

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

บทนี้กล่าวถึงเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง ประกอบด้วย ไททาเนียมไดออกไซด์ กระบวนการโซลเจล การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีโซลเจล การเตรียมเคลือบฟิล์มบางด้วยเทคนิคจุ่มเคลือบ การหาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบาง และ งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

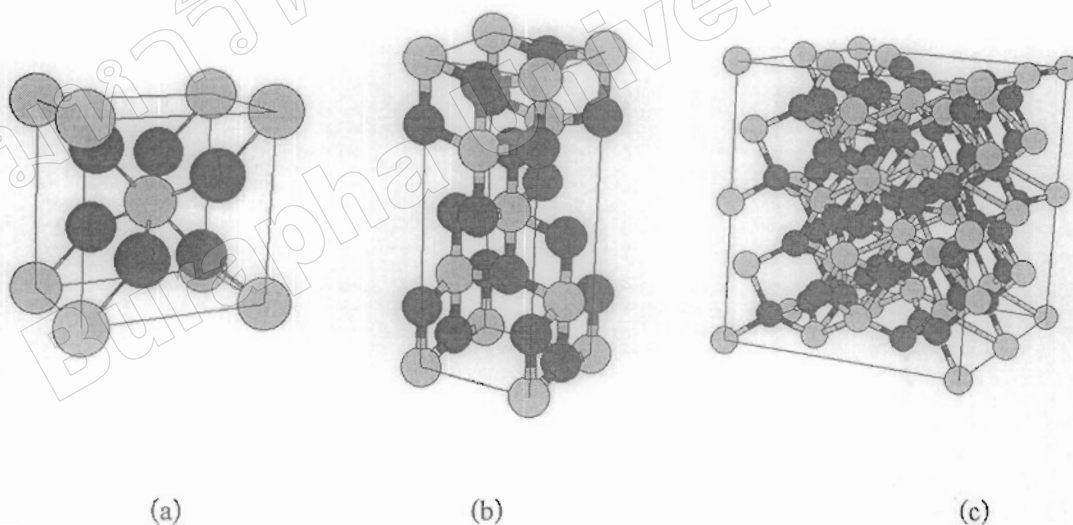
ไททาเนียมไดออกไซด์

ไททาเนียมไดออกไซด์ หรือไททาเนีย เป็นสารประกอบออกไซด์ของโลหะไททาเนียม ซึ่งอยู่ในกลุ่มโลหะทรานซิชัน ทั้งนี้ไททาเนียมไดออกไซด์จัดเป็นสารประกอบที่ได้รับความสนใจอย่างมากในการนำมาประยุกต์ใช้งานด้านต่างๆ เนื่องจากมีความเสถียรต่อสารเคมี ไม่เป็นพิษ ราคาไม่แพง และยังมีสมบัติพิเศษที่เป็นประโยชน์อื่นหลายอย่าง อาทิ การนำไททาเนียมไดออกไซด์มาใช้อย่างกว้างขวางในด้านการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานรูปอื่น เช่น เปลี่ยนเป็นพลังงานไฟฟ้าในเซลล์แสงอาทิตย์ (Solar Cell) และเปลี่ยนเป็นพลังงานเคมีในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสง (Photocatalysis) เป็นต้น หรือนำมาใช้เป็นสารเคลือบป้องกันการสะท้อนของแสงในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดซิลิกอน (Silicon Solar Cell) และใช้ในอุปกรณ์ด้านทัศนศาสตร์ชนิดแผ่นบาง (Thin Film Optical Device) หรือนำมาใช้เป็นตัวตรวจสอบก๊าซ (Gas Sensor) เนื่องจากมีค่าการนำไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงไปได้ตามองค์ประกอบของก๊าซที่สภาวะบรรยากาศ นอกจากนี้ยังมีการนำไททาเนียมไดออกไซด์มาใช้เป็นวัสดุทางชีวภาพหรือวัสดุทางการแพทย์

ไททาเนียมไดออกไซด์เกิดจากอะตอมของไททาเนียมจับกับอะตอมของออกซิเจน ซึ่งการจับกันมีอยู่ด้วยกันหลายลักษณะ เพราะไททาเนียมมีประจุเป็น Ti^0 , Ti^{2+} , Ti^{3+} และ Ti^{4+} ส่วนออกซิเจนมีประจุเป็น O_2^- ทำให้มีโอกาสรวมกันเป็น TiO ที่มีโครงสร้างเป็นเฟสเซนเตอร์คิวบิก (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 โครงสร้างเหล่านี้มีการจับตัวกันด้วยพันธะผสมของไอออนิก (Ionic) โคเวเลนต์ (Covalent) และพันธะโลหะ (Metallic) ฟิล์มเหล่านี้มีลักษณะที่โปร่งแสง ทั้งนี้สีของฟิล์มจะเปลี่ยนตามโครงสร้าง หรือปริมาณออกซิเจน โดยค่อยๆ 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 et al., 1998)

โดยทั่วไปไททาเนียมไดออกไซด์ตามธรรมชาติมีเฟสอยู่ 3 เฟส คือ เฟสรูไทล์ (Rutile) มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) เฟสอานาเทส (Anatase) มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) และ เฟสบรูไกท์ (Brookite) มีโครงสร้างผลึกแบบออร์ทอโรมบิก (Orthorhombic) สำหรับในกรณีฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ปกติไม่พบเฟสบรูไกท์ พบเพียงเฟสอานาเทส รูไทล์และอสัณฐาน (Amorphous) เท่านั้น (Löbl et al., 1994) ทั้งนี้เฟสของไททาเนียมไดออกไซด์ที่สนใจคือ เฟสอานาเทส และ เฟสรูไทล์ โดยที่ เฟสรูไทล์มีโครงสร้างที่เสถียรและมีค่าดัชนีหักเหสูงกว่า เฟสอานาเทส จึงมีการนำไปใช้ในงานด้านการเคลือบทางแสง ส่วนเฟสอานาเทสมีการนำมาใช้ในงานด้านการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

ทั้งนี้การเตรียมฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ เพื่อให้ได้โครงสร้างตามที่ต้องการ ทำให้จำเป็นต้องมีการปรับเปลี่ยนค่าตัวแปรที่ใช้ในกระบวนการเคลือบหลายค่า แล้วนำฟิล์มบางที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD เพื่อศึกษารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และเปรียบเทียบตำแหน่งของรูปแบบการเลี้ยวเบนที่เกิดขึ้นกับแฟ้มข้อมูลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผลึกผง (Joint Committee on Powder Diffraction Standard, JCPDS) ของไททาเนียมไดออกไซด์



ภาพที่ 2-1 เฟสของไททาเนียมไดออกไซด์

(a) = เฟสรูไทล์ (b) = เฟสอานาเทส (c) = เฟสบรูไกท์

Pattern: 71-1169			Radiation = 1.540600				
TiO ₂ (Anatase/ Titanium Oxide)			d(Å)	Intensity (%)	h	k	l
Lattice: Body-centered tetragonal			3.53718	100	1	0	1
S.G.:I41/amd (141)		Mol. Weight = 79.90	2.45087	6	1	0	3
a = 3.80400	z = 4	Volume[CD] = 139.12	2.40350	18	0	0	4
c = 9.61400		Dx = 3.815	2.34733	7	1	1	2
		Dm = 3.870	1.90200	22	2	0	0
		I/cor = 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 unusual but tolerable.			1.37659	4	1	1	6
TEMPERATURE FACTOR: ITF			1.34492	4	2	2	0
SAMPLE SOURCE OR LOCALITY: Specimen from			1.29181	<1	1	0	7
Binnental, 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
			1.16695	1	3	1	2

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

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

ภาพที่ 2-2 ข้อมูลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผลึกไททาเนียมไดออกไซด์เฟสอนาเทส

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.: P4 ₂ /mm (136)		Mol. Weight = 79.90	2.48387	46	1	0	1
a = 4.58900	z = 2	Volume[CD] = 62.21	2.29450	6	2	0	0
c = 2.95400		Dx = 4.266	2.18442	17	1	1	1
		I/cor = 3.45	2.05226	5	2	1	0
			1.68543	45	2	1	1
			1.62246	14	2	2	0
				1.47700	6	0	0
ICSD COLLECTION CODE: 024277			1.45117	6	3	1	0
TEST FROM ICSD: No R value given.			1.42208	<1	2	2	1
TEST FROM ICSD: At least one TF missing.			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)

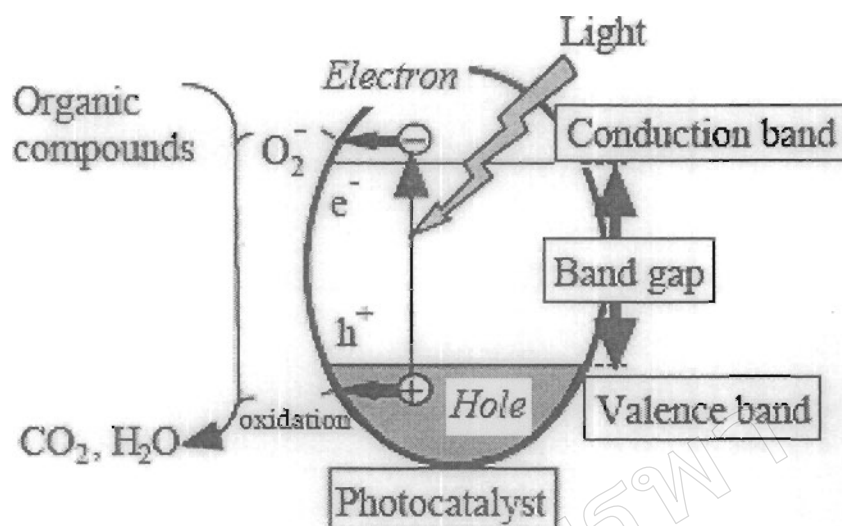
ภาพที่ 2-3 ข้อมูลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผลึกไททาเนียมไดออกไซด์เฟสรูไทล์

ทั้งนี้จากสมบัติที่ดีของไททาเนียมไดออกไซด์ทำให้มีการนำไปประยุกต์ใช้ในงานต่าง ๆ มากมายแต่ที่ได้รับความนิยมมาก คือนำมาเคลือบกระจกให้กระจกมีสมบัติเป็น โฟโตคะตะไลซิส (Photocatalyst) หรือ ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง และ ไฮโดรฟิลิก (Hydrophilicity) หรือ สภาพชอบน้ำ ซึ่งสมบัติทั้งสองนี้เป็นสมบัติสำคัญของกระจกทำความสะอาดตัวเอง (Self-Cleaning Glass) สำหรับสมบัติทั้งสองของไททาเนียมไดออกไซด์มีดังนี้ (มติ ห่อประชุม, 2548)

1. โฟโตคะตะไลซิส ปัจจุบันการเคลือบผิววัสดุด้วย โฟโตคะตะไลซิส หรือ ตัวเร่งปฏิกิริยาแสง เป็นเทคโนโลยีที่ได้รับความนิยมอย่างมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งในประเทศญี่ปุ่น เกาหลี ยุโรป และอเมริกา มีผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ที่เคลือบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแสงถูกผลิตออกมาขายเป็นจำนวนมาก เพราะพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแสงของไททาเนียมไดออกไซด์สามารถเกิดสมบัติ ที่สามารถทำลายสิ่งปนเปื้อนต่าง ๆ ในอากาศ น้ำ ไม่ว่าจะเป็นกลิ่นควันบุหรี่ กลิ่นเหม็น แก๊สพิษ เชื้อโรค หรือคราบสกปรกต่าง ๆ เมื่อมีแสงอาทิตย์หรือแสงไฟภายในห้องมากระทบ ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่เคลือบผิวด้วยไททาเนียมไดออกไซด์มีความสะอาด ปลอดภัยและมีความสวยงามมากขึ้น ช่วยลดค่าใช้จ่ายและเวลาในการทำความสะอาดผลิตภัณฑ์ และยังทำให้สภาพแวดล้อมต่าง ๆ ภายในที่อยู่อาศัยสะอาดมากขึ้น อย่างไรก็ตามในส่วนของประเทศไทยการประยุกต์ใช้เทคโนโลยีการเคลือบผิววัสดุด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแสงในส่วนของภาคอุตสาหกรรม และการวิจัยยังถือเป็นเรื่องใหม่ และอยู่ในระยะเริ่มต้นของการพัฒนา

หลักการการทำงานของ ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง อธิบายได้ดังนี้ ไททาเนียมไดออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวชนิดเอ็น (n-Type) เมื่อได้รับแสงที่มีพลังงานเท่ากับหรือสูงกว่าแถบพลังงานต้องห้าม (E_g) อิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์ (Valence Band) จะถูกกระตุ้นให้ขึ้นไปอยู่ที่แถบการนำ (Conduction Band) และทิ้งช่องว่างหรือโฮล (Hole) ไว้ในแถบวาเลนซ์ ทำให้เกิดคู่ของอิเล็กตรอนกับโฮล ($e^- - h^+$) เมื่อไททาเนียมไดออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยแสงดังกล่าวสัมผัสกับน้ำหรือออกซิเจน จะเกิดปฏิกิริยา คือ โฮลจะออกซิไดซ์น้ำได้เป็น Hydroxyl Radical ส่วนอิเล็กตรอนจะเพิ่มเข้าไปยังโมเลกุลออกซิเจนเกิดเป็น Super Oxide (O_2^-)

อิเล็กตรอนและโฮลที่ได้จากกระบวนการข้างแรก จะเป็นตัวออกซิไดซ์ และตัวรีดิวซ์ให้กับฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ ส่วน Super Oxide และ Hydroxyl Radical ที่ได้ในขั้นตอนมา จะทำหน้าที่ในการย่อยสลายอินทรีย์ต่าง ๆ ให้คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ดังภาพที่ 2-4 หลักการนี้ถูกนำไปใช้ในการพัฒนากระจกทำความสะอาดตัวเอง



ภาพที่ 2-4 กลไกการเกิดโฟโตคะตะไลซิสของไททาเนียมไดออกไซด์ (Kathirvelu et al., 2008)

2. สมบัติไฮโดรฟิลิก สมบัติสำคัญอย่างหนึ่งของไททาเนียมไดออกไซด์คือ ไฮโดรฟิลิก เมื่อกระจกเคลือบไททาเนียมไดออกไซด์ถูกกระตุ้นด้วยแสงอัลตราไวโอเลต แล้วสัมผัสกับน้ำจะทำให้เกิดหมู่ไฮดรอกซิล ซึ่งช่วยให้ไททาเนียมไดออกไซด์มีสมบัติการชอบน้ำ ส่งผลให้หยดน้ำที่เกาะบนพื้นผิวกระจกไม่สามารถคงเป็นรูปหยดน้ำได้ แต่แผ่กระจายออกในลักษณะของฟิล์มบาง ๆ ของน้ำปกคลุมผิวอย่างสม่ำเสมอ เนื่องจากมุมสัมผัสระหว่างหยดน้ำกับพื้นผิวกระจกที่เคลือบด้วยฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์มีค่าต่ำมากจนเป็นศูนย์ (Super-Hydrophilicity) จากปรากฏการณ์ในลักษณะดังกล่าวนี้ จึงมีการนำมาใช้งานกับกระจกห้องน้ำหรือกระจกบังลมหน้า และหลังของรถยนต์เพื่อป้องกันการเกิดฝ้า เป็นต้น

กระบวนการโซลเจล

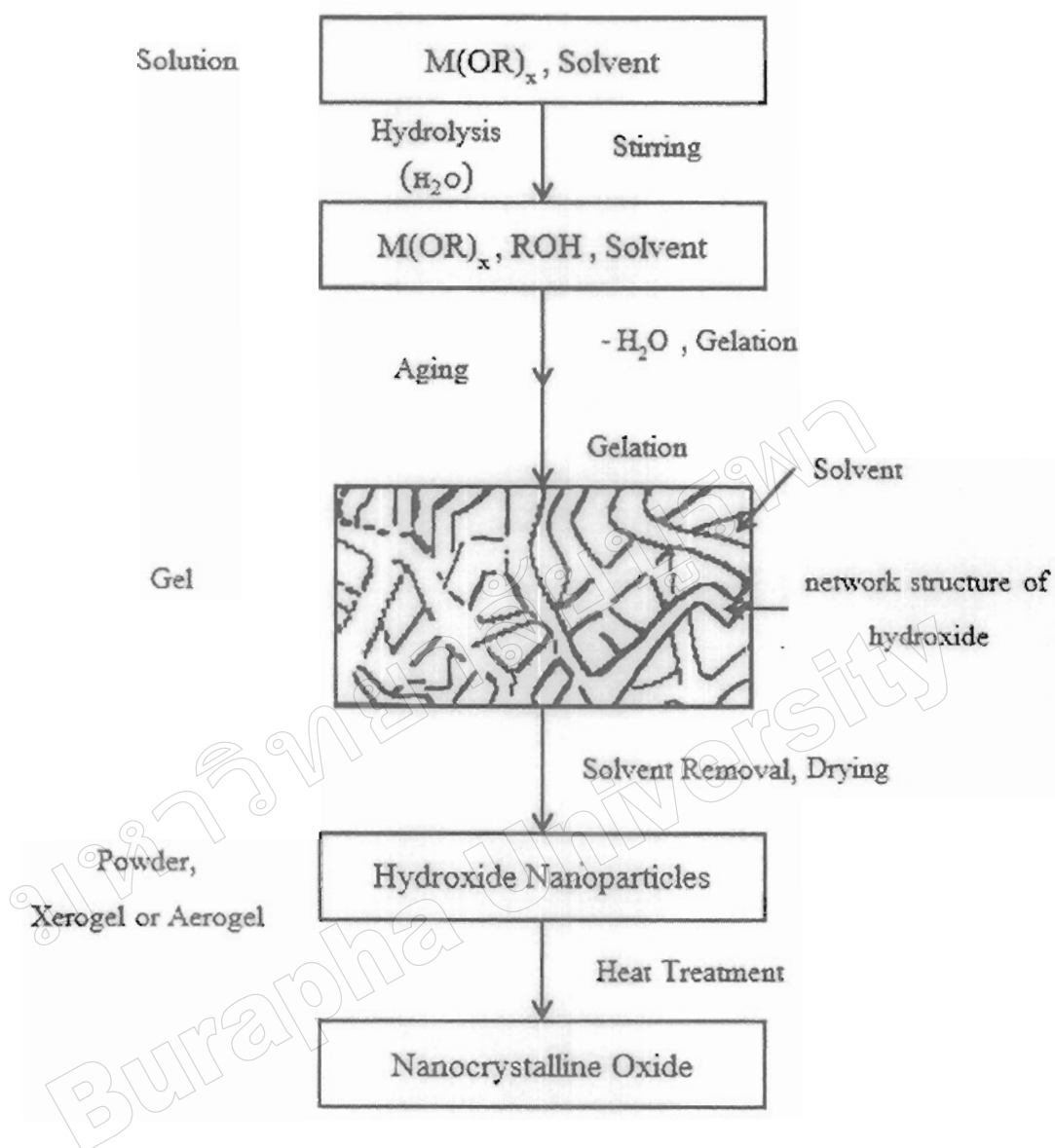
การเคลือบฟิล์มสามารถทำได้หลายวิธีทั้งในบรรยากาศและสุญญากาศ ซึ่งแต่ละวิธีก็มีข้อดี-ข้อเสีย แตกต่างกัน แต่วิธีหนึ่งที่ยั่งยืนและสะดวกคือ วิธีโซลเจล (Sol-Gel) เป็นวิธีการเตรียมสารละลายในการสร้างวัสดุกลุ่มเซรามิก ซึ่งเป็นการสังเคราะห์เซรามิกหรือแก้วจากสารแขวนลอยที่เป็นคอลลอยด์ ผ่านขั้นตอนของการทำให้เกิดอนุภาคแขวนลอยเล็ก ๆ โดยแรงที่กระทำกับ โมเลกุลส่วนใหญ่เป็นแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waal's Force) และแรงประจุที่ผิว

การเคลือบผิวด้วยเทคนิค โซลเจลนี้ มีลักษณะของสารในหลายรูปแบบเกิดขึ้นได้แก่

1. โซล (Sol) เป็นคอลลอยด์ที่เป็นอนุภาคของแข็งแขวนลอยอยู่ในของเหลว
2. แอโรโซล (Aerosol) เป็นการแขวนลอยของคอลลอยด์ในก๊าซ
3. ฟ็อก (Fog) เป็นคอลลอยด์ที่เป็นอนุภาคของเหลวแขวนลอยอยู่ในก๊าซ
4. สโมค (Smoke) เป็นคอลลอยด์ที่เป็นอนุภาคของแข็งแขวนลอยในก๊าซ
5. อิมัลชัน (Emulsion) เป็นการแขวนลอยของหยดของเหลวในของเหลวชนิดอื่น
6. เจล (Gel) เป็นคอลลอยด์ที่เป็นของแข็งที่เกิดจากของแข็งแขวนลอยอยู่ในของเหลว

โซล คือ การแขวนลอยของอนุภาคของแข็งในของเหลว โดยมีความหนาแน่นอนุภาคของของแข็งมากกว่าของเหลวที่ถูกรอบ ๆ อนุภาคของแข็งที่อยู่ภายในของเหลวมีขนาดเล็กมาก ($\sim 1 - 1000 \text{ nm}$) จนมีแรงต้านทานแรงโน้มถ่วงจึงไม่มีการตกตะกอนและมีการกระจายตัวอยู่ทั่วไป โดยที่คอลลอยด์บางชนิดจะเปลี่ยนสภาพจากโซลไปเป็นเจล หรือเจลไปเป็น โซล ได้ขึ้นอยู่กับสภาวะต่าง ๆ เช่น อุณหภูมิ

เจล เป็นคอลลอยด์ที่มีโครงสร้างของของแข็งเกิดเป็นโครงข่ายเชื่อมโยง 3 มิติ และมีความพรุนที่กระจายปกคลุมอยู่ทั่วเฟสของเหลว มีขนาดไม่แน่นอนขึ้นอยู่กับภาชนะที่บรรจุ ถ้าโครงข่ายของของแข็งเกิดจากโซลที่เป็นอนุภาคคอลลอยด์ เจลที่เกิดขึ้นเรียกว่า คอลลอยด์เจล (Colloidal Gel) ถ้าโครงข่ายของของแข็งเกิดจากอนุภาคที่มีขนาดเล็กกว่าคอลลอยด์เจลที่เกิดขึ้นเรียกว่า โพลีเมอริกเจล (Polymeric Gel) เมื่อผ่านการกำจัดตัวทำละลาย (Solvent) และการทำให้แห้งที่เหมาะสม จะทำให้ได้ผลของโลหะออกไซด์ที่มีลักษณะที่ดี เนื่องจากกระบวนการเริ่มต้นในหน่วยนาโนเมตร และอยู่ภายใต้ปฏิกิริยาระดับนาโนเมตร ดังนั้นวัสดุที่ได้อยู่ในระดับนาโนเมตรด้วยแผนภูมิแสดงกระบวนการ โซลเจล ของโลหะออกไซด์ระดับนาโนแสดงในภาพที่ 2-5

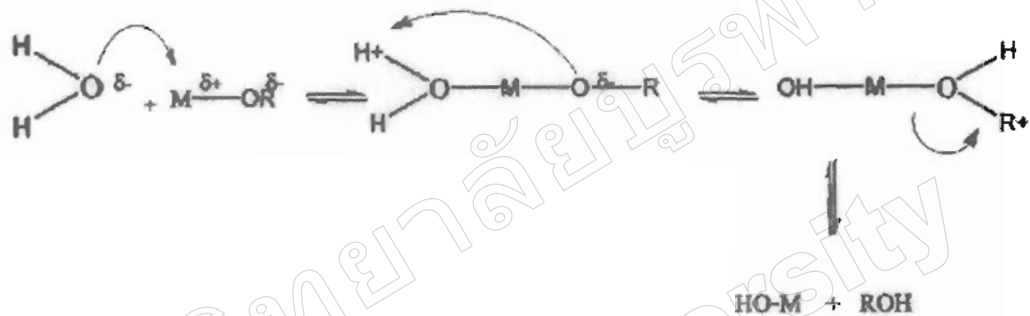


ภาพที่ 2-5 กระบวนการโซลเจลของโลหะออกไซด์ระดับนาโน (สรรัตน์ บุญญะหงษ์, 2552)

การเกิดไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ของโลหะแอลคอกไซด์ ($M(OR)_z$) เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาการแทนที่นิวคลีโอฟิลิก (Nucleophilic Substitution) ด้วยน้ำดังสมการ



กลไกการเกิดปฏิกิริยาเริ่มจากการเติมของประจุลบ $OH^{\delta-}$ เข้าที่โลหะที่มีประจุบวก ($M^{\delta+}$) จากนั้นโปรตอนที่มีประจุบวกจะถูกย้ายมาที่หมู่แอลคอกซี (Alkoxy) ตามด้วยการกำจัด ROH ออก



การรวมตัวกัน (Condensation) เกิดขึ้น เมื่อ โมเลกุลไฮดรอกไซด์เชื่อมเข้าด้วยกัน ทำให้ได้โมเลกุลของน้ำออกมาและเจลหรือโครงร่างตาข่ายของไฮดรอกไซด์จะเกิดขึ้นดังสมการ



อัตราการผลิตไฮโดรไลซิสและการรวมตัวกัน เป็นปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อสมบัติของผลิตภัณฑ์สุดท้าย การควบคุมให้เกิดไฮโดรไลซิสอย่างช้า ๆ ทำให้อายุการใช้งานของอนุภาคเล็กและมีความเสถียรสูง กล่าวโดยสรุปเทคนิคโซลเจล เป็นเทคนิคที่ใช้สำหรับเตรียมเซรามิกหรือแก้วที่มีข้อดีและข้อเสียหลายประการ ดังแสดงในตารางที่ 2-1

สารที่ได้จากกระบวนการโซลเจลนำไปใช้ประโยชน์ในการเคลือบเครื่องมือต่าง ๆ เช่น เคลือบป้องกันการสะท้อน (Antireflective Coating) การเคลือบผิวเพื่อป้องกันการขีดข่วน และการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ หรือการประยุกต์โดยการนำสารที่ได้จากกระบวนการโซลเจลไปใช้ในการเคลือบฟิล์มถ่ายภาพ

ตารางที่ 2-1 การเปรียบเทียบข้อดีและข้อเสียของเทคนิคโซลเจล

ข้อดี	ข้อเสีย
1. ได้โครงสร้างเอกพันธ์	1. สารเคมีราคาสูง
2. ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความบริสุทธิ์สูง	2. เกิดการหดตัวมากระหว่างการผลิต
3. ทำงานที่อุณหภูมิต่ำ	3. เกิดช่องว่างขนาดเล็กในโครงสร้าง
4. ได้ของแข็งอสัณฐานชนิดใหม่	4. สารละลายอินทรีย์บางชนิดเป็นอันตราย
5. ได้ของแข็งที่มีโครงสร้างผลึกชนิดใหม่	5. ใช้เวลานาน
6. ได้เจลที่มีคุณสมบัติจำเพาะ	

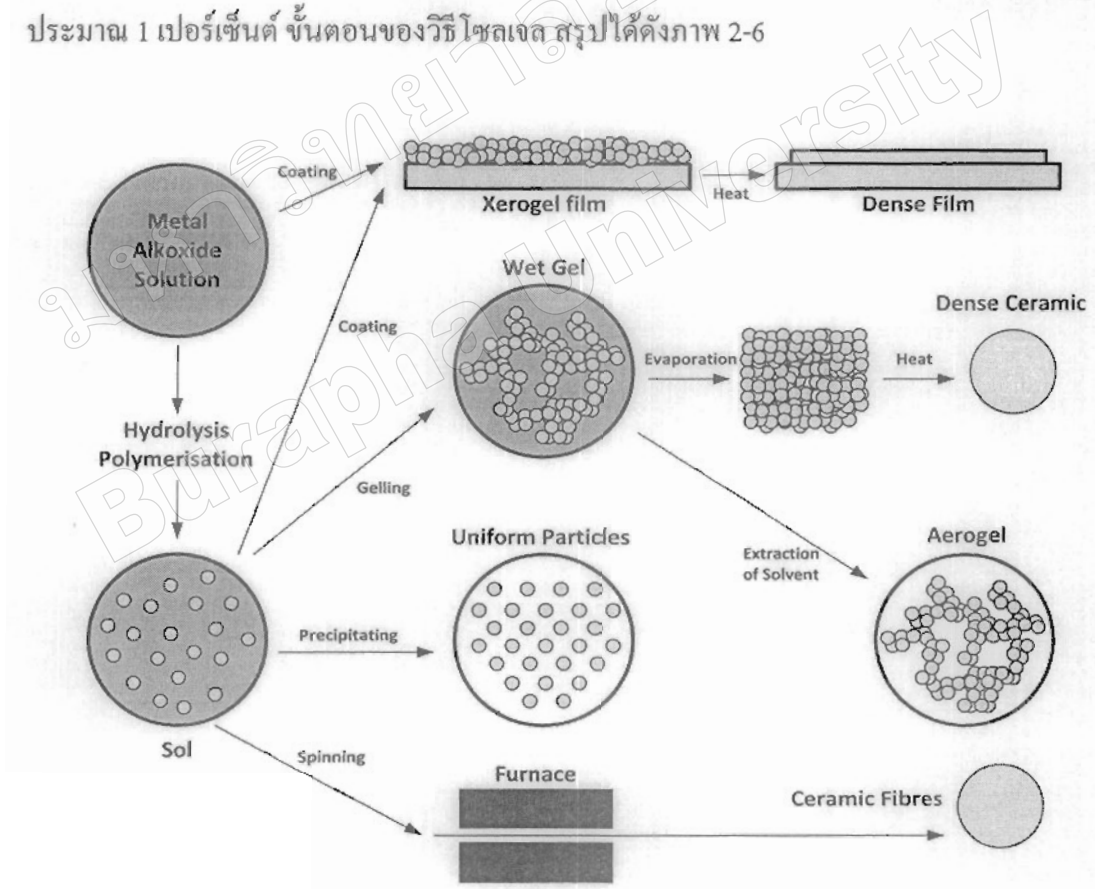
ที่มา : สรรตน์ บุญหงษ์ (2552)

การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีโซลเจล

การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีโซลเจล เริ่มจาก การเตรียมสารประกอบตั้งต้น (Precursor) สำหรับเตรียมคอลลอยด์ซึ่งประกอบด้วย โลหะ (Metal) หรือ โลหะผสม (Metalloid) ซึ่งถูกล้อมรอบไปด้วยลิแกนด์ (Ligand) ต่าง ๆ เทคนิคโซลเจลนี้สามารถใช้สารประกอบตั้งต้นหลากหลาย ที่นิยมมากที่สุด คือ โลหะอัลคอกไซด์ (Metal Alkoxides) ซึ่งเป็นสารประกอบสารอินทรีย์ที่มีพันธะกับอะตอมของโลหะ โดยสารที่นิยมใช้มากที่สุด คือ ซิลิกอนเตตระทอกไซด์ (Silicon Tetrathoxide) หรือที่เรียกว่าเตตระอีทอกซีเลน (Tetraethoxsilane: TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) เป็น โลหะอัลคอกไซด์ที่นิยมใช้เป็นสารตั้งต้น เนื่องจากสามารถเกิดปฏิกิริยากับน้ำได้อย่างรวดเร็ว โดยปฏิกิริยานี้เรียกว่า ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis)

ทั้งนี้ วีรณัฐ แก้ววิเศษ (2551) ได้อธิบายขั้นตอนการเตรียมสารเคลือบหรือชั้นเคลือบจากเทคนิคโซลเจล ดังนี้ การเกิดเจลเป็นสารที่ประกอบด้วย โครงสร้างต่อเนื่องของของแข็งปกคลุมทั่วเฟสของเหลว ซึ่งความต่อเนื่องของโครงสร้างของแข็ง ทำให้เจลมีความยืดหยุ่น ซึ่งเจลสามารถเกิดจากสารละลายได้ เมื่อเกิดแรงกระทำแพร่กระจายเชื่อมโยงไปยังโมเลกุลอื่นในทิศทางที่ทำให้เกิดเป็นโครงร่างแห โดยทั่วไปเจลจะขึ้นอยู่กับกระบวนการรวมตัวระหว่าง โครงสร้างของของแข็งและตัวกลางของเหลว ถ้าของเหลวประกอบด้วยน้ำเป็นส่วนใหญ่จะเรียกเจลนั้นว่า เอควาเจล (Aquagel) หรือ ไฮโดรเจล (Hydrogel) แต่ถ้าของเหลวประกอบด้วยแอลกอฮอล์เป็นส่วนใหญ่จะเรียกเจลนั้นว่า อัลคอกเจล (Alcogel) การเกิดเจล (Gelatin) อาจเกิดได้จากการระเหยอย่างรวดเร็วของตัวทำละลาย ซึ่งเกิดขึ้นในระหว่างการเตรียมฟิล์มหรือไฟเบอร์ โครงร่างแหของเจลจะเคลื่อนย้ายต่อไปยังตำแหน่งต่าง ๆ จนเกิดการควบแน่นต่อไปเรื่อย ๆ คือมีทั้งโซล และ โครงร่างแหของเจล และ

โพลิเมอร์เล็ก ๆ ที่อนุภาคยังสามารถเชื่อมต่อและกระทำให้เกิดเป็นโครงข่ายเชื่อมโยง หลังจากการเกิดเจลแล้วจะเกิดการบ่มสาร (Aging) เพื่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลง โครงสร้างและสมบัติหลังการเกิดเจล ซึ่งการบ่มสารอาจรวมถึงการเกิดการควบแน่น การละลายตัว และการตกตะกอนใหม่ การหดตัวของเจล (Shrinkage) อาจเกิดขึ้นได้ในช่วงการสังเคราะห์ หรือการระเหยของของเหลวในช่วงการอบแห้ง รวมถึงการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของโครงร่างแห และการไล่น้ำออกจากรูพรุน การอบแห้ง (Drying) ทำโดยการระเหยภายใต้สภาวะปกติ จะทำให้เกิดการหดตัวของโครงข่ายของเจลทำให้ปริมาตรลดลง 5 ถึง 10 เท่าจากเดิม ซึ่งเจลที่เกิดจากการอบแห้งที่สภาวะปกติเรียกว่า ซีโรเจล (Xerogel) แต่ถ้านำไปอบแห้งในเครื่องอบความดันสูง (Autoclave) ภายใต้สภาวะเหนือวิกฤต (Supercritical Condition) ซึ่งไม่มีชั้นผิวสัมผัสระหว่างของเหลวและไอน้ำ ดังนั้นจึงไม่มีแรงดันคาปิลารี (Capillary Pressure) ทำให้เกิดการหดตัวเพียงเล็กน้อยของเจล ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการอบแบบนี้เรียกว่า แอโรเจล (Aerogel) ซึ่งได้จากของแข็งที่มีขนาดเล็กถึงประมาณ 1 เปอร์เซ็นต์ ขั้นตอนของวิธี โซลเจล สรุปได้ดังภาพ 2-6



ภาพที่ 2-6 แผนภาพแสดงขั้นตอนของวิธี โซลเจล

การเตรียมเคลือบฟิล์มบางด้วยเทคนิคจุ่มเคลือบ

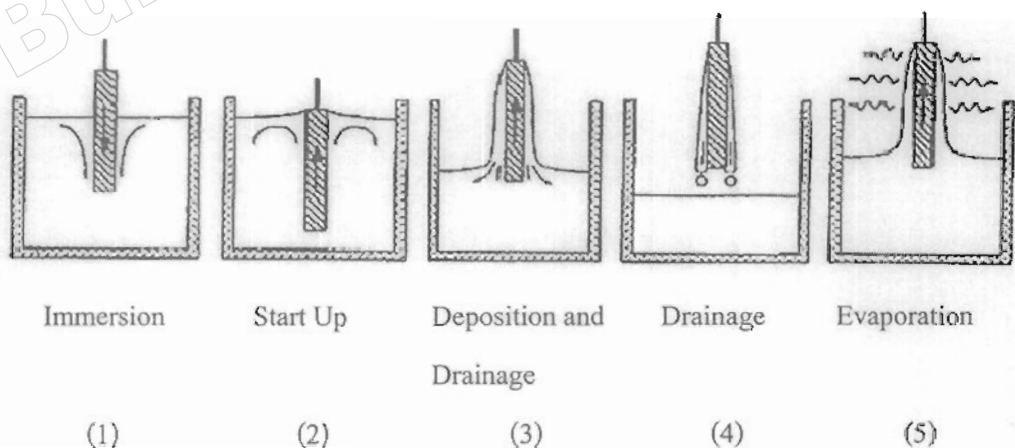
การเคลือบฟิล์มด้วยวิธีการจุ่มเคลือบแบ่งเป็น การจุ่มเคลือบแบบกะ (Batch Dip Coating) และการจุ่มเคลือบแบบต่อเนื่อง (Continuous Dip Coating) (สรรัตน์ บุญญะหงษ์, 2552) ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

1. การจุ่มเคลือบแบบกะ ในการจุ่มเคลือบแบบกะนั้นสามารถแบ่งขั้นตอนในขณะเคลือบได้ 5 ขั้นตอน ดังแสดงในภาพที่ 2-7 ดังนี้

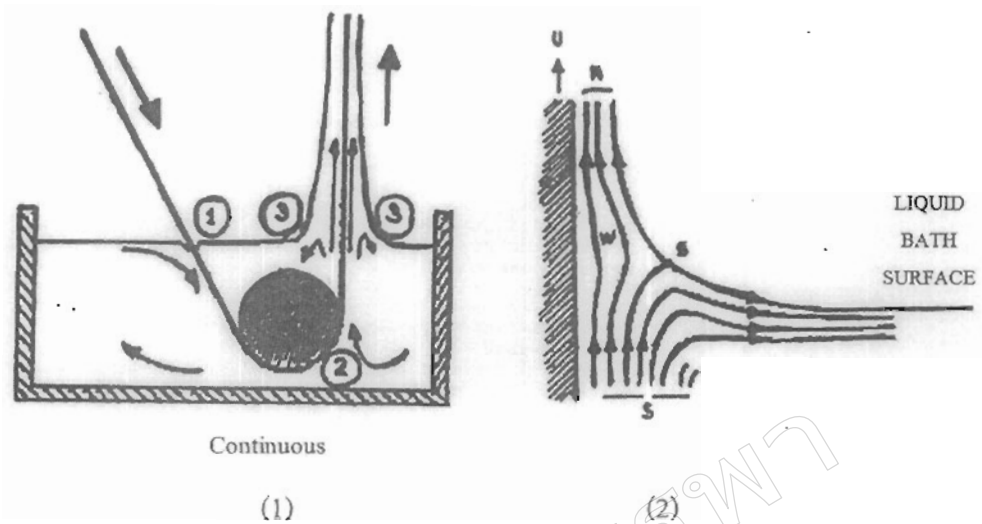
- 1.1 การจุ่มชิ้นงาน (Immersion)
- 1.2 การเริ่มต้นดึงชิ้นงานขึ้น (Start up)
- 1.3 สารละลายเกาะที่ผิวชิ้นงานและเริ่มไหลย้อนกลับ (Deposition & Drainage)
- 1.4 สารละลายไหลแยกออกจากชิ้นงาน (Drainage)
- 1.5 สารละลายระเหย (Evaporation)

สำหรับตัวทำละลายที่ระเหยง่าย เช่น แอลกอฮอล์ ขั้นตอนการระเหยจะเกิดขึ้นพร้อมกับขั้นตอน 1.2, 1.3 และ 1.4

2. การจุ่มเคลือบแบบต่อเนื่อง การจุ่มเคลือบแบบต่อเนื่องต่างกับการจุ่มเคลือบแบบกะคือไม่มีการแยกขั้นตอนที่ 1.2 และ 1.5 ของการจุ่มเคลือบแบบกะออกจากกัน แต่แยกขั้นตอนการจุ่มชิ้นงานลงในสารละลายออกจากขั้นตอนอื่น โดยชิ้นงานจะถูกดึงผ่านสารละลาย และทำให้เกิดชั้นขอบเขตของของเหลวที่บริเวณระหว่างฟิล์มของสารละลายที่เกาะชิ้นงานกับผิวหน้าของสารละลายในอ่างเคลือบ



ภาพที่ 2-7 การจุ่มเคลือบแบบกะ (สรรัตน์ บุญญะหงษ์, 2552)



ภาพที่ 2-8 การจุ่มเคลือบแบบต่อเนื่อง (สรรัตน์ บุญชูหงษ์, 2552)

ชั้นขอบเขตนี้แบ่งออกได้เป็น 2 ส่วน คือ ชั้นขอบเขตด้านในและชั้นขอบเขตด้านนอก ชั้นขอบเขตด้านในจะเกาะติดอยู่กับชิ้นงานและเคลื่อนที่ขึ้นไปพร้อมกับชิ้นงาน ส่วนขอบเขตชั้นนอกจะเคลื่อนที่กลับลงมา ความหนาของฟิล์มที่เคลือบอยู่บนชิ้นงานนั้นจะมีความสัมพันธ์กับตำแหน่งของจุดที่แบ่งระหว่างชั้นขอบเขตด้านนอกและชั้นขอบเขตด้านใน โดยที่บริเวณเหล่านี้มีแรงกระทำเกิดขึ้นอยู่ 6 แรง คือ

1. แรงดึงที่เกิดจากความหนืดที่ดึงของเหลวขึ้น เมื่อชิ้นงานเคลื่อนที่ขึ้นด้านบน
2. แรงโน้มถ่วง
3. แรงลัพธ์ที่เกิดจาก ผลรวมของแรงดึงผิวในบริเวณที่เป็นรอยต่อของฟิล์มที่เกาะกับชิ้นงานกับสารละลายในอ่างเคลือบซึ่งมีผิวหน้าเว้าเข้า (Concavely Curve Meniscus)
4. แรงเฉื่อยของชั้นขอบเขตของของเหลวในบริเวณที่ของเหลวเกาะกับชิ้นงาน
5. แรงที่เกิดจากผลต่างของแรงดึงผิว
6. แรงที่เกิดจากความดันที่ไม่สม่ำเสมอ

วิธีการเคลือบด้วยเทคนิค โซลเจลนั้น การระเหยมักจะขึ้นอยู่กับการแข็งตัวของฟิล์มที่เคลือบ โดยปัจจัยที่สำคัญที่สุดของอัตราการระเหยนั้น คือ อัตราการแพร่ของไอที่แพร่ออกจากผิวหน้าของฟิล์ม ซึ่งจะขึ้นอยู่กับการเคลื่อนที่ของก๊าซ ที่ชั้นขอบเขตบาง ๆ ที่ติดอยู่กับผิวหน้าของฟิล์ม เนื่องจากการพามวลที่เกิดจากการเคลื่อนที่ของก๊าซเพียงเล็กน้อยก็สามารถทำให้เกิดการแพร่เพิ่มขึ้น ได้อย่างมาก

การหาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบาง

ลักษณะเฉพาะหรือสมบัติต่าง ๆ ของฟิล์มบางสามารถวิเคราะห์หรือหาได้จากเทคนิคต่าง ๆ หลายเทคนิค งานวิจัยนี้ศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางต่อไปนี้ คือ โครงสร้างผลึก ลักษณะพื้นผิว และ สมบัติไฮโดรฟิลิก ด้วยเทคนิคต่าง ๆ ดังนี้

1. การศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer (XRD) ลักษณะเฉพาะสำคัญอย่างหนึ่งของฟิล์มบางคือการศึกษาโครงสร้างผลึก หรือ เฟส ซึ่งสามารถวิเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (Diffraction Analysis) ซึ่ง กมล เอี่ยมพนากิจ (2547) ได้อธิบายหลักการของเทคนิคนี้ไว้ดังนี้ การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เป็นเทคนิคที่ใช้สำหรับการแยกแยะโครงสร้างของสารที่ใช้ในการเคลือบ โดยการวิเคราะห์อาศัยการเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนกับมาตรฐาน JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) ของสารนั้น ดังนั้น X-Ray Diffraction เป็นอุปกรณ์สำหรับวัดค่าความเข้มของรังสีเอกซ์ที่สะท้อนจากผลึก ใช้หลักการของการเลี้ยวเบนของคลื่น โดยพบว่ารังสีเอกซ์เลี้ยวเบนได้เมื่อให้ตกกระทบผลึก ซึ่ง Bragg ได้เสนอแนวคิดว่าเราสามารถมองผลึกประกอบด้วย ระนาบ (Plane) ของอะตอมซึ่งสามารถสะท้อนคลื่นที่ตกกระทบ โดยมุมตกกระทบเท่ากับมุมสะท้อน ทั้งนี้คลื่นที่สะท้อนออกไปจากระนาบต่าง ๆ ดังกล่าวมีความเข้มสูง ถ้ารังสีเอกซ์ 1 และ 2 ตกกระทบทำมุม θ กับระนาบของผลึก A และ B สนามไฟฟ้าของรังสีเอกซ์ จะก่อให้เกิดแรงดูดอัมบ์กระทำบนอิเล็กตรอนที่ P กับ Q ให้สั่นด้วยความถี่เดียวกับรังสีเอกซ์ที่ ตกกระทบ และอิเล็กตรอนนั้นแผ่คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าเป็นรังสีเอกซ์ออกไปทุกทิศทางแต่ใน ทิศทาง $1'$ และ $2'$ ซึ่งเสมือนรังสีเอกซ์สะท้อนออกจากระนาบของผลึกจะไปแทรกสอดแบบ เสริมกัน (In Phase) แม้ว่าแบบจำลองที่กล่าวมาจะไม่ถูกต้องในทางกายภาพเนื่องจากแท้จริงแล้วระนาบของอะตอมไม่ได้สะท้อนคลื่นแต่วิธีนี้ก็ใช้ได้ทางเรขาคณิต พิจารณา

$$\delta = n\lambda \quad (2-1)$$

เมื่อ δ คือ Path Difference

λ คือ Wavelength

n คือ Integral of Wavelength

จากภาพที่ 2-9

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

จากรูปตรีโกณมิติพื้นฐาน

$$\delta = 2PQ \sin \theta \quad (2-3)$$

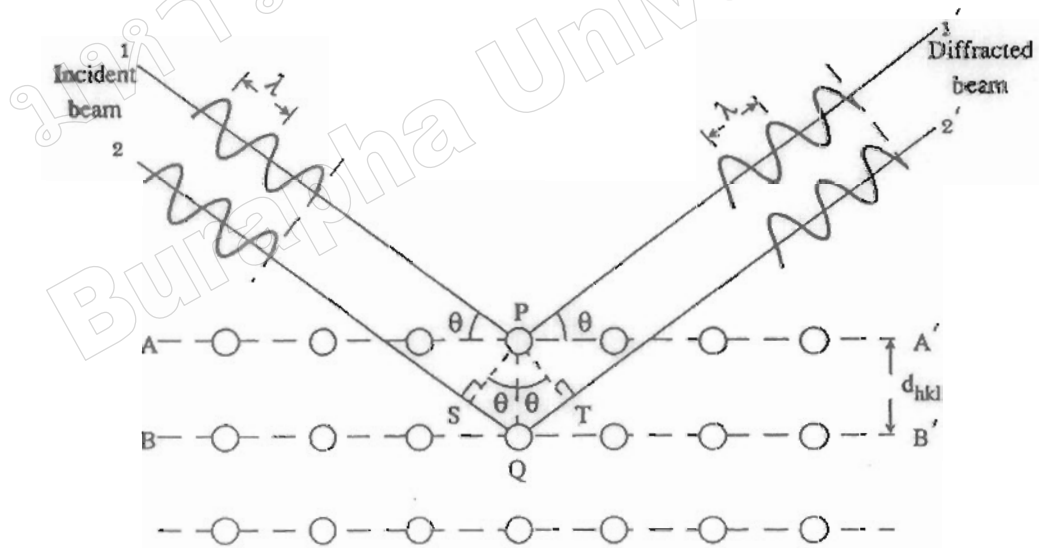
โดย PQ คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ d_{hkl}

$$\delta = 2d \sin \theta \quad (2-4)$$

จากสมการ (2-3) เท่ากับ (2-4) จะได้

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (2-5)$$

เรียกสมการที่ (2-5) นี้ว่า สมการการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จากผลึก (Bragg's Law) โดยที่ λ เป็นความยาวคลื่น n เป็นลำดับของการสะท้อน d_{hkl} เป็นระยะห่างระหว่างระนาบ (hkl) และ θ เป็นมุมตกกระทบและมุมสะท้อนเมื่อวัดจากแนวระนาบที่กำลังพิจารณา



ภาพที่ 2-9 แบบจำลองการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอะตอม (กมล เอี่ยมพนากิจ, 2547)

ในภาพที่ 2-9 เป็นแบบจำลองสำหรับการพิสูจน์กฎของแบรกก์ อะตอมเรียงตัวเป็นระเบียบโดยมีระยะห่างระหว่างอะตอมใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ ($\sim 10^{-10}$ m) จะทำหน้าที่เป็นเสมือนเกรตติงเลี้ยวเบนแต่จะเป็นเกรตติงเลี้ยวเบนแบบ 3 มิติ

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

ตำแหน่งของพีค ที่มีค่ามากที่สุดสามารถบอกถึงขนาดและรูปร่างของหน่วยเซลล์ได้ ในขณะที่ความกว้างให้หาค่าขนาด การจัดเรียงตัว (Orientation) และความเครียด (Strain) ภายในเกรนของวัสดุหลายผลึก กรณีของการศึกษาขนาดของผลึกจากรายงานการวิจัยของ Kim et al. (2002) ได้ทำการศึกษาค่าขนาดของผลึกไททานเนียมไดออกไซด์ที่อบฟิล์มบางด้วยอุณหภูมิต่าง ๆ โดยอาศัย Scherrer Equation ดังสมการ

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2-6)$$

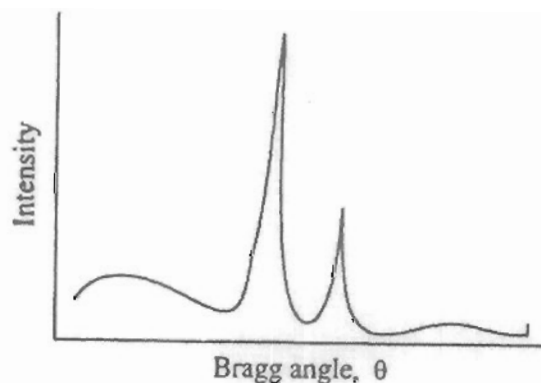
เมื่อ L คือ ขนาดของผลึกฟิล์มไททานเนียมไดออกไซด์

k คือ ค่าคงที่เท่ากับ 0.94

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

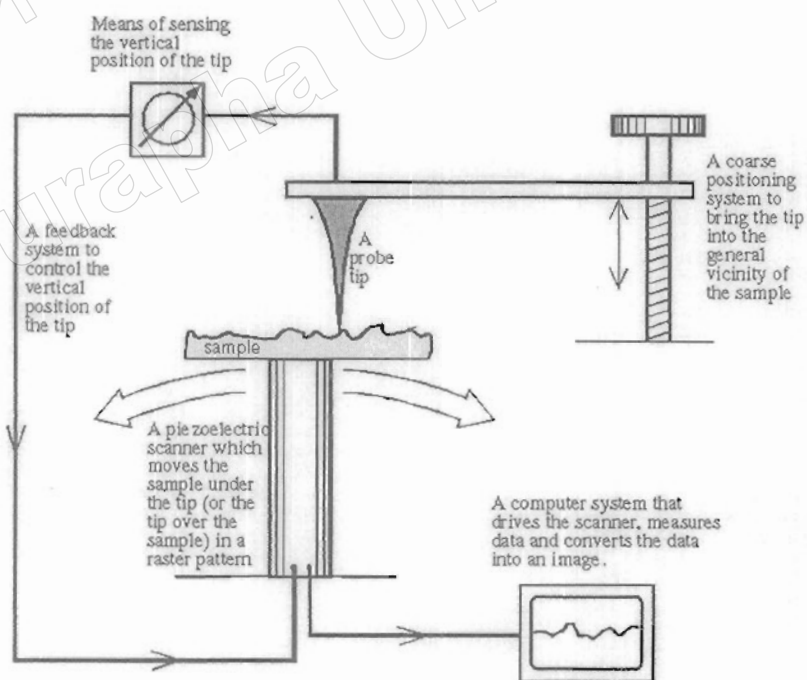
β คือ ความกว้างครึ่งหนึ่งของพีคที่มีค่าความเข้มสูงสุด

θ คือ ครึ่งหนึ่งของมุมตรงจุดศูนย์กลางพีค

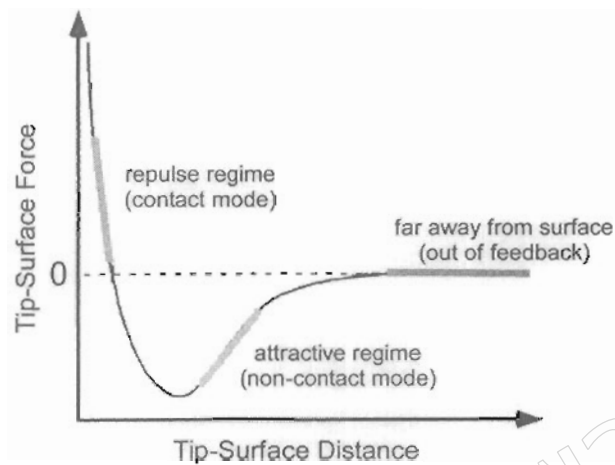


ภาพที่ 2-10 ความเข้มของพีคที่แสดงถึงระนาบผลึกของวัสดุในตำแหน่งที่มีการสะท้อนรังสี (กมล เอี่ยมพนากิจ, 2547)

2. การศึกษาลักษณะพื้นผิวด้วยเครื่อง Atomic Force Microscopy (AFM) ลักษณะเฉพาะสำคัญอีกประการหนึ่งของฟิล์มบางคือ ลักษณะพื้นผิวและความหนา 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 การใช้เข็มตรวจวัดขนาดเล็กที่ทำจากซิลิคอนไนไตรด์ (Silicon Nitride, Si_3N_4) เคลื่อนที่กราด (Scan) ไปทั่วบริเวณต่าง ๆ ของผิววัสดุ โดยมีตัวเพียโซ อิเล็กทริกสแกนเนอร์ (Piezoelectric Scanner) เป็นตัวควบคุม สภาพผิวที่แตกต่างกันไปจะก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงกับเข็มตรวจวัดแตกต่างกันไป โดยตัวคานามีเข็มเกาะติดอยู่จะมีการโค้งงอ (Bending) ปริมาณการโค้งงอนี้สามารถตรวจวัดได้โดยใช้โฟโตดีเทกเตอร์ (Photo-Detector) ดังภาพที่ 2-11 ภาพที่ได้จากเทคนิคนี้จะสอดคล้องตามสภาพพื้นผิวในแต่ละบริเวณที่ตรวจสอบ ในเทคนิค AFM นี้ สิ่งที่ทำให้คานามีเข็มเกาะอยู่เกิดการโค้งงอขึ้นก็คือ แรงกระทำระหว่างอะตอม ซึ่งอาจจะเป็นแรงดึงดูดหรือแรงผลักก็ได้ ขึ้นอยู่กับระยะห่างระหว่างเข็มปลายแหลมกับพื้นผิว



ภาพที่ 2-11 องค์ประกอบหลักของเครื่องมือ Scanning Probe Microscope (อดิศร บุรณวงษ์, 2551)



ภาพที่ 2-12 ลักษณะของแรงกระทำระหว่างอะตอมที่เกิดขึ้น ในระยะห่างระหว่างวัตถุต่าง ๆ (อดิศร บุรณวงศ์, 2551)

การเก็บข้อมูลด้วยเทคนิค AFM สามารถใช้เก็บข้อมูลได้ 4 ลักษณะ (Mode) ดังนี้ คือ

1. Contact Mode เป็นการศึกษาสภาพผิวชิ้นงาน โดยการขยับให้เข็มไถล (Slide)

ไปบนผิวงานซึ่งจะทำให้มีแรงผลักเกิดขึ้น เนื่องจากเข็มกับผิวงานจะอยู่ใกล้กันมาก แรงผลักนี้จะเปลี่ยนแปลงไปตามสภาพผิว ซึ่งจะทำให้มีการโก่งงอ (Deflection) ของคานยื่น (Cantilever) ที่มีเข็มยึดเกาะอยู่ที่ปลาย โดยปริมาณการโก่งงอจะเปลี่ยนแปลงสอดคล้องเป็นไปตามลักษณะของผิวงาน

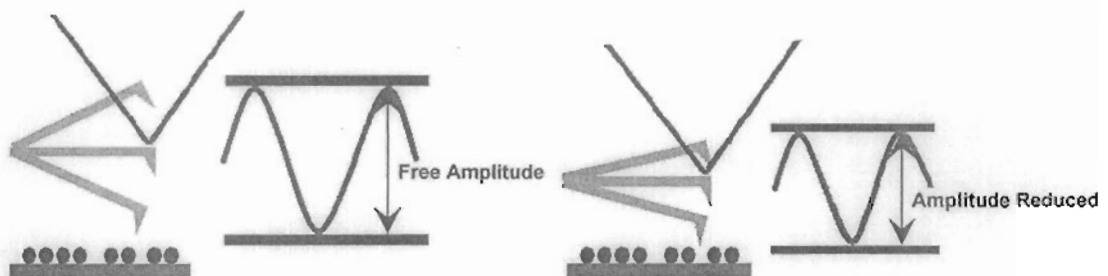
เทคนิคแบบ Contact Mode นี้มีข้อเสียคือ การลากให้เข็มตรวจวัดเคลื่อนที่ไถลข้าม ไปยังบริเวณต่าง ๆ บนผิวงาน อาจทำให้พื้นผิววัสดุที่กำลังศึกษาต่างไปจากสภาพเดิมที่แท้จริง หรืออาจเกิดความเสียหายขึ้นแก่ผิวงานได้ ยกตัวอย่างเช่น ภายใต้อากาศบรรจุอากาศปกติซึ่งมีอากาศและความชื้นในอากาศ อาจเกิดหยดน้ำหรือสิ่งสกปรกบนผิวงาน ซึ่งเมื่อเข็มวัดเคลื่อนที่ไปสัมผัสกับผิวที่มีชั้นบาง ๆ ของหยดน้ำและสิ่งสกปรกดังกล่าว จะทำให้มีแรงดึงดูดไฟฟ้าสถิตและแรงดึงผิว ดึงให้ตัวคานที่มีเข็มยึดเกาะอยู่ที่ปลายเคลื่อนที่ลงมาสัมผัสกับชั้นดังกล่าว ทำให้แรงระหว่างเข็มกับผิวงานที่เกิดขึ้น โดยรวมเปลี่ยนแปลงไป นอกจากนี้ ยังอาจทำให้ผิวงานถูกทำลาย เช่น เกิดการฉีกขาดจากการลากเข็มไปบนผิวงาน

2. Non-Contact Mode เพื่อที่จะหลีกเลี่ยงปัญหาดังกล่าวข้างต้น จึงได้มีการพัฒนาเทคนิคแบบ Non-Contact Mode ขึ้นมา โดยในที่นี้ ตัวเข็มปลายแหลมจะถูกยกขึ้นมาให้มีระยะห่างเหนือผิวงานสูงมากขึ้น คือประมาณ 10 - 100 Å จึงไม่มีปัญหาเรื่องการทำลายโครงสร้างผิวงาน โดยในกรณีนี้ แรงกระทำระหว่างตัวคานที่มีเข็มปลายแหลมยึดเกาะอยู่กับผิวงานจะเป็นลักษณะแรงดึงดูด ซึ่งจะเปลี่ยนแปลงไปตามรูปทรงของสภาพผิวงานเช่นเดียวกัน

วิธีนี้มีข้อจำกัดเกี่ยวกับความละเอียดของภาพที่เกิดขึ้น นั่นคือ แรงดึงดูดประเภท แวนเดอร์วาลส์ (Van Der Waals) ที่เกิดขึ้นในกรณีนี้เป็นแรงที่อ่อนกว่าเมื่อเทียบกับแรงผลักระหว่างโมเลกุลที่เกิดขึ้นในกรณีของ Contact Mode ดังนั้นการตรวจสอบอาจไว (Sensitive) ต่อสิ่งแปลกปลอมที่อยู่บนผิวงาน เช่น หยดน้ำที่เกาะอยู่บนผิว

3. Tapping Mode เป็นเทคนิคที่รวมเอาลักษณะของการวัดทั้งในแบบของ Contact Mode และ Non-Contact Mode เข้าด้วยกัน กล่าวคือ ยังคงให้มีการสัมผัสกันระหว่างเข็มกับผิวงานในระนาบที่ใกล้เคียงกัน เหมือนกับกรณีของ Contact Mode เพื่อให้เกิดภาพที่ชัดเจน ในขณะที่เข็มก็ยังมีการสั่นหรือขยับเขยื้อนไปมาเล็กน้อยให้เคลื่อนที่ขึ้นลงไปพร้อม ๆ กับการเคลื่อนที่สแกนไปยังบริเวณต่าง ๆ บนผิวงาน ดังนั้นจึงเป็นการหลีกเลี่ยงปัญหาการลากไถลเข็มไปมาซึ่งทำให้เกิดการทำลายสภาพของผิวงานได้ เหมือนใน Contact Mode

ภาพที่ 2-13 แสดงการสั่นของคานในภาวะอิสระหรือตอนเริ่มต้นจะเห็นได้ว่าแอมพลิจูดยังสูงอยู่เมื่อเทียบกับแอมพลิจูดที่เกิดจากการสั่นของคานเมื่อมีการแตะสัมผัส (Tapping) บนผิวงาน เนื่องจากในการสัมผัสกันนั้นมีการสูญเสียพลังงานของการสั่น ทำให้แอมพลิจูดของการสั่น (Oscillation Amplitude) ลดลง ค่าที่ลดลงนี้จะใช้เป็นตัววัดและบอกถึงลักษณะของสภาพพื้นผิวที่มีความสูงต่ำแตกต่างกันไป ตัวอย่างเช่น เมื่อเข็มตรวจวัดเคลื่อนที่ผ่านบริเวณผิวงานที่มีความสูงชันขึ้นมา คานก็จะมีพื้นที่หรือแอมพลิจูดในการสั่นลดลง ในทางตรงข้าม เมื่อเข็มปลายแหลมเคลื่อนที่ผ่านบริเวณผิวที่มีการขรุขระหรือมีความลึกลงไป คานก็จะมีพื้นที่ในการสั่นเพิ่มขึ้น และมีแอมพลิจูดสูงขึ้น (เข้าใจว่าแอมพลิจูดสูงสุดในสภาพที่ยังไม่มีการทำการสแกน) แอมพลิจูดของการสั่นที่เปลี่ยนแปลงไปก็จะถูกวัดโดยแอมพลิจูดดีเทกเตอร์ (Amplitude Detector) แล้วส่งผลเข้าไปยังตัวควบคุม ซึ่งจะทำการวัดสัญญาณพร้อมทั้งปรับระยะระหว่างเข็มกับผิวงาน เพื่อรักษาค่าแอมพลิจูดของการสั่นให้คงที่ต่อไป จนกว่าจะมีการเปลี่ยนแปลงของแอมพลิจูดของการสั่นตามสภาพพื้นผิวในบริเวณถัดไป



ภาพที่ 2-13 ลักษณะการสั่นของคานที่มีเข็มติด (อดิศร บุรณวงศ์, 2551)

สำหรับลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค AFM นั้นประกอบไปด้วยรูปถ่าย 2 มิติ 3 มิติ และค่าความขรุขระ ทั้งนี้ในส่วนของค่าความขรุขระจะประกอบไปด้วยค่าความขรุขระเฉลี่ย (Average Roughness, Ra) และค่าความขรุขระกำลังสองเฉลี่ย (Root-Mean-Square Roughness, Rrms) โดยค่าความขรุขระเฉลี่ยหาได้จากสมการที่ 10

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |z_i| \quad (10)$$

สำหรับค่าความขรุขระรากที่สองกำลังสองเฉลี่ยหาจากสมการที่ 11

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n z_i^2} \quad (11)$$

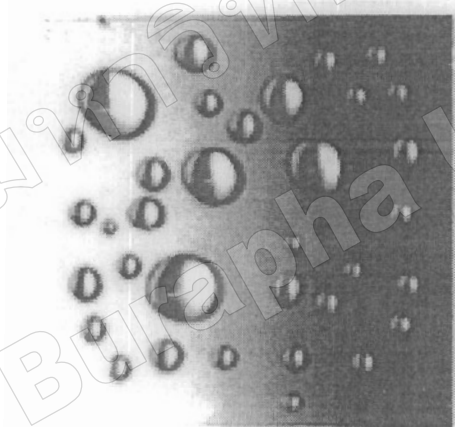
เมื่อ z_i คือค่าสูงสุดหรือต่ำสุดของแต่ละตำแหน่งบนพื้นผิว และ n คือจำนวนตำแหน่งที่มีค่าสูงสุดหรือค่าต่ำสุดของบริเวณพื้นผิวที่ทำกรวัด

3. การศึกษาสมบัติความชอบน้ำหรือสมบัติไฮโดรฟิลิกด้วยเครื่องวัดมุมสัมผัส พรณาสุจริตรกุล (2548) ได้อธิบายไว้ว่าเมื่อไททาเนียมไดออกไซด์ถูกกระตุ้นด้วยแสงอัลตราไวโอเลต จะทำให้น้ำที่เกาะบนพื้นผิวของไททาเนียมไดออกไซด์ไม่สามารถคงตัวอยู่เป็นหยดน้ำได้ แต่จะกระจายเป็นฟิล์มบางๆปกคลุมผิวอย่างสม่ำเสมอคล้ายแผ่นกระจกบางใส จึงช่วยให้ทำให้กระจกนั้นแห้งได้อย่างรวดเร็วโดยไม่ทิ้งรอยหรือคราบสิ่งสกปรกให้เห็นหลังจากแห้งเหมือนกับกระจกปกติ ส่งผลให้กระจกไม่เป็นฝ้าขาว เนื่องจากมุมสัมผัสระหว่างหยดน้ำกับกระจกที่เคลือบด้วยฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ มีค่าต่ำมากจนกระทั่งเป็นศูนย์ ที่เรียกว่าสภาพชอบน้ำแบบยิ่งยวด (Super-Hydrophilicity) เมื่ออยู่ภายใต้แสงอัลตราไวโอเลตเป็นเวลานาน ซึ่งโดยปกติพื้นผิวของกระจกเมื่อมีความชื้นในอากาศมาสัมผัสก็จะเกิดเป็นหยดน้ำเล็กจำนวนมากมาเกาะได้ง่าย ทำให้เกิดเป็นฝ้าขุ่นมัว และโดยทั่วไปแล้วมุมสัมผัสระหว่างหยดน้ำกับผิวของกระจกมีค่าอยู่ที่ประมาณ 20-30 องศา หยดน้ำบนผิวจึงคงสภาพเป็นหยดดังภาพที่ 2-14

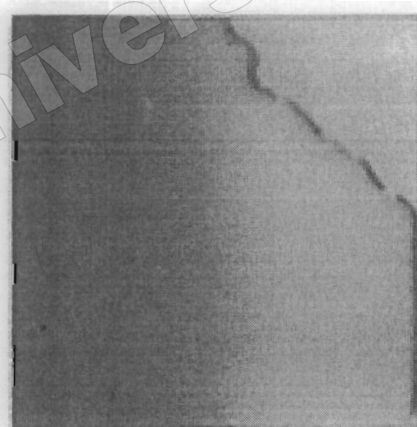
ทั้งนี้ในการพิจารณาสมบัติไฮโดรฟิลิกของไททาเนียมไดออกไซด์นั้นจะศึกษาจากค่ามุมสัมผัสระหว่างหยดน้ำกับวัสดุรองรับ ซึ่งสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ลักษณะ คือ (1). สภาพชอบน้ำหรือสมบัติไฮโดรฟิลิก (Hydrophilic) และ (2). สภาพไม่ชอบน้ำหรือสมบัติไฮโดรโฟบิก (Hydrophobic) โดยสมบัติไฮโดรฟิลิกจะมีค่ามุมสัมผัสของหยดน้ำน้อยกว่า 90 องศา (Mardare,

Luca Teodorescu, & Macovei, 2007) แต่ถ้ามุมสัมผัสของหยดน้ำมีค่าน้อยกว่า 5 องศา จะเรียกว่า สภาพชอบน้ำยิ่งยวดหรือซูเปอร์ไฮโดรฟิลิก (Super-Hydrophilic) (Zhao et al., 2005) ในขณะที่ สภาพไม่ชอบน้ำมุมสัมผัสของหยดน้ำมีค่ามากกว่า 90 องศา และถ้ามุมสัมผัสของหยดน้ำมีค่ามากกว่า 150 องศา จะเรียกว่า สภาพไม่ชอบน้ำยิ่งยวดหรือซูเปอร์ไฮโดรโฟบิก (Super-Hydrophobic) (McHale, Shirtcliffe, & Newton, 2004)

สำหรับกลไกในการเกิดสภาพชอบน้ำของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ Guan (2005) ได้อธิบายว่า สภาพชอบน้ำของไททาเนียมไดออกไซด์นั้นเกิดขึ้นเมื่อไททาเนียมไดออกไซด์ซึ่งเป็นสารกึ่งตัวนำได้รับแสงอัลตราไวโอเลต ทำให้เกิดคู่ของอิเล็กตรอนกับโฮล โดยอิเล็กตรอนจะรีดิวซ์ $Ti(IV)$ Cation เป็น $Ti(III)$ ส่วนโฮลจะออกซิไดซ์ซูเปอร์ออกไซด์แอนไอออน (O_2^-) และในกระบวนการนี้จะทำให้อะตอมของออกซิเจนหลุดออกจนเกิดสภาวะขาดออกซิเจน (Oxygen Vacancy) ขึ้น ดังนั้นโมเลกุลของน้ำจึงสามารถเข้ามาแทนที่บริเวณดังกล่าวจนทำให้เกิดการดูดซับหมู่ไฮดรอกซิล (OH) ซึ่งหมู่ดังกล่าวจะช่วยให้ไททาเนียมไดออกไซด์มีสภาพชอบน้ำ



Before UV irradiation
(waterdrops)



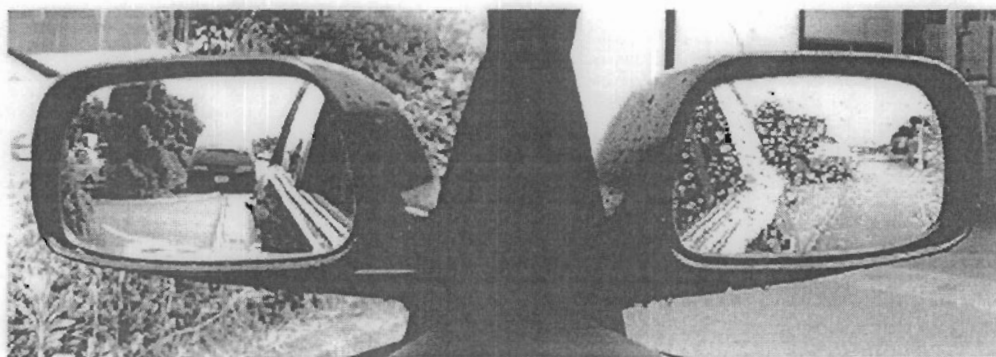
After UV irradiation
(flatly spreading)

ภาพที่ 2-14 สภาพชอบน้ำของกระจกที่เคลือบด้วยฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ก่อน (ซ้าย) และหลังสัมผัสแสง UV (ขวา) (อดิสร บวรณวงศ์, 2551)

ดังนั้นจากสมบัติที่กล่าวมาข้างต้นจึงมีการนำไททาเนียมไดออกไซด์ไปเคลือบบนกระจก เพื่อให้กระจกมีความใสและไม่มีฝ้า หรือที่เรียกว่า Anti-Fogging Glass ดังแสดงในภาพที่ 2-15 เปรียบเทียบให้เห็นอย่างชัดเจนระหว่างกระจกสองหน้าปกติ (ภาพที่ 2-15 ด้านซ้าย) กับกระจกที่ผ่านการเคลือบผิวด้วยไททาเนียมไดออกไซด์ (ภาพที่ 2-15 ด้านขวา) หลังจากถูกแสงจะยังสดใส สามารถมองเห็นได้อย่างชัดเจน ตัวอย่างของการนำมาประยุกต์ใช้งานตัวอย่างหนึ่ง คือ การเคลือบกระจกรถยนต์ โดยทั่วไปเมื่อฝนตกกระจกมองข้างรถยนต์ที่ไม่มีการเคลือบผิวนั้นน้ำฝนที่ตกมากระทบกระจกจะไหลออกจากผิวหน้ากระจกได้ยากทำให้เกิดเป็นหยดน้ำเกาะทั่วผิวหน้ากระจก ทำให้การมองเห็นของกระจกนั้นไม่ดี ทั้งนี้ Nakamura et al. (2006) ได้เสนอแนวทางการแก้ปัญหานี้ โดยได้ทดลองเคลือบฟิล์ม $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ลงบนกระจกแผ่นเรียบด้วยวิธีระเหยสารในสุญญากาศ (Vacuum Evaporation) แล้วนำไปทดสอบการจับตัวของน้ำ ดังภาพที่ 2-16 พบว่ากระจกที่ผ่านการเคลือบนั้นไม่มีหยดน้ำเกาะบนผิวหน้ากระจก



ภาพที่ 2-15 สมบัติป้องกันฝ้าของกระจกสองหน้าที่ไม่เคลือบด้วยไททาเนียมไดออกไซด์ (ซ้าย) ผ่านการเคลือบด้วยไททาเนียมไดออกไซด์ (ขวา)
(เอคิสร บุรณวงศ์, 2551)



(a)

(b)

ภาพที่ 2-16 การเปรียบเทียบความสามารถในการมองเห็นของกระจกมองข้างรถยนต์

(a) เคลือบด้วยฟิล์ม $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (b) แบบทั่วไป (อดิสร บุนนวงศ์, 2551)

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Igor and Kenneth (2004) ได้ศึกษาโดยการทำการเปรียบเทียบระหว่างการสังเคราะห์ผงไททาเนียมไดออกไซด์และเตรียมฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์บนแผ่น Quartz ด้วยวิธีโซล-เจล โดยใช้ไททาเนียม(IV)ไอโซโพรพานอลเป็นสารตั้งต้น และใช้ 2-โพรพานอลเป็นตัวทำละลาย เพื่อศึกษาถึงผลของอุณหภูมิที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงลักษณะทางกายภาพและโครงสร้างผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์ ซึ่งวิเคราะห์ด้วย XRD, UV-Vis Spectroscopy, AFM และ SEM พบว่าการเปลี่ยนแปลงเฟสของผงไททาเนียมไดออกไซด์สังเกตได้ชัดเจนกว่า คือที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ปรากฏผลึกอนาเทส เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นถึง 800 องศาเซลเซียส ได้เปลี่ยนเฟสกลายเป็นรูไทล์อย่างสมบูรณ์ขนาดผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมเป็นฟิล์มมีขนาดเล็กกว่าที่เตรียมเป็นผง ในขณะเดียวกันยังคงมีประสิทธิภาพที่ดีเกิดปฏิกิริยาได้เร็วที่สุดในกระบวนการโฟโตคะตะไลติก เนื่องจากมีอนุภาคที่เล็กกว่าผงไททาเนียมไดออกไซด์

Kim, Hahn, Oh, and Kim (2002) ได้ศึกษาถึงผลกระทบของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่ใช้ในการอบเคลือบฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีโซล-เจล โดยใช้ไททาเนียมเตตระไอโซโพรพอกไซด์:ไอโซโพรพานอล:ไฮโดรคลอริก (0.7) ในอัตราส่วน โมลาร์ 1:26.5:1.5 โดยใช้อุณหภูมิในการอบฟิล์มตั้งแต่ 300 จนถึง 1,100 °C ผลการทดลองได้ว่าที่ 300 °C ฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ยังคงเป็นออสติฐานอยู่ สามารถพบผลึกอนาเทสได้ตั้งแต่อุณหภูมิ 400 °C ขึ้นไป และความเข้มของฟลูออเรสเซนซ์เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นตามลำดับ ความเข้มของฟลูออเรสเซนซ์ลดลงที่ตั้งแต่ 1,000 °C และเริ่มเปลี่ยนเป็นผลึกรูไทล์เกิดขึ้นแทน โดยที่ความเข้มของฟลูออเรสเซนซ์เริ่มสูงขึ้นในขณะที่ฟลูออเรสเซนซ์เริ่มลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มมากขึ้น ค่าดัชนีหักเหของฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการอบฟิล์มสูงขึ้น

Hou, Zhuang, Zhang, Zhao and Wu (2003) ได้ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีผลต่อคุณสมบัติของฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีสปีดเทอริงเคลือบบนซิลิกอนเวเฟอร์ที่อุณหภูมิห้อง อบฟิล์มที่อุณหภูมิตั้งแต่ 300-1100 °C หลังอบฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 300 °C เริ่มปรากฏเฟสอนาเทส เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจนถึง 700 °C เกิดเฟสอนาเทสอย่างสมบูรณ์ ฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์เปลี่ยนเฟสเป็นรูไทล์อย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 900 °C ค่าดัชนีหักเหของฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการอบฟิล์มลดลง ฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์อบที่อุณหภูมิ 500 °C มีคุณสมบัติทางแสงดีที่สุด

Chae et al. (2003) ได้ศึกษาวิธีการเตรียมอนุภาคนาโนของไททาเนียมไดออกไซด์ซึ่งมีขนาดที่ควบคุมได้ในช่วง 5-50 นาโนเมตร โดยใช้การทำปฏิกิริยาโซล-เจล ในสถานะที่เป็นกรด (พีเอช 1) พบว่า มี 2 ปัจจัยที่มีผลต่อการควบคุมขนาดของอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ คือ ค่าความเข้มข้นของสารตั้งต้น(ไททาเนียมเตตระไฮโดรฟลูออไรด์)และอัตราส่วนของตัวทำละลาย (เอทานอล:น้ำ)นอกจากนี้ยังพบว่า Degussa P25 ซึ่งเป็นผงไททาเนียมไดออกไซด์ ที่มีขนาดเล็กประมาณ 25 นาโนเมตร จะรวมตัวกันเป็นอนุภาคขนาดประมาณ 200-400 นาโนเมตร เมื่ออยู่ในสารละลาย และรวมตัวกันเป็นอนุภาคใหญ่กว่า 100 นาโนเมตร เมื่อนำมาเตรียมเป็นฟิล์มบาง(โดย Spin Coating) และหากต้องการเตรียมให้ได้ฟิล์มที่ใส (Optically Clear) ต้องใช้สารละลายที่มีอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ขนาดเล็กกว่า 25 นาโนเมตร มาใช้

Verma, Samanta, Bakhshi and Agnihotry (2005) ได้ทำการศึกษาถึงการเตรียมฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีโซล-เจล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกัน คือใช้เอทานอลามีนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้อะเซทิลอะซีโตนร่วมกับกรดอะซิติกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้ไททาเนียมเตตระไฮโดรฟลูออไรด์เป็นสารตั้งต้น และใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลาย พบว่า ฟิล์มที่ได้จากทั้งสองสภาวะนั้น มีคุณสมบัติความหนาแน่นที่ดี และฟิล์มยึดติดกันดี นอกจากนี้ยังพบว่า มีปัจจัยที่ส่งผลกระทบต่อการเตรียมฟิล์มบางอีกมากมาย เช่น การเลือกสารตั้งต้น อุณหภูมิที่ใช้ในการอบเคลือบฟิล์ม จำนวนรอบในการจุ่มเคลือบและความเร็วในการจุ่มเคลือบ เป็นต้น

Guillard et al. (2002) ได้ทำการศึกษาถึงประสิทธิภาพของฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์โดยใช้การเตรียมที่แตกต่างกันด้วยวิธีโซล-เจล พบว่า ประสิทธิภาพของฟิล์มนั้นขึ้นอยู่กับจำนวนรอบในการจุ่มเคลือบ ความหนาของฟิล์ม อุณหภูมิในการอบเคลือบ และการเตรียมสารละลายในการจุ่มเคลือบ ต้องเลือกสภาวะที่เหมาะสมแล้วจะได้ฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีประสิทธิภาพสูงสุด

Mill, Wang, Crow, Taglioni and Novella (2007) ได้ศึกษาเกี่ยวกับการนำเทคนิค Plasma-Assisted Reactive DC Magnetron Sputtering (PAR-DC-MS) มาใช้ในการเตรียมฟิล์มไททานเนียมไดออกไซด์ที่มีความหนา 250 นาโนเมตร บนกระจก ฟิล์มไททานเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้มีลักษณะโปร่งแสงไม่มีสี และมีคุณสมบัติเป็นตัวกั้นน้ำได้ดี โดยได้ทำการทดสอบความสามารถในการย่อยสลายสารอินทรีย์กับกรดสเตียริกและสีรีดอกซ์ชนิด Resazurin (Rz) ด้วยแสง พบว่า เมื่อกระตุ้นด้วยแสงยูวีเป็นเวลา 2 นาที จะทำให้สี Resazurin เปลี่ยนจากสีน้ำเงินเป็นสีชมพูของ Resorufin (Rf) ภายในเวลา 2 นาทีเท่านั้น ซึ่งพบว่าใช้เวลาน้อยกว่าการย่อยสลายกรดสเตียริกมาก เนื่องจาก การย่อยสลายกรดสเตียริกด้วยแสงใช้เวลานานเป็นชั่วโมง นอกจากนี้ยังพบว่า ฟิล์มไททานเนียมไดออกไซด์ดังกล่าวแสดงคุณสมบัติ Superhydrophilicity ด้วย