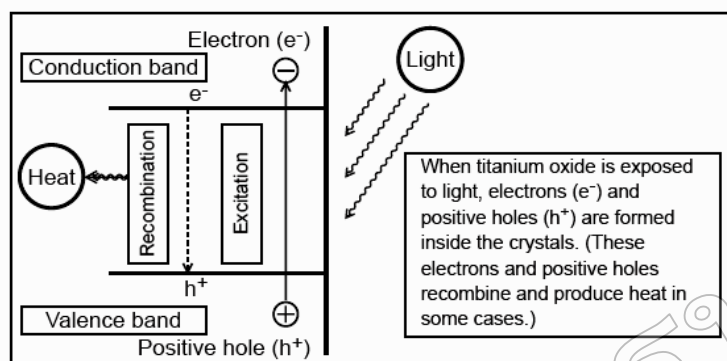
ภาพที่ 2-22 แสดงความยาวคลื่นแสงยูวี (UV) (ช่วงความยาวคลื่น 100-400 nm) สำหรับความยาวคลื่นในช่วงต่ำกว่า 200 nm มีความสำคัญน้อยมากเพราะอยู่ในช่วงรังสียูวีสุญญากาศ (Vacuum ultraviolet, VUV) จะถูกดูดกลืนในชั้นบรรยากาศในช่วงระยะเวลานั้น ๆ ของการเดินทางผ่านชั้นบรรยากาศ ความเข้มของแสงยูวีและแสงขาวที่ส่องมายังโลกจะลดลงจากการดูดกลืนและกระเจิงในชั้นบรรยากาศและที่ความยาวคลื่นต่ำกว่า 320 nm ความเข้มของแสงจะลดลงอย่างรวดเร็วเนื่องจากถูกไอออนดูดกลืนในชั้นบรรยากาศสตราโตสเฟียร์ ที่สูงจากพื้นโลกประมาณ 10-35 km สำหรับกระบวนการโฟโตคะตะไลติกที่ใช้ไททาเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้น เนื่องจากไททาเนียมไดออกไซด์มีแถบช่องว่างพลังงานประมาณ 3.2 eV (Acosta, Martinez, Lopez, & Magana, 2005) พลังงานแสงที่ใช้กับระบบจึงต้องมากกว่าหรือเท่ากับแถบช่องว่างพลังงานปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสจึงจะเกิดขึ้นได้ ซึ่งแสงยูวีที่มีความยาวคลื่นเท่ากับแถบช่องว่างพลังงานของไททาเนียมไดออกไซด์จะมีความยาวคลื่นเท่ากับ 388 nm (Kathirvelu et al., 2008) แต่แสงอาทิตย์ที่ส่องมายังพื้นโลกมีความยาวคลื่นในช่วงรังสียูวีมีน้อยมาก การทดสอบสมบัติโฟโตคะตะไลติกจึงต้องใช้แสงยูวีจากหลอดยูวีเพื่อกระตุ้นให้เกิดกระบวนการ (Zhao et al., 2005)

กลไกการเกิดโฟโตคะตะไลซิส เมื่อไททาเนียมไดออกไซด์ดูดซับแสงยูวีจากแสงอาทิตย์หรือแหล่งกำเนิดแสง เช่นหลอดยูวี กระบวนการโฟโตคะตะไลซิสจะเกิดขึ้นให้ผลิตภัณฑ์ออกมาเป็นอิเล็กตรอนกับโฮล อิเล็กตรอนที่อยู่ในแถบวาเลนซ์ จะเคลื่อนย้ายเลื่อนตำแหน่งไปยังแถบการนำในไททาเนียมไดออกไซด์ จึงเกิดคู่ประจุลบอิเล็กตรอน (e^-) และประจุบวกโฮล (h^+) ซึ่งขั้นนี้เป็นสถานะที่สารกึ่งตัวนำถูกกระตุ้นด้วยแสง (Photo-Excitation) ผลต่างพลังงานระหว่างแถบการนำและแถบวาเลนซ์เรียกว่าแถบช่องว่างพลังงาน ความยาวคลื่นแสงที่ต้องการในการกระตุ้นให้เกิดการเคลื่อนย้ายอิเล็กตรอนมีค่า 388 nm ประจุบวกโฮลจะแยกโมเลกุลน้ำได้ก๊าซไฮโดรเจนและไฮดรอกซิลเรดิคัล ส่วนประจุลบอิเล็กตรอนจะทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของออกซิเจนได้ซูเปอร์ออกไซด์แอนไอออน กระบวนการนี้จะเกิดขึ้นโดยสมบูรณ์เมื่อได้รับแสงอย่างต่อเนื่อง กลไกการเกิดโฟโตคะตะไลซิสแสดงในภาพที่ 2-23 เป็นปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสที่สร้างขึ้นโดยการฉายแสงไปยังไททาเนียมไดออกไซด์ขนาดนาโน (Kathirvelu et al., 2008)



ภาพที่ 2-23 กลไกการเกิดโฟโตคะตะไลซิสของไททาเนียมไดออกไซด์ (Kathirvelu et al., 2008)

โดยทั่วไปไททาเนียมไดออกไซด์พบอยู่ในธรรมชาติมีอยู่ 3 รูปแบบ คือ รูไทล์ อนาเทส และบรูไกท์ ซึ่งทั้ง 3 ชนิด มีสูตรทางเคมีคือ TiO_2 ไททาเนียมไดออกไซด์ต้องดูดกลืนแสงที่มีระดับพลังงานมากกว่า แถบช่องว่างพลังงานจึงสามารถทำให้อิเล็กตรอนเลื่อนไปยังแถบการนำและเกิดโฮลในแถบวาเลนซ์ อย่างไรก็ตาม รูไทล์มีแถบช่องว่างพลังงาน 3.0 eV และอนาเทสมีแถบช่องว่างพลังงาน 3.2 eV ซึ่งทั้งคู่ดูดซับแสงในช่วงยูวี สำหรับรูไทล์สามารถจะดูดซับแสงในช่วงที่มองเห็นได้เพียงเล็กน้อย ซึ่งรูไทล์สามารถดูดซับแสงได้ในช่วงกว้างและเหมาะสมมากที่จะนำไปใช้ในการบรรเทาการโฟโตคะตะไลซิส แต่ความจริงแล้วไททาเนียมไดออกไซด์แบบอนาเทสนั้น จะมีปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสสูงกว่า นี่เป็นเหตุผลหนึ่งสำหรับความแตกต่างทางโครงสร้างของพลังงานของระหว่างไททาเนียมไดออกไซด์ทั้ง 2 แบบ ตำแหน่งแถบวาเลนซ์ลึกลงจะทำให้ประจุบวกโฮลมีกำลังเพียงพอในการเกิดออกซิเดชัน อย่างไรก็ตามแถบการนำที่ตำแหน่งใกล้เคียงมีศักย์ในการเกิดออกซิเดชัน-รีดักชันกับไฮโดรเจน แสดงให้เห็นว่าทั้งคู่มีความสัมพันธ์แบบอ่อนในเทอมของกำลังที่ลดลง แถบการนำของไททาเนียมไดออกไซด์แบบอนาเทสมีตำแหน่งใกล้เคียงกับประจุลบมากกว่ารูไทล์ทำให้กำลังในการรีดิวซ์ของอนาเทสสูงกว่ารูไทล์ นี่คือการแตกต่างระหว่างตำแหน่งแถบการนำ ซึ่งไททาเนียมไดออกไซด์แบบอนาเทสแสดงกระบวนการโฟโตคะตะไลติกได้ดีกว่าไททาเนียมไดออกไซด์แบบรูไทล์ (Kathirvelu et al., 2008)

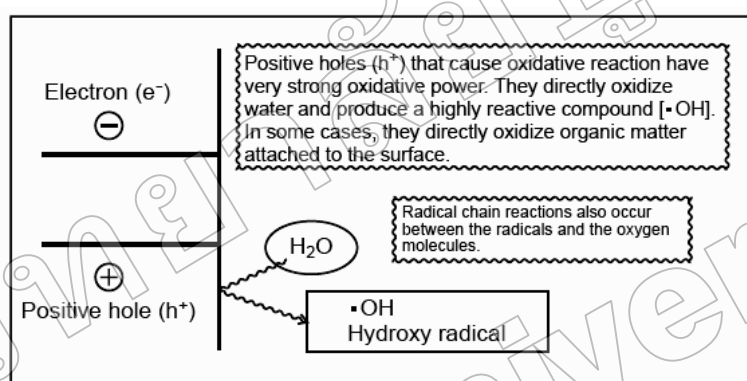


ภาพที่ 2-24 โครงสร้างของอิเล็กตรอนในไททาเนียมไดออกไซด์

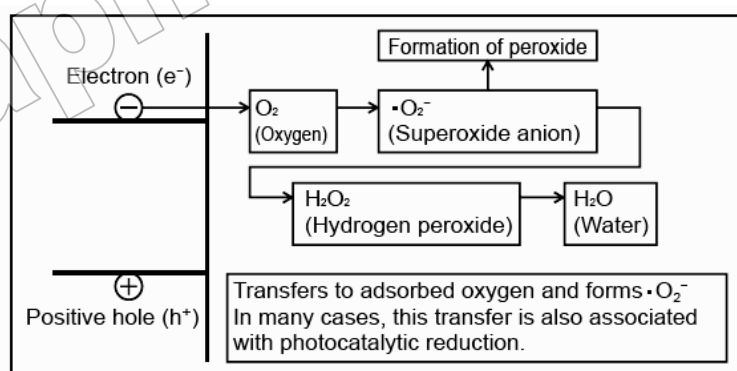
(Three Bond Technical News , 2004)

ภาพที่ 2-24 แสดงกลไกการเคลื่อนย้ายอิเล็กตรอนในไททาเนียมไดออกไซด์ เมื่อไททาเนียมไดออกไซด์ดูดซับแสงจะเกิดการเคลื่อนย้ายของอิเล็กตรอน (e^-) และโฮล (h^+) ปกติแล้วอิเล็กตรอนกับโฮลเข้ารวมกันอย่างรวดเร็ว แต่ในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสของไททาเนียมไดออกไซด์การรวมตัวของอิเล็กตรอนกับโฮลจะเกิดขึ้นช้ามาก ซึ่งเปอร์เซ็นต์ของการเคลื่อนย้ายเข้ารวมกันของอิเล็กตรอนและโฮลนั้นจะบ่งชี้ถึงประสิทธิภาพของกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส ไททาเนียมไดออกไซด์เป็นสารที่มีความโดดเด่นมากในกระบวนการออกซิเดชัน ซึ่งประจุบวกโฮลที่เกิดขึ้นถือได้ว่าเป็นตัวออกซิแดนท์ที่แรงมากในการย่อยสลายสารอินทรีย์และมีความแรงในการออกซิเดชันมากกว่าอิเล็กตรอนที่เคลื่อนย้ายไปอยู่ในแถบการนำ เมื่อพื้นผิวของไททาเนียมไดออกไซด์สัมผัสกับน้ำ น้ำจะถูกออกซิไดซ์โดยประจุบวกโฮลเกิดเป็นไฮดรอกซีเรดิคัล ($OH^\bullet$) ซึ่งไฮดรอกซีเรดิคัลมีความแรงในการย่อยสลายสารอินทรีย์มาก การเกิดไฮดรอกซีเรดิคัลแสดงในภาพที่ 2-25 ขณะที่ปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนจะเกิดในอากาศเป็นปฏิกิริยาออกซิเจนเกิด ปฏิกิริยากับสารอื่นได้ง่าย ซึ่งถ้าออกซิเจนแสดงปฏิกิริยารีดักชันเข้าแทนที่ไฮโดรเจนจะได้ ซูเปอร์ออกไซด์แอนไอออน (Superoxide Anions: $O_2^{\bullet -}$) ซูเปอร์ออกไซด์แอนไอออนจะเข้ารวมกับสารตัวกลางในปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดเป็นเปอร์ออกไซด์ ($OH_2^\bullet$) หรือเปลี่ยนเป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) และน้ำ แสดงการเกิดปฏิกิริยารีดักชันในภาพที่ 2-26

ปฏิกิริยารีดักชันมีแนวโน้มเกิดขึ้นได้ง่ายในสารอินทรีย์มากกว่าน้ำและเมื่อความเข้มข้นของสารอินทรีย์มากประจุบวกโฮลจะถูกนำมาใช้เพิ่มขึ้นในปฏิกิริยาออกซิเดชันกับสารอินทรีย์ ดังนั้นอัตราการเคลื่อนย้ายไปรวมตัวของอิเล็กตรอนกลับโฮลจึงลดลง เมื่อโฮลมีเพียงพอและถูกใช้ในกระบวนการย่อยสลายจนหมด กระบวนการเคลื่อนย้ายอิเล็กตรอนไปยังโมเลกุลออกซิเจนในปฏิกิริยารีดักชันจะช่วยกระตุ้นให้ปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสเกิดเร็วขึ้น อิเล็กตรอนนั้นสามารถเคลื่อนที่ไปยังโมเลกุลของออกซิเจนได้โดยง่ายและช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสให้ดียิ่งขึ้น (Three Bond Technical News , 2004)



ภาพที่ 2-25 กลไกปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Three Bond Technical News , 2004)



ภาพที่ 2-26 กลไกปฏิกิริยารีดักชัน (Three Bond Technical News , 2004)

Rizzo, Koch, Belgiorno, and Anderson (2007) ทดสอบสมบัติโฟโตคะตะไลติกของฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์โดยพิจารณาจากค่าแอมพอร์แบนซ์ที่ลดลงจากการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลูและได้อธิบายขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสไว้ดังนี้

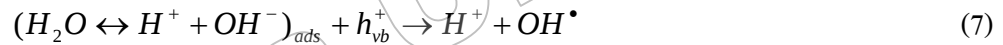
1. เมื่อไททาเนียมไดออกไซด์ได้รับพลังงานโฟตอนจากแสงอิเล็กตรอนจะเคลื่อนย้ายไปยังแถบการนำส่วนโฮลอยู่ในแถบวาเลนซ์



2. อิเล็กตรอนในแถบการนำเคลื่อนตัวเข้ารวมกับออกซิเจนเกิดปฏิกิริยารีดักชันได้ซูเปอร์ออกไซด์แอนไอออนซึ่งเป็นตัวออกซิเดนต์ที่แรงมาก



3. โฮลในแถบวาเลนซ์เข้ารวมตัวกับหมู่ไฮดรอกซิล OH^- ที่เกิดจากการแตกตัวของน้ำเกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล $OH^\bullet$ ซึ่งเป็นตัวออกซิเดนต์สารอินทรีย์ที่แรงมากเช่นกัน



4. ปฏิกิริยากับสารอินทรีย์ (R) เกิดขึ้นโดยไฮดรอกซิลเรดิคัล ($OH^\bullet$) หรือโฮล (h^+) เกิดการย่อยสลายสารอินทรีย์



การหาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์

ลักษณะเฉพาะหรือสมบัติต่าง ๆ ของฟิล์มบางสามารถวิเคราะห์หรือหาได้จากเทคนิคต่าง ๆ หลายเทคนิค ในงานวิจัยนี้จะศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางต่อไปนี้ โครงสร้างผลึก เฟส ลักษณะพื้นผิว ความหนา และองค์ประกอบของธาตุทางเคมี ด้วยเทคนิคต่าง ๆ ดังนี้

1. การศึกษาโครงสร้างด้วยเครื่อง X-ray diffractometer (XRD)

ลักษณะเฉพาะสำคัญอย่างหนึ่งของฟิล์มบางคือการศึกษาโครงสร้างผลึก หรือ เฟส ซึ่งสามารถวิเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (Diffraction Analysis) กมล เอี่ยมพนากิจ (2547) อธิบายหลักการของเทคนิคนี้ไว้ดังนี้ การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เป็นเทคนิคที่ใช้สำหรับการแยกแยะโครงสร้างของสารที่ใช้ในการเคลือบ โดยการวิเคราะห์อาศัยการเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนกับมาตรฐาน JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) ของสารนั้น ดังนั้นเทคนิค XRD เป็นเทคนิคสำหรับวัดค่าความเข้มของรังสีเอกซ์ที่สะท้อนจากผลึก ใช้หลักการของการเลี้ยวเบนของคลื่นโดยพบว่ารังสีเอกซ์เลี้ยวเบนได้เมื่อให้ตกกระทบผลึก ซึ่ง Bragg ได้เสนอแนวคิดที่เราสามารถมองผลึกประกอบด้วยชั้น (Layer) หรือ ระนาบ (Plane) ของอะตอมซึ่งสามารถสะท้อนคลื่นที่ตกกระทบ โดยมุมที่ตกกระทบเท่ากับมุมสะท้อน ทั้งนี้คลื่นที่สะท้อนออกไปจากระนาบต่าง ๆ ดังกล่าวจะมีความเข้มสูง ถ้ารังสีเอกซ์ 1 และ 2 ตกกระทบทำมุม θ กับระนาบของผลึก A และ B สนามไฟฟ้าของรังสีเอกซ์จะก่อให้เกิดแรงคูลอมบ์กระทำบนอิเล็กตรอนที่ P กับ Q ให้สั้นด้วยความถี่เดียวกับรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบ และอิเล็กตรอนนั้นแผ่คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าเป็นรังสีเอกซ์ออกไปทุกทิศทางแต่ในทิศทาง $1'$ และ $2'$ ซึ่งเสมือนรังสีเอกซ์สะท้อนออกจากระนาบของผลึกจะไปแทรกสอดแบบเสริมกัน (In Phase) แม้ว่าแบบจำลองที่กล่าวมาจะไม่ถูกต้องในทางกายภาพ เนื่องจากแท้จริงแล้วระนาบของอะตอมไม่ได้สะท้อนคลื่นแต่วิธีนี้ก็ใช้ได้ทางเรขาคณิต พิจารณา

$$\delta = n\lambda \quad (10)$$

เมื่อ δ คือ ความแตกต่างของระยะที่คลื่นเดินทาง

λ คือ ความยาวคลื่น

n คือ จำนวนเต็มใด ๆ

จากภาพที่ 2-27

$$\delta = SQ + QT = 2SQ \quad (11)$$

จากรูปตรีโกณมิติพื้นฐาน

$$\delta = 2PQ \sin \theta \quad (12)$$

โดย PQ คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ d_{hkl}

$$\delta = 2d \sin \theta \quad (13)$$

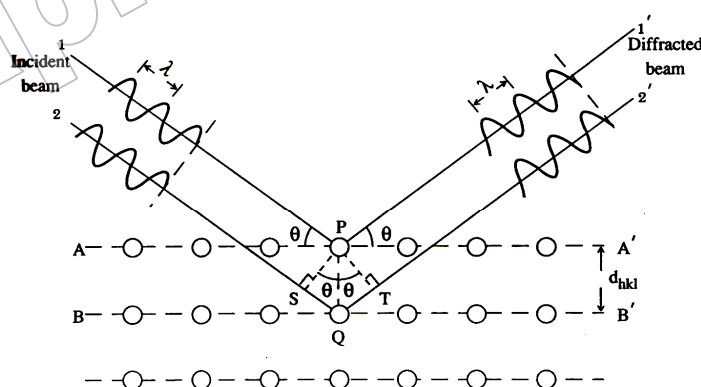
จากสมการ (4) เท่ากับ (7) จะได้

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (14)$$

เรียกสมการที่ (8) นี้ว่า สมการการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จากผลึก (Bragg's law)

โดยที่ λ เป็นความยาวคลื่น n เป็นลำดับของการสะท้อน d_{hkl} เป็นระยะห่างระหว่างระนาบ (hkl) และ θ เป็นมุมตกกระทบและมุมสะท้อนเมื่อวัดจากแนวระนาบที่กำลังพิจารณา

ในภาพที่ 2-27 เป็นแบบจำลองสำหรับการพิสูจน์กฎของแบรกก์ อะตอมเรียงตัวเป็นระเบียบโดยมีระยะห่างระหว่างอะตอมใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ ($\sim 10^{-10}$ m) จะทำหน้าที่เป็นเสมือน เกรตติงเลี้ยวเบนแต่จะเป็นเกรตติงเลี้ยวเบนแบบ 3 มิติ



ภาพที่ 2-27 แบบจำลองการเรียงตัวของอะตอม (กมล เอี่ยมพนากิจ, 2547)

สัญญาณที่ตรวจจับได้จะแสดงออกมาในรูปแบบของการเลี้ยวเบนรังสี (Diffraction Pattern) ความเข้มของสัญญาณขึ้นอยู่กับหลายปัจจัยด้วยกันเช่น โครงสร้างของวัสดุ ปริมาตรของวัสดุที่แผ่รังสี (Volume of Irradiated Material) รูปทรงของการหักเห (Diffraction Geometry) และการวางชิ้นงาน (Sample Alignments) เป็นต้น

ตำแหน่งของพีก ที่มีค่ามากที่สุดสามารถบอกถึงขนาดและรูปร่างของหน่วยเซลล์ได้ในขณะที่ความกว้างให้หาค่าขนาด การจัดเรียงตัว (Orientation) และความเครียด (Strain) ภายในเกรนของวัสดุหลายผลึก กรณีของการศึกษาขนาดของผลึกจากรายงานการวิจัยของ Kim, Hahn, Oh, and Kim (2002) ได้ทำการศึกษาค่าขนาดของผลึกไททาเนียมไดออกไซด์ที่อบฟิล์มบางด้วยอุณหภูมิต่าง ๆ โดยอาศัย Scherrer equation ดังสมการที่ 9

$$L = \frac{l\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (15)$$

เมื่อ L คือ ขนาดของผลึกฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์

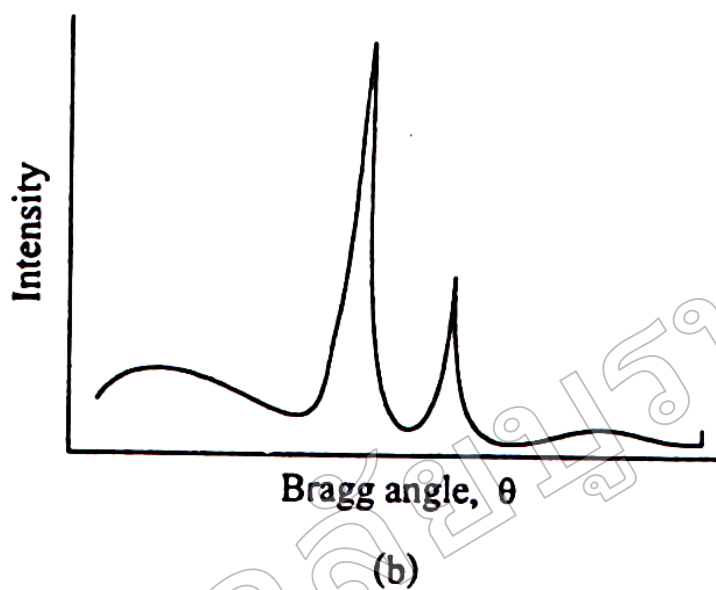
k คือ ค่าคงที่เท่ากับ 0.94

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ ($\text{CuK}\alpha = 1.5406$)

β คือ ความกว้างครึ่งหนึ่งของพีกที่มีค่าความเข้มสูงสุด

θ คือ ครึ่งหนึ่งของมุมตรงจุดศูนย์กลางพีก

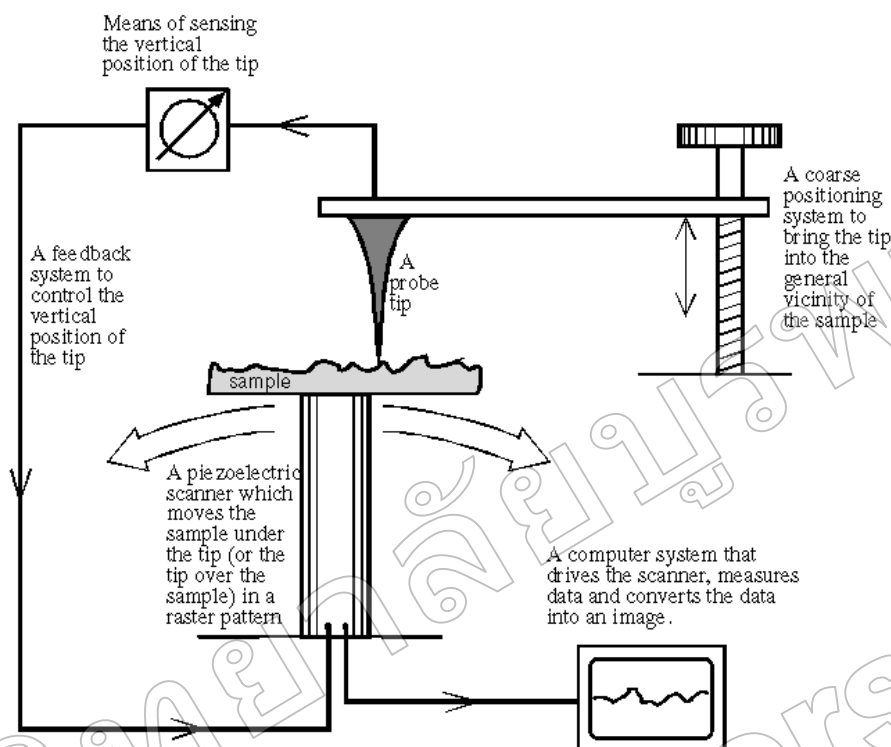
บางครั้งตำแหน่งของรูปแบบการเลี้ยวเบนที่วัดได้อาจจะเลื่อนไปด้วยค่ามุมที่สูงขึ้นเนื่องจากผลของความเค้นหลงเหลือ (Residual Stress) ในผิวสารเคลือบนั่นเอง ส่วนความเข้มของสัญญาณที่ได้ อาจไม่เป็นไปตามค่ามาตรฐาน JCPDS เพราะเกิดการการจัดเรียงตัวในทิศทางที่ชอบ (Preferred Orientation) ของอะตอมในฟิล์ม นอกจากนี้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ยังสามารถให้ข้อมูลที่บอกถึงส่วนผสมทางเคมีของเฟส (Phase Composition) และค่าพารามิเตอร์ของแลตทิซ (Lattice Parameter)



ภาพที่ 2-28 ความเข้มของฟลักซ์แสดงถึงระนาบผลึกของวัสดุในตำแหน่งที่มีการสะท้อนรังสี (มตี ห่อประทุม, 2548)

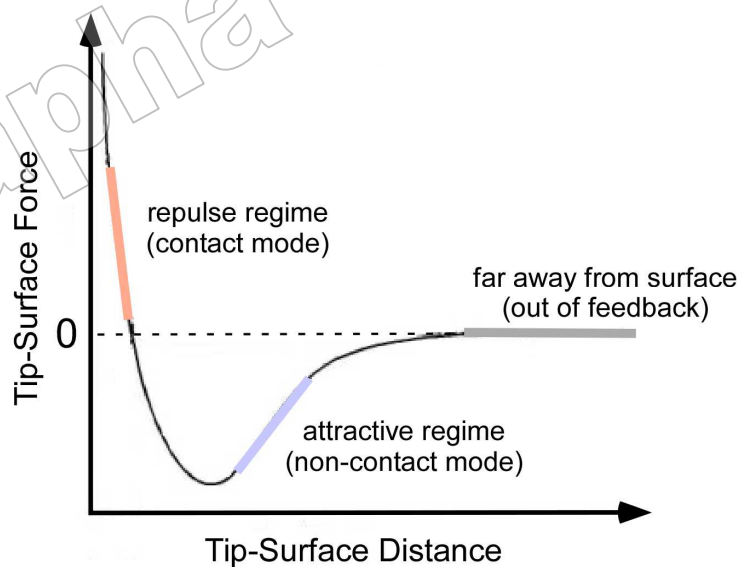
2. การศึกษาลักษณะพื้นผิวด้วยเครื่อง Atomic Force Microscopy (AFM)

ลักษณะเฉพาะสำคัญอีกอย่างหนึ่งของฟิล์มบางคือการศึกษาลักษณะพื้นผิว และความหนา เทคนิคที่นิยมใช้ในการศึกษาความหนาและลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางในระดับนาโน คือ Atomic Force Microscopy (AFM) ซึ่ง จตุพร วุฒิกนกกาญจน์ (2542) ได้อธิบายหลักการทำงานของเครื่อง AFM ไว้ดังนี้ เทคนิค Atomic Force Microscopy เป็นการสร้างภาพของผิววัสดุจากแรงกระทำระหว่างผิววัสดุกับตัวตรวจวัดที่ทำจากเข็มขนาดเล็ก (Probe Tip) และเป็นเทคนิคหนึ่งในกลุ่มของ Scanning Probe Microscopy (SPM) ซึ่งเป็นกลุ่มเทคนิคที่สามารถใช้ในการศึกษาสภาพพื้นผิวของวัสดุประเภทต่าง ๆ ได้ หลักการพื้นฐานคือ การใช้เข็มตรวจวัดขนาดเล็กที่ทำจากซิลิกอนไนไตรด์ (Silicon Nitride, Si_3N_4) เคลื่อนที่กราด (Scan) ไปทั่วบริเวณต่าง ๆ ของผิววัสดุ โดยมีตัวเพียโซอิเล็กทริกสแกนเนอร์ (Piezoelectric Scanner) เป็นตัวควบคุม สภาพผิวที่แตกต่างกันไปจะก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงกับเข็มตรวจวัดแตกต่างกันไป โดยตัวคานามีเข็มเกาะติดอยู่จะมีการโค้งงอ (Bending) ปริมาณการโค้งงอนี้สามารถตรวจวัดได้โดยใช้โฟโตดีเทคเตอร์ (Photo Detector) ดังภาพที่ 2-29 ภาพที่ได้จากเทคนิคนี้จะสอดคล้องตามสภาพพื้นผิวในแต่ละบริเวณที่ตรวจสอบ ในเทคนิค AFM นี้ สิ่งที่ทำให้คานามีเข็มเกาะติดอยู่เกิดการโค้งงอขึ้นก็คือ แรงกระทำระหว่างอะตอม ซึ่งอาจจะเป็นแรงดึงดูดหรือแรงผลักก็ได้ขึ้นอยู่กับระยะห่างระหว่างเข็มปลายแหลมกับพื้นผิวดังแสดงในภาพที่ 2-30



ภาพที่ 2-29 องค์ประกอบหลักของเครื่องมือ Scanning Probe Microscope

(<http://www2.polito.it/ricerca/micronanotech/Strumentu/SPM.html>)



ภาพที่ 2-30 ลักษณะของแรงกระทำระหว่างอะตอมที่เกิดขึ้นในระยะห่างระหว่างวัตถุต่าง ๆ

(www.science.siu.edu/chemistry/zang/afm.html)

เทคนิค AFM สามารถแบ่งได้หลายวิธีตามลักษณะการเก็บข้อมูล ซึ่งจะได้กล่าวถึงในหัวข้อต่อไป อย่างไรก็ตามไม่ว่าจะเป็นการใช้ AFM วิธีใด แรงกระทำที่เกิดขึ้นจะมีการเปลี่ยนแปลงไปตามสภาพพื้นผิว (Topography) ของวัสดุ

ภาพที่ 2-31 แสดงให้เห็นถึงเครื่อง Atomic Force Microscope รุ่น NanoScope IIIa บริเวณตรงกลางเป็นบริเวณที่ใช้วางชิ้นงานโดยมีเข็มวัดวางอยู่ด้วย ส่วนที่บริเวณด้านบนของเครื่องมือจะมีกล้องจุลทรรศน์วิดีโอ (Video Microscope) ติดตั้งไว้เพื่อใช้สำหรับดูตำแหน่งของเข็มที่จะทำการวางลงบนบริเวณต่าง ๆ บนผิว ภาพที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์วิดีโอนี้จะแสดงทางจอโทรทัศน์ นอกจากนี้ในบริเวณด้านบน จะมีแหล่งกำเนิดแสงเลเซอร์และโฟโตดีเทคเตอร์ที่ใช้วัดการโค้งงอของคานยื่น



ภาพที่ 2-31 เครื่อง AFM แบบ Multimode (<http://srv.emunit.unsw.edu.au/facility/afm.htm>)

ลักษณะการเก็บข้อมูลด้วยเทคนิค AFM สามารถใช้เก็บข้อมูลได้ 4 ลักษณะ (Mode) ที่สำคัญดังนี้คือ

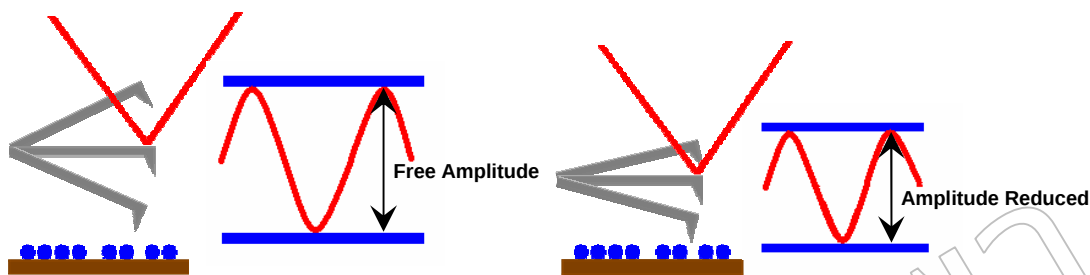
1. Contact mode เป็นการศึกษาสภาพผิวชิ้นงานโดยการขยับให้เข็มไถล (Slide) ไปบนผิวงานซึ่งจะทำให้มีแรงผลักเกิดขึ้น เนื่องจากเข็มกับผิวงานจะอยู่ใกล้กันมาก แรงผลักนี้จะเปลี่ยนแปลงไปตามสภาพผิว ซึ่งจะทำให้มีการโก่งงอ (Deflection) ของคานยื่น (Cantilever) ที่มีเข็มยึดเกาะอยู่ที่ปลาย โดยปริมาณการโก่งงอจะเปลี่ยนแปลงสอดคล้องเป็นไปตามลักษณะของผิวงาน

อย่างไรก็ตาม เทคนิคแบบ Contact mode นี้มีข้อเสียคือ การลากให้เข็มตรวจวัดเคลื่อนที่ไถลข้ามไปยังบริเวณต่าง ๆ บนผิวงาน อาจจะทำให้พื้นผิววัสดุที่กำลังศึกษาต่างไปจากสภาพเดิมที่แท้จริง หรืออาจเกิดความเสียหายขึ้นแก่ผิวงานได้ ยกตัวอย่างเช่น ภายใต้อากาศบรรจุอากาศปกติซึ่งมีอากาศและความชื้นในอากาศ อาจจะทำให้เกิดหยดน้ำหรือสิ่งสกปรกบนผิวงาน ซึ่งเมื่อเข็มวัดเคลื่อนที่ไปสัมผัสกับผิวที่มีชั้นบาง ๆ ของหยดน้ำและสิ่งสกปรกดังกล่าว จะทำให้มีแรงดึงไฟฟ้าสถิตและแรงดึงดูดดึงดูดให้ตัวคานที่มีเข็มยึดอยู่ที่ปลายเคลื่อนที่ลงมาสัมผัสกับชั้นดังกล่าว ทำให้แรงระหว่างเข็มกับผิวงานที่เกิดขึ้นโดยรวมเปลี่ยนแปลงไป นอกจากนี้ ยังอาจทำให้ผิวงานถูกทำลาย เช่น เกิดการฉีกขาดจากการลากเข็มไปบนผิวงาน

2. Non-contact mode เพื่อที่จะหลีกเลี่ยงปัญหาดังกล่าวข้างต้น จึงได้มีการพัฒนาเทคนิคแบบ Non-contact mode ขึ้นมา โดยในที่นี้ ตัวเข็มปลายแหลมจะถูกยกขึ้นมาให้มีระยะห่างเหนือผิวงานสูงมากขึ้น คือประมาณ $10 - 100 \text{ \AA}$ จึงไม่มีปัญหาเรื่องการทำลายโครงสร้างผิวงานโดยในกรณีนี้ แรงกระทำระหว่างตัวคานที่มีเข็มปลายแหลมยึดเกาะอยู่กับผิวงานจะเป็นลักษณะแรงดึงดูด ซึ่งจะเปลี่ยนแปลงไปตามรูปทรงของสภาพผิวงานเช่นเดียวกัน

วิธีนี้มีข้อจำกัดเกี่ยวกับความละเอียดของภาพที่เกิดขึ้น นั่นคือ แรงดึงดูดประเภทแวนเดอร์วาลส์ (Van Der Waals) ที่เกิดขึ้นในกรณีนี้จะเป็นแรงที่อ่อนกว่าเมื่อเทียบกับแรงผลักที่เกิดขึ้นในกรณีของ Contact mode ดังนั้นการตรวจสอบอาจไว (Sensitive) ต่อสิ่งแปลกปลอมที่อยู่บนผิวงาน เช่น หยดน้ำที่เกาะอยู่บนผิว

3. Tapping mode เป็นเทคนิคที่รวมเอาลักษณะของการวัดทั้งในแบบของ Contact mode และ Non-contact mode เข้าด้วยกัน กล่าวคือ ยังคงให้มีการสัมผัสกันระหว่างเข็มกับผิวงานในระยะที่ใกล้กันมาก เหมือนกับกรณีของ Contact mode เพื่อให้เกิดภาพที่ชัดเจน ในขณะเดียวกัน ก็ยังมีการสั่นหรือขยับเข็มปลายแหลมให้เคลื่อนที่ขึ้นลงไปพร้อม ๆ กับการเคลื่อนที่สแกนไปยังบริเวณต่าง ๆ บนผิวงาน ดังนั้นจึงเป็นการหลีกเลี่ยงปัญหาการลากไถลเข็มปลายแหลม ซึ่งจะทำให้เกิดการทำลายสภาพของผิวงานได้ เหมือนใน Contact mode



ภาพที่ 2-32 ลักษณะการสั่นของคานที่มีเข็มติด

(<http://www.nanocraft.de/kompetenz/tapping/tapping.html>)

ภาพที่ 2-32 แสดงการสั่นของคานในสภาวะอิสระหรือตอนเริ่มต้นที่ยังไม่เกิดการสัมผัสและขยับเคลื่อนที่ไปบนผิวงาน จะเห็นได้ว่าแอมพลิจูดจะยังสูงอยู่เมื่อเทียบกับแอมพลิจูดที่เกิดจากการสั่นของคานเมื่อมีการแตะสัมผัส (Tapping) ลงบนผิวงาน เนื่องจากในการสัมผัสกันนั้นจะมีการสูญเสียพลังงานของการสั่น ทำให้แอมพลิจูดของการสั่น (Oscillation Amplitude) ลดลง ซึ่งค่าที่ลดลงนี้จะใช้เป็นตัววัดและบอกถึงลักษณะของสภาพพื้นผิวที่มีความสูงต่ำแตกต่างกันไป ตัวอย่างเช่น เมื่อเข็มตรวจวัดเคลื่อนที่ผ่านบริเวณผิวงานที่มีความนูนสูงขึ้นมา ตัวคานก็จะมีพื้นที่หรือแอมพลิจูดในการสั่นลดลง ในทางตรงข้าม เมื่อเข็มปลายแหลมเคลื่อนที่ผ่านบริเวณผิวที่มีการยุบตัวหรือมีความลึกลงไป ตัวคานก็จะมีพื้นที่ในการสั่นเพิ่มขึ้น และมีแอมพลิจูดสูงขึ้น (เข้าใจได้แอมพลิจูดสูงสุดในสภาพที่ยังไม่มีการทำการสแกน) แอมพลิจูดของการสั่นที่เปลี่ยนแปลงไปก็จะถูกวัดโดยแอมพลิจูดดีเทกเตอร์ (Amplitude Detector) แล้วส่งผลเข้าไปยังตัวควบคุม ซึ่งจะทำการวัดสัญญาณพร้อมทั้งปรับระยะระหว่างเข็มกับผิวงาน เพื่อรักษาให้ค่าแอมพลิจูดของการสั่นให้คงที่ต่อไป จนกว่าจะมีการเปลี่ยนแปลงของแอมพลิจูดของการสั่นตามสภาพพื้นผิวในบริเวณถัดไป

4. Force modulation mode สำหรับพื้นผิวของวัสดุที่มีองค์ประกอบหลายเฟส พบว่าเทคนิค AFM ในวิธีแบบ Force modulation mode จะเป็นที่นิยมใช้มาก โดยเทคนิคนี้จะเป็นการวัดและสร้างภาพของพื้นผิวชิ้นงานที่มีความแตกต่างของความแข็งแรง (Stiffness) ในแต่ละเฟสสูง โดยในกรณีนี้ตัวเข็มจะสแกนไปในลักษณะที่มีการสั่นในแนวตั้งฉากกับผิววัสดุด้วยแอมพลิจูดเล็กน้อย แต่จะมีความเร็วในการสั่นที่สูงกว่าการเคลื่อนที่สแกนของเข็ม และเมื่อตัวเข็มถูกนำเข้ามาแตะสัมผัสกับผิววัสดุก็จะเกิดแรงต่อต้านจากผิวของวัสดุที่เกิดจากการสั่นและทำให้ตัวคานงอ และถ้าหากว่าเราให้แรงที่ทำให้ตัวคานสั่นลงที่ พื้นผิวบริเวณที่แข็งกว่าจะทำให้เกิดการต่อต้านต่อการสั่นในแนวตั้งของตัวคานมากกว่า และจึงทำให้ตัวคานงอมากกว่า ดังนั้น การเปลี่ยนแปลง

ของแอมพลิจูดที่เกิดจากการ โกงงอของตัวคานจึงนำมาใช้วัดเปรียบเทียบความแข็งที่บริเวณต่าง ๆ ของผิวหนัง

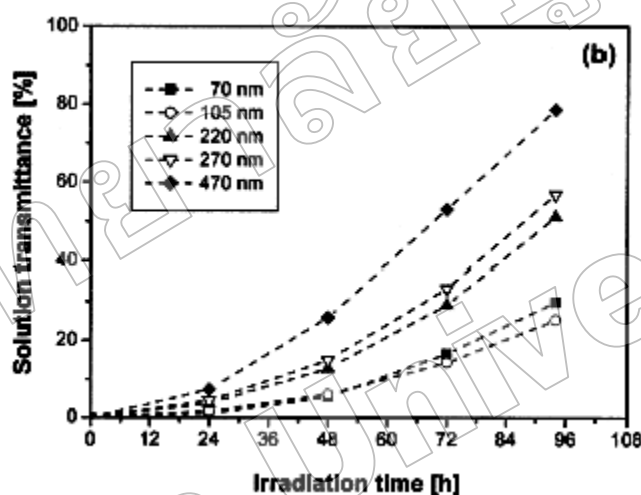
หลักการของวิธี Tapping mode กับ Force modulation mode คล้ายกันที่มีการสั่นของเข็มในแนวตั้งพร้อมกับมีการสแกนไปบนผิวชิ้นงาน อย่างไรก็ตามทั้ง 2 เทคนิค จะมีความแตกต่างกัน คือ ในกรณี Force modulation mode จะสั่นด้วยความเร็วสูงกว่า (สูงกว่าความเร็วในการสแกน) และการวัดแอมพลิจูดที่เกิดจากการบิดงอของคาน เป็นการวัดเนื่องจากผลของแรงต้านการสั่น เมื่อมีการสัมผัสของเข็มกับผิวหนังในขณะที่ Tapping Mode จะเป็นการวัดการเปลี่ยนแปลงแอมพลิจูดของการสั่นของคานที่เปลี่ยนแปลงไป (ลดลง) เนื่องมาจากมีการสูญเสียพลังงานไปเมื่อมีการสัมผัสผิวหนังที่มีระดับความสูงต่ำแตกต่างกัน

การทดสอบสมบัติโฟโตคะตะไลติกของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์

วิธีทดสอบสมบัติโฟโตคะตะไลติกของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์สามารถทำได้หลายวิธี จากการศึกษางานการวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการหาสมบัติโฟโตคะตะไลติก พบวิธีที่นิยมใช้ในการทดสอบมี 5 วิธี คือ (1) การวัดค่าความส่งผ่านแสงของสารละลายที่ลดลงหลังเกิดกระบวนการโฟโตคะตะไลติก (2) การตรวจสอบค่าแอมซอร์เบ้นซ์ของสารละลาย (3) การตรวจสอบความเข้มข้นของแก๊สทดสอบ (4) การตรวจสอบความเข้มข้นของสารละลายทดสอบ และ (5) การตรวจสอบปริมาณก๊าซคาร์บอนที่เกิดจากกระบวนการโฟโตคะตะไลติก ซึ่งรายละเอียดของวิธีต่าง ๆ อธิบายได้ดังนี้

1. การวัดค่าความส่งผ่านแสงของสารละลาย Zeman and Takabayashi (2003) ทำการทดสอบสมบัติโฟโตคะตะไลติกของฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ โดยนำกระจกที่เคลือบด้วยไททาเนียมไดออกไซด์ขนาด 2.1 cm^2 แฉในสารละลายเมทิลีนบลู ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}\cdot\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ความเข้มข้น 0.05 mmol กรณีนี้ใช้สารละลายเมทิลีนบลูเป็นตัวแทนสารอินทรีย์ จากนั้นนำฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์แฉในสารละลายเมทิลีนบลูแล้วนำไปฉายแสงยูวีด้วยหลอด Black Light ความเข้มแสงเท่ากับ 2 mW/cm^2 เป็นเวลา 4 วัน เพื่อกระตุ้นให้ฟิล์มเกิดทำให้เกิดสมบัติ โฟโตคะตะไลติกโดยทุกๆ 24 ชั่วโมง จะนำสารละลายที่แฉฟิล์มไปวัดค่าความส่งผ่านแสงที่ความยาวคลื่น 650 nm ด้วยเครื่อง สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Spectrophotometer) เพื่อพิจารณาสมบัติโฟโตคะตะไลติกจากค่าความส่งผ่านแสงที่เปลี่ยนไป ซึ่งหากค่าความส่งผ่านแสงเพิ่มขึ้นแสดงว่าเกิดสมบัติโฟโตคะตะไลติกและฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์สามารถย่อยสลายสารอินทรีย์ได้ เนื่องจากหากความเข้มข้นของสารละลายลดลงจะทำให้แสงสามารถส่งผ่านได้เพิ่มขึ้น และทุกครั้งๆ ก่อนที่จะนำฟิล์มไปแฉในสารละลายจะนำฟิล์มไปฉายแสงด้วยหลอด Halogen ความยาวคลื่น 350 nm

ความเข้มแสงเท่ากับ 40 mW/cm^2 เพื่อกำจัดสารอินทรีย์บนผิวฟิล์ม พบว่าค่าความส่งผ่านแสงของสารละลายเพิ่มขึ้นหลังเกิดกระบวนการโฟโตคะตะไลติก จากภาพที่ 2-33 จะเห็นได้ว่าเมื่อเวลาในการฉายแสงยูวีเพิ่มขึ้นเปอร์เซ็นต์การส่งผ่านแสงของสารละลายเมทิลีนบลูความเข้มข้น 0.05 mmol/l ที่แช่ด้วยกระจกเคลือบไททาเนียมไดออกไซด์ขนาด 2.1 cm^2 มีค่าเพิ่มขึ้น นั้นแสดงถึงการมีสมบัติโฟโตคะตะไลติกของฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ และทำนองเดียวกันงานวิจัยของ Acosta et al. (2005) ที่เคลือบฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์บนกระจกก็ใช้วิธีทดสอบสมบัติโฟโตคะตะไลติกของฟิล์มด้วยวิธีเดียวกันนี้



ภาพที่ 2-33 เปอร์เซนต์การส่งผ่านแสงของสารละลายเมทิลีนบลูสำหรับฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบที่ความดันรวมขณะเคลือบต่าง ๆ กัน
(Zeman & Takabayashi, 2003)

2. การตรวจสอบค่าแอมซอร์เบ้นซ์ของสารละลาย Zeman and Takabayashi (2002)

ทดลองหาสมบัติโฟโตคะตะไลติกของฟิล์มจากใช้หลักการย่อยสลายสารอินทรีย์โดยดูจากค่าแอมซอร์เบ้นซ์ที่ลดลงของสารอินทรีย์หลังการเกิดกระบวนการโฟโตคะตะไลติก การตรวจสอบจะใช้เทคนิคทางแสง คือ วัดค่าความส่งผ่านแสง (Transmittance) ของสารอินทรีย์แห้งบนกระจกที่เคลือบฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ก่อนการฉายแสงยูวี และหลังการฉายแสงยูวีเพื่อกระตุ้นให้เกิดกระบวนการโฟโตคะตะไลติก จากนั้นนำค่าความส่งผ่านแสงก่อนและหลังฉายแสงยูวีไปคำนวณหาค่าแอมซอร์เบ้นซ์ของสารอินทรีย์ หากค่าแอมซอร์เบ้นซ์ของลดลงแสดงว่าสารอินทรีย์ถูกย่อย

สลายไป ซึ่งในการทดลองใช้สารเมทิลีนบลู ($C_{16}H_{18}N_3S \cdot Cl \cdot 3H_2O$) เป็นตัวแทนสารอินทรีย์ วิธีการโดยละเอียดมีดังนี้ นำกระจกที่เคลือบด้วยฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ฉายด้วยแสงฮาโลเจน 48 ชั่วโมง เพื่อกำจัดสารอินทรีย์บนพื้นผิวฟิล์ม จากนั้นนำกระจกที่เคลือบด้วยไททาเนียมไดออกไซด์ไปจุ่มในสารละลายเมทิลีนบลูความเข้มข้น 1 mmol/l ในที่มีดเป็นเวลา 1 ชั่วโมง สารละลายเมทิลีนบลูจะติดอยู่ที่ผิวของไททาเนียมซึ่งเคลือบอยู่บนกระจกไดออกไซด์ ซึ่งเคลือบอยู่บนกระจก เมื่อครบเวลาที่กำหนดนำกระจกที่จุ่มไว้ขึ้นจากสารละลายปล่อยให้แห้งในที่มีด 30 นาที เมื่อสารละลายเมทิลีนบลูแห้งแล้วจึงนำกระจกที่มีสารเมทิลีนบลูแห้งอยู่บนผิวฟิล์มไปฉายแสงยูวี ความเข้มแสงเท่ากับ 1 mW/cm^2 เป็นเวลา 30 นาที โดยทุก 1 นาที จะนำฟิล์มบางไปวัดความส่งผ่านแสงด้วยเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ที่ความยาวคลื่น 650 nm ทั้งนี้สมบัติโฟโตคะตะไลติกจะพิจารณาจากการเปลี่ยนแปลงการดูดกลืน (ΔABS) ที่คำนวณได้จากสมการที่ 16

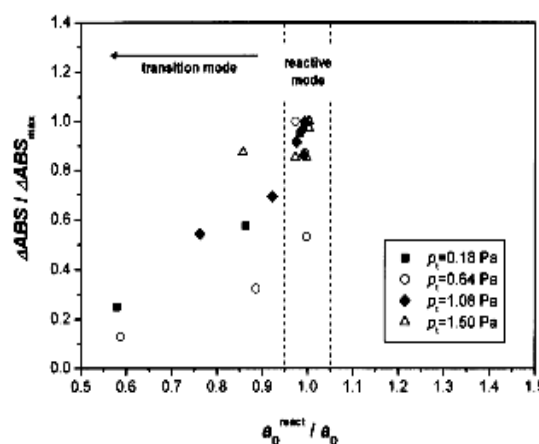
$$\Delta ABS = \ln \frac{T_0}{T_i} \quad (16)$$

เมื่อ ΔABS คือ ค่าแอมบอร์เบแนนซ์

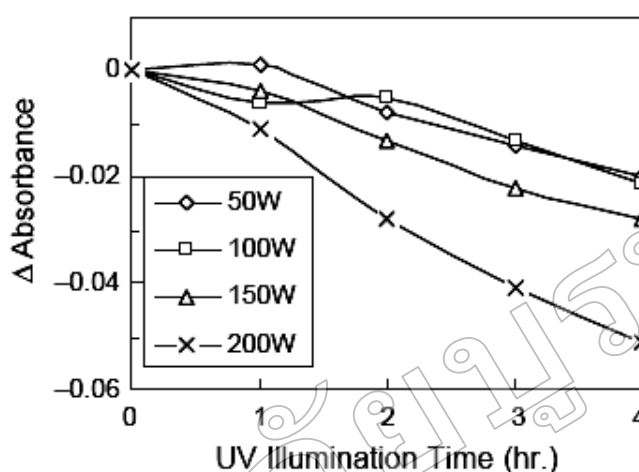
T_0 คือ ความส่งผ่านแสงก่อนการฉายแสงยูวี

T_i คือ ความส่งผ่านแสงหลังการฉายแสงยูวี

ผลการทดสอบพบว่าค่า $\Delta ABS / \Delta ABS_{max}$ จะเพิ่มขึ้นตามเวลาการฉายแสงยูวี ภาพที่ 2-34 แสดงว่าฟิล์มบางที่นำมาทดสอบแสดงสมบัติโฟโตคะตะไลติก



ภาพที่ 2-34 $\Delta ABS / \Delta ABS_{max}$ ในการสลายสารเมทิลีนบลู (Zeman & Takabayashi, 2002)



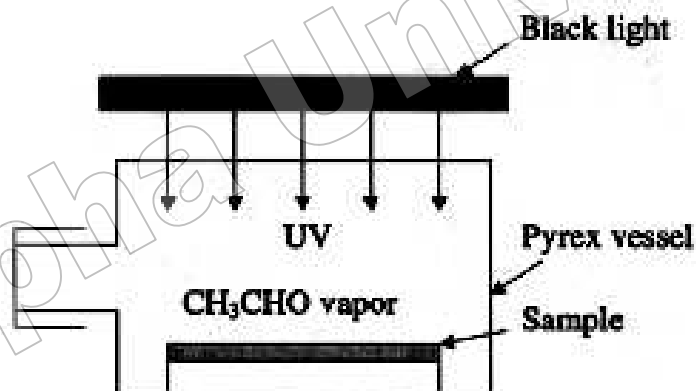
ภาพที่ 2-35 การย่อยสลายสารเคมีที่ปนเปื้อนในสารละลายบนฟิล์มที่เคลือบด้วย

วิธี อาร์ เอฟ สปีดเทอริง (Zhao et al., 2005)

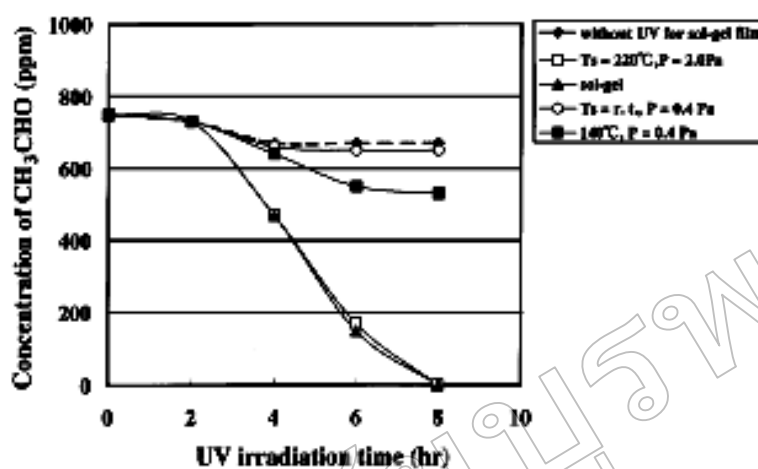
ทำนองเดียวกัน Zhao et al. (2005) ได้ทดสอบเพื่อศึกษาสมบัติโฟโตคะตะไลติกของฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบด้วยวิธีสปีดเทอริง โดยพิจารณาจากค่าแอมพลิจูดของสารอินทรีย์หลังการเกิดกระบวนการโฟโตคะตะไลติก ซึ่งในงานวิจัยใช้สารละลายเมทิลีนบลูเป็นตัวแทนสารอินทรีย์และวัดการย่อยสลายด้วยเครื่อง UV-vis spectrophotometer จากรายงานการวิจัยพบว่าหลังจากฉายแสงยูวีเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ฟิล์มที่เคลือบด้วยเงื่อนไขต่าง ๆ มีสมบัติโฟโตคะตะไลติก โดยพิจารณาจากค่าแอมพลิจูดของสารละลายเมทิลีนบลูที่ลดลงตามเวลาการฉายแสงยูวี แสดงผลการทดสอบดังแสดงในภาพที่ 2-35

3. การตรวจสอบความเข้มข้นของแก๊สทดสอบ จากงานวิจัยของ Takeda, Susumu, Odaka, and Hosono (2001) ทำการทดสอบสมบัติโฟโตคะตะไลติกของฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบด้วยวิธี รีแอคทีฟ ดีซี สปีดเทอริง โดยใช้วิธีการวัดความเข้มข้นของแก๊สทดสอบ ในการทดสอบจะปล่อยแก๊ส Acetaldehyde (CH_3CHO) ความเข้มข้น 750 ppm เข้าไปในชุดทดสอบ จากนั้นทำฉายแสงยูวีเพื่อกระตุ้นเกิดกระบวนการโฟโตคะตะไลติก โดยแก๊สทดสอบจะทำหน้าที่เป็นตัวแทนของสารอินทรีย์ ทั้งนี้การพิจารณาสมบัติโฟโตคะตะไลติกที่เกิดขึ้น จะดูจากความเข้มข้นของแก๊สที่เปลี่ยนไป กล่าวคือ หากความเข้มข้นของแก๊สทดสอบลดลงถือว่าเกิดกระบวนการโฟโตคะตะไลติกที่สามารถย่อยสลายแก๊สทดสอบได้ งานวิจัยนี้ใช้ชุดทดสอบเรียกว่า Gas detector (GASTEC) ดังแสดงในภาพที่ 2-36 ส่วนการทดลองทำโดยวางกระจกที่เคลือบฟิล์ม

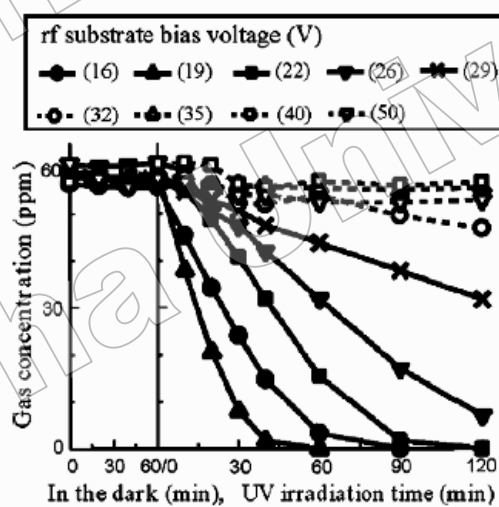
แล้วขนาดเท่ากับ $45 \times 100 \text{ mm}^2$ ลงในท่อ Pyrex จากนั้นปล่อยแก๊ส Acetaldehyde เข้ามาแล้วฉายแสงยูวีจากหลอดยูวี ความเข้มแสง 2 mW/cm^2 ที่ความยาวคลื่นประมาณ 352 nm เป็นเวลา 8 ชั่วโมง วัดความเข้มข้นของแก๊ส Acetaldehyde ด้วย Gas Detector ทุก 2 ชั่วโมง ผลการทดสอบพบว่าความเข้มข้นของแก๊ส Acetaldehyde ลดลงไปตามเวลาในการฉายแสงยูวี ดังแสดงในรูปที่ 2-37 แสดงว่าฟิล์มบางที่นำมาทดสอบแสดงสมบัติโฟโตคะตะไลติก เช่นเดียวกันกับ Song, Irie, and Shigesato (2006) ที่ทำการทดสอบสมบัติโฟโตคะตะไลติกของฟิล์มไททานเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบด้วยวิธีสปีดเทอริงโดยนำกระจกที่เคลือบด้วยฟิล์มบางไททานเนียมไดออกไซด์ขนาด $50 \times 50 \text{ mm}^2$ ใส่ใน Quartz cell ขนาด $3 \times 10^5 \text{ mm}^3$ และใส่ Acetaldehyde เข้าไป และนำไปไว้ในที่มีดเป็นเวลา 60 นาที จากนั้นวัดความเข้มข้นของแก๊ส Acetaldehyde ก่อนฉายแสงยูวีด้วย Gas Chromatograph รุ่น GC-8A (Shimadzu) ฉายแสงยูวีความเข้ม 0.4 mW/cm^2 และวัดความเข้มข้นของแก๊ส Acetaldehyde ทุก 30 นาที เป็นเวลา 120 นาทีผลการทดสอบความเข้มข้นของแก๊ส Acetaldehyde พบว่าลดลงตามเวลาในการฉายแสงยูวี ดังแสดงในภาพที่ 2-38 ซึ่งแสดงว่าฟิล์มบางไททานเนียมไดออกไซด์ที่นำมาทดสอบมีสมบัติโฟโตคะตะไลติก



ภาพที่ 2-36 ชุดทดสอบสมบัติโฟโตคะตะไลติกโดยการวัดปริมาณความเข้มข้นของแก๊ส
(Takeda et al., 2001)



ภาพที่ 2-37 ความเข้มข้นของ Acetaldehyde ที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลาในการฉายแสงยูวีของฟิล์มบางที่เคลือบด้วยเทคนิคโซลเจล และ สปีดเตอริง (Takeda et al., 2001)

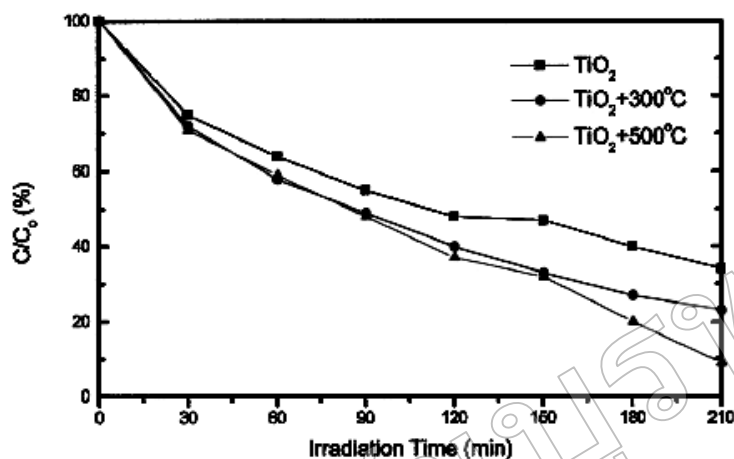


ภาพที่ 2-38 ความเข้มข้นของ Acetaldehyde ที่ลดลงตามเวลาการฉายแสงยูวีของฟิล์มบางเคลือบด้วยสัคซัลไบเอสต่าง ๆ ที่ความดันรวมเท่ากับ 1.0 Pa (Song et al., 2006)

4. การตรวจสอบความเข้มข้นของสารละลายทดสอบ Zheng, Wang, Xiang, and Wang (2001) ทำการทดสอบสมบัติโฟโตคะตะไลติกของฟิล์มโดยวัดความเข้มข้นของสารละลายที่นำมาทดสอบ การทดลองจะนำกระจกขนาด ขนาด 5 cm^2 ที่เคลือบด้วยไททาเนียมไดออกไซด์แช่ลงในสารละลาย Rhodamine B ความเข้มข้น 0.5 mg/l ปริมาตร 5 ml จากนั้นฉายแสงยูวีกำลังไฟฟ้า 18 W ยาวคลื่นกึ่งกลาง (Center wavelength) เท่ากับ 254 nm เป็นเวลา 210 นาที เพื่อกระตุ้นให้เกิดสมบัติโฟโตคะตะไลติก ซึ่งสารละลาย Rhodamine B ทำหน้าที่เป็นตัวแทนของสารอินทรีย์ โดยระหว่างการฉายแสงยูวีจะนำสารละลายออกมาวัดความเข้มข้นด้วยเครื่อง UV-Vis-NIR spectrophotometer Lambda 9 ทุก 30 นาที สมบัติโฟโตคะตะไลติกพิจารณาจากค่า C/C_0 เมื่อ C คือ ความเข้มข้นของสารละลายเมื่อเวลาผ่านไป และ C_0 คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลาย Rhodamine B ผลการทดสอบสมบัติโฟโตคะตะไลติกพบว่า ค่า C/C_0 ลดลงตามเวลาในการฉายแสงยูวี ภาพที่ 2-39 แสดงว่าฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ที่นำมาทดสอบมีสมบัติโฟโตคะตะไลติก เช่นเดียวกับ Liu, Zhou, Zhou, Li, and He (2005) ได้ทำการทดสอบสมบัติโฟโตคะตะไลติกของฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์โดยวัดความเข้มข้นของสารละลายที่นำมาทดสอบ การทดลองจะนำกระจกขนาด $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ เคลือบด้วยฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์แช่ในสารละลาย Methyl Orange ความเข้มข้น 0.6 mmol/l ใน Quartz cell ที่ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 150 mm สูง 20 mm จากนั้นฉายแสงยูวีความเข้มแสง $6.8 \mu \text{ W/cm}^2$ ความยาวคลื่นแสงบริเวณกลางหลอด 365.8 nm ฉายแสงยูวีเป็นเวลา 10 ชั่วโมง เพื่อกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติก และทุก 2 ชั่วโมงจะนำสารละลายออกมาวัดความเข้มข้น ซึ่งสารละลาย Methyl Orange ใช้เป็นตัวแทนสารอินทรีย์ สมบัติโฟโตคะตะไลติกพิจารณาจากสมการที่ 17 ผลการทดสอบพบว่าค่า $\ln(C_0/C)$ เพิ่มขึ้นตามเวลาการฉายแสงยูวี แสดงดังภาพที่ 2-40 ซึ่งจะเห็นว่าฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ที่นำมาทดสอบมีสมบัติโฟโตคะตะไลติก

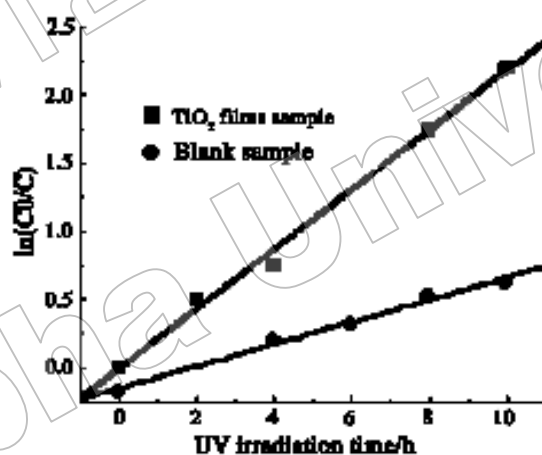
$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt \quad (17)$$

เมื่อ k คือ ค่าคงที่ปรากฏของอัตราการเกิดปฏิกิริยา (Apparent Reaction Rate Constant)
 C คือ ความเข้มข้นของสารละลายเมื่อเวลาผ่านไป
 C_0 คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลาย



ภาพที่ 2-39 การย่อยสลายทางแสงของสารละลาย Rhodamine B ณ อุณหภูมิอบอ่อนต่าง ๆ

(Zheng et al., 2001)



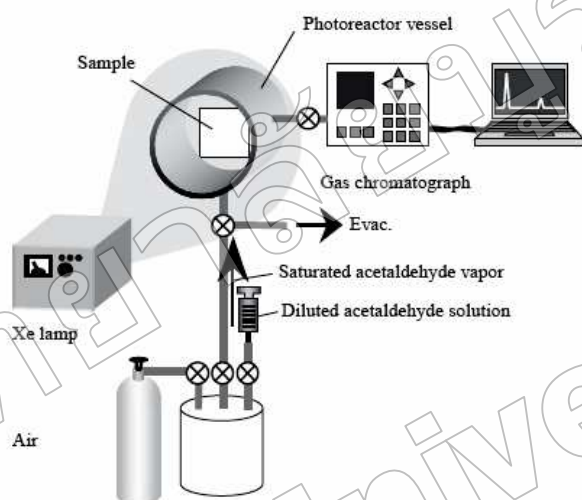
ภาพที่ 2-40 ค่า $\ln(C_0/C)$ เมื่อฉายแสงยูวีที่อุณหภูมิของปฏิกิริยาเท่ากับ 298 K (Liu et al., 2005)

5. การตรวจสอบปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จากกระบวนการโฟโตคะตะไลติก

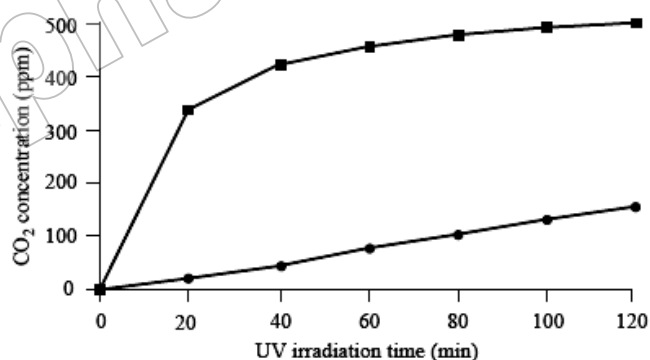
Tazawa, Okada, Yoshimura, and Ikezawa (2004) ทำการทดลองวัดความเข้มข้นของปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดจากกระบวนการโฟโตคะตะไลติกของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ที่นำมาทำกระจกสะท้อนความร้อน (Heat mirror) ขนาด 2.0 cm x 2.5 cm การทดลองจะใช้แก๊ส Acetaldehyde (CH_3CHO) ความเข้มข้นหลายร้อย ppm เป็นแก๊สทดสอบ ชุดทดสอบใช้

Gas chromatograph รุ่น MicroGC CP-2002 (Varian) (ภาพที่ 2-41) โดยฉายแสงยูวีจากหลอด Xenon 100 W เพื่อกระตุ้นให้เกิดสมบัติโฟโตคะตะไลติกโดยแก๊ส Acetaldehyde จะทำหน้าที่เป็นตัวแทนของสารอินทรีย์ การทดลองจะวัดปริมาณความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่

เกิดขึ้นจากกระบวนการโฟโตคะตะไลติกในระหว่างการฉายแสงยูวี ทุก ๆ 20 นาที เป็นเวลา 120 นาที สมบัติโฟโตคะตะไลติกที่เกิดขึ้นจะพิจารณาจากปริมาณความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นในกระบวนการ ซึ่งผลการทดลองพบว่าความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นตามเวลาการฉายแสงยูวี ผลการทดลองดังแสดงในภาพที่ 2-42 ซึ่งแสดงว่าฟิล์มบางที่นำมาทดสอบมีสมบัติโฟโตคะตะไลติก



ภาพที่ 2-41 ชุดทดสอบ Gas chromatograph (Tazawa et al., 2004)



ภาพที่ 2-42 ปริมาณความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นเทียบกับเวลาในฉายแสงยูวี จากการย่อยสลายด้วยแสงของแก๊ส Acetaldehyde จากกระบวนการโฟโตคะตะไลติกของกระจกสะท้อนความร้อนเอนกประสงค์ (สีเหลือง) และกระจกสะท้อนความร้อนแบบธรรมดา (วงกลม) (Tazawa et al., 2004)

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Lakshmi, Renganathan, and Fujita (1995) ศึกษาสมบัติโฟโตคะตะไลติกของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์โดยใช้สารละลายเมทิลีนบลูในการทดสอบ ใช้แสงยูวีที่มีความยาวคลื่น 365 nm เป็นตัวกระตุ้น หาค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาของกระบวนการโฟโตคะตะไลติกแบบตัวเร่งปฏิกิริยาต่างสถานะ (heterogeneous photocatalytic) โดยฟังก์ชันของความเข้มข้นแบบแห้งของปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์และค่า pH ปฏิกิริยาที่พบขึ้นอันด้วยการดูดซับลิแกนด์แบบอนุหุมิคิงที่ (Langmuir adsorption) และอัตราการเกิดปฏิกิริยาต่อค่า pH ที่เพิ่มขึ้นแบบเชิงเส้นกับค่า pH ของกรดในสารละลายที่มีค่าสูงสุดประมาณ 6.9

Okimura et al. (1995) เตรียมฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธี อาร์ เอฟ แมกนีตรอน สปีดเตอริง ที่ความถี่เท่ากับ 13.56 MHz ด้วยใช้แก๊สผสมระหว่างแก๊สอาร์กอนกับแก๊สออกซิเจน ที่ความดันรวมขณะเคลือบเท่ากับ 2 mtorr เคลือบฟิล์มด้วยกำลังไฟฟ้าและไม่ให้ความร้อนขณะเคลือบ ฟิล์มที่ได้มีโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ 100% แต่เมื่อเคลือบฟิล์มที่ความดัน 20 mtorr ได้ฟิล์มโครงสร้างผลึกแบบอนาเทส 100% การวัดลักษณะพิเศษของการแผ่แสงของแก๊สแต่ละสปีชีส์และตัวแปรทางพลาสมาใช้เทคนิค OSE (Optical emission spectroscopy) และลิแกนด์โพรบ (Langmuir prob) เมื่อเคลือบฟิล์มที่ความดัน 2 mtorr จะพบอิเล็กตรอนพลังงานสูงที่เกิดจากการแตกตัวของแก๊สอยู่ใกล้ในบริเวณใกล้กับหัวคาโทดในแนวรัศมี และเป็นบริเวณที่พลาสมามีความเข้มสูง ซึ่งกลุ่มสปีชีส์ที่มีพลังงานสูงส่งผลต่อการก่อตัวของฟิล์มที่เกิดเป็นเฟสรูไทล์ แม้ทำการเคลือบฟิล์มฟิล์มลงบนวัสดุรองรับที่อุณหภูมิห้อง

Okimura, Maeda, and Shibata (1996) เตรียมฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีอาร์ เอฟ แมกนีตรอน สปีดเตอริง ที่ความถี่ 13.56 MHz ด้วยแก๊สผสมระหว่างแก๊สอาร์กอนกับแก๊สออกซิเจน พบว่าโครงสร้างผลึกของฟิล์มขึ้นกับตำแหน่งวางวัสดุรองรับในแนวรัศมีและความดันรวมขณะเคลือบของแก๊สสปีดเตอริง เมื่อเคลือบฟิล์มที่ความดันรวมขณะเคลือบเท่ากับ 0.27 Pa ที่ตำแหน่งวางวัสดุรองรับในแนวรัศมีเท่ากับ 33 mm ด้วยกำลังไฟฟ้าเท่ากับ 200 W และไม่ให้ความร้อนขณะเคลือบแก๊สวัสดุรองรับ ฟิล์มที่ได้จะมีโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ ขณะที่พบฟิล์มที่มีโครงสร้างผลึกแบบอนาเทสที่ความดันขณะเคลือบเท่ากับ 2.7 Pa พบว่าเมื่อปริมาณแก๊สออกซิเจนน้อย การเข้าชนของไอออนของแก๊สอาร์กอนบนวัสดุรองรับซิลิกอนจะมีผลทำให้ฟิล์มที่ได้มีโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ ฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบลงบนแผ่นซิลิกอนมีขนาดของเกรนโตกว่า 100 nm ส่วนการศึกษาลักษณะเฉพาะทางแสงของฟิล์มจะใช้ควอดซ์เป็นวัสดุรองรับ ซึ่งพบว่าค่าดัชนีหักเหของฟิล์มที่มีความยาวคลื่นเท่ากับ 370 nm มีค่าสูงถึง 2.67

Szczyrbowski et al. (1999) ศึกษาการเตรียมฟิล์มด้วยวิธี รีแอคทีฟ แมกนีตรอน สปีดเตอริงแบบหัวคู่ เพื่อนำมาใช้งานทางด้านแสง เนื่องจากไททาเนียมไดออกไซด์มีค่าดัชนีหักเหสูง สามารถส่งผ่านแสงในช่วงที่ตามองเห็นได้และมีสมบัติเชิงกลที่ดีและมีเสถียรภาพทางเคมี ในระหว่างโครงสร้างผลึกแบบต่าง ๆ ของออกไซด์ประเภทนี้ ไททาเนียมไดออกไซด์โครงสร้างผลึกแบบรูไทล์มีความหนาแน่นสูง ความแข็งและดัชนีหักเหสูง และทนต่อสภาวะอุณหภูมิสูง สำหรับวิธีเตรียมไททาเนียมไดออกไซด์ให้มีสมบัติที่ต่างกัันนั้น สามารถทำได้หลายวิธีการเตรียมฟิล์มจะใช้ช่วงความถี่คลื่นวิทยุขนาดกลางจ่ายให้แก่หัวแมกนีตรอน วิธีการเตรียมพิจารณาจากสมบัติพิเศษ 2 อย่างที่มีอิทธิพลต่อการเกิดฟิล์ม ลำดับแรกคือ (1) ความต่อเนื่องในการระดมยิงของไอออนบวกที่มีพลังงานสูงอยู่ในช่วง 200 eV และ (2) ใช้วิธีเตรียมฟิล์มเพื่อแสงส่งผ่านได้ในโหมดโลหะหรือโหมดทรานซิชันตามลักษณะเฉพาะของธาตุด้วยอัตราการเคลือบสูง จากการศึกษาด้วยเทคนิค XRD พบว่าโครงสร้างผลึกของฟิล์มขึ้นกับเงื่อนไขการเคลือบ ฟิล์มที่เคลือบได้ประกอบด้วยโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ แบบผสมอนาเทส/ รูไทล์และอสัณฐาน สำหรับลักษณะพื้นผิว โครงสร้างผลึกระดับจุลภาคและความหยาบผิว วิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM แสดงให้เห็นความมีเอกภาพสูงของโครงสร้างผลึกระดับจุลภาคและพื้นผิวฟิล์มมีความเรียบ มาก สำหรับค่าคงที่ทางแสงคำนวณจากการสเปกตรัมที่ได้จากการวัดค่าความส่งผ่านและการสะท้อนของแสง การหาความหนาแน่นทำโดยการวัดน้ำหนักของฟิล์ม ซึ่งมีค่าประมาณ 90% ของความหนาแน่น ไททาเนียมไดออกไซด์แบบบัลค์ (bulk) แสดงค่าความเค้นของฟิล์มและความแข็งระดับจุลภาคด้วยวิธี Vickers (Vickers method)

Takeda, Suzuki, Odaka, and Hosono (2001) ศึกษาสมบัติโฟโตคะตะไลติกของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบด้วยวิธี ดีซี แมกนีตรอน สปีดเตอริง เคลือบลงบนกระจกที่ฉาบด้วยซิลิกอนไดออกไซด์ โดยให้ความร้อนกับวัสดุรองรับ 220 °C ใช้เป่าสารเคลือบไททาเนียมเคลือบในบรรยากาศของแก๊สออกซิเจน 100% ฟิล์มที่ได้มีความหนาสม่ำเสมอและส่งผ่านแสงในย่านแสงที่ตามองเห็นได้ ประมาณ 80% ฟิล์มที่ได้นำมาทดสอบการย่อยสลายอะซิโตนภายใต้การฉายแสงยูวี ซึ่งฟิล์มที่เตรียมได้มีสมบัติโฟโตคะตะไลติกใกล้เคียงกับการเตรียมฟิล์มด้วยวิธีโซล-เจล แต่ฟิล์มที่เตรียมด้วยวิธีสปีดเตอริงจะมีสมบัติโฟโตคะตะไลติกที่ดีกว่าและทนทานกว่า วิเคราะห์หาลักษณะเฉพาะของฟิล์มด้วยเทคนิค XRD SEM AFM XPS และ SIMS ส่วนโครงสร้างของอิเล็กตรอนของฟิล์มจะคำนวณโดยใช้หลักข้อที่ 1 ของทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น พบว่าเมื่อ ^{18}O เข้ามารวมกับฟิล์มในปริมาณมากจะทำให้ฟิล์มเกิดกระบวนการโฟโตคะตะไลติกต่ำ แต่เมื่อนำฟิล์มไปอบอ่อนในบรรยากาศของ $^{18}\text{O}_2/\text{N}_2$ ทำให้ออกซิเจนอิสระเข้รวมกับ ^{18}O ในบริเวณที่ทำให้เกิดกระบวนการโฟโตคะตะไลติกต่ำ นอกจากนี้เบื้องต้นพบว่าโครงสร้างผลึกที่บกพร่องจะขัดขวาง

ออกซิเจนที่จะไปสร้างชั้นพลังงานระหว่างแถบช่องว่างพลังงานเพื่อชะลอการเข้าร่วมของอิเล็กตรอนโฮล จึงทำให้การเข้าร่วมกันของอิเล็กตรอนกับโฮลเกิดเร็วขึ้น ส่งผลให้กระบวนการโฟโตคะตะไลติกเกิดขึ้นน้อยลง หากฟิล์มที่เตรียมได้มีความบกพร่องในเนื้อฟิล์มน้อยจะทำให้ออกซิเจนอิสระมีความสามารถเคลื่อนที่เข้าร่วมได้ดี จึงทำให้กระบวนการโฟโตคะตะไลติกดีขึ้น

Zheng, Wang, Xiang, and Wang (2001) ศึกษาสมบัติโฟโตคะตะไลติกของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบบนกระจกด้วยวิธี ดีซี แมกนีตรอน รีแอคทีฟ สเปคเตอร์ริง เมื่อทดสอบสมบัติโฟโตคะตะไลติกโดยวัดค่าการสลายตัวของโรดามีนบี (Rhodamine B) ภายใต้การฉายรังสีอัลตราไวโอเลตพบว่าฟิล์มบางที่มีโครงสร้างผลึกแบบอนาเทสมีสมบัติโฟโตคะตะไลติกดีที่สุด และจากเทคนิค XRD พบว่าฟิล์มบางมีโครงสร้างแบบออสันฐานแต่เมื่อนำไปอบอ่อน (Anneal) โดยเพิ่มอุณหภูมิจาก 300 °C เป็น 500 °C พบว่าฟิล์มบางมีการจัดเรียงตัวเป็นเฟสอนาเทสที่มีความเป็นผลึกมากขึ้น โดยฟิล์มบางที่ได้จากการอบอ่อนด้วยอุณหภูมิเท่ากับ 500 °C จะมีสมบัติโฟโตคะตะไลติกดี

Syarif et al. (2002) ศึกษาฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบอนาเทส รูไทล์และสมบัติโฟโตคะตะไลติกจากฟิล์มที่เตรียมด้วยวิธี พัลส์ เลเซอร์ (Plus Laser) ด้วยเงื่อนไขการเคลือบที่ความดันย่อยแก๊สออกซิเจนต่าง ๆ กัน โครงสร้างผลึก ลักษณะพื้นผิวและสมบัติโฟโตคะตะไลติกขึ้นกับความดันย่อยแก๊สออกซิเจน ฟิล์มที่ได้นำไปศึกษาลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิค XRD AFM และ UV-VIS spectrophotometer พบว่าเมื่อความดันย่อยแก๊สออกซิเจนเพิ่มขึ้นฟิล์มมีความหยาบผิวเพิ่มขึ้นและ โครงสร้างผลึกเปลี่ยนจากเฟสรูไทล์ไปเป็นเฟสอนาเทส เมื่อให้อุณหภูมิคงที่ 773 K การเปลี่ยนแปลงลักษณะพื้นผิวและ โครงสร้างผลึกเปลี่ยนเป็นแบบอนาเทส และเมื่อแปรค่าความดันย่อยแก๊สออกซิเจนเพิ่มขึ้นมีผลทำให้สมบัติโฟโตคะตะไลติกเพิ่มขึ้นด้วย

Takahashi and Nakabayashi (2002) ศึกษาการเตรียมฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธี Facing Targets Sputtering ที่อุณหภูมิห้อง กำลังไฟฟ้าที่จ่ายแก่เป้าสารเคลือบอยู่ระหว่าง 270-450 W ระยะห่างระหว่าง เป้าสารเคลือบกับวัสดุรองรับเท่ากับ 33 mm และ 53 mm จากการทดลองพบว่าที่ระยะห่างระหว่างเป้าสารเคลือบเท่ากับ 33 mm มีอัตราการเคลือบจะสูงกว่าที่ระยะห่างเท่ากับ 53 mm ผลจากเทคนิค XRD พบว่าที่ระยะห่างระหว่างเป้าสารเคลือบกับวัสดุรองรับเท่ากับ 33 mm และ 53 mm ฟิล์มบางมีโครงสร้างผลึกแบบอนาเทสแต่ที่ระยะห่างเท่ากับ 53 mm จะพบเฟสอนาเทสสำหรับมีความเป็นผลึกสูงกว่าที่ระยะห่างเท่ากับ 33 mm เมื่อวัดความส่องผ่านแสงด้วยเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์สำหรับทุก ๆ ค่าความดันรวมขณะเคลือบ พบว่าที่

ระยะห่างเท่ากับ 53 mm มีความส่องผ่านแสงดีกว่าระยะห่างเท่ากับ 33 mm และที่ระยะห่างเท่ากับ 33 mm ฟิล์มบางมีความขรุขระมากกว่าระยะห่างเท่ากับ 53 mm

Wang, Zheng, Hao, and Wang (2002) ได้ศึกษาสมบัติโฟโตคะตะไลติกและการส่งผ่านแสงของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์เคลือบบนกระจกสไลด์โดยวิธีรีแอคทีฟ อาร์ เอฟ แมกนีตรอน สปีดเทอริง และนำมาวิเคราะห์โครงสร้างเพื่อหาเฟสด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer วิเคราะห์เพื่อดูขนาดอนุภาคด้วยเครื่อง Transmittance Electron Microscopy และทดสอบความเป็นโฟโตคะตะไลติกโดยการลดลงของสารละลายเมทิลีนบลูด้วยเครื่อง UV-Vis NIR จากการศึกษพบว่าเมื่อความดันรวมขณะเคลือบต่ำลงสมบัติโฟโตคะตะไลติกจะเพิ่มขึ้น

Zeman and Takabayashi (2002) ได้ศึกษาเกี่ยวกับผลของสัดส่วนความดันย่อยของแก๊สออกซิเจนต่อความดันรวมขณะเคลือบ (P_{O_2}/P_t) และความดันรวมขณะเคลือบที่มีต่อโครงสร้างและเฟสของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ที่ได้จากการเคลือบด้วย วิธี รีแอคทีฟ อาร์ เอฟ แมกนีตรอน สปีดเทอริง เมื่อนำฟิล์มที่ได้ไปศึกษาลักษณะเฉพาะต่างๆ โดยใช้เครื่อง X-Ray Diffractometer, Scanning Electron Microscope และ Scanning Probe Microscope และนำฟิล์มบางที่ได้ไปทดสอบสมบัติโฟโตคะตะไลติกโดยวัดค่าการสลายของเมทิลีนบลู เมื่อฉายรังสีอัลตราไวโอเลตพบว่าฟิล์มบางเฟสอนาเทสมีสมบัติโฟโตคะตะไลติกดีที่สุด และพบว่าเมื่อสัดส่วนความดันย่อยของแก๊สออกซิเจนต่อความดันรวมขณะเคลือบ (P_{O_2}/P_t) เท่ากับ 70 % และความดันรวมขณะเคลือบ (P_t) เท่ากับ 0.64 Pa ฟิล์มบางเตรียมได้จะมีเฟสอนาเทสมากที่สุด เมื่อใช้ความดันขณะเคลือบเท่ากับ 0.18 Pa พบว่ามีการฟอร์มตัวเกิดเฟสรูไทล์ โดยพบว่าเฟสอนาเทสจะมีการฟอร์มตัวเมื่อความดันรวมขณะเคลือบสูงขึ้นหรือสัดส่วนความดันย่อยของแก๊สออกซิเจนต่อความดันรวมขณะเคลือบมีค่าต่ำลง นอกจากนี้ยังพบว่าการเพิ่มความดันรวมขณะเคลือบทำให้พื้นผิวของฟิล์มบางมีความขรุขระเพิ่มขึ้นโดยมีค่าความขรุขระอยู่ระหว่าง 2.03-6.28 nm

Jin, Miao, Tanemura, Xu, Tazawa, and Yoshimura (2003) ได้ศึกษาการเตรียมฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบบนกระจกเคลือบด้วย วิธี อาร์เอฟ สปีดเทอริง เพื่อนำไปประยุกต์ใช้ในการทำกระจกสะท้อนความร้อน และศึกษาผลของการเพิ่มอุณหภูมิให้กับฟิล์มบาง ผลของความดันรวมขณะเคลือบที่ค่าต่าง ๆ และผลของการเพิ่มอัตราไหลของแก๊สออกซิเจนที่มีต่อโครงสร้างของฟิล์มบาง ซึ่งวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD และจากการทดลองพบว่าที่อุณหภูมิห้องฟิล์มบางจะมีโครงสร้างออสเทนไนต์ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้กับฟิล์มบางจาก 100 °C ถึง 600 °C จะได้ฟิล์มบางที่มีเฟสรูไทล์มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบผลึกเดี่ยว (Single Crystal) เมื่อใช้ความดันรวมขณะเคลือบเท่ากับ 0.1, 0.25, 0.5, 1.0 Pa ตามลำดับ และพบว่าที่ความดันขณะเคลือบเท่ากับ 0.25 Pa และ 0.5 Pa

ฟิล์มบางจะมีเฟสหนาเทสมากที่สุด สอดคล้องกับผลจากการเพิ่มอัตราการไหลของออกซิเจนที่ทำให้ฟิล์มบางมีการจัดเรียงตัวเป็นเฟสหนาเทสแบบเฟสเดี่ยว (Single Phase) มากขึ้น

Shang, Li, and Zhu (2003) ศึกษาโครงสร้างผลึกและสมบัติโฟโตคะตะไลติกของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีโซล-เจล ที่เคลือบบนสแตนเลส พบว่าปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติโฟโตคะตะไลติกของฟิล์มคือโครงสร้างผลึกและความหนา ฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์โครงสร้างผลึกแบบอนาเทสมีความสม่ำเสมอและมีขนาดอนุภาคเกรนประมาณ 10 nm เมื่อความหนาของฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์เพิ่มการแพร่ไปบนผิววัสดุรองรับของอนุภาคจะถูกจำกัดจากพื้นผิวและโครงสร้างผลึกที่ก่อตัวเป็นฟิล์มจะมีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น ความหนาและโครงสร้างผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์มีผลทำให้เกิดกระบวนการโฟโตคะตะไลติกสูง ซึ่งการทดสอบปฏิกิริยาออกซิเดชันของกระบวนการโฟโตคะตะไลติกโดยใช้แก๊สฟอร์มลิน โดยใช้ชุดโฟโตรีแอคเตอร์แบบทรงกระบอก จากการทดสอบพบว่าฟิล์มแสดงสมบัติโฟโตคะตะไลติกสูงเมื่อฟิล์มมีความหนา 50-360 nm แต่ไททาเนียมไดออกไซด์มีความหนา 250 nm กระบวนการโฟโตคะตะไลติกจะคงที่ไม่เปลี่ยนแปลง

Yamagishi, Kuriki, Song, and Shigesato (2003) ศึกษาผลของการเพิ่มความดันรวมขณะเคลือบที่มีต่อโฟโตคะตะไลซิส โดยเคลือบบนกระจก Non-Alkali ด้วยวิธีรีแอคทีฟ อาร์เอฟ แมกนีตรอน สปีดเตอริง และให้ความร้อนขณะเคลือบกับแผ่นกระจกที่อุณหภูมิ 200 °C ควบคุมอัตราไหลของแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 30 % นำฟิล์มบางที่เตรียมได้ไปตรวจสอบลักษณะเฉพาะของเฟสและลักษณะพื้นผิวด้วยเทคนิค XRD และเทคนิค SEM ตามลำดับ ทดสอบสมบัติโฟโตคะตะไลติกโดยวัดค่าการสลายของเมทิลีนบลู และทดสอบสภาพชอบน้ำโดยวัดการลดลงของมุมสัมผัสภายใต้การฉายรังสีอัลตราไวโอเลต จากการศึกษาพบว่าฟิล์มบางที่เตรียมได้มีเฟสหนาเทสทุกค่าความดันรวมขณะเคลือบและที่ความดันรวมเท่ากับ 1 Pa จะพบเฟสหนาเทสที่มีความเป็นผลึกมากที่สุด ขณะที่ความดันรวมเท่ากับ 0.3 Pa เฟสหนาเทสมีความเป็นผลึกลดลงและปรากฏเฟสรูไทล์รวมอยู่ นอกจากนี้ยังพบว่าที่ความดันรวมขณะเคลือบเท่ากับ 3 Pa ฟิล์มบางที่เตรียมได้มีเกรนขนาดใหญ่และมีค่ามุมสัมผัสต่ำแสดงให้เห็นว่ามีสภาพชอบน้ำและสมบัติโฟโตคะตะไลติกที่ดี

Zeman and Takabayashi (2003) เตรียมฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธี รีแอคทีฟ อาร์เอฟ แมกนีตรอน สปีดเตอริง ใช้วิธี PVD เคลือบไททาเนียมไดออกไซด์ที่ให้แสงสามารถผ่านได้จะใช้กระจกเป็นวัสดุรองรับ เพื่อนำไปใช้ในการทดสอบสมบัติโฟโตคะตะไลติก วิเคราะห์หาลักษณะเฉพาะของฟิล์มด้วยเทคนิค XRD AFM การทดสอบสมบัติโฟโตคะตะไลติกจะใช้วิธีย่อยสลายสารเมทิลีนบลู ทำการเคลือบฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีความหนาเท่ากับ 70-950 nm บนวัสดุรองรับที่ความดันรวม 2 ค่า เพื่อนำไปทดสอบกระบวนการโฟโตคะตะไลติก พบว่าฟิล์มที่

เตรียมด้วยความดันรวมขณะเคลือบสูงจะเกิดกระบวนการโฟโตคะตะไลติกจะสูงขึ้นเมื่อความหนาของฟิล์มที่นำมาทดสอบเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ ฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ความหนา 65 nm ที่เคลือบโดยหมุนวัสดุรองรับขณะเคลือบและความสัมพันธ์ ระหว่างตัวแปรที่ใช้ในการเคลือบ เช่น อุณหภูมิ วัสดุรองรับและความดันรวม โครงสร้างผลึกและกระบวนการโฟโตคะตะไลติกที่ได้ศึกษา ฟิล์มจะเกิดกระบวนการโฟโตคะตะไลติกที่ดีมาก เมื่อให้อุณหภูมิกับวัสดุรองรับมากกว่า 100 °C หรือความดันรวมขณะเคลือบสูงกว่า 1 Pa อย่างใดอย่างหนึ่ง

Tazawa, Okada, Yoshimura, and Ikezawa (2004) ได้ศึกษาเกี่ยวกับกระจกสะท้อนความร้อนที่สามารถส่งผ่านแสงสูงในย่านแสงที่ตามองเห็น และสะท้อนแสงในย่านอินฟราเรด พิจารณาสารประกอบไททาเนียมสามชั้นซ้อนกันบนกระจก ได้แก่ $\text{TiO}_2/\text{TiN}/\text{TiO}_2$ สำหรับไททาเนียมไดออกไซด์นั้นมีสมบัติโฟโตคะตะไลติกยอดเยี่ยม ซึ่งชั้นบนของกระจกสะท้อนความร้อนคาดว่าจะสามารถเกิดกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส ตัวอย่างเช่น เคลือบเพื่อลดการสะท้อน อย่างไรก็ตามความหนาของฟิล์มมีผลต่อสมบัติโฟโตคะตะไลติกเป็นอย่างยิ่ง ความหนาและความบางที่เหมาะสมของฟิล์มชั้นบนของกระจกสะท้อนความร้อนมีผลต่อสมบัติโฟโตคะตะไลติก การทดสอบทำโดยย่อยสลายแก๊สอะซิตัลดีไฮด์ (Acetaldehyde) ในงานวิจัยได้แสดงความเป็นไปได้ที่จะสร้างกระจกสะท้อนความร้อนหลายฟังก์ชันและปรากฏการณ์สะท้อนความร้อนของกระจกด้วยวิธีคำนวณการจำลองเหตุการณ์ก่อนที่จะทำการทดลองจริง พบว่าชั้นบนของไททาเนียมไดออกไซด์จะมีความหนาประมาณ 350-400 nm หรือประมาณ 1170 nm จึงจะสามารถแสดงการสะท้อนความร้อนได้และเป็นความหนาที่เพียงพอที่ทำให้เกิดกระบวนการโฟโตคะตะไลติก

Acosta, Martinez, Lopez, and Magana (2005) เตรียมไททาเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีรีแอคทีฟ แมกนีตรอนสปัตเตอริงและวิธีสเปรย์ร้อนบนวัสดุรองรับที่เป็นกระจกและกระจกที่ฉาบด้วยฟลูออไรด์ไทออกไซด์ (FTO) ฟิล์มที่ได้วิเคราะห์ลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิค XRD SEM TEM และ AFM หาสมบัติโฟโตคะตะไลติกด้วย UV-VIS spectroscopy เคลือบฟิล์มภายใต้อิทธิพลของปฏิกิริยาที่เกิดในบรรยากาศของแก๊สผสมอาร์กอนต่อออกซิเจน 50/50 เพื่อศึกษาความเป็นไปของพื้นผิวและสมบัติทางโครงสร้างที่มีความสัมพันธ์กับสมบัติโฟโตคะตะไลติกภายใต้การฉายแสงยูวี ฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ที่แสงสามารถผ่านได้เตรียมด้วยวิธีสเปรย์ความร้อนโดยใช้ความเข้มข้นไททาเนียมต่ำและอุณหภูมิของวัสดุรองรับต่าง ๆ กัน ที่อุณหภูมิวัสดุรองรับสูง ๆ ฟิล์มที่ได้จะมีโครงสร้างพหุผลึกแบบอนาเทส ที่อุณหภูมิวัสดุรองรับต่ำ ฟิล์มที่ได้มีลักษณะเป็นแบบอสัณฐาน

สมบัติโฟโตคะตะไลติกดีที่สุดที่พบเมื่อเตรียมฟิล์มด้วยวิธีสเปรย์ร้อนที่อุณหภูมิวัสดุรองรับเท่ากับ 450°C และสำหรับการเตรียมด้วยวิธีแมกนีตรอน สปีดเตอริงที่ 16 mtorr ฟิล์มมีอัตราการย่อยสลายด้วยแสงสูง

Frach, Zywitzki, Modes, Klinkenberg, and Gottfried (2005) ได้ศึกษาสมบัติโฟโตคะตะไลติกของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธี รีแอกติฟ พัลส์ แมกนีตรอน สปีดเตอริงโดยเปลี่ยนพัลส์หลายโหมด ในหลายอัตราเคลือบระหว่าง 8-50 nm/min ฟิล์มที่ได้นำมาศึกษาสภาพขบน้ำ และสมบัติโฟโตคะตะไลติกด้วยการฉายแสงยูวีระหว่างวัดค่ามุมสัมผัสของน้ำที่ลดลงและวัดการย่อยสลายสารเมทิลีนบลู พบว่าการใช้พัลส์ แมกนีตรอน สปีดเตอริงเทคโนโลยีสามารถเตรียมฟิล์มให้มีโครงสร้างผลึกแบบต่าง ๆ ในขณะที่ทำการเคลือบที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการอบอ่อนของฟิล์มแบบบอตันฐาน นอกจากนั้น ฟิล์มที่เตรียมโดยการกำหนดโครงสร้างในระหว่างการเคลือบจะให้สมบัติโฟโตคะตะไลติกสูงกว่าฟิล์มแบบบอตันฐานก่อนทำการอบอ่อน และพบว่าฟิล์มที่มีความหนาแน่นน้อยกว่า 50 nm ที่เคลือบลงบนวัสดุรองรับที่อุณหภูมิ 130°C แสดงสมบัติโฟโตคะตะไลติกเพียงพอในการนำไปประยุกต์ใช้

Guan (2005) ได้ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างโฟโตคะตะไลติกและสภาพขบน้ำเพื่อดูปรากฏการณ์การทำความสะอาดด้วยตัวเองของฟิล์ม $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ที่เคลือบบนกระจก โดยการเคลือบแบบโซล-เจล (Sol-Gel) จากการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณการโด๊ป (Dope) ซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) ได้เฟสอนาเทสเพิ่มขึ้นและมีสมบัติโฟโตคะตะไลติกและสภาพขบน้ำดีขึ้น นอกจากนี้ การโด๊ปซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) ยังเป็นการช่วยปรับปรุงคุณภาพของฟิล์มและช่วยลดการจับตัวของฝุ่นด้วย

Liu, Zhao, Zhao Chunling, and He (2005) ศึกษาโครงสร้างผลึกและสมบัติโฟโตคะตะไลติกของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบด้วยวิธี รีแอกติฟ แมกนีตรอน สปีดเตอริง ที่ความดันย่อยแก๊สออกซิเจนต่าง ๆ กัน และนำฟิล์มไปวิเคราะห์หาลักษณะเฉพาะของฟิล์มด้วยเทคนิค XRD XPS AFM และ FT-IR (Fourier transform infrared spectrometry) สำหรับการทดสอบสมบัติโฟโตคะตะไลติกทำการวัดการย่อยสลายของสารละลายเมทิลีนบลูโดยดูจากค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยา (k) ฟิล์มที่เตรียมได้จากเงื่อนไขการเคลือบความดันย่อยแก๊สออกซิเจนต่างกันมีโครงสร้างผลึกแบบอนาเทสและเมื่อเคลือบฟิล์มด้วยความดันย่อยแก๊สออกซิเจนสูงฟิล์มได้มีขนาดเกรนโต จากการทดสอบสมบัติโฟโตคะตะไลติกพบว่าฟิล์มที่เคลือบด้วยความดันย่อยแก๊สออกซิเจนสูงมีสมบัติโฟโตคะตะไลติกดีและฟิล์มที่มีขนาดเกรนโตจะมีสมบัติโฟโตคะตะไลติกสูงและมีปริมาณความเข้มข้นของไฮดรอกซิลไอออน ($\text{OH}^{\bullet}$) สูงด้วย

Zhao et al. (2005) ได้ศึกษาผลของโครงสร้างผลึกที่มีต่อสมบัติโฟโตคะตะไลติกและสภาพชอบน้ำของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบด้วยวิธีรีแอคทีฟ อาร์เอฟ แมกนีตรอน สปีดเตอริง ใช้อุณหภูมิเป็นสแตนด์บาย โดยให้ความร้อนขณะเคลือบที่อุณหภูมิเท่ากับ 400°C และความดันขณะเคลือบเท่ากับ 1.3 Pa ความดันย่อยของแก๊สออกซิเจนเป็น 90% ของความดันรวม ขณะเคลือบ ฟิล์มที่ได้นำไปวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของเฟสโดยใช้เทคนิค XRD วิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวโดยใช้เทคนิค AFM ทดสอบสมบัติชอบน้ำโดยวัดค่ามุมสัมผัสและทดสอบสมบัติโฟโตคะตะไลติก โดยพิจารณาจากค่าแอมพลิจูดของเมทิลีนบลู จากการศึกษพบว่าฟิล์มมีโครงสร้างผลึกแบบพหุผลึก (Polycrystalline) ที่มีเฟสอนาเทสไลท์เฟสรูไทล์ปนกันอยู่ และเมื่อเพิ่มกำลังไฟฟ้าจาก 50 W ถึง 200 W พบฟิล์มบางเฟสอนาเทสไลท์ที่มีความเป็นผลึกสูงขึ้น ความเรียบของพื้นผิวมีมากขึ้น และสมบัติโฟโตคะตะไลติกดีขึ้นด้วยตามลำดับ

Song, Irie, and Shigesata (2006) ได้ศึกษาโครงสร้างผลึกและสมบัติโฟโตคะตะไลติกของฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบด้วยวิธีรีแอคทีฟ สปีดเตอริง และไบอัสวอลลูตอร์รับด้วยความถี่คลื่นวิทยุ ฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ที่ได้มีความหนาประมาณ 400-460 nm เคลือบโดยไม่ให้ความร้อนบนกระจก ใช้คลื่นวิทยุในกระบวน การรีแอคทีฟ สปีดเตอริง เป้าไททาเนียมขนาด 3 นิ้ว ความเข้มสนามแม่เหล็กที่หัวคาโทด 1000 G การเคลือบฟิล์มทำโดยการแปรค่าความถี่คลื่นวิทยุที่ไบอัสวอลลูตอร์รับ 10-80 V ภายใต้ความดันแก๊สรวม 1.0 หรือ 3.0 Pa อัตราไหลแก๊สออกซิเจน $[\text{O}_2/(\text{O}_2+\text{Ar})]$ ควบคุมให้คงที่ 60% และกำลังไฟฟ้าของอาร์เอฟ สปีดเตอริงเท่ากับ 200 W กระบวนการโฟโตคะตะไลติกที่เกิดจากการเหนี่ยวนำทางแสงใน กระบวนการออกซิเดชันสำหรับการย่อยสลายสารอะซิตัลดีไฮด์ (CH_3CHO) ของฟิล์มไททาเนียม ไดออกไซด์แสดงแนวโน้มที่ลดลงเมื่อเพิ่มความต่างศักย์ไบอัสขณะเคลือบ ฟิล์มทั้งหมดที่ใช้พิจารณา มีโครงสร้างพหุผลึกแบบผสมอนาเทส/รูไทล์ ซึ่งเมื่อเพิ่มความต่างศักย์ไบอัสวอลลูตอร์รับ พบว่ามีปริมาณของรูไทล์เพิ่มขึ้นขณะที่ปริมาณของอนาเทสไลท์จะลดลง และพบว่าฟิล์มเฟสอนาเทสไลท์มีความเป็นผลึกมากกว่าเฟสรูไทล์

Tavares et al. (2007) ได้ศึกษาสมบัติโฟโตคะตะไลติกของฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบบนกระจกด้วยวิธี ดีซี รีแอคทีฟ แมกนีตรอน สปีดเตอริง พบว่าฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบได้มีโครงสร้างแบบพหุผลึก มีสมบัติ โฟโตคะตะไลติกสูง เมื่อตรวจสอบเฟสของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ด้วยเทคนิค XRD พบว่าฟิล์มบางที่มีโครงสร้างแบบออสเทนไนต์ ไม่มีสมบัติโฟโตคะตะไลติก เมื่อนำฟิล์มไปอบอ่อนที่อุณหภูมิ 500°C นาน 2 ชั่วโมง จะได้ฟิล์มเฟสอนาเทสไลท์และเฟสรูไทล์ ซึ่งฟิล์มเฟสอนาเทสไลท์มีสมบัติโฟโตคะตะไลติกสูง เมื่อทดสอบโดยนำ

ฟิล์มบางเซในสารละลายโรเดมินบี(Rhodamine B) แล้วนำฉายแสงอัลตราไวโอเลตที่เวลาต่าง ๆ กันแล้วนำไปวัดค่าการดูดกลืนสเปกตรัมโดยเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์

Ogawa et al. (2008) ได้เตรียมฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์บนวัสดุรองรับที่เป็น MgO ด้วยวิธีอีพอกซี แมกนีตรอน สปีดเตอริงโดยใช้ออกซิเจนเรดิคัล เพื่อใช้ในการเตรียมฟิล์มให้ดก ผลึกที่อุณหภูมิต่ำและควบคุมโครงสร้างผลึก ขณะเคลือบฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์มีการเปล่งแสงของปฏิกิริยาของออกซิเจนเรดิคัล ระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับและเป้าสารเคลือบเท่ากับ 90 mm และ อุณหภูมิวัสดุรองรับควบคุมให้เท่ากับ 125 °C การเปล่งแสงแสดงทิศทางของระนาบผลึก (110) ของไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ การเปล่งแสงของเรดิคัลเปลี่ยนจากโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ไปเป็นอนาเทสเมื่อเตรียมฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ที่อุณหภูมิเท่ากับ 300 °C โดยการปรับระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบ เมื่อตำแหน่งวางวัสดุรองรับเท่ากับ 110 mm ฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์แสดงทิศทางของแกน a สูง ของโครงสร้างผลึกแบบอนาเทส ฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์แบบรูไทล์และอนาเทสประกอบด้วยเกรนขนาดเล็กและมีพื้นผิวของฟิล์มเรียบมาก

Toku, Pessoa, Maciel, Massi, and Mengui (2008) ได้ศึกษาการเตรียมฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบบนแผ่นซิลิกอนด้วย วิธี คีซี แมกนีตรอน สปีดเตอริง เพื่อนำไปประยุกต์ใช้ในการทำกระจกทำความสะอาดด้วยตัวเอง โดยศึกษาผลของการเคลือบภายใต้อุณหภูมิของวัสดุรองรับเท่ากับ 150 °C ที่ระยะห่างระหว่างเป้าสารเคลือบกับวัสดุรองรับเท่ากับ 15, 20 และ 25 mm จากการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิค XRD พบว่าที่ระยะห่างระหว่างเป้าสารเคลือบกับวัสดุรองรับเท่ากับ 15 mm พบฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์เฟสอนาเทสที่มีความเป็นผลึกสูงกว่าระยะห่างเท่ากับ 20 mm ส่วนที่ระยะห่างเท่ากับ 25 mm พบฟิล์มบางเฟสอนาเทสที่มีความเป็นผลึกน้อยที่สุดและทุกๆ ระยะห่างยังพบเฟสรูไทล์ปะปนอยู่ด้วย

Yi, Guofeng, Ma, and Wei (2008) ได้ศึกษาผลของการสักรัไฟฟ้าไบอัสและความหนาต่อสมบัติโฟโตคะตะไลติกของฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบด้วยวิธีสเทอร์มอล เปรย์ (Thermal spay) ฟิล์มที่เคลือบได้มีความหนาต่างกัน พบว่าการไบอัส มีความสำคัญต่อสมบัติโฟโตคะตะไลติก การวิเคราะห์สมบัติโฟโตคะตะไลติกพิจารณาจากการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลู ประสิทธิภาพการย่อยสลายจะเพิ่มขึ้นตามความต่างศักย์ไบอัส อย่างไรก็ตามที่ความต่างศักย์ไบอัสมากกว่า 15 V ประสิทธิภาพการย่อยสลายเริ่มคงที่ ฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบโดยการไบอัสความต่างศักย์ภายนอกเท่ากับ 15 V และมีความหนาเท่ากับ 6 μm แสดงความสามารถในการเกิดกระบวนการโฟโตคะตะไลติกดีที่สุด

Zywitzki, Modes, Frach, and Gloss (2008) ได้ศึกษาผลของโครงสร้างผลึกและลักษณะพื้นผิวของชั้นฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบด้วยวิธี รีแอคทีฟ พัลส์ แมกนีตรอน สปีดเตอริงบนกระจกสไลด์ที่อุณหภูมิวัสดุรองรับเท่ากับ 400 °C ความดันรวมระหว่างเคลือบแปรค่าอยู่ระหว่าง 0.3 และ 3 Pa สำหรับการปรับปรุงผิว ฟิล์มที่มีความหนา 500 nm วิเคราะห์ลักษณะเฉพาะโดยเทคนิค SEM AFM และ XRD พบว่าฟิล์มส่วนใหญ่มีโครงสร้างผลึกแบบอนาเทสและมีรูโพล์ปนมาน้อย ๆ เมื่อเพิ่มความดันจาก 0.3 ถึง 1.2 Pa ฟิล์มมีความหยาบผิวเฉลี่ยที่ 4.5 - 8.0 nm ส่วนขนาดเกรนบนผิวฟิล์มวิเคราะห์ด้วยเทคนิค AFM มีขนาดอยู่ระหว่าง 75 - 100 nm ส่วนที่ความดัน 2 Pa และ 3 Pa ฟิล์มก่อตัวเป็นโครงสร้างระดับจุลภาคที่มีขนาดเกรนน้อยกว่า 50 nm และความหยาบผิวลดลงไปสู่ 2.4 nm สำหรับผลของโครงสร้างผลึกและลักษณะพื้นผิวที่มีต่อกระบวนการโฟโตคะตะไลติกของฟิล์มจากการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลูภายใต้การฉายแสงยูวี สำหรับกระบวนการโฟโตคะตะไลติกของฟิล์มที่เคลือบด้วยความดันรวม 0.3 และ 1.2 Pa พบว่าเกิดขึ้นสูง ซึ่งปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกจะเพิ่มขึ้นตามความหยาบผิวของฟิล์มที่มากขึ้น ต่างจากโครงสร้างผลึกของฟิล์มที่เคลือบด้วยความดันรวมสูง 2 Pa และ 3Pa ซึ่งมีสมบัติโฟโตคะตะไลติกต่ำ ผลที่เกิดขึ้นแสดงให้เห็นถึงผลของความบกพร่องที่เกิดขึ้นในชั้นฟิล์ม ซึ่งมีผลต่อการกลับเข้าร่วมกันของอิเล็กตรอนกับโฮลในกระบวนการโฟโตคะตะไลติกของฟิล์ม

มติ ห่อประทุม (2548) ได้ศึกษาผลของเงื่อนไขในการเคลือบฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธี ดี ซี รีแอคทีฟ สปีดเตอริง เคลือบบนกระจกและแผ่นซิลิกอน โดยอัตราไหลของแก๊สของออกซิเจนค่าต่าง ๆ กัน และเวลาที่ใช้ในการเคลือบฟิล์มคือ 15, 30, 45 และ 60 นาที จากการทดลองพบว่าเมื่อให้อัตราไหลของแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 8 sccm และเคลือบฟิล์มบางนาน 45 นาที ฟิล์มบางที่ได้มีการจัดเรียงตัวเป็นเฟสแบบอนาเทสมากที่สุด และเมื่อเพิ่มเวลาในการเคลือบจะทำให้ฟิล์มบางมีความหนาเพิ่มขึ้นและความขรุขระเพิ่มขึ้นซึ่งค่าความขรุขระอยู่ระหว่าง 0.9– 5.9 nm

อดิศร นูรณวงศ์ (2551) ได้ ศึกษาการเคลือบฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ และ ศึกษาผลของความดันรวมขณะเคลือบ ความดันย่อยของแก๊สออกซิเจนต่อโครงสร้างและสภาพขอบน้ำของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ ฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้เคลือบด้วยระบบเคลือบแบบ รีแอคทีฟ ดีซี สปีดเตอริง บนกระจกสไลด์และแผ่นซิลิกอนที่ความดันรวมขณะเคลือบและความดันย่อยของแก๊สออกซิเจนต่าง ๆ ฟิล์มบางที่ได้จะศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มด้วยเทคนิค XRD และเทคนิค AFM และศึกษาสภาพขอบน้ำด้วยเครื่องวัดมุมสัมผัส พบว่าฟิล์มบางที่ได้ มีโครงสร้างผลึกทั้งแบบรูโพล์และแบบผสมของอนาเทสและรูโพล์ โดยโครงสร้างผลึกลักษณะพื้นผิวและความหนาของฟิล์มบางที่เคลือบได้จะเปลี่ยนแปลงไปตามเงื่อนไขการเคลือบ

ฟิล์มบางที่ได้แสดงสภาพชอบน้ำ ฟิล์มที่เคลือบด้วยความดันรวมขณะเคลือบสูงแสดงสภาพชอบน้ำแบบยิ่งยวด และฟิล์มบางที่เคลือบที่ความดันย่อยของแก๊สออกซิเจนต่าง ๆ แบบไม่คุมความดันรวมขณะเคลือบจะแสดงสภาพชอบน้ำใกล้เคียงกัน ส่วนฟิล์มบางที่เคลือบที่ความดันย่อยของแก๊สออกซิเจนต่าง ๆ โดยคุมความดันรวมขณะเคลือบพบว่าฟิล์มบางทั้งหมดสามารถแสดงสภาพชอบน้ำแบบยิ่งยวดได้