



แบบรายงานความก้าวหน้าการดำเนินงานโครงการวิจัย

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์ ประจำปีงบประมาณ 2558.....

หน่วยงาน.....คณะวิทยาศาสตร์.....

**ส่วนที่ 1. ข้อมูลทั่วไป**

- ชื่อโครงการ (ภาษาไทย) การสังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่มีโครงสร้างระดับนาโนด้วยเทคนิค Ultrasonic Spray Pyrolysis เพื่อประยุกต์ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าสำหรับตัวเก็บประจุยิ่งยวด.....  
(ภาษาอังกฤษ) Synthesis of Nanocrystalline SnO<sub>2</sub> Thin Films by Ultrasonic Spray Pyrolysis Technique for Supercapacitor Electrode Application.....
- รายนามคณะผู้วิจัย (ระบุตำแหน่ง เป็น นาง/นางสาว/นาย หน่วยงานต้นสังกัด หมายเลขโทรศัพท์ E-mail )
  - นางสาว ศ.ทพวรรณ คล้ายบุญมี.....ภาควิชาฟิสิกส์.....คณะวิทยาศาสตร์.....สจล.....  
081-296-2134.....kkitpawa@kmitl.ac.th.....(หัวหน้าโครงการ)
  - นาย วรวิทย์ เถาดีด้า.....ภาควิชาฟิสิกส์.....คณะวิทยาศาสตร์.....สจล.....  
081-927-9570.....ktwarawo@kmitl.ac.th.....(ผู้ร่วมโครงการ)
  - นาย ปิติพร รัตนอนาม.....วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง.....สจล.....  
085-810-0626.....ktpitipo@kmitl.ac.th.....(ผู้ร่วมโครงการ)งบประมาณการวิจัยที่ได้รับ.....200,0000.....บาท  
☐ แหล่งงบประมาณแผ่นดิน (แบบปกติ) ☒ แหล่งเงินรายได้ ☐ สกอ.  
ระยะเวลาทำการวิจัย .....1..... ปี เริ่มทำการวิจัยเมื่อ.....ต.ค. 57..... ถึง.....ก.ย. 58.....
- วัตถุประสงค์ของโครงการ  
เพื่อสังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่มีโครงสร้างระดับนาโนและความเป็นรูพรุนบนพื้นผิวระดับนาโนด้วยเทคนิค USP.....

**ส่วนที่ 2. การรายงานความก้าวหน้า**

- ตารางแสดงความก้าวหน้าของโครงการ ณ ช่วงรายงานเมื่อเทียบกับแผนการดำเนินงานทั้งโครงการ

| การดำเนินงาน                                                                                      | ระยะเวลา |   |   |   |   |   |   |   |   |    |    |    | หมายเหตุ |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|---|---|---|---|---|---|---|---|----|----|----|----------|
|                                                                                                   | 1        | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |          |
| 1. ออกแบบ สร้าง และ ปรับปรุงระบบสังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์                                    |          |   |   |   |   |   |   |   |   |    |    |    |          |
| 2. สังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์                                                                 |          |   |   |   |   |   |   |   |   |    |    |    |          |
| 3. วัดสมบัติของฟิล์มบาง<br>3.1 สมบัติเชิงแสงและไฟฟ้า<br>3.2 สมบัติของโครงสร้างและลักษณะของพื้นผิว |          |   |   |   |   |   |   |   |   |    |    |    |          |
| 4. ประเมินคุณภาพของฟิล์มบาง                                                                       |          |   |   |   |   |   |   |   |   |    |    |    |          |
| 5. สรุปผลและเขียนรายงาน                                                                           |          |   |   |   |   |   |   |   |   |    |    |    |          |

←————→ แผนงานทั้งโครงการที่วางไว้

←-----→ ผลการดำเนินงานจนถึงปัจจุบัน

## 2. รายละเอียดทางวิชาการที่ได้รับจากการวิจัย

### 2.1 บทนำ

ปัจจุบันมีการนำวิธีการต่าง ๆ อย่างมากมายมาประยุกต์ใช้ในการสังเคราะห์วัสดุในระดับนาโน รวมถึงฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกระดับนาโน เพื่อนำไปใช้ประดิษฐ์เป็นอุปกรณ์นาโนอิเล็กทรอนิกส์ โดยการสังเคราะห์นั้นสามารถทำได้หลากหลายเทคนิค ทั้งเทคนิคทางเคมี และ เทคนิคทางฟิสิกส์ เช่น เทคนิคการทำให้ระเหยกลายเป็นไอ เทคนิคการสเปตเตอร์ เทคนิคการออกซิเดชัน เทคนิค Pulsed laser deposition เทคนิค atomic layer deposition และ เทคนิคการใช้ปฏิกิริยาทางเคมี เป็นต้น ซึ่งสามารถควบคุมขนาดของผลึก โครงสร้าง และ สภาพพื้นผิวของวัสดุได้จากการควบคุมพารามิเตอร์ที่ใช้ในกระบวนการผลิต สำหรับการนำไปประยุกต์ใช้อย่างมีคุณภาพในระดับอุตสาหกรรมขนาดใหญ่นั้น กระบวนการผลิตหรือสังเคราะห์ฟิล์มบางจะต้องสามารถสังเคราะห์ฟิล์มได้อย่างมีคุณภาพและสมบัติตามต้องการ สามารถขยายระดับการผลิตจากระดับห้องปฏิบัติการไปสู่ระดับอุตสาหกรรม อีกทั้งยังต้องใช้เวลาในการสังเคราะห์น้อยและคุ่มค่ามากที่สุด โดยเทคนิคการเตรียมหรือสังเคราะห์ฟิล์มบางด้วย Spray pyrolysis นั้นเป็นที่ยอมรับกันว่าเป็นเทคนิคที่ใช้เครื่องมือพื้นฐาน ใช้เวลาน้อย รวมทั้งสามารถเพิ่มขนาดหรือพื้นที่ผิวที่ต้องการเคลือบฟิล์มบาง และ ง่ายต่อการขยายระดับการผลิต [1] การลงทุนทางด้านเครื่องมือ อุปกรณ์ และ สารตั้งต้น นั้นมีราคาถูกกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการสังเคราะห์ฟิล์มด้วยระบบที่ต้องใช้ระบบสุญญากาศ อย่างเช่น RF magnetron sputtering Low-pressure chemical vapor deposition หรือ Pulsed laser deposition ซึ่งเทคนิคนี้ต้องมีค่าใช้จ่ายในส่วนของการเช่าเครื่องและห้องทดลองค่อนข้างสูง นอกจากนี้กระบวนการการเกิดหรือการฟอร์มตัวของฟิล์มบางด้วยเทคนิค Spray pyrolysis ยังเป็นกระบวนการที่สนับสนุนให้ฟิล์มบางที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะพื้นผิวเป็นรูพรุนและขนาดผลึกระดับนาโน [2, 3] ซึ่งเป็นสมบัติหนึ่งที่สำคัญในการส่งเสริมประสิทธิภาพการทำงานของตัวเก็บประจุยิ่งยวด รวมทั้งกระบวนการเตรียมฐานรองรับฟิล์มไม่ยุ่งยากซับซ้อน เมื่อเปรียบเทียบกับเทคนิคที่ต้องเตรียมฟิล์มในระบบสุญญากาศ

โครงการวิจัยนี้เป็นการดำเนินงานวิจัยเพื่อทำการสังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกระดับนาโนด้วยเทคนิค ultrasonic spray pyrolysis (USP) ด้วยระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบางด้วยเทคนิค USP ที่จะได้ทำการออกแบบและพัฒนาขึ้น ที่ห้องปฏิบัติการวิจัยฟิสิกส์พื้นผิวและเลเซอร์ (Surface Physics and Laser Research Laboratory) ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สจล. โดยมุ่งเน้นการศึกษาทั้งปัจจัยและพารามิเตอร์ของระบบและกระบวนการ (System and processing parameters) ว่าจะส่งผลอย่างไรต่อกระบวนการเกิดและสมบัติของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ เช่น ลักษณะและรูปแบบของโครงสร้างของระบบ อุณหภูมิของฐานรองรับ อัตราการไหลของแก๊สนำพา ความเข้มข้นของสารละลาย และ ระยะเวลาในการปลูก เป็นต้น สมบัติของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์จะถูกศึกษาและวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเบื้องต้นที่ทางห้องปฏิบัติการได้ทำการสร้างและพัฒนาขึ้นไว้แล้วเพื่อรองรับการสังเคราะห์ฟิล์มบาง ได้แก่ UV-VIS Reflection and Transmission Spectroscopy, 4-point probe measurement, van der Pauw Hall effect measurements เมื่อสมบัติที่วัดได้ในเบื้องต้นได้ตามต้องการ ฟิล์มบางจึงจะถูกส่งออกไปศึกษาเชิงลึกด้วยเทคนิค FE-SEM, Raman spectroscopy, XRD และ XPS

### 2.2 หลักการและทฤษฎีพื้นฐาน

#### 2.2.1 Ultrasonic Spray Pyrolysis

Ultrasonic spray pyrolysis (UPS) เป็นเทคนิคหนึ่งที่ยอมรับกันว่าเป็นเทคนิคที่ใช้เครื่องมือพื้นฐาน ใช้เวลาน้อย รวมทั้งสามารถเพิ่มขนาดหรือพื้นที่ผิวที่ต้องการเคลือบฟิล์มบาง และ ง่ายต่อการขยายระดับการผลิต [1] การลงทุนทางด้านเครื่องมือ อุปกรณ์ และ สารตั้งต้น นั้นมีราคาถูกกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการสังเคราะห์ฟิล์มบางด้วยระบบที่ต้องใช้ระบบสุญญากาศ อย่างเช่น RF magnetron sputtering หรือ Low-pressure chemical vapor deposition โดยยังคงสามารถควบคุมสมบัติและโครงสร้างระดับนาโนได้จากขั้นตอนในการสังเคราะห์ Spray pyrolysis เป็นเทคนิคการเคลือบฟิล์มบางโดยการทำให้สารตั้งต้น (precursor) ซึ่งมีสภาพเป็นได้ทั้งของแข็ง หรือ ของเหลวให้กลายเป็นละออง (nebulization) ที่มีขนาดของอนุภาคเล็กระดับไมโครจนถึงนาโน โดยมีแก๊สนำพาไปยังฐานรองรับ (substrate) ซึ่งวิธีการที่ทำให้สารตั้งต้นนั้นกลายเป็นละอองหรืออนุภาคขนาดเล็กระดับไมโครหรือนาโน มีอยู่ด้วยกันหลายวิธี เช่น การใช้ลม การให้ความร้อน หรือ การใช้กระแสไฟฟ้า แต่วิธีที่เป็นที่ยอมรับกันว่ามีประสิทธิภาพมากที่สุด คือ การสั่นด้วยคลื่นความถี่อัลตราโซนิก [1] จึงเรียกกันว่า Ultrasonic Pyrolysis เทคนิค USP เป็นเทคนิคหนึ่งที่มีหลักการเดียวกับเทคนิค Chemical vapor deposition (CVD) แต่แตกต่างกันตรงที่ เทคนิค USP มีสารตั้งต้น (Precursor) อยู่ในสถานะของเหลว ในขณะที่ เทคนิค CVD สารตั้งต้นมีสถานะเป็นแก๊ส UPS จึงเป็นเทคนิคที่ผสมผสานหลักการของทั้ง เทคนิค Spray pyrolysis กับ เทคนิค CVD เข้าไว้ด้วยกัน

### 1) Ultrasonic Nebulization and Aerosol Formation

เทคนิค USP เป็นเทคนิคที่ไม่ได้ใช้คลื่นอัลตราโซนิคในการทำให้เกิดปฏิกิริยาทางเคมี แต่มีหน้าที่ทำให้สารตั้งต้นกลายสภาพจากของเหลวเป็นไอหรือละอองที่มีขนาดของอนุภาคเล็ก (aerosol) ในระดับไมโครจนถึงระดับนาโน เมื่อคลื่นอัลตราโซนิคความเข้มสูงเคลื่อนที่เข้ากระแทกตัวกลางที่เป็นของเหลว เมื่อคลื่นเคลื่อนที่เข้าไปในตัวกลาง อนุภาคภายในตัวกลางจะมีการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่น ทำให้อนุภาคของของเหลวเกิดช่วงการอัดและช่วงการขยายทำให้เกิดช่วงความดันสูงและช่วงความดันต่ำเป็นจังหวะขึ้นอยู่กับความถี่ของคลื่น ในระหว่างที่เกิดช่วงความดันต่ำ คลื่นอัลตราโซนิคจะสร้างโพรงอากาศหรือฟองอากาศขึ้นภายในเนื้อของของเหลว นั้น ฟองอากาศดังกล่าวจะไม่สามารถดูดกลืนพลังงานจากคลื่นได้เนื่องจากภายในของฟองนั้นเป็นสุญญากาศ และ จะหลุดออกจากผิวของของเหลวในช่วงที่เกิดการอัดหรือช่วงที่เกิดความดันสูง ปรากฏการณ์นี้เรียกว่า cavitation (การสร้างโพรงอากาศโดยใช้คลื่นความถี่สูง) ความดันในช่วงความดันสูงนี้มีค่าสูงประมาณ 2,000 atm โดยที่ฟองอากาศจะเคลื่อนที่หลุดออกมาด้วยความเร็วสูงถึง 280 m/s โดย cavitation effect ได้มีการศึกษาเป็นครั้งแรกโดย Lord Rayleigh [4] ในศตวรรษที่ 19 ลำดับขั้นตอนการเกิด aerosol จากคลื่นอัลตราโซนิค แสดงดังไดอะแกรมรูปที่ 1

ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของอนุภาคละออง (atomized droplet)  $D$  กับความยาวคลื่นของ Capillary waves  $\lambda$  (Capillary waves คือ คลื่นตามขวางที่เกิดขึ้นเนื่องจากผลของแรงตึงผิว ซึ่งมีความยาวคลื่นน้อยกว่า 2 cm มีความเร็วคลื่นอยู่ในช่วง 10-20 cm/s) มีความสัมพันธ์เป็นไปตามความสัมพันธ์ :

$$D = \alpha \lambda$$

เมื่อ  $\alpha$  คือ ค่าคงที่

ตาม Kelvin's Formula [5] ความยาวคลื่นของ capillary wave มีค่าเป็นไปตามความสัมพันธ์

$$\lambda = \left[ \frac{8\pi\gamma}{\rho f^2} \right]^{1/3}$$

โดยที่

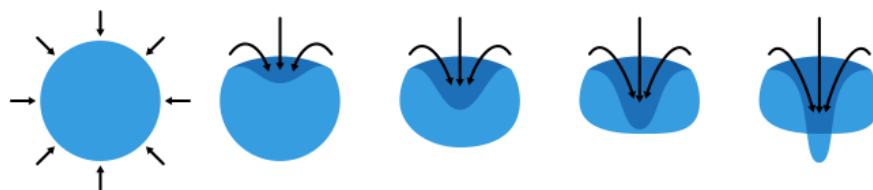
|          |     |                       |                      |
|----------|-----|-----------------------|----------------------|
| $\gamma$ | คือ | แรงตึงผิวของของเหลว   | (N/m)                |
| $\rho$   | คือ | ความหนาแน่นของของเหลว | (kg/m <sup>3</sup> ) |
| $f$      | คือ | ความถี่ของคลื่น       | (MHz)                |

ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของอนุภาคในละอองกับความถี่คลื่นอัลตราโซนิคนี้ถูกค้นพบโดย R.W. Wood และ A. L. Loomis ในปี 1927 ซึ่งต่อมาในปี 1962 Lang [6] ได้ทำการทดลองเพื่อสร้างความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของอนุภาคในละอองกับความถี่ของคลื่นซึ่งเป็นไปตามสมการดังนี้

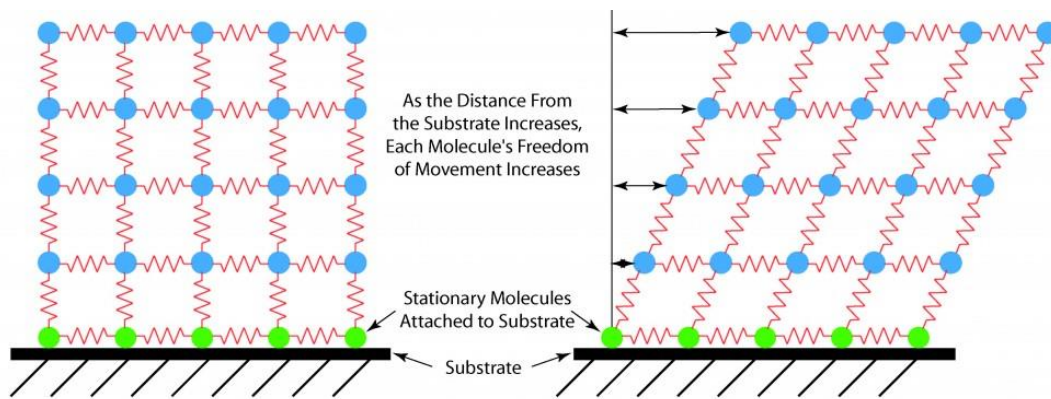
$$D_{droplet} = 0.34 \times \left[ \frac{8\pi\gamma}{\rho f^2} \right]^{1/3}$$

เมื่อ  $D_{droplet}$  คือ ขนาดของอนุภาคในละออง

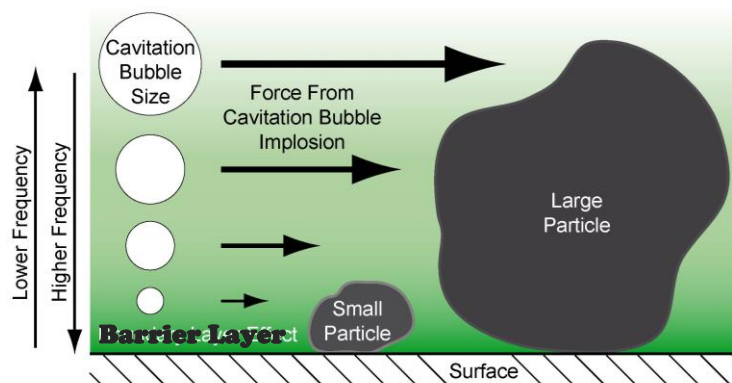
ไอหรือละอองของของเหลวเกิดขึ้นเกิดเนื่องจากมีคลื่นตามผิวหน้าของของเหลว ทำให้เกิดการถ่ายโอนโมเมนตัมระหว่างอนุภาคบนผิวหน้าของของเหลว เมื่อขนาดแอมพลิจูดมีค่าสูงพอ ส่งผลให้หยดของของเหลวที่มีขนาดเล็กหลุดออกจากผิวหน้าของของเหลวได้ ดังนั้นกำลังงานของคลื่นจึงเป็นปัจจัยที่มีผลจำนวนอนุภาคที่หลุดออกจากพื้นผิว ในขณะที่ความถี่ของคลื่นเสียงเป็นปัจจัยที่ส่งผลต่อความหนาของ barrier layer ความหนาของชั้นนี้ขนาดจะเป็นตัวกำหนดจำนวน ขนาด และ พลังงานของ atomized droplet (Barrier layer เป็นบริเวณหรือชั้นผิวหน้าของของเหลวที่ไม่เลกุลไม่สามารถเกิดเป็นฟองอากาศได้ (ultrasonic cavitation) เนื่องจากมีแรงยึดเหนี่ยวกับโมเลกุลรอบข้าง)



รูปที่ 1 ลำดับขั้นตอนการเกิดฟองอากาศจากการที่มีคลื่นอัลตราโซนิคเข้ากระแทกกับของของเหลว [7]



รูปที่ 2 โมเลกุลสีเขียวเป็นโมเลกุลที่ถูกยึดติดไว้กับพื้นผิวฐานรองรับและไม่สามารถเคลื่อนที่ได้ แต่สำหรับโมเลกุลที่ไม่ได้อยู่ติดกับพื้นผิวฐานรองรับสามารถที่จะเลื่อนออกไปจากตำแหน่งเดิม และสามารถเลื่อนออกไปไกลได้มากขึ้นถ้าโมเลกุลนั้นอยู่ในตำแหน่งที่ห่างออกจากพื้นผิวมากขึ้น [5]



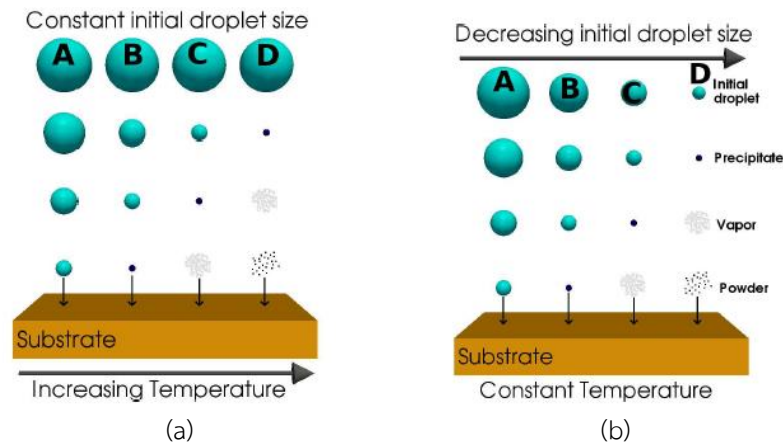
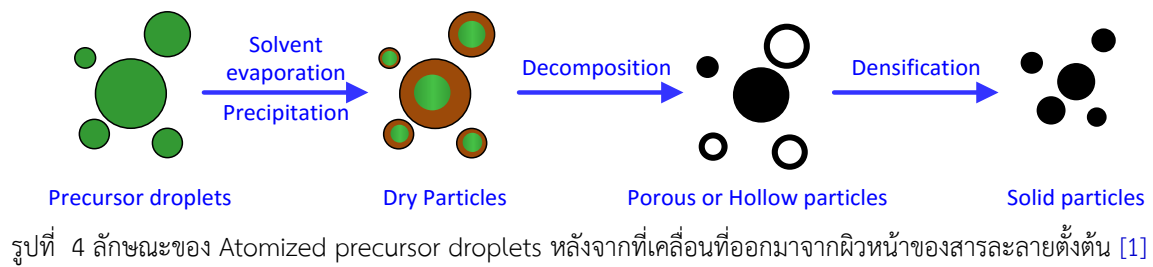
รูปที่ 3 ความถี่ของแหล่งกำเนิดคลื่นอัลตราโซนิคที่มีผลต่อขนาดของ atomized droplet และความหนาของ Barrier layer เมื่อถ้าใช้แหล่งกำเนิดคลื่นที่มีความถี่ต่ำ ขนาดของฟองอากาศจะมีขนาดใหญ่และจะหลุดออกมาจากพื้นผิวด้วยพลังงานที่สูงกว่าเมื่อเทียบกับกรณีที่ใช้แหล่งกำเนิดคลื่นที่มีความถี่สูงกว่า [8]

คลื่นอัลตราโซนิคเป็นคลื่นที่ต้องอาศัยตัวกลางในการเคลื่อนที่ การเคลื่อนที่ของคลื่นเกิดจากการสั่นไปมาของโมเลกุลหรืออะตอมของตัวกลางอยู่รอบ ๆ จุดสมดุล แต่อย่างไรก็ตามโมเลกุลของของเหลวที่อยู่ติดกับผิวหน้าของ Piezo actuator ซึ่งเป็นของแข็ง (liquid/substrate interface) นั้น จะถูกยึดติดและไม่สามารถเคลื่อนที่ได้ แต่ที่ระยะห่างออกไปจากรอยต่อดังกล่าว โมเลกุลของของเหลวจะสามารถเคลื่อนที่ไปมาอยู่รอบจุดสมดุล จนถึงที่ระยะห่างจากรอยต่อค่าหนึ่งจะมีโมเลกุลบางตัวที่สามารถหลุดออกจากแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลได้ ผลของ Barrier layer ที่มีต่อการยึดเหนี่ยวของโมเลกุลระหว่างรอยต่อแสดงดังรูปที่ 2

Atomized droplet จะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อโมเลกุลของของเหลวต้องมีพลังงานเพียงพอที่จะเอาชนะแรงยึดเหนี่ยวของโมเลกุลรอบข้าง ซึ่งที่มาของพลังงานเกิดจากแหล่งกำเนิดคลื่นและถูกส่งต่อผ่านทางโมเลกุลที่อยู่รอบข้าง ถ้ากำลังงานของคลื่นมีคงเดิม เมื่อความถี่ของคลื่นอัลตราโซนิคมีค่าสูงขึ้นมีผลทำให้ความหนาของ Barrier layer มีค่าลดลง Atomized droplet ที่เกิดขึ้นจะมีจำนวนมากขึ้น แต่จะมีขนาดเล็กและพลังงานต่ำกว่าในกรณีใช้คลื่นอัลตราโซนิคความถี่ต่ำกว่า ความสัมพันธ์ระหว่างความถี่กับสมบัติของ atomized droplet แสดงดังรูปที่ 3

## 2) Ultrasonic Spray Pyrolysis Apparatus

ระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบางด้วยเทคนิค USP จึงประกอบด้วย ทรานสดิวเซอร์คลื่นอัลตราโซนิค (high frequency ultrasonic transducer) ซึ่งวางจมอยู่ในน้ำและอยู่ด้านใต้ของขวดบรรจุสารละลายตั้งต้น (Precursor solution) ซึ่งวางไว้เหนือผิวน้ำ เมื่อพลังงานของคลื่นถูกส่งไปยังสารละลายโดยผ่านทางตัวกลางซึ่งอาจเป็นน้ำ จะทำให้สารละลายส่วนหนึ่งกลายเป็นละอองพ่นออกจากผิวหน้าของสารละลาย (atomization of precursor solution) ละอองของสารละลาย (atomized precursor droplet) จะเคลื่อนที่ออกจากขวดบรรจุสารเข้าสู่ท่อนำพาและเคลื่อนที่ต่อไปยังฐานรองรับ โดยลำดับขั้นตอนของการเปลี่ยนแปลงลักษณะของ droplet แสดงดังรูปที่ 4



รูปที่ 5 (a) ผลของอุณหภูมิของระบบการนำพา [9] และ (b) ผลของขนาด Atomized precursor droplet เริ่มต้น [10] ที่มีต่อการฟอร์มตัวของฟิล์มบนฐานรองรับ โดยก่อนที่ atomized droplet จะตกลงสู่ฐานรองรับ droplet มีสถานะที่เปลี่ยนไปทั้งหมด 4 ขั้นตอนด้วยกันดังรูปที่ 4

หลังจากที่ precursor droplet ถูกสร้างขึ้นจะเคลื่อนที่ออกจากผิวหน้าของสารละลายและมีลำดับขั้นตอนหลัก ๆ ตั้งแต่การเกิดเป็น precursor droplet จนกลายเป็นฟิล์มบางดังนี้

- 1) การสร้าง precursor droplet
- 2) การระเหยออกของตัวทำละลาย (Evaporation of solvents)
- 3) การแพร่ของโมเลกุลของตัวถูกทำละลาย (Diffusion of solutes)
- 4) การรวมตัวกันของโมเลกุลของตัวถูกทำละลาย (Precipitation)
- 5) การสลายองค์ประกอบของโมเลกุลส่วนเกิน (Decomposition)
- 6) Densification
- 7) การตกสะสมลงบนฐานรองรับและเกิดกระบวนการการฟอร์มตัวของฟิล์มบาง

เมื่อเกิดการตกสะสมของ precursor droplet บนพื้นผิวของฐานรองรับจะเกิด nucleation stage ต่อไป [1] แต่อย่างไรก็ตาม หลังจาก Precursor droplets เคลื่อนที่เข้าสู่ระบบนำพาและพร้อมจะตกสะสมลงพื้นผิวของฐานรองรับนั้น droplet ของ precursor อาจจะไม่ได้อยู่ในรูปของ solid particles ทั้งหมด ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับขนาดของ precursor droplet เริ่มต้น และ อุณหภูมิของระบบการนำพา โดยความสัมพันธ์ระหว่างปัจจัยทั้ง 2 ตัว กับ รูปแบบของ precursor droplet ที่จะตกสะสมลงบนฐานรองรับ แสดงดังรูปที่ 5

จากที่กล่าวมาข้างต้น เห็นได้ ระบบสำหรับการสังเคราะห์ฟิล์มจึงประกอบด้วยส่วนสำคัญ ๆ 3 ส่วนด้วยกัน คือ

- แหล่งกำเนิดคลื่นอัลตราโซนิก ซึ่งมีหน้าที่ในการกำเนิดคลื่น โดยพลังงานคลื่นจะทำให้สารละลายตั้งต้นซึ่งมีโมเลกุลของดีบุกออกไซด์เป็นองค์ประกอบอยู่ด้วยกลายเป็นสถานะของเหลวหรืออนุภาคขนาดเล็ก ซึ่งเรียกสถานะอนุภาคขนาดเล็กนี้ว่า Atomized precursor droplet
- ระบบการนำพา Atomized precursor droplet เพื่อให้เกิดการนำพา droplet ไปยังฐานรองรับ ในส่วนของการนำพานี้ ในบางระบบได้ทำการติดตั้งขดลวดให้ความร้อนไว้กับการนำพานี้ เพื่อเป็นการระเหยองค์ประกอบที่ไม่ใช่องค์ประกอบ (decomposition) ของฟิล์มบางออกไป ก่อนที่ atomized droplet จะเกิดการฟอร์มตัวกลายเป็นฟิล์มบางบนฐานรองรับ
- ฐานรองรับ (Substrate) ซึ่งจะถูกติดตั้งไว้ใน Pyrolysis reactor หลังจาก droplet ที่ถูก decomposition แล้วจะตกสะสมลงบนฐานรองรับเพื่อเข้าสู่กระบวนการการเกิดฟิล์มต่อไป แต่ในกรณีที่ระบบไม่ได้ทำการติดตั้งขดลวดให้ความร้อนไว้ที่ส่วนการนำพานั้น ฐานรองรับจะถูกให้ความร้อนค่าหนึ่งเพื่อเป็นการ decomposition droplet ที่ตกลงสู่ฐานรองรับ

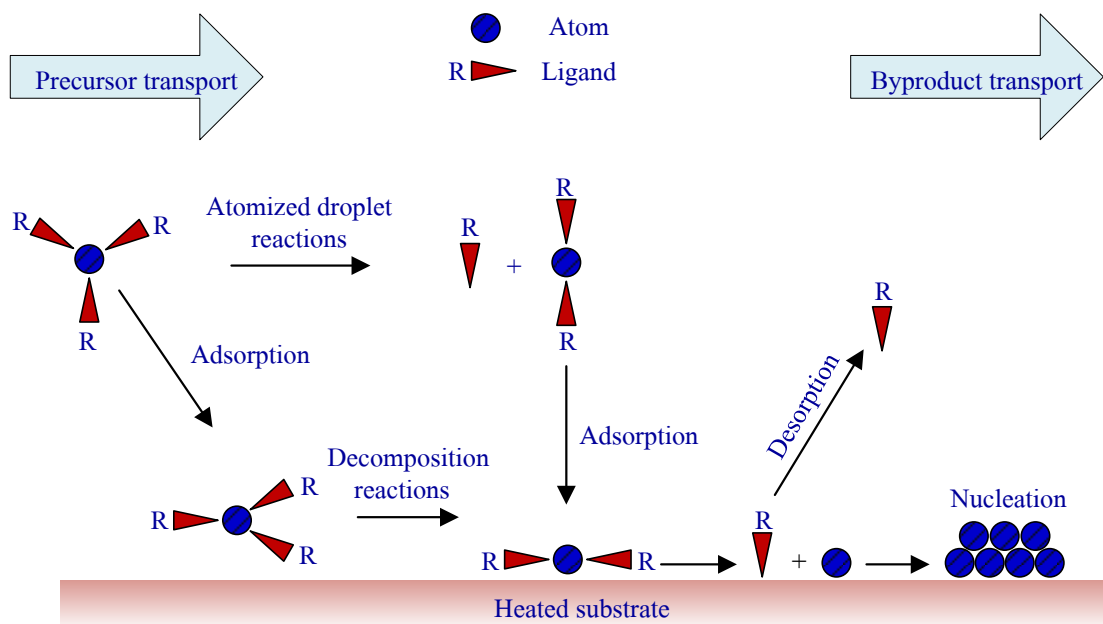


### 3) Kinetic of ultrasonic spray pyrolysis process

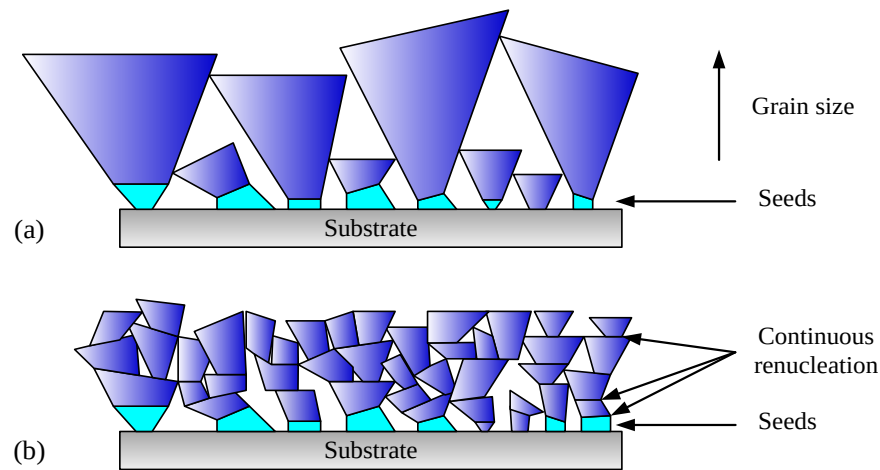
USP เป็นเทคนิคที่หนึ่งที่ได้ว่าเป็นเทคนิคที่ใช้หลักการของการตกสะสมไอเชิงเคมี (Chemical Vapor Deposition, CVD) แต่ สารตั้งต้นที่ใช้นั้นอยู่ในสถานะของเหลว ไม่ใช่แก๊ส UPS จึงเป็นเทคนิคที่ผสมผสานหลักการของทั้ง เทคนิค Spray pyrolysis กับ เทคนิค CVD เข้าไว้ด้วยกัน โดยหลังจากที่สารละลายตั้งต้นถูกทำให้เป็นละอองแตกตัวออกมาด้วยคลื่นอัลตราโซนิกและถูกแก๊สนำพานำพา Precursor droplets ตกลงบนพื้นผิวของฐานรองรับ จะมีขั้นตอนที่สำคัญด้วยกัน 2 ขั้นตอน คือ Nucleation stage and Growth stage ทั้งสองขั้นตอนมีผลต่อสมบัติของฟิล์มบาง ขั้นตอนของการก่อตัวเป็นฟิล์มบางที่บุกออกไซด์บนพื้นผิวรองรับจะเริ่มขึ้น โดยหลังจากนี้มีกระบวนการที่เกิดขึ้นได้หลายกระบวนการ เช่น การควบแน่น (condensation) การดูดซับ (adsorption) การหลุดออก (desorption) การแพร่ไปตามพื้นผิวหรือแพร่เข้าสู่ใต้พื้นผิว จนทำให้เกิดการนิวคลีเอชันของดีบุกออกไซด์ และ นิวคลีเอชันเหล่านี้จะพัฒนาตัวจนกลายเป็นฟิล์มบางต่อไป กระบวนการเหล่านี้เป็นฟังก์ชันที่ซับซ้อนกับอุณหภูมิของพื้นผิว โครงสร้างและองค์ประกอบของพื้นผิว รวมทั้งอัตราการนำพา precursor droplets ซึ่งมีค่าขึ้นอยู่กับอัตราการไหลเข้าและออกของแก๊สนำพา ซึ่งมีหลักการเช่นเดียวกัน Chemical vapor deposition (CVD) process แสดงดังรูปที่ 6 จากเทคนิคการสังเคราะห์ฟิล์มบางด้วยเทคนิค USP ขนาดของ nuclei ขึ้นอยู่กับปัจจัย 2 อย่างด้วยกันคือ ขนาดของ atomized droplet และ อุณหภูมิของฐานรองรับความสัมพันธ์ดังกล่าวแสดงดังในรูปที่ 5

จากผลการวิจัยเป็นที่ยอมรับกันทั่วไปว่า การควบคุมกระบวนการเกิดนิวคลีเอชันซึ่งเป็นสถานะเริ่มต้นก่อนที่จะพัฒนาต่อไปเป็นผลึกและฟิล์มบางของดีบุกออกไซด์ในที่สุดนั้น มีความสัมพันธ์โดยตรงต่อโครงสร้างผลึกพหุพันธ์ (polycrystalline film) ขนาดของเกรน (grain size) ตลอดจนการเกิดโพรงระดับนาโน ระดับไมโครและระดับแมโครในเนื้อฟิล์ม ซึ่งมีผลโดยตรงต่อสมบัติการนำไฟฟ้าและสมบัติเชิงแสง รวมถึง โครงสร้างและลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบาง

หลังจากสิ้นสุดกระบวนการนิวคลีเอชัน จากนั้น nuclei จะค่อย ๆ เกาะกลุ่ม และ รวมตัวกัน จนเกิดเป็นกลุ่มก้อนใหญ่ขึ้นจนกลายเป็นผลึก ผลึกจะขยายขนาดใหญ่ขึ้นจนเกิดการชนกันกับผลึกรอบข้างจึงเกิดเป็น grain boundaries และ ขยายตัวต่อไปจนเกิดเป็นฟิล์มต่อเนื่องเป็นเนื้อเดียว ความหนาแน่นในการเกิดนิวคลีเอชัน จะเป็นตัวกำหนดความหนาสุดท้าย ขนาดเฉลี่ยของผลึก ความสม่ำเสมอ การยึดติดบนฐานรอง ความเป็นรูพรุนของวัสดุ และ ความเรียบของฟิล์ม โดยทั่วไปแล้ว ความหนาแน่นของนิวคลีเอชันสูงจะทำให้ขนาดของผลึกมีขนาดเล็กในระดับนาโน [11] ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นของนิวคลีเอชันกับขนาดของเม็ดผลึกแสดงดังรูปที่ 7



รูปที่ 6 ขั้นตอนการฟอร์มตัวเป็น nuclei [12]



รูปที่ 7 ความหนาแน่นของการเกิดนิวคลีเอชัน (a) ความหนาแน่นน้อย (b) ความหนาแน่นสูง [13]

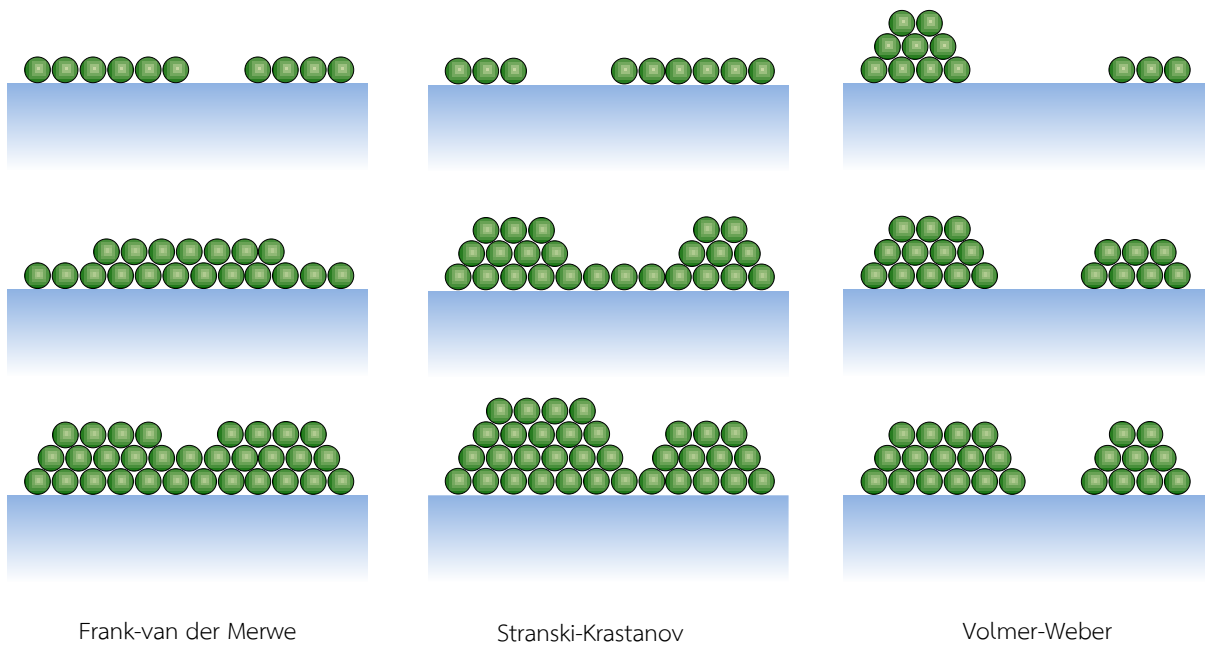
ในระดับอะตอมหรือโมเลกุลกระบวนการเกิดการนิวคลีเอชันจะเกี่ยวข้องกับปรากฏการณ์ต่อไปนี้

- อะตอมหรือโมเลกุลจะเคลื่อนที่เข้าชนพื้นผิวของฐานรองและเกิดการดูดซับบนพื้นผิว
- อะตอมหรือโมเลกุลที่ถูกดูดซับอาจหลุดออกจากพื้นผิว หรืออาจเกิดการแพร่ไปตามพื้นผิว หรือแพร่เข้าไปในเนื้อของฐานรอง หรืออาจเกิดการรวมตัวทางเคมีกับอะตอมอื่นบนพื้นผิว
- เมื่อเวลาผ่านไปความหนาแน่นของอะตอมหรือโมเลกุลที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวจะมากขึ้น และเกิดการรวมตัวกันของอะตอมรอบข้าง เกิดเป็นกลุ่มอะตอม (cluster)
- กลุ่มอะตอมหรือกลุ่มของโมเลกุลอาจโตขึ้นหรือเล็กลงขึ้นกับเสถียรภาพเชิงเทอร์โมไดนามิกส์ อัตราการดูดซับจากสถานะก๊าซ และการแพร่จากพื้นผิวรอบข้าง
- เมื่อขนาดของกลุ่มอะตอมมีค่าถึงขนาดวิกฤติ (critical size) จะเกิดสภาวะเสถียรเชิงเทอร์โมไดนามิกส์ และสามารถขยายตัวต่อไปได้เรื่อยเมื่อมีอะตอมใหม่ถูกดูดซับเข้ามา

หลังจากสิ้นสุด nucleation stage จะเริ่มเข้าสู่ Growth process ซึ่งเป็นขั้นตอนของการฟอร์มตัว nuclei ให้เกิดเป็นชั้นของฟิล์มบางขึ้น ซึ่งในขณะที่ฟอร์มตัวเป็นชั้นของฟิล์มบางนี้ สามารถเกิด nucleation stage ได้ด้วย เรียกว่า renucleation process ดังรูปที่ 7 โดยรูปแบบของการฟอร์มตัวขึ้นเป็นชั้นฟิล์มบาง หรือเรียกว่า Growth mode จะมีอยู่ด้วยกัน 3 โหมด คือ

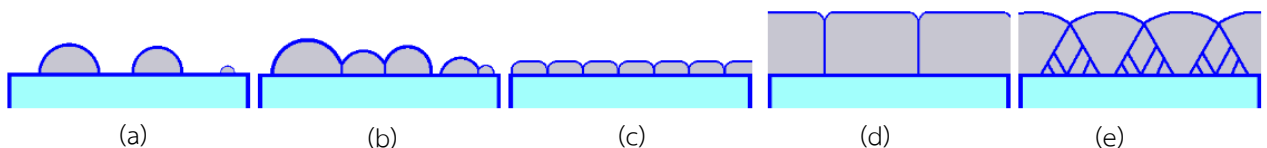
- Frank – van der Merwe : Smooth layer-by-layer growth
- Volmer – Weber : Island growth
- Stranski – Krastonov : Layer plus island growth

โหมดของการปลูกฟิล์ม ทั้ง 3 โหมดแสดงดังรูปที่ 8 โดยการฟอร์มตัวของฟิล์มจะอยู่ในโหมดใดนั้นขึ้นอยู่กับ wettability ของโมเลกุลที่จะเคลือบลงบนฐานรองรับ ซึ่ง wettability นี้มีความสัมพันธ์โดยตรงกับ surface energy ของฐานรองรับที่สัมผัสกับ surface tension ของโมเลกุล โดยฟิล์มที่เกิดการฟอร์มตัวในโหมด Frank-van-der-Merwe (“layer-by-layer”) ได้นั้น ฐานรองรับจะต้องมีโครงสร้างที่สมบูรณ์แบบ และ ฟิล์มที่จะทำการปลูกก็ควรจะมีการจัดเรียงตัวของอะตอมเช่นเดียวกับฐานรองรับ ฟิล์มจะฟอร์มตัวขึ้นไปทีละชั้นของระดับอะตอม โดยจะต้องเกิดความสัมพันธ์ระหว่างกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาของโมเลกุลที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวด้วยตัวเอง (adsorbate-adsorbate interaction) กับ ปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับกับพื้นผิว (adsorbate-surface interaction) ซึ่งการฟอร์มตัวของฟิล์มด้วยโหมด Frank-van-der-Merwe ถือว่าเป็นกรณีอุดมคติ ส่วนโหมด Stranski – Krastonov เป็นการฟอร์มตัวของฟิล์มบางที่เกิดขึ้นได้เมื่อ adsorbate-surface interaction มีค่ามากกว่า adsorbate-adsorbate interaction ซึ่งจะเกิดขึ้นก็ต่อเมื่อ surface energy ของพื้นผิวมีค่าสูงพอ และ โหมด Volmer-Weber mode จะเกิดขึ้นได้เมื่อ adsorbate-adsorbate interaction มีค่ามากกว่า adsorbate-surface interaction การฟอร์มตัวของฟิล์มในลักษณะนี้เกิดขึ้นเนื่องจาก surface tension ระหว่างโมเลกุลที่จะถูกดูดซับมีค่ามากและ surface energy ของพื้นผิวมีค่าไม่สูงมากนัก



รูปที่ 8 รูปแบบของการเกิดฟิล์มบนฐานรองรับมีอยู่ด้วยกัน 3 โหมด : (a) Frank-van-der-Merwe mode, (b) Stranski-Krastanow mode และ (c) Volmer-Weber mode [14]

สำหรับการปลูกฟิล์มบางโลหะออกไซด์ด้วยเทคนิค USP นี้ Growth mode จะอยู่ในโหมด Volmer – Weber ลำดับขั้นตอนการตั้งแต่ nucleation stage จนถึง Growth stage แสดงดังรูปที่ 9



รูปที่ 9 ขั้นตอนการฟอร์มตัวของฟิล์มบางในโหมด Volmer-Weber growth mode โดยเริ่มจากโมเลกุลเริ่มถูกดูดซับบนพื้นผิวและเกิด nucleation state Steps (a) ต่อมา nucleation แต่ละ nucleation เริ่มเคลื่อนที่เข้าหากัน (impingement) (b) หลังจากนั้นเริ่มรวมตัวกัน (coalescence) (c) และ ในที่สุดฟอร์มเป็นฟิล์มบางซึ่งอาจมีรูปแบบเป็น columnar thickening (d) หรือ polycrystalline thickening (e) [15]

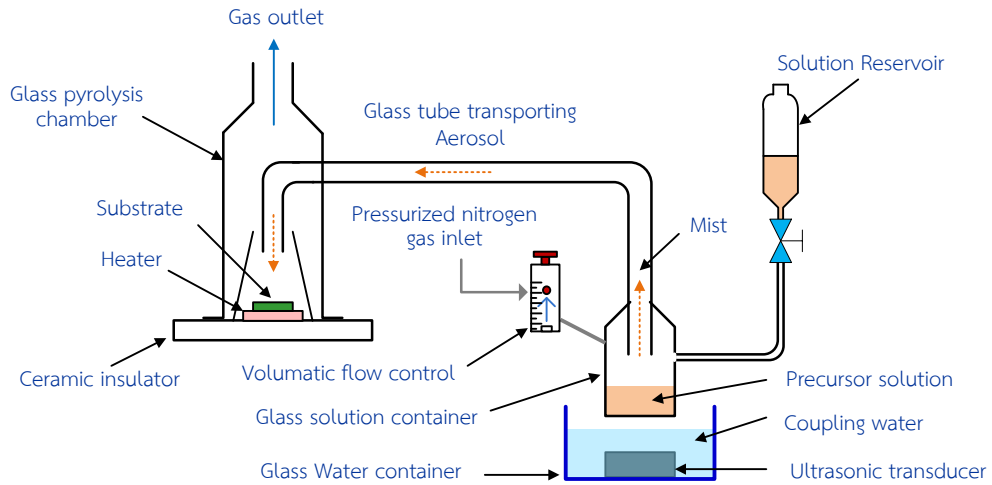
## 2.3 ผลการดำเนินงานวิจัย

การดำเนินงานวิจัยในโครงการ “การสังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่มีโครงสร้างระดับนาโนด้วยเทคนิค Ultrasonic Spray Pyrolysis (USP) เพื่อประยุกต์ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าสำหรับตัวเก็บประจุยิ่งยวด” ได้แบ่งออกเป็น 2 ช่วงด้วยกัน คือ ช่วงแรกเป็นการดำเนินการออกแบบและสร้างระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบาง และ ช่วงที่สองเป็นการดำเนินการสังเคราะห์ฟิล์มบางด้วยระบบที่ได้ทำการสร้างขึ้นพร้อมทั้งปรับปรุงระบบเพื่อให้สามารถสังเคราะห์ฟิล์มให้มีสมบัติได้ตามต้องการ

### 2.3.1 การพัฒนาระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ด้วย USP

ระบบการสังเคราะห์ฟิล์มด้วย USP ที่ได้ทำการสร้างขึ้นประกอบด้วย แหล่งกำเนิดคลื่นอัลตราโซนิก (Ultrasonic transducer) ทำหน้าสร้างละอองหมอกของสารละลายตั้งต้น (Atomization of Precursor solution) ท่อหรือระบบนำพา Precursor droplets ให้ตกลงสู่ฐานรองรับ ในบางระบบได้ทำการติดตั้งขดลวดให้ความร้อนไว้กับส่วนของท่อนำพานี้ เพื่อทำการระเหยองค์ประกอบที่ไม่ใช่องค์ประกอบของฟิล์มบางออกไป ก่อนที่จะเกิดการฟอร์มตัวกลายเป็นฟิล์มบางบนฐานรองรับ Pyrolysis เป็นบริเวณที่ทำการติดตั้งฐานรองรับ สำหรับระบบที่ไม่ได้ทำติดตั้งขดลวดให้ความร้อนไว้บริเวณส่วนของท่อนำพานั้น ก็จะทำให้การติดตั้งขดลวดให้ความร้อนไว้กับฐานรองรับพร้อมกับระบบควบคุมอุณหภูมิของฐานรองรับ ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้วิธีการนี้ โดยระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบางที่ได้ทำการสร้างขึ้นในงานวิจัยนี้จึงมีโครงสร้างเป็นไปตามดังไดอะแกรมรูปที่ 10

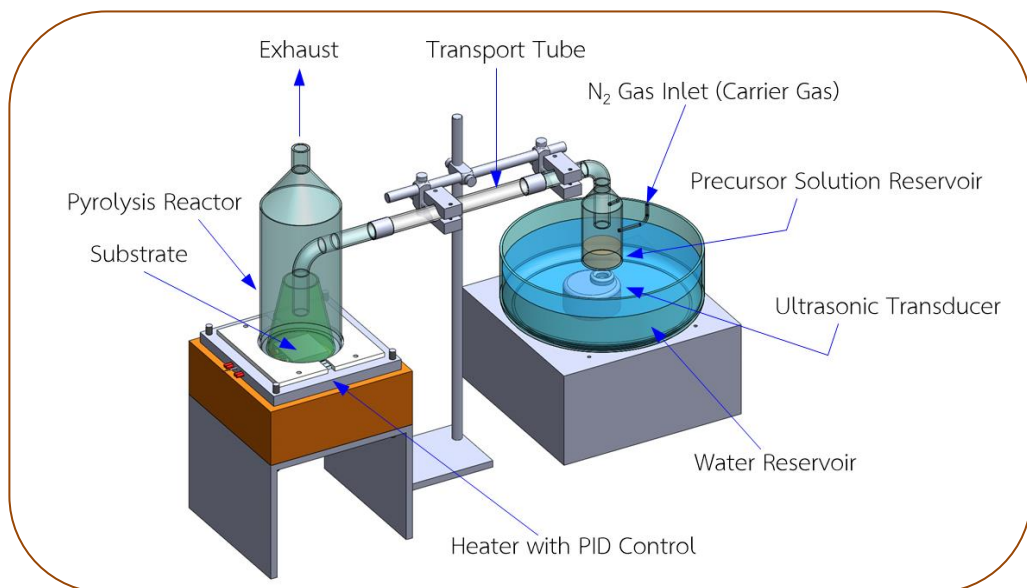




รูปที่ 10 ไดอะแกรมของระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบาง  $\text{SnO}_2$  ด้วยเทคนิค USP ที่จะทำการสร้างขึ้น

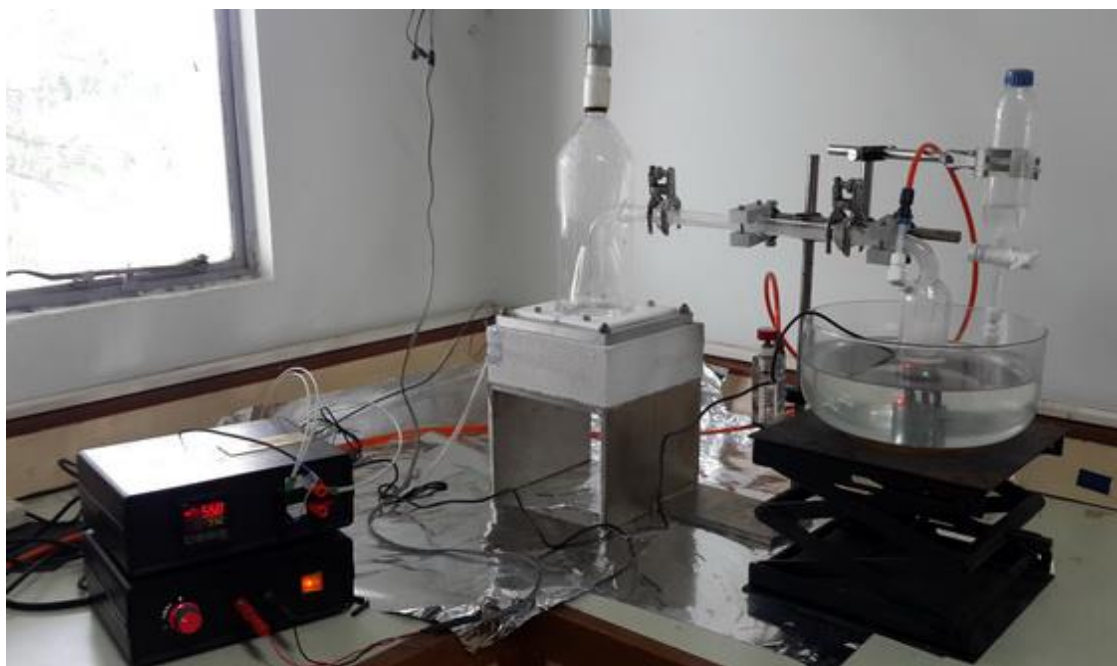
แหล่งกำเนิดคลื่นอัลตราโซนิกความถี่ 1.7 MHz จะถูกวางไว้ใต้ Precursor solution container และวางจมไว้ในน้ำที่ระดับความลึก 4 – 5 mm จากหลักการสร้างละอองหมอกด้วยคลื่นอัลตราโซนิกที่ระดับความลึกนี้จะเกิดการส่งผ่านพลังงานของคลื่นอย่างมีประสิทธิภาพสูงสุด แหล่งกำเนิดคลื่นนี้มีหน้าที่ในการทำให้สารละลายตั้งต้น (Precursor solution) บางส่วนกลายเป็นละอองหมอก (Precursor solution droplet) สารละลายตั้งต้นจะถูกบรรจุไว้ใน Precursor solution container ซึ่งวางอยู่บนผิวหน้า มีลักษณะเป็นขวดแก้ว ด้านข้างทางด้านล่างของ Solution container จะถูกเชื่อมต่อเข้ากับ Solution Reservoir ด้วยท่อแก้ว Ø ขนาด 6 mm ปากทางออกของ Solution Reservoir มีวาล์วเปิด-ปิด สารละลายใน Reservoir จะถูกเปิดให้ไหลเข้าไปใน Solution container เพื่อรักษาระดับของสารละลายให้มีค่าไม่ต่ำกว่าระดับหนึ่ง นอกจากนี้ทางด้านบนของ Solution container ยังมีช่องทางเข้าแก๊สไนโตรเจน ความบริสุทธิ์ 99.99% ซึ่งจะถูกอัดเข้ามาภายใน Solution container และถูกควบคุมอัตราการไหลด้วย Volumetric flow control แก๊สไนโตรเจนนี้ ทำหน้าที่เป็นแก๊สนำพาโดยจะนำพาละอองหมอกของสารละลายตั้งต้นให้เคลื่อนที่เข้าสู่ท่อนำพา

ท่อนำพาแก๊สทำมาจากท่อแก้วมีลักษณะเป็นท่อโค้งรูปตัว U โดยปลายด้านหนึ่งของท่อนำพานี้จะถูกต่อเชื่อมเข้ากับด้านบนของ Solution container ปลายอีกด้านของท่อนำพาจะถูกต่อเข้ากับด้านข้างของ Pyrolysis chamber โดย Precursor solution droplet จะถูกดันด้วยแก๊สนำพาให้เคลื่อนที่เข้าสู่ท่อนำพาและเมื่อเคลื่อนที่เข้าสู่ Pyrolysis chamber จะตกสะสมและเคลือบลงบนฐานรองรับ Pyrolysis chamber ทำมาจากแก้ว มีลักษณะเป็นโดมครอบปลายเปิด ปลายเปิดของ Pyrolysis chamber นี้ จะเป็นช่องทางออกของแก๊สและผลผลิตของปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นภายในระบบ ฐานรองรับพร้อมด้วยชุดลดให้ความร้อนจะถูกติดตั้งไว้ใน Pyrolysis chamber อุณหภูมิของฐานรองรับจะถูกควบคุมด้วย PID control ชุดชุดลดให้ความร้อนถูกติดตั้งเข้ากับฉนวนเซรามิก ชิ้นงานและส่วนประกอบต่าง ๆ ที่ประกอบกันขึ้นเป็นระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบางพร้อมทั้งวิธีการจับยึดชิ้นส่วนต่างๆ เข้าด้วยกันได้ถูกออกแบบและเขียนแบบขึ้น มีลักษณะเป็นดังรูปที่ 11



รูปที่ 11 ระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบาง  $\text{SnO}_2$  ด้วยเทคนิค UPS ที่ทำการออกแบบและเขียนแบบเพื่อทำการสร้าง

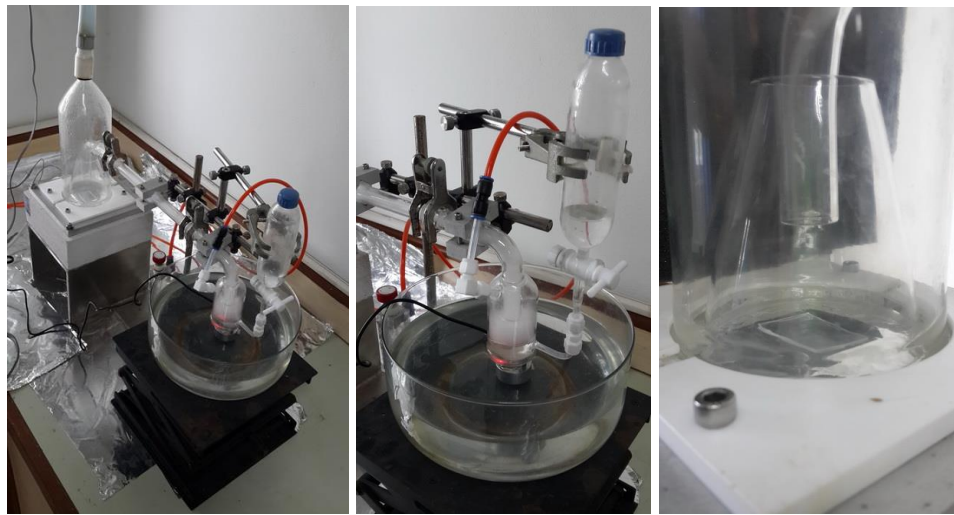
ระบบที่ได้ทำการสร้างขึ้นตามแบบดังรูปที่ 11 มีลักษณะเป็นดังภาพถ่ายดังรูปที่ 12 - 14 แหล่งกำเนิดคลื่นอัลตราโซนิกวางไว้ในอ่างแก้วขนาดใหญ่ที่มีน้ำอยู่ ขวดแก้วซึ่งบรรจุ  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ที่ถูกทำละลายด้วยเอทานอล จะถูกวางไว้ด้านบนของแหล่งกำเนิดคลื่นสารละลาย  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ถูกทำให้เป็น precursor droplets ได้ด้วยคลื่นอัลตราโซนิกที่ถูกส่งไปยังสารละลาย ผ่านทาง capillary wave ที่เกิดจากน้ำในอ่างแก้ว หลังจากนั้น precursor droplets จะเคลื่อนที่ไปยังฐานรองด้วยการนำพาของแก๊สผ่านทางท่อนำพา และ ตกลงบนฐานรอง ซึ่งอัตราการไหลของแก๊สนำพาจะถูกควบคุมด้วยตัวควบคุมอัตราการไหลของอากาศ แก๊สที่ใช้เป็นแก๊สนำพานั้นเป็นแก๊สไนโตรเจนความบริสุทธิ์ 99.99% ฐานรองรับนั้นจะถูกให้ความร้อนด้วยขดลวดความร้อนและถูกควบคุมอุณหภูมิด้วย PID control ให้มีค่าคงที่ค่าหนึ่งและสามารถปรับเปลี่ยนได้ โดยสามารถควบคุมได้ตั้งแต่  $25^\circ\text{C}$  ถึง  $1000^\circ\text{C}$  ในขณะที่ precursor droplets เคลื่อนที่ผ่านท่อนำพานั้น เอทานอลจะระเหยออกจาก precursor droplets ไปบางส่วน เนื่องจากเป็นสารที่มีความดันไอสูง หลังจากนั้นอนุภาคของดีบุกออกไซด์จะตกลงบนพื้นผิวของ



รูปที่ 12 ภาพถ่ายระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบาง  $\text{SnO}_2$  ด้วยเทคนิค UPS ที่ได้ทำการสร้างขึ้นตามแบบในรูปที่ 11 พร้อมด้วยกล่องควบคุมการทำงานของพัดลมดูดอากาศและ PID control



รูปที่ 13 ภาพถ่ายระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบาง  $\text{SnO}_2$  ด้วยเทคนิค UPS (a) มุมมองด้านหน้า (b) มุมมองด้านบน

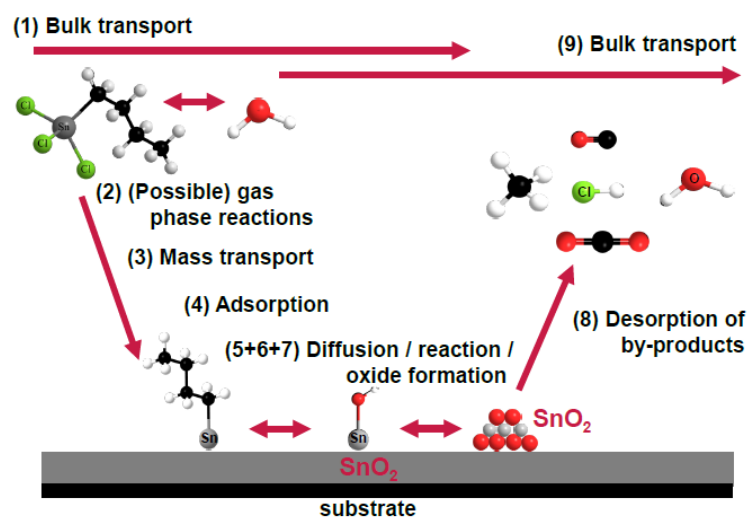


รูปที่ 14 ภาพถ่ายระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบาง  $\text{SnO}_2$  ด้วยเทคนิค UPS ขณะที่แหล่งกำเนิดคลื่นอัลตราโซนิกกำลังทำให้เกิด atomization of precursor solution (a) ภาพโดยรวมของระบบ (b) atomization of precursor solution ที่กำลังเกิดขึ้นใน Solution container (c) Pyrolysis chamber และ Glass substrate

### 2.3.2 Growth mechanism

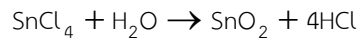
สำหรับกระบวนการการเกิดฟิล์มบาง  $\text{SnO}_2$  ด้วย aerosol spray pyrolysis technique เกิดขึ้นได้ต้องมีส่วนประกอบ 4 ส่วนนี้ด้วยกันคือ Precursor droplet ที่มี Sn ประกอบอยู่ด้วย, แหล่งกำเนิด oxygen, แก๊สนำพา และ ฐานรองรับ โดยขั้นตอนในการเกิดหรือฟอร์มตัวกลายเป็นฟิล์มบาง  $\text{SnO}_2$  บนฐานรองรับเป็นไปตามดังรูปที่ 15 ซึ่งจะมีขั้นตอนที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการการเกิดเป็นฟิล์มบางได้แก่

1. Bulk transport towards the surface
2. (Possible) gas phase reactions
3. Mass transport towards the surface
4. Adsorption at the surface
5. Diffusion of adsorbents at the surface
6. Reaction at the surface
7. Oxide formation
8. Desorption of gaseous reaction products
9. Bulk transport from the surface

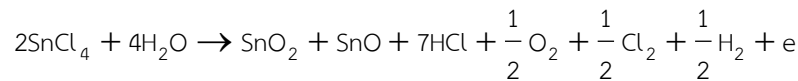


รูปที่ 15 ขั้นตอนการเกิดฟิล์มบาง  $\text{SnO}_2$  บนฐานรองรับ [16]

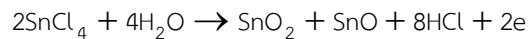
สำหรับ Aerosol spray pyrolysis พิล์มบาง SnO<sub>2</sub> ที่เกิดจากการเตรียมด้วยสารตั้งต้น Stannic chloride pentahydrate (SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O) จะเป็นไปตามสมการทางเคมี [17] ดังนี้



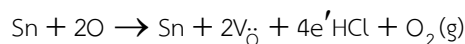
แต่อย่างไรก็ตามถ้าการเตรียมฟิล์ม SnO<sub>2</sub> แล้วเกิด formation of SnO<sub>2</sub> phase อย่างเดียว จะมีผลทำให้ฟิล์มบางมีสมบัติทางไฟฟ้าเป็นฉนวน ความนำไฟฟ้าของ SnO<sub>2</sub> thin film เกิดขึ้นเนื่องจากการสูญเสียสัดส่วนทางเคมี หรือ เกิด nonstoichiometric นั่นคือ จะต้องเกิด SnO phase ด้วย ซึ่งยังผลทำให้เกิด oxygen vacancy ขึ้นด้วย โดย chemical reaction ที่เกิด SnO Phase เป็นดังนี้



และ



โดย defect reaction ที่ formation of oxygen vacancy ซึ่งสามารถเกิดขึ้นได้ เป็นไปตามสมการทางเคมีดังนี้



ดังนั้น การเตรียมฟิล์มบาง SnO<sub>2</sub> นอกจากจะมี SnO<sub>2</sub> phase แล้ว ฟิล์มบางยังจะมี SnO<sub>2-x</sub>(V<sub>O</sub>)<sub>x</sub>e'<sub>2x</sub> เกิดขึ้นในเนื้อฟิล์มด้วย เมื่อ x คือ สัดส่วนที่ทำให้เกิด nonstoichiometry V<sub>O</sub> คือ doubly ionized oxygen vacancy และ e'<sub>2x</sub> คือ อิเล็กตรอนสำหรับ charge neutrality

### 2.3.3 ผลการทดสอบการทำงานของระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ด้วย USP

เพื่อเป็นการทดสอบระบบที่ได้ทำการสร้างและพัฒนาขึ้นในเบื้องต้นได้ทำการสังเคราะห์ฟิล์มบาง SnO<sub>2</sub> ขึ้น ด้วยเงื่อนไขของพารามิเตอร์ (Process Parameters) แสดงดังตารางที่ 1 โดยฟิล์มบางจะถูกเคลือบลงบน Pyrex glass substrate ก่อนนำไปใช้งานฐานรองรับนี้จะถูกทำความสะอาดด้วยสบู่เหลว (Soap clean) แล้วทำการล้างออกด้วยน้ำกลั่น และ ตามด้วยการแช่ในอ่างอัลตราโซนิกด้วย DI Water เป็นเวลา 15 นาที หลังจากนั้นไปแช่ต่อในอ่างอัลตราโซนิกด้วย Acetone, Methanol และ DI Water ขึ้นตอนละ 15 นาที แล้วจึงเป่าให้แห้งด้วยไนโตรเจน

Stannic chloride pentahydrate (SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, Sigma-aldrich, 99.8%) จะถูกนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับเป็นแหล่งกำเนิด Sn นั้น ซึ่งจะถูกละลายด้วยเอทานอลที่ความเข้มข้น 5 ค่าด้วยกันคือ 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 และ 0.30 M สารละลาย SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O นี้จะถูกนำไปกวนด้วย magnetic stirrer ที่อุณหภูมิ 60 °C จนเป็นสารละลายสีใส แล้วจึงทำการเติม HCl ความเข้มข้น 0.2 M จำนวน 4 ml กวนต่อด้วย magnetic stirrer อีกเป็นเวลา 10 นาที จึงสามารถนำไปใช้งานได้ สารละลาย SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O พร้อมด้วย HCl จะถูกเติมลงใน Precursor Solution Container และถูกทำให้เป็นละอองหมอก ด้วยคลื่นอัลตราโซนิก โอนี้จะถูกนำไปตกลงบนฐานรองรับด้วยแก๊สไนโตรเจนที่มีอัตราการไหลของแก๊ส 0.05 L/min ในขณะที่ทำการสังเคราะห์ฟิล์มฐานรองรับนั้นถูกให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 300 °C ฐานรองรับที่ใช้งานนี้เป็นแผ่นแก้วควอทซ์ เวลาที่ใช้ในการปลูกฟิล์ม (deposition time) 3 h หลังจากกระบวนการสังเคราะห์ฟิล์มเสร็จสิ้น ฟิล์มซึ่งอยู่บนฐานรองรับจะถูกนำไปอบต่อที่อุณหภูมิ 500 °C ด้วยอัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ 1 °C/min และทิ้งไว้ที่ 500 °C เป็นเวลา 30 นาที หลังจากนั้นฟิล์มจะถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่าง ๆ ดังนี้

ตารางที่ 1 เงื่อนไขพารามิเตอร์ของกระบวนการ

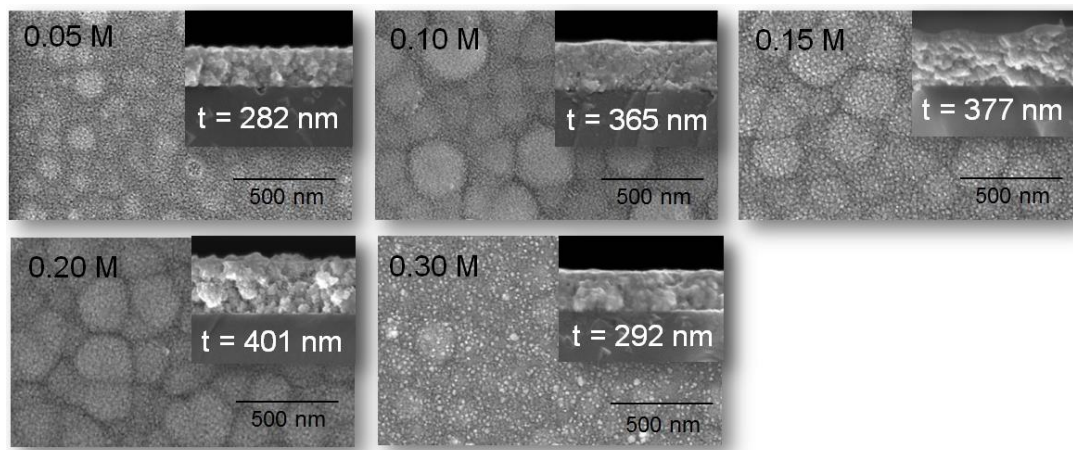
| Process parameter                | Experimental condition            |
|----------------------------------|-----------------------------------|
| Precursor solution concentration | 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 และ 0.30 M |
| Substrate                        | Pyrex                             |
| Carrier gas flow rate            | 0.05 L/min                        |
| Substrate temperature            | 300 °C                            |
| Deposition time                  | 3 h                               |
| Annealing temperature            | 500 °C                            |
| Annealing time                   | 30 min                            |



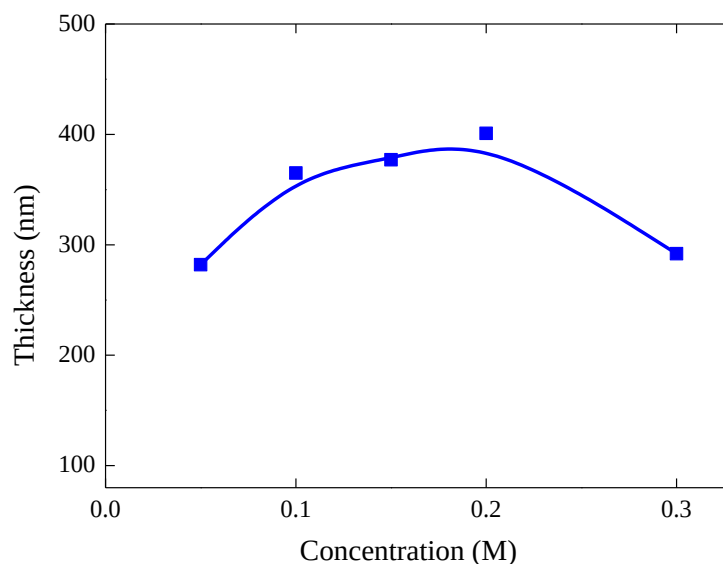
- X-ray diffraction XRD : a PHILIPS X'Pert-MPD diffractometer using the Cu-K $\alpha$  radiation (1.5406 Å)
- Raman Spectroscopy : a NT-MDT NTEGRA spectra Raman system with He-Ne laser excitation wavelength of 632.8 nm
- FE-SEM with EDX : a Hitachi S-4700 FE-SEM
- UV-Vis Transmission spectroscopy : a system setup that consists of an OcenOptics DH2000-BAL deuterium tungsten halogen light source and an OcenOptic USB4000 Fiber Optic spectrometer
- Four-point probe : a Signatone SP4-50045TRS four point probe head at room temperature
- van der Pauw and Hall effect measurement under a magnetic field of 5000 gauss

### 2.3.2.1 ผลการถ่ายภาพพื้นผิวด้วย FE-SEM

ในเบื้องต้นผู้ทำการวิจัยได้เริ่มทำการศึกษาความเข้มข้นของ  $\text{SnCl}_4$  precursor ซึ่งเป็น process parameters หนึ่งที่สำคัญที่มีผลต่อสมบัติฟิล์มบางเป็นอย่างมาก โดย topography และ cross-section view ของฟิล์มที่ได้จากการถ่ายภาพ FESEM เป็นดังรูปที่ 15 ความหนาของฟิล์มที่เปลี่ยนไปตามความเข้มข้นแสดงดังกราฟรูปที่ 16

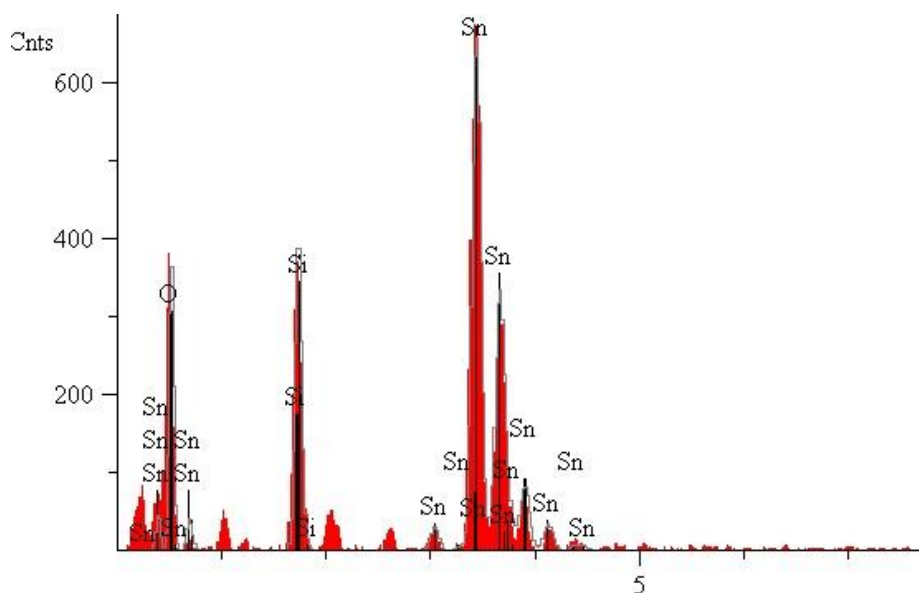


รูปที่ 16 ภาพถ่าย FE-SEM ของฟิล์มบางที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ ultrasonic generator ที่ประสิทธิภาพในการกำเนิดคลื่นไม่สม่ำเสมอและเสื่อมอย่างรวดเร็ว ที่ molarity ของ  $\text{SnCl}_4$  ที่ค่าต่าง ๆ



รูปที่ 17 ความหนาของฟิล์มบาง  $\text{SnO}_2$  ที่ค่าความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้น  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$





รูปที่ 18 EDX spectra ของฟิล์มบาง  $\text{SnO}_2$

ตารางที่ 2 องค์ประกอบธาตุของฟิล์มบาง  $\text{SnO}_2$  ที่ค่าความเข้มข้น  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ค่าต่าง ๆ

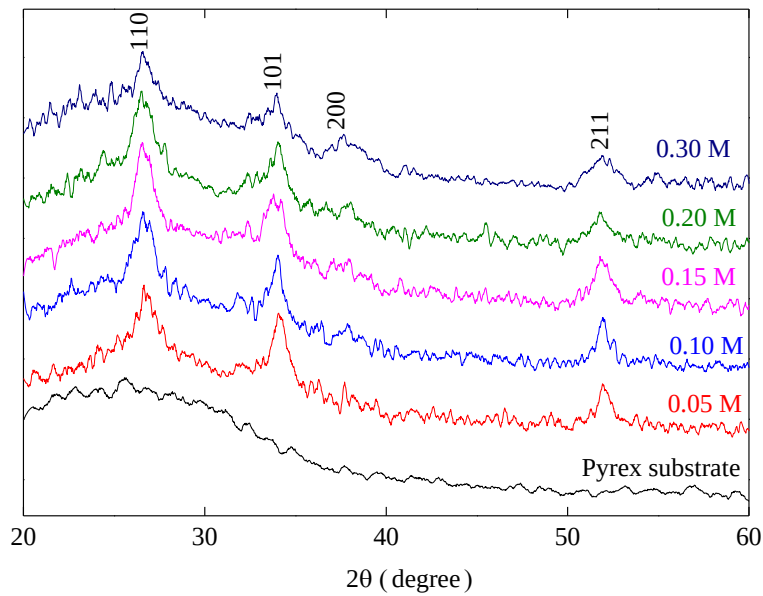
| SnCl <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O Concentration<br>[M] | at%   |       |
|-----------------------------------------------------------|-------|-------|
|                                                           | Sn    | O     |
| 0.05                                                      | 44.50 | 46.92 |
| 0.10                                                      | 41.77 | 49.86 |
| 0.15                                                      | 50.47 | 46.55 |
| 0.20                                                      | 49.80 | 45.84 |
| 0.30                                                      | 45.80 | 45.60 |

### 2.3.2.2 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิค EDX

จากการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิค EDX พบว่า มี Sn, O และ Si เป็นองค์ประกอบของฟิล์มบาง ดังรูปที่ 18 โดย Si เกิดจากองค์ประกอบของฐานรองรับซึ่งเป็นแก้ว และ เมื่อนำมาหา at% พบว่า มีอัตราส่วนระหว่าง Sn กับ O ใกล้เคียงกับ 1 : 1 ดังแสดงในตารางที่ 2 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางที่ได้อาจจะมี SnO phase อยู่ปะปนด้วย หรือ อาจเกิดขึ้นเนื่องจากภายในฟิล์มเกิด Point defect แบบ Oxygen vacancy ทำให้ อัตราส่วนทางเคมีเปลี่ยนไป (Nonstoichiometric) แต่อย่างไรก็ตามการวิเคราะห์ด้วย EDX จะสามารถบ่งบอกได้เพียงแต่ว่าสารตัวอย่างประกอบด้วยธาตุหรือองค์ประกอบใดบ้าง แต่ไม่สามารถบ่งบอกได้ว่า ธาตุที่ปรากฏอยู่นั้นมีพันธะเคมีกันอย่างไร

### 2.3.2.3 ผลการวิเคราะห์สัณฐานฟิล์มด้วย XRD

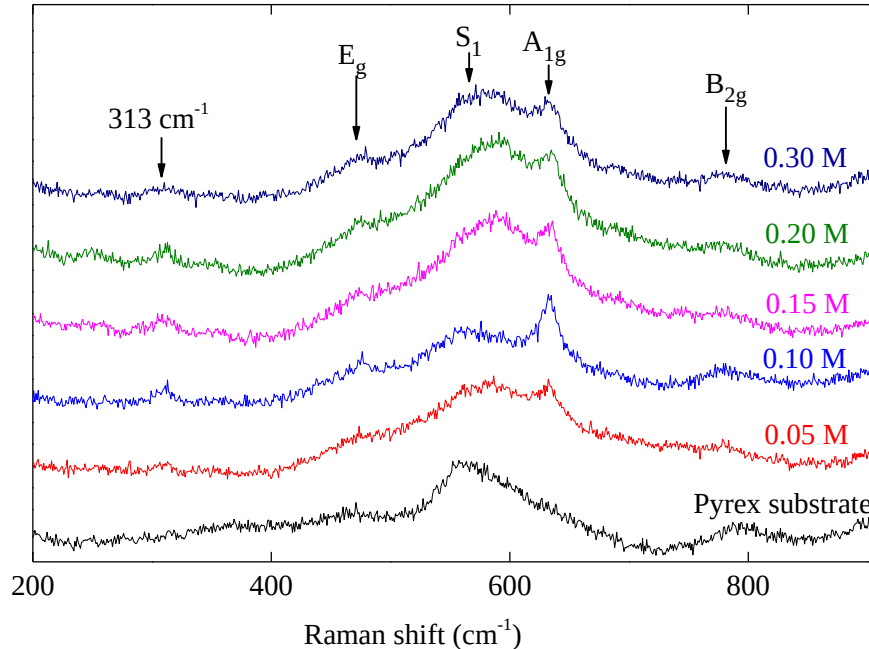
จากผลการวิเคราะห์ Phase และ ระนาบโครงผลึก (crystalline planes) ของฟิล์มบางที่ได้ทำการสังเคราะห์ขึ้น พบว่า XRD patterns เกิด peak มุม  $2\theta$  ที่ตำแหน่ง  $26.5^\circ$ ,  $33.8^\circ$ ,  $37.1^\circ$  and  $51.7^\circ$  ซึ่งสอดคล้องกับระนาบผลึก (110), (101), (200) และ (211) ซึ่งเป็นตำแหน่งระนาบผลึกของฟิล์มบาง  $\text{SnO}_2$  ที่มีโครงผลึกแบบ tetragonal rutile (อ้างอิงตาม JCPDS Card No. 041-1445) XRD patterns ของฟิล์มบางที่ความเข้มข้นของ Precursor solution ที่ค่าต่าง ๆ และ ของฐานรองรับ แสดงดังรูปที่ 19 จากรูปเห็นได้ว่า XRD patterns ไม่แสดงตำแหน่งพิกของโลหะ Sn และ SnO phase แต่อย่างไรก็ตาม FWHM ของพิกแต่ละพิกค่อนข้างกว้าง (broaden) ซึ่งแสดงว่าขนาดของเม็ดผลึกค่อนข้างเล็กจนถึงได้ว่าฟิล์มบางที่ได้ทำการปลูกขึ้นมีนั้นเป็น Nanocrystalline structure



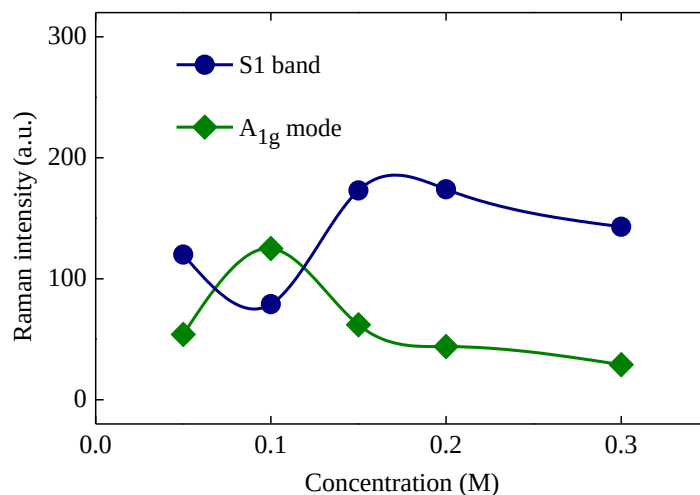
รูปที่ 19 XRD patterns ของฐานรองรับแก้ว pyrex และ ฟิล์มบาง  $\text{SnO}_2$  ที่เตรียมจากความเข้มข้นของสารละลาย  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ค่าต่าง ๆ กัน : 0.05 M, 0.10 M, 0.15 M, 0.20 M และ 0.30 M.

#### 2.3.2.4 ผลการวิเคราะห์สมบัติฟิล์มด้วย Raman Spectroscopy

Raman spectroscopy เป็นเทคนิคที่สามารถบ่งบอกได้ว่าฟิล์มที่ได้ทำการสังเคราะห์เป็นฟิล์มบางของ  $\text{SnO}_2$  หรือมี Atomic-bonding ในลักษณะใด สำหรับฟิล์มบางที่มีโครงสร้างเป็น  $\text{SnO}_2$  แบบ rutile phase จะต้องเกิด Active Raman modes  $E_g$ ,  $A_{1g}$  และ  $B_{2g}$  ที่ตำแหน่ง  $\sim 471$ ,  $\sim 633$  และ  $\sim 773 \text{ cm}^{-1}$  ตามลำดับ ผลการวัด atomic-bonding ของฟิล์มบางที่ได้ทำการสังเคราะห์แสดงดังรูปที่ 20 จากรูปเห็นได้ว่า Raman spectra ของฟิล์มบางแสดงแถบกว้าง (broad band) ที่มีกึ่งกลางของแถบอยู่ที่ตำแหน่ง Raman shift  $\sim 313$ ,  $\sim 473$ ,  $\sim 574$  และ  $\sim 775 \text{ cm}^{-1}$  และมีเพียงพีกเดียวที่ตำแหน่ง  $633 \text{ cm}^{-1}$  ที่เกิดขึ้นอย่างค่อนข้างชัดเจน ซึ่งแสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางที่สังเคราะห์ได้เป็นฟิล์มบางของ  $\text{SnO}_2$  และมีโครงสร้างแบบ rutile



รูปที่ 20 Raman spectra ของฐานรองรับแก้ว pyrex และ ฟิล์มบาง  $\text{SnO}_2$  ที่เตรียมจากความเข้มข้นของสารละลาย  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ค่าต่าง ๆ กัน : 0.05 M, 0.10 M, 0.15 M, 0.20 M และ 0.30 M

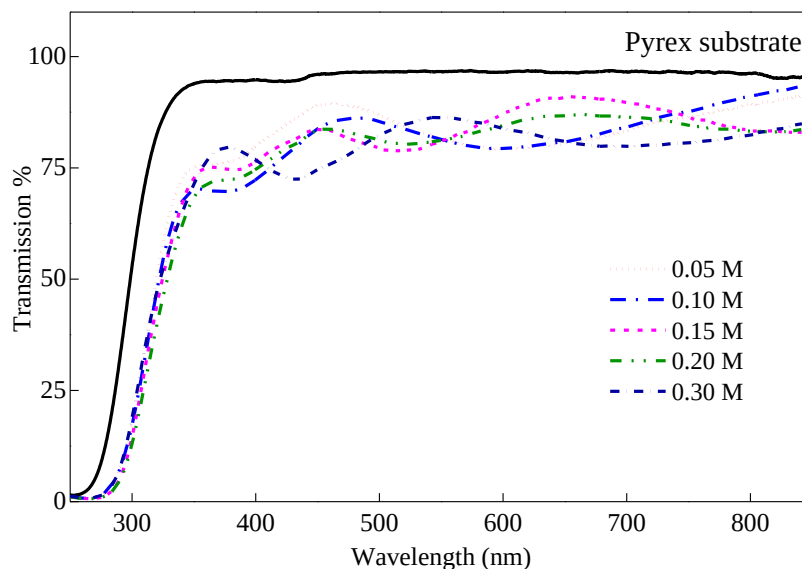


รูปที่ 21 ผลของความเข้มข้นของสารละลาย  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ที่มีต่อความเข้ม Raman A<sub>1g</sub> mode และ Raman S1 band

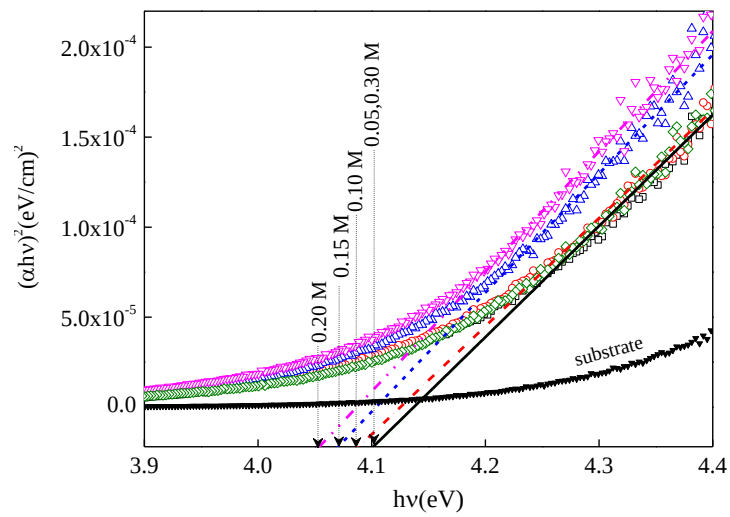
นอกจากนี้ Raman spectra ยังแสดงให้เห็นว่า ความเข้มข้นของสารตั้งต้น  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  มีผลต่อความสูงของพีค Raman A<sub>1g</sub> mode ( $\sim 633 \text{ cm}^{-1}$ ) และ Raman band (S1) ที่ตำแหน่งกึ่งแถบ  $575 \text{ cm}^{-1}$  ดังแสดงดังกราฟรูปที่ 21 โดยความสูงของพีคที่ตำแหน่งของ Raman A<sub>1g</sub> mode มีความสัมพันธ์โดยตรงกับขนาดของเม็ดผลึก (Crystallite size) ส่วนความสูงกึ่งกลางแถบ S1 มีความสัมพันธ์กับ in-plane oxygen vacancy ( $\text{V}_\text{o}$ ) จากกราฟเห็นได้ว่า เมื่อทำการสังเคราะห์ฟิล์มบางด้วยสารตั้งต้นที่มีความเข้มข้น 0.10 M จะส่งผลทำให้ Raman A<sub>1g</sub> mode มีความเข้มสูงสุด นั้นหมายความว่า ฟิล์มบางที่ความเข้มข้น 0.10 M มี crystallite size ขนาดใหญ่ที่สุด ซึ่งผลการวิเคราะห์ตรงกับผลที่ได้จาก XRD patterns ในรูปที่ 19 นอกจากนี้การสังเคราะห์ฟิล์มบางด้วยความเข้มข้น 0.10 M ยังเป็นผลทำให้เกิด oxygen vacancy น้อยกว่ากรณีอื่น ๆ นั้นหมายความว่า ฟิล์มบางที่ได้จาก 0.10 M อาจจะมีสามารถในการนำไฟฟ้าค่อนข้างต่ำหรือมีสภาพต้านทานทางไฟฟ้าค่อนข้างสูงเมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มบางที่เตรียมด้วยกรณีอื่น ๆ และฟิล์มที่สังเคราะห์ด้วยความเข้มข้นของสารละลาย 0.30 M จะมีสภาพต้านทานทางไฟฟ้าน้อยสุด

#### 2.3.2.5 ผลการวิเคราะห์สมบัติฟิล์มด้วย UV-Vis transmission spectroscopy

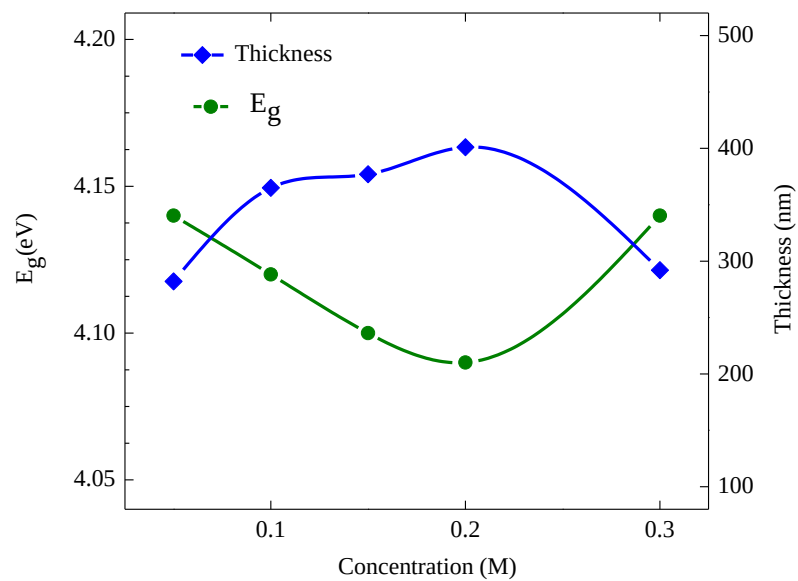
จากการวัดสมบัติทางแสงของฟิล์มบางด้วย UV-Vis Transmission spectroscopy พบว่า ฟิล์มบางมีเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านแสงประมาณ 80% ในช่วงแสงความยาวคลื่น 400-900 nm ดังรูปที่ 22 และ จากการวิเคราะห์ Transmission spectrum พบว่า Energy gap ของฟิล์มบางมีค่าอยู่ระหว่าง 4.09 - 4.14 eV ดังรูปที่ 23 โดยความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายกับ Energy gap แสดงดังรูปที่ 24



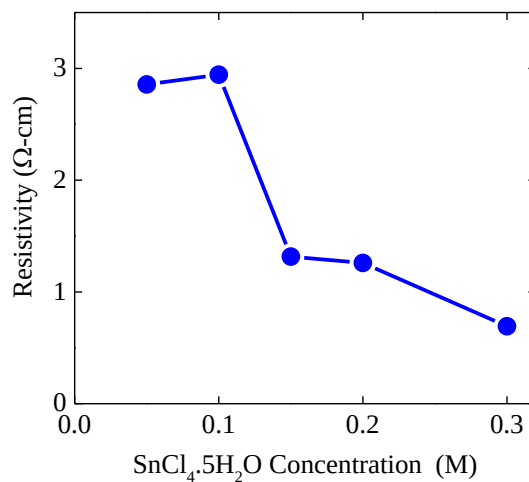
รูปที่ 22 Transmission spectra ของฟิล์มบาง  $\text{SnO}_2$  เมื่อความเข้มข้นของสารละลาย  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  มีค่าเป็น 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 และ 0.30 M



รูปที่ 23 ผลของการใช้ข้อมูลที่ได้จาก Transmission spectra ในการหา Energy gap ของฟิล์มบาง  $\text{SnO}_2$  เมื่อความเข้มข้นของสารละลาย  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  มีค่าเป็น 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 และ 0.30 M



รูปที่ 24 ผลของความเข้มข้นของสารละลาย  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ที่มีต่อ Energy gap และ ความหนาของฟิล์มที่ได้จากภาพตัดขวาง FE-SEM



รูปที่ 25 ผลของความเข้มข้นของสารละลาย  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ที่มีต่อค่าความต้านทานทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง

### 2.3.2.6 ผลการวิเคราะห์สมบัติฟิล์มด้วย Collinear four-point probe

สำหรับการวัดสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มด้วย four-point probe technique พบว่า ค่าสภาพความต้านทานทางไฟฟ้าของฟิล์มบางมีความสัมพันธ์กับค่าความเข้มข้นของสารละลาย  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ดังกราฟรูปที่ 25 โดยจากการทดลองพบว่าเมื่อความเข้มข้นของสารละลายมีค่าเป็น 0.05 และ 0.10 M จะทำให้ฟิล์มบางมีค่าสภาพความต้านทานใกล้เคียงกันที่ค่า  $3.0 \Omega\text{-cm}$  และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายเป็น 0.30 M สภาพความต้านทานทางไฟฟ้าของฟิล์มบางจะมีค่าลดลงเหลือ  $0.5 \Omega\text{-cm}$  ซึ่งผลการวัดสมบัติทางไฟฟ้าสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ Raman S1 band ที่เปลี่ยนแปลงไปกับความเข้มข้น

จากผลการวัดสมบัติของฟิล์มบางด้วยเทคนิคต่าง ๆ เมื่อนำผลของ XRD มาเชื่อมโยงกับผลการวัดที่ได้จาก four-point probe พบว่า ยังมีความขัดแย้งกันอยู่ ทั้งนี้เนื่องจากเมื่อเพิ่มความเข้มข้นจนถึง 0.30 M พบว่าฟิล์มบางมีความเป็นผลึกน้อยลงหรือกล่าวได้อีกนัยหนึ่งว่า ฟิล์มบางที่ปลูกด้วยความเข้มข้นมี grain boundary มากกว่าทุกกรณี ซึ่ง grain boundary จะส่งผลทำให้สภาพต้านทานทางไฟฟ้ามีค่าสูง แต่เมื่อทำการวัดด้วยเทคนิค four-point probe กลับพบว่า ฟิล์มบางที่ความเข้มข้น 0.30 M มีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าน้อยสุด ซึ่งสาเหตุดังกล่าวจะได้กล่าวถึงต่อไป

หลังจากนั้นได้ทำการสังเคราะห์ฟิล์มบางด้วยเงื่อนไขเดียวกันซ้ำกัน 4 ครั้ง โดยทำการวิเคราะห์เฉพาะ optical properties และ electrical properties ซึ่งใช้ UV-Vis transmission spectroscopy และ four-point probe ซึ่งเป็นเทคนิคที่วัดได้ภายในห้องปฏิบัติการ โดย optical thin-film thickness และ electrical resistivity มีค่าที่ค่อนข้าง ยังพบอีกว่า แนวโน้มของความสัมพันธ์ระหว่าง optical thin-film thickness และ Resistivity กับความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้นนั้นเปลี่ยนแปลงไป หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งว่า ไม่สามารถทำการทดลองซ้ำได้

จากการวิเคราะห์ปัญหาดังกล่าว คาดว่าน่าจะเกิดขึ้นเนื่องจากความสม่ำเสมอของอัตราการสร้างหมอก หรือ atomized precursor droplet ของหัวกำเนิดคลื่นอัลตราโซนิกในแต่ละครั้งที่ไม่เหมือนกัน ปริมาณหรือความหนาแน่นของหมอก หรือ atomized precursor droplet มีค่าที่ไม่คงที่มากบ้างน้อยบ้าง ซึ่งคาดว่าเกิดขึ้นเนื่องจากประสิทธิภาพการทำงานของหัวกำเนิดคลื่นอัลตราโซนิก และนอกจากนี้ยังพบอีกว่า อัตราการไหลเข้าของแก๊สสไนพา และ อัตราการไหลออกยังไม่สมดุลกัน โดย อัตราการกำเนิดหมอกนั้นน้อยกว่าอัตราการสูญเสีย จึงยังต้องทำการปรับปรุงระบบเพื่อให้อัตราการไหลเข้าของแก๊สสมดุลกับอัตราการดูดออก เนื่องจากอัตราทั้งสองนี้มีความสัมพันธ์โดยตรงกับอัตราการเกิดฟิล์มบาง ซึ่งจากการคำนวณโดยใช้ข้อมูลจาก Transmission spectroscopy ทำให้ทราบว่าความหนาของฟิล์มบางมีค่าอยู่ในช่วง 200 – 400 nm โดยฟิล์มที่ได้จากความเข้มข้นของสารละลาย 0.2 M มีค่าสูงสุด ซึ่งจากเวลาที่ใช้ในการปลูก 3 ชั่วโมง รวมทั้งยังไม่สามารถควบคุมสมบัติของฟิล์มได้อย่างคงที่ เช่น ความหนา (ซึ่งได้จากการคำนวณ)

สำหรับการแก้ปัญหาในข้างต้นนั้น ผู้ทำวิจัยได้พบว่า ส่วนหนึ่งของปัญหาเกิดขึ้นเนื่องจากแหล่งกำเนิดคลื่นอัลตราโซนิก โดยประสิทธิภาพการกำเนิดคลื่นของแหล่งกำเนิดลดลงอย่างรวดเร็ว จึงได้ทำการเปลี่ยนแหล่งกำเนิดใหม่ รวมทั้งสร้างและติดตั้งชุดควบคุมความเร็วให้กับระบบดูดแก๊ส หลังจากนั้นได้ทำการทดลองสังเคราะห์ฟิล์มบางด้วยเงื่อนไขเดียวกันซ้ำกัน 3 ครั้ง พบว่าสามารถควบคุมความหนาของฟิล์มบาง โดยมีค่าความไม่แน่นอน 20 nm ซึ่งผลการทดลองสังเคราะห์ฟิล์มบางที่มีการเปลี่ยนหัวกำเนิดคลื่นอัลตราโซนิกและลดอัตราการดูดออกของแก๊สเป็นดังในหัวข้อถัดไป

### 2.3.4 ผลการทดสอบการทำงานของระบบสังเคราะห์ฟิล์มบางตีบุกออกไซด์ด้วย USP ที่ได้ทำการปรับปรุงระบบ - ผลของความเข้มข้นสารละลายตั้งต้น

เงื่อนไขในการทดลองการสังเคราะห์ฟิล์มบางแสดงดังตารางที่ 3 ซึ่งฟิล์มบางจะถูกเคลือบอยู่บนฐานรองรับ Quartz เพื่อรองรับอุณหภูมิที่ใช้ในการอบมากกว่า  $500^\circ\text{C}$

ตารางที่ 3 เงื่อนไขในการสังเคราะห์ฟิล์มบางหลังจากที่มีการปรับปรุงระบบ

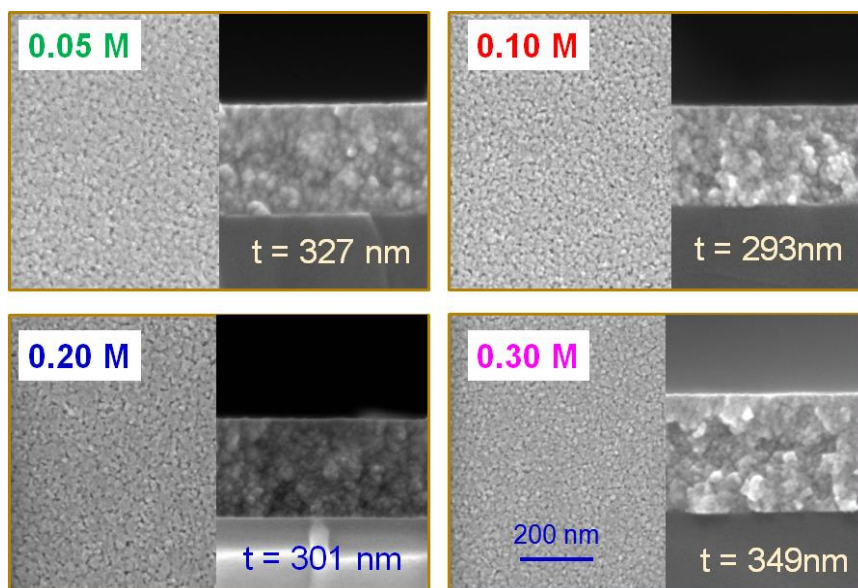
| Process parameter                | Experimental condition      |
|----------------------------------|-----------------------------|
| Precursor solution concentration | 0.05, 0.10, 0.20 และ 0.30 M |
| Substrate                        | Quartz                      |
| Carrier gas flow rate            | 0.05 L/min                  |
| Substrate temperature            | 300 $^\circ\text{C}$        |
| Deposition time                  | 3 h                         |
| Annealing temperature            | 500 $^\circ\text{C}$        |
| Annealing time                   | 30 min                      |



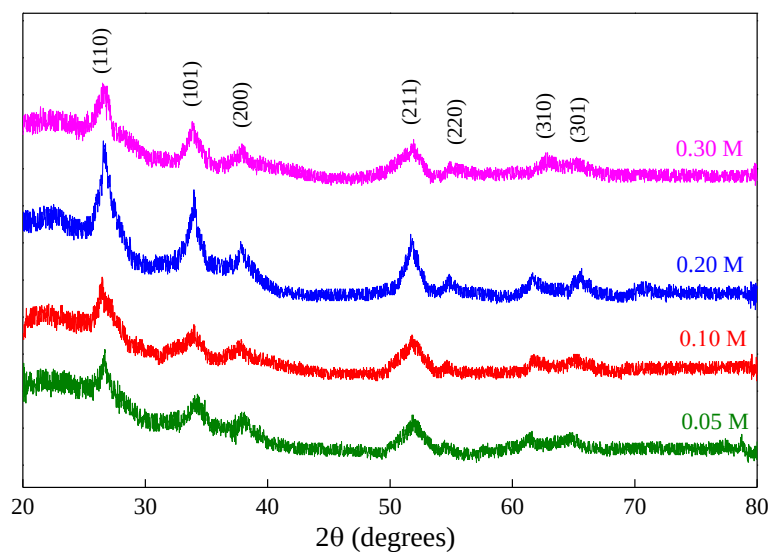
### 2.3.3.1 ผลการถ่ายภาพพื้นผิวด้วย FE-SEM

Surface morphology และ cross – section view ของฟิล์มบางที่ได้การสังเคราะห์ฟิล์มหลังจากที่มีการเปลี่ยน ultrasonic generator เป็นรุ่นและยี่ห้อใหม่ แสดงดังรูปที่ 26 และ เมื่อทำการทดลองซ้ำซึ่งพบว่าเมื่อทำการทดลองสังเคราะห์ฟิล์มที่ความเข้มข้นของ  $\text{SnCl}_4$  มีค่า 0.20 M ได้ค่าความหนาฟิล์มบางที่  $304 \pm 25$  nm รวมทั้งฟิล์มมีความสม่ำเสมอมากขึ้นอย่างเห็นได้ชัด

เมื่อความเข้มข้นของ  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0.05 M เป็น 0.20 M ความหนาของฟิล์มบางมีค่าลดลง แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นอีกเป็น 0.30 M ความหนาของฟิล์มบางกลับมีเพิ่มขึ้นอีก ทั้งนี้อาจเกิดขึ้นเนื่องจากระดับ impurity และ defect ที่เกิดขึ้นในเนื้อฟิล์ม เมื่อระดับความเข้มข้นของ  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ต่ำนั้น จะส่งเสริมทำให้เกิด formation of SnO phase ทั้งนี้เนื่องจากปริมาณ available oxygen มีอยู่มาก เมื่อความเข้มข้น  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  เพิ่มขึ้น  $\text{Sn}^{4+}$  จะมีปริมาณมากขึ้นเมื่อเทียบกับ oxygen ส่งเสริมทำให้เกิด formation of  $\text{SnO}_2$  phase formation มากขึ้น และ formation of SnO phase น้อยลง เนื่องจาก available oxygen ที่สามารถเกิดเป็น SnO phase น้อยลงไป แต่ถ้า ความเข้มข้น  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  มีค่าเพิ่มขึ้นอีก จะส่งผลทำให้ Precursor droplet ที่ตกลงสู่ฐานรองรับไม่สามารถ decomposition ได้ทั้งหมด เนื่องจากพลังงานหรือปริมาณความร้อนจากฐานรองรับไม่เพียงพอต่อปริมาณของ droplet ที่ตกลงสู่ฐานรองรับที่มี Sn มีองค์ประกอบ ผลทำให้เกิด impurity มากขึ้น ซึ่ง impurity ดังกล่าวมีผลต่อ nucleation density และ growth rate



รูปที่ 26 ภาพถ่าย FE-SEM ของฟิล์มบางที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ ultrasonic generator ที่ประสิทธิภาพในการกำเนิดคลื่นค่อนข้างคงที่ molarity ของ  $\text{SnCl}_4$  ที่ค่าต่าง ๆ



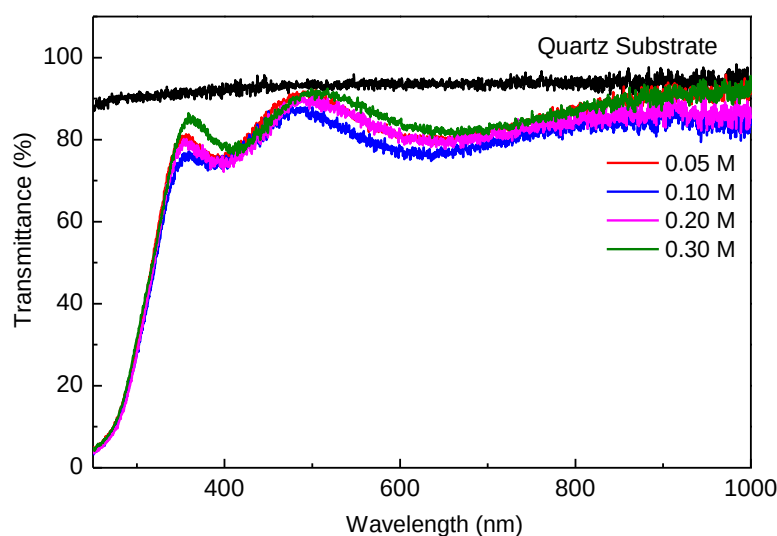
รูปที่ 27 XRD patterns ที่ค่า molarity ของ  $\text{SnCl}_4$  ที่ค่าต่าง ๆ

### 2.3.3.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วย XRD

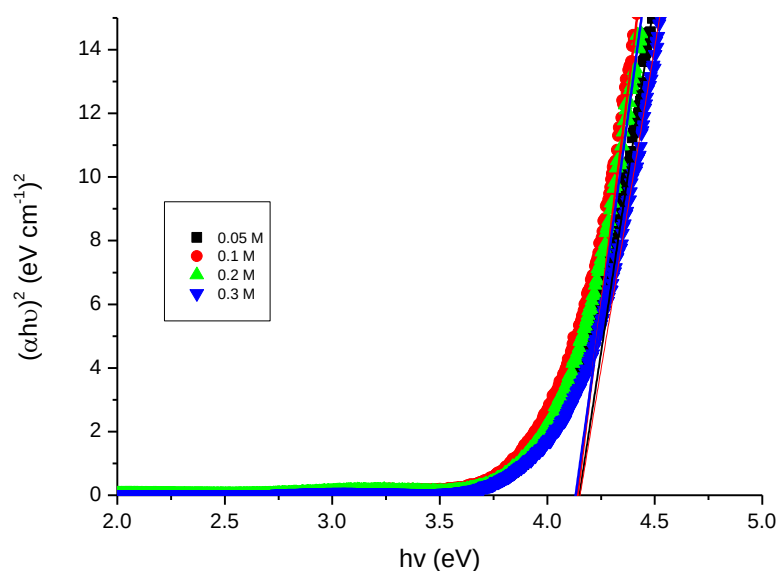
XRD patterns ของฟิล์มบางที่ได้ทำการสังเคราะห์ที่ความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้น 0.05, 0.10, 0.20 และ 0.30 M แสดงดังรูปที่ 27 จากรูป แสดงให้เห็นว่าฟิล์มบาง  $\text{SnO}_2$  ที่ได้มีโครงสร้างแบบ tetragonal rutile (JCPDS card file no. 41-1445) โดยมีระนาบเด่นเกิดที่ (110) plane และยังประกอบด้วยระนาบต่าง ๆ ดังนี้ (101), (200), (211), (220), (310) และ (301) จาก XRD patterns โดยฟิล์มบางที่เตรียมด้วยความเข้มข้น 0.20 M มีความเป็นผลึก (crystallinity) สูงสุด ยังแสดงให้เห็นอีกว่า การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ไม่มีผลต่อโครงสร้างของโครงสร้างผลึกแต่มีผล composition ที่เกิดขึ้นในเนื้อฟิล์มบาง ดังที่กล่าวไว้ในข้างต้นแล้วว่า เมื่อ ความเข้มข้นของ  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ไม่เหมาะสมต่อเงื่อนไขหรือพารามิเตอร์ที่ใช้เตรียมฟิล์มบางจะส่งผลทำให้เกิด impurity และ defect ขึ้นในเนื้อฟิล์มบาง ซึ่ง impurity และ defect ดังกล่าวมีผลทำให้ crystallite size มีขนาดลดลง

### 2.3.3.3 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางแสงด้วย UV-Vis Transmission Spectroscopy

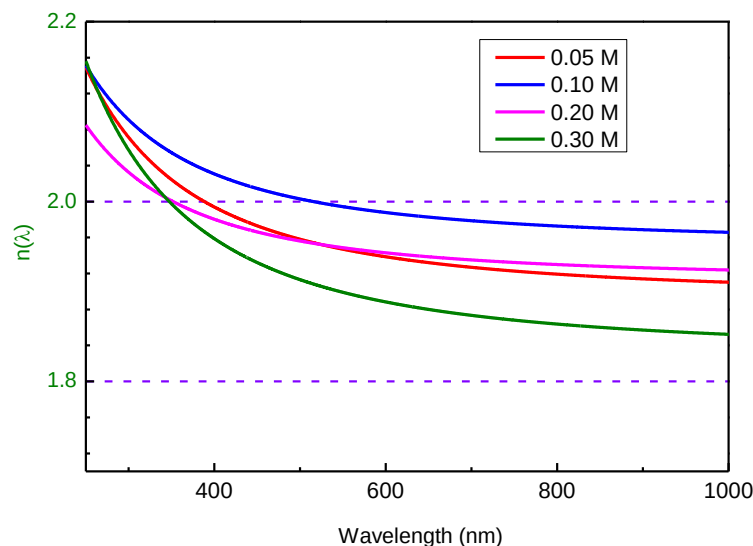
Transmission spectra ของฟิล์มบาง  $\text{SnO}_2$  ที่ค่าความเข้มข้นของ  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  0.05, 0.10, 0.20 และ 0.30 M แสดงดังรูปที่ 28 จากรูปเห็นได้ว่า ฟิล์มบางมีเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านมากกว่า 80% และเมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มบางที่ได้จากการเตรียมกับระบบที่ยังไม่ได้ทำการปรับปรุงนั้น จะพบว่า ฟิล์มบางที่ได้หลังจากที่ได้ทำการปรับปรุงระบบการเตรียมฟิล์มบางมี Percentage of transmission สูงขึ้น



รูปที่ 28 UV-Vis Transmission spectra



รูปที่ 29 ผลการคำนวณ optical energy bandgap



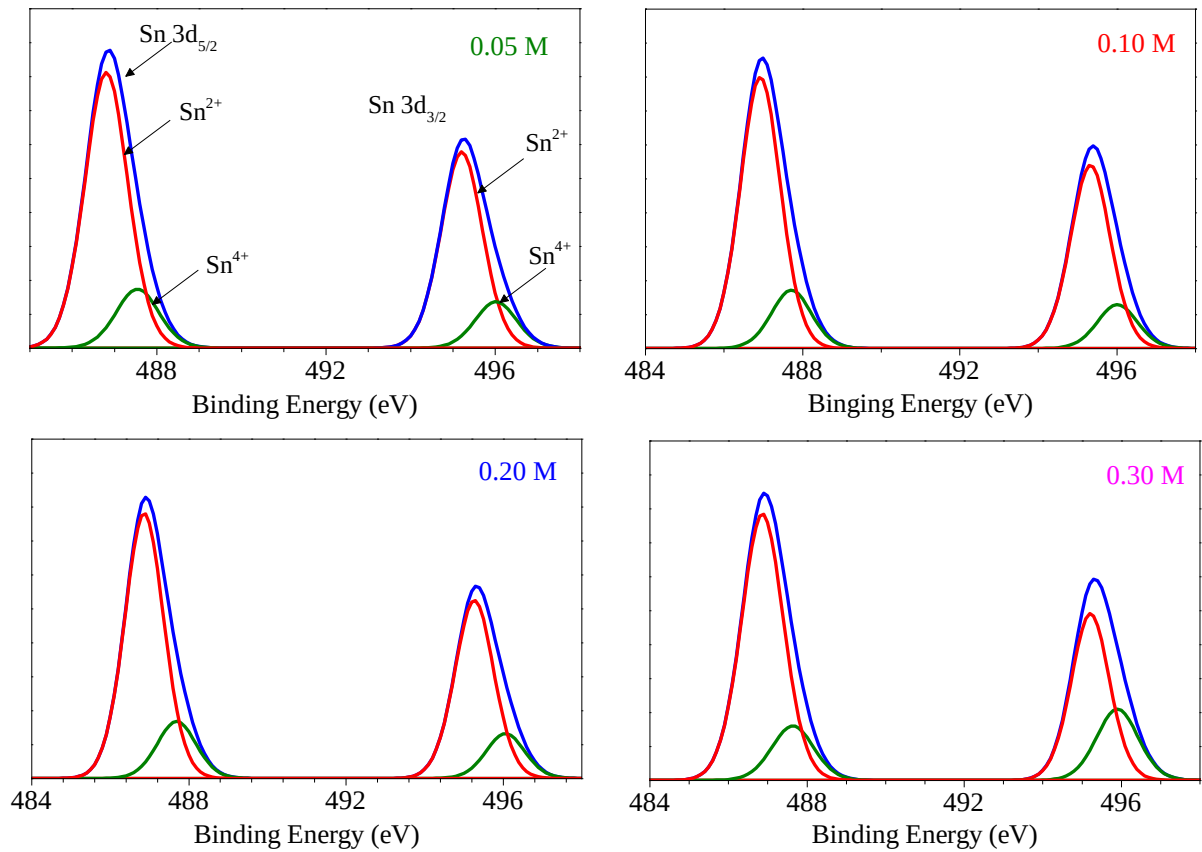
รูปที่ 30 ผลการคำนวณ Refractive index

จาก Transmission spectra data นี้ สามารถนำไปใช้วิเคราะห์เพื่อคำนวณหาค่า Optical energy bandgap ( $E_g$ ), optical thin film thickness และ refractive index ของฟิล์มบางได้ ซึ่งจากการคำนวณ พบว่า  $E_g$  ของฟิล์มบางทั้งหมดอยู่ในช่วง 4.13-4.15 eV ดังรูปที่ 29 ค่าดัชนีหักเหเชิงแสงมีค่าอยู่ในช่วง 1.85-2.03 ในช่วงความยาวคลื่น 400-1000 nm ดังแสดงดังรูปที่ 30 ซึ่งการที่ฟิล์มบางมีค่าดัชนีน้อยกว่า 2.0 นั้นแสดงว่า ฟิล์มบาง  $\text{SnO}_2$  ไม่ได้มีเพียง  $\text{SnO}_2$  Phase เป็นองค์ประกอบของเนื้อฟิล์มเพียงอย่างเดียว แต่อาจจะมี  $\text{SnO}$  phase และ impurity อื่นๆ ปะปนอยู่ด้วย ซึ่งจากรายงานวิจัยพบว่า ที่ความยาวคลื่น 550 nm  $\text{SnO}$  มี optical refractive index  $n \sim 1.8$  [18] และ  $\text{SnO}_2$  มี optical refractive index  $n \sim 2.0$  [19]

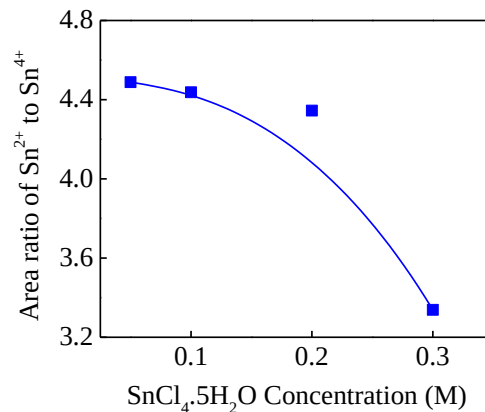
#### 2.3.3.4 ผลการวิเคราะห์ Compositional and electronic properties ด้วย XPS

เนื่องจากองค์ประกอบของธาตุ (Elemental composition) และลักษณะการเกิดพันธะทางเคมีของธาตุ (Chemical bonding) ที่มีอยู่ในเนื้อฟิล์มนั้นจะส่งผลโดยตรงสมบัติการนำไฟฟ้า โดยเฉพาะฟิล์มบาง  $\text{SnO}_2$  การนำไฟฟ้าเกิดขึ้นได้เนื่องจากการสูญเสียสัดส่วนทางเคมี หรือพูดอีกนัยหนึ่งก็คือ ฟิล์มบาง  $\text{SnO}_2$  จะนำไฟฟ้าได้ก็ต่อเมื่อภายในเนื้อฟิล์มนั้นจะต้องมีองค์ประกอบทั้ง  $\text{SnO}_2$  phase และ  $\text{SnO}$  phase รวมอยู่ด้วยกัน ซึ่งเทคนิคการวิเคราะห์ที่จะสามารถบอกได้ก็คือ XPS ซึ่งสามารถระบุได้ว่า Sn ที่เกิดพันธะทางเคมีกับ O นั้น อยู่ในสถานะ  $\text{Sn}^{4+}$  oxidizing bonding state หรือ  $\text{Sn}^{2+}$  oxidizing bonding state โดยผลการวิเคราะห์ Oxidizing bonding state ของ  $\text{Sn } 3d_{5/2}$  และ  $\text{Sn } 3d_{3/2}$  ฟิล์มบาง  $\text{SnO}_2$  ที่ได้ทำการเตรียมขึ้นที่ความเข้มข้นของ  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ที่ค่าต่าง ๆ ด้วย เทคนิค XPS แสดงดังรูปที่ 31 โดยเมื่อนำอัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟระหว่าง  $\text{Sn}^{2+}$  oxidizing bonding state กับ  $\text{Sn}^{4+}$  oxidizing bonding state มาพล็อตมากราฟกับความเข้มข้นของ  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ที่ค่าต่าง ๆ จะได้ความสัมพันธ์เป็นดังรูปที่ 32

จากรูปจะเห็นได้ว่า เมื่อความเข้มข้นของ  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  มีค่ามากขึ้นจนถึง 0.30 M อัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟระหว่าง  $\text{Sn}^{2+}$  oxidizing bonding state กับ  $\text{Sn}^{4+}$  oxidizing bonding state มีค่าลดลงอย่างรวดเร็ว นั้นหมายความว่า เมื่อความเข้มข้นของ  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  มีค่ามากขึ้นจะเป็นผลทำให้เกิด  $\text{SnO}_2$  หรือ oxygen เกิดพันธะทางเคมีกับ  $\text{Sn}^{4+}$  oxidizing bonding state ซึ่งจะเป็นผลทำให้ฟิล์มบางมีค่าความนำไฟฟ้าน้อยลง ซึ่งนั่นคือทำให้ ค่าความหนาแน่นของพาหะมีค่าน้อยลง ทั้งนี้เนื่องจากเมื่อมี oxygen ที่เกิดพันธะทางเคมีกับ  $\text{Sn}^{4+}$  oxidizing bonding state มากขึ้น เป็นผลทำให้ oxygen vacancy มีจำนวนน้อยลง ซึ่งผลของความหนาแน่นของพาหะสามารถยืนยันได้จากการวัดสมบัติของฟิล์มบางด้วย Hall effect measurement



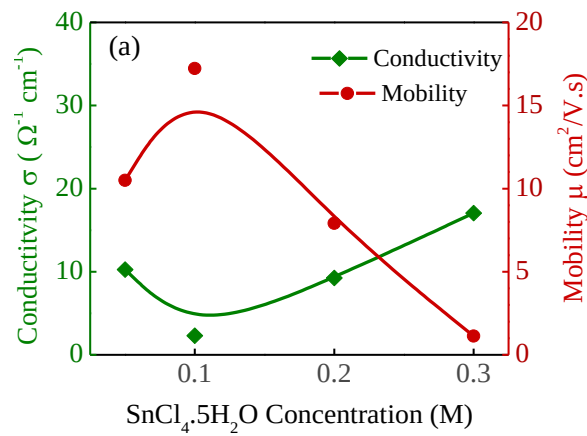
รูปที่ 31 Sn 3d XPS peaks ของฟิล์มบาง SnO<sub>2</sub> ที่ค่าความเข้มข้นของ SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O ที่ค่าต่าง ๆ : 0.05, 0.10, 0.20 และ 0.30 M



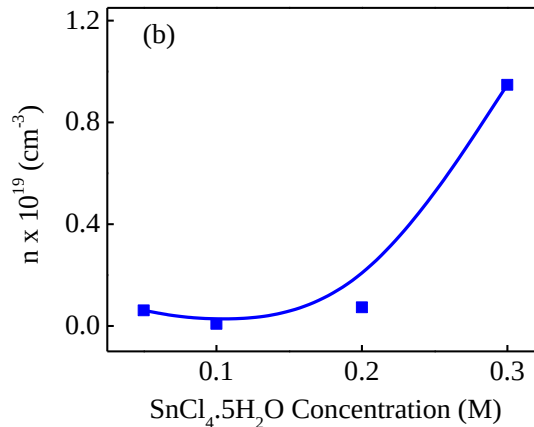
รูปที่ 32 อัตราส่วนพื้นที่กราฟระหว่าง Sn<sup>2+</sup> oxidizing bonding state กับ Sn<sup>4+</sup> oxidizing bonding state

### 2.3.3.5 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าด้วย van der Pawn and Hall effect measurement method

นอกจากนี้ทางผู้ทำวิจัยยังได้ทำการสมบัติทางไฟฟ้าด้วย van der Pawn and Hall effect measurement ซึ่งเทคนิคนี้เป็นเทคนิคที่สามารถระบุได้ว่า ฟิล์มนั้น เป็น n- หรือ p-type รวมทั้งสามารถบ่งบอกสภาพต้านทานทางไฟฟ้าและสภาพคล่องของพาหะได้ โดยผลการวัดแสดงดังรูปที่ 33 และ 34



รูปที่ 33 van der Prawn and Hall effect measurements



รูปที่ 34 ผลของความเข้มข้นของ SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O solution ที่มีต่อ carrier concentration ของฟิล์มบาง ซึ่งวัดได้จาก Hall effect measurement

จากรูปที่ 33 เห็นได้ว่า เมื่อความเข้มข้นของ SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O มีค่า 0.10 M มีผลทำให้ mobility มีค่าสูงสุด แต่ในทางกลับกัน ที่ความเข้มข้นนี้ ค่าสภาพนำไฟฟ้ากลับมีที่ต่ำสุด โดยทั่วไปเป็นที่ทราบกันดีว่า mobility ของพาหะนั้นมีค่าขึ้นอยู่กับปัจจัย 2 อย่างด้วยกัน คือ ค่าความหนาแน่นของพาหะ และ ความเป็นผลึกของฟิล์มบาง

สำหรับผลการวัดความหนาแน่นของพาหะที่เป็นฟังก์ชันกับความเข้มข้นของ SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O แสดงดังรูปที่ 34 เห็นได้ว่า เมื่อความเข้มข้นของ มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเจน ถ้าพิจารณาถึง phase ที่มีอยู่เนื้อฟิล์มบาง นั้นแสดงให้เห็นว่า เมื่อ ความเข้มข้นของ SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O จะมีผลทำให้ SnO phase มีค่ามากขึ้นซึ่งจะมีผลทำให้เกิด oxygen nonstoichiometric composition มากขึ้น แต่อย่างไรก็ตามผลการวัด carrier concentration จาก Hall effect measurement นี้ขัดแย้งกับผลการวิเคราะห์ SnO phase impurity ที่เกิดขึ้นในเนื้อฟิล์มอย่างเห็นได้ชัดเจน โดยผลจากการวิเคราะห์ด้วย XPS บ่งชี้ว่า เมื่อ ความเข้มข้นของ SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O มีค่ามากขึ้นจะเป็นผลทำให้ SnO phase มีค่าลดลง

จากผลการวิเคราะห์ที่ขัดแย้ง ทั้งนี้เกิดขึ้นเนื่องจาก เมื่อความเข้มข้นของ SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O เพิ่มขึ้นจะมีผลทำให้ available oxygen ที่จะฟอร์มตัวเกิดเป็น SnO phase หรือ ทำให้เกิด oxygen nonstoichiometric composition น้อยลงจริงซึ่งเป็นตาม ---reaction แต่อย่างไรก็ตาม ในขณะที่ ความเข้มข้นของ SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O เพิ่มขึ้น มีผลทำให้ มี Precursor droplet ที่มีองค์ประกอบของ SnCl<sub>4</sub> ตกลงบนพื้นผิวรองรับเป็นจำนวนมากขึ้น ซึ่งการแยกตัวหรือ decomposition ของ Cl ออกจาก SnCl<sub>4</sub> ต้องอาศัยพลังงานจากความร้อนที่พื้นผิวรองรับได้รับซึ่งในที่ 300 °C เมื่อมี Precursor droplet มากขึ้นมีผลทำให้พลังงานจากฐานรองรับมีค่าไม่เพียงพอต่อจำนวนของ Precursor droplet ที่จะทำให้พันธะทางเคมีระหว่าง Sn กับ Cl ใน SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O แยกออกจากกันได้ ทำให้มี Cl บางส่วนปะปนอยู่ในเนื้อฟิล์มได้ Cl impurity มีผลทำให้ carrier concentration มีค่าเพิ่มขึ้น และ ทำให้ carrier mobility มีค่าลดลง ถึงแม้ฟิล์มนั้นมีความเป็นผลึกหรือมี grain size ที่ใหญ่ขึ้นก็ตาม

## เอกสารอ้างอิง

- [1] Jin Ho Bang, Y. T. Didenko, R.J. Helmich, and K. S. Suslick, **Material Matters** 7(2012) 15-18.
- [2] C. Agashe, M.G. Takwale and V. G. Bhide **J. Appl. Phys.** 70(1991) 7382-7386.
- [3] C. Agashe, J. Hüpkes, G. Schöpe and M. Berginski, **Sol. Energ. Mat. Sol. C** 93 (2009) 1256-1262.
- [4] Rayleigh, Lord (1917). "VIII. On the pressure developed in a liquid during the collapse of a spherical cavity". *Philosophical Magazine Series 6* 34 (200): 94–98
- [5] <http://www.ctgclean.com/tech-blog/2011/12/ultrasonics-frequency-barrier-layer/>
- [6] B. E. Conway (Mai 1991), **Journal of The Electrochemical Society** 138(6): pp. 1539–1548.
- [7] <http://www.armadawater.com/innovation/high-shear-reactor/>
- [8] <http://www.ctgclean.com/tech-blog/2011/12/ultrasonics-effect-of-frequency-removing-particles/>
- [9] J. C. Vigü'e and J. Spitz, "Chemical vapor deposition at low temperatures," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 122, no. 4, pp. 585–588, 1975.
- [10] W. Siefert, "Properties of thin In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SnO<sub>2</sub> films prepared by corona spray pyrolysis, and a discussion of the spray pyrolysis process," *Thin Solid Films*, vol. 120, no. 4, pp. 275–282, 1984.
- [11] B.R. Stoner, B.E. Williams, S.D. Wolter, K. Nishimura, J.T. Glass. **J. Mater. Res.** 7(1992) 257-260
- [12] Masaryk University Information System. "Chemical Vapor Deposition." [Online]. Available: [http://is.muni.cz/el/1431/podzim2007/C7780/um/L24\\_CVD.pdf](http://is.muni.cz/el/1431/podzim2007/C7780/um/L24_CVD.pdf). 2007.
- [13] Williams O.A., Nesladek M., Daenen M., Michaelson S., Hoffman A., Osawa E., Haenen K. and Jackman R.B. "Growth, Electronic Properties and Applications of Nanodiamond" *Diamond Relat. Mater.* vol.17, 2008. Pp. 1080-1088.
- [14] Milton Ohring, "Materials Science of Thin films: Deposition and Structure", Academic Press, 2002.
- [15] Lado Filipovic and Siegfried Selberherr, *Sensors*, 15(2015) 7206-7227.
- [16] Gilbère J. A. Mannie "Surface chemistry and morphology of tin oxide thin films grown by chemical vapor deposition" *Eindhoven University of Technology, The Netherlands*, 2013.
- [17] Saji Chacko, Ninan Sajeeth Philip and V.K. Vaidyan, *Phys. Stat. Sol. (a)* 204, No. 10, (2007) 3305-3315
- [18] E. Çetinörgü, S. Goldsmith, Yu Rosenberg, R.L. Boxman, Influence of annealing on the physical properties of filtered vacuum arc deposited tin oxide thin films, *J. Non-Crystalline Solids*. 353 (2007) 2595–2602.
- [19] J.P. Chatelon, C. Terrier, J.A. Roger, Electrical and optical property enhancement in multilayered sol-gel-deposited SnO<sub>2</sub> films, *Semicond. Sci. Technol.* 14 (1999) 642-647.



3. สรุปผลการดำเนินงาน

☒ เป็นไปตามแผน ☐ ไม่เป็นตามแผน .....

4. ความก้าวหน้าการดำเนินงานโครงการวิจัยที่ดำเนินการไปแล้ว คิดเป็นร้อยละ .....100.....

5. รายละเอียดแผนงานที่จะดำเนินการต่อไป.....

6. การรายงานค่าใช้จ่ายงบประมาณ

6.1 การเบิกจ่ายงบประมาณ (กรณีมี 1 งวด ให้ลบข้อที่ไม่เกี่ยวข้องออก)

งวดที่ 1.....บาท ..... % วันที่ได้รับอนุมัติให้เบิกจ่ายเงิน (ว/ด/ป) .....

งวดที่ 2.....บาท ..... % วันที่ได้รับอนุมัติให้เบิกจ่ายเงิน (ว/ด/ป) .....

งวดที่ 3.....บาท ..... % วันที่ได้รับอนุมัติให้เบิกจ่ายเงิน (ว/ด/ป) .....

งวดที่ 4.....บาท ..... % วันที่ได้รับอนุมัติให้เบิกจ่ายเงิน (ว/ด/ป) .....

6.2 สรุปงบประมาณค่าใช้จ่ายที่ใช้นับตั้งแต่เริ่มทำการวิจัยถึงปัจจุบัน(จำแนกตามหมวดค่าใช้จ่าย)

| หมวดค่าใช้จ่าย             | ค่าใช้จ่าย (บาท) |
|----------------------------|------------------|
| งบบุคลากร :ค่าจ้างชั่วคราว |                  |
| งบดำเนินงาน                |                  |
| ค่าตอบแทน                  |                  |
| ค่าใช้สอย                  |                  |
| ค่าวัสดุ                   |                  |
| ค่าสาธารณูปโภค             |                  |
| งบลงทุน: ค่าครุภัณฑ์       |                  |
| รวมงบประมาณที่จ่ายไปแล้ว   |                  |

7. ปัญหา /อุปสรรค.....

8. ข้อเสนอแนะ / แนวทางแก้ปัญหา.....

9. กำหนดเวลาส่งรายงานผลการวิจัยฉบับสมบูรณ์ เดือน.....ต.ค.....พ.ศ. ....2558.....

10. ข้าพเจ้าขอรับรองว่าข้อความดังที่กล่าวไว้ในข้างต้นเป็นจริงทุกประการ

ลงชื่อ .....

(.....ดร.ศ.ทิพวรรณ คล้ายบุญมี.....)

หัวหน้าโครงการ

วันที่.....

ลงชื่อ .....

(.....ดร.วรภัทร์ สงวนไชยไผ่วงศ์.....)

รองคณบดี

วันที่.....