



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การสังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่มีโครงสร้างระดับนาโนด้วยเทคนิค

Ultrasonic Spray Pyrolysis

เพื่อประยุกต์ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าสำหรับตัวเก็บประจุยิ่งยวด

Synthesis of Nanocrystalline SnO_2 Thin Films by Ultrasonic Spray
Pyrolysis Technique for Supercapacitor Electrode Application

นางสาว ศ.ทิพวรรณ คล้ายบุญมี

นาย วราวุฒิ เถาลัดดา

นาย ปิติพร ถนนอมงาม

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินงบประมาณได้ ประจำปีงบประมาณ 2558

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การสังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่มีโครงสร้างระดับนาโนด้วยเทคนิค

Ultrasonic Spray Pyrolysis

เพื่อประยุกต์ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าสำหรับตัวเก็บประจุยิ่งยวด

Synthesis of Nanocrystalline SnO_2 Thin Films by Ultrasonic Spray
Pyrolysis Technique for Supercapacitor Electrode Application

นางสาว ศ.ทิพวรรณ คล้ายบุญมี

นาย วราวุฒิ เถาลัดดา

นาย ปิติพร ถนอมงาม

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินงบประมาณได้ ประจำปีงบประมาณ 2558

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ชื่อโครงการ	การสังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่มีโครงสร้างระดับนาโนด้วยเทคนิค Ultrasonic Spray Pyrolysis เพื่อประยุกต์ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าสำหรับตัวเก็บประจุยิ่งยวด		
แหล่งเงิน	เงินรายได้		
ประจำปีงบประมาณ	2558	จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน 200,000 บาท	
ระยะเวลาทำการวิจัย	1 ปี	ตั้งแต่ ต.ค. 2557 ถึง ก.ย. 2558	
หัวหน้าโครงการ	นางสาว ศ.ทิพวรรณ คล้ายบุญมี สังกัด ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สจล.		
ผู้ร่วมโครงการวิจัย	นาย วรารุณี เถาต์ดดา	สังกัด ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สจล.	
	นาย ปิติพร ถนอมงาม	สังกัด วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยี สจล.	

บทคัดย่อ

โครงการวิจัยนี้เป็นการดำเนินงานวิจัยเพื่อทำการออกแบบและสร้างระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่มีโครงสร้างระดับนาโนด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส ซึ่งได้ทำติดตั้งไว้ที่ห้องปฏิบัติการวิจัยฟิสิกส์พื้นผิวและเลเซอร์ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สจล. การสังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ด้วยระบบที่ได้ทำการสร้างและพัฒนาขึ้นจึงเป็นเป้าหมายของโครงการวิจัยนี้ จากการทดสอบและปรับปรุงระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบางที่ได้ทำการสร้างขึ้น พบว่า แหล่งกำเนิดคลื่นอัลตราโซนิกซึ่งวางอยู่ในอ่างบรรจุน้ำสามารถส่งผ่านพลังงานมายังสารละลายของสแตนิคคลอไรด์จนเป็นผลทำให้เกิดเป็นละอองหมอกของสารละลายนั้น หลังจากนั้นละอองหมอกจะเคลื่อนที่ผ่านทางท่อนำพาด้วยการอัดแก๊สไนโตรเจนที่มีระดับความดันสูงซึ่งจะผลักดันละอองหมอกไปยังฐานรองรับที่ซึ่งวางอยู่ในรีแอกเตอร์ได้ ฐานรองรับจะถูกให้ความร้อนด้วยขดลวดความร้อนและถูกควบคุมอุณหภูมิด้วยระบบควบคุมแบบพีไอดีจากการทดลองในเบื้องต้น พบว่า ถ้า อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนมีค่า 0.05 ลิตรต่อนาที อุณหภูมิของฐานรองรับ 300 องศาเซลเซียส และ อุณหภูมิของการแอนนิล 500 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 1 องศาเซลเซียสต่อนาที จะส่งผลทำให้ฟิล์มบางที่ได้มีลักษณะการเคลือบบนฐานรองรับค่อนข้างมีความสม่ำเสมอและยึดติดบนฐานรองรับได้ดี และ จากการศึกษาค่าผลของความเข้มข้นของสารละลาย 5 ค่าด้วยกันคือ 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 and 0.30 โมลาร์ และ ใช้เวลาในการสังเคราะห์ 3 ชั่วโมง พบว่า ฟิล์มบางมีความหนาประมาณ 300 นาโนเมตร มีความโปร่งแสงในย่านตามองเห็นมากกว่า 80 เปอร์เซ็นต์ มีค่าดัชนีหักเหทางแสง 1.85 – 2.00 มีทั้งเฟสของ SnO และ SnO₂ ปะปนอยู่ในเนื้อฟิล์ม จากการวัดสมบัติทางไฟฟ้า พบว่า เมื่อความเข้มข้นของสารตั้งต้นมีค่า 0.3 โมลาร์ ฟิล์มบางจะมีค่าสภาพนำทางไฟฟ้าและความหนาแน่นของพาหะดีที่สุด ซึ่งมีค่าเป็น 17 ต่อโอห์มเซนติเมตร และ 9.5×10^{19} ต่อลูกบาศก์เซนติเมตรตามลำดับ แต่อย่างไรก็ตามจากการวิเคราะห์ผลการวัดของ XPS พบว่า สมบัติการนำไฟฟ้าเกิดขึ้นจากการปะปนของคลอไรด์ที่หลงเหลืออยู่ในเนื้อฟิล์ม ซึ่งปริมาณของคลอไรด์ที่ปะปนอยู่นี้สามารถลดลงได้ถ้าอุณหภูมิของฐานรองรับมีค่าเพิ่มขึ้น

คำสำคัญ: อัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส ดีบุกออกไซด์ เทคนิคการวัดแวนเดอร์พาว์และฮอลล์ XPS

Research Title Synthesis of Nanocrystalline SnO₂ Thin Films by Ultrasonic Spray Pyrolysis Technique for Supercapacitor Electrode Application

Researcher Miss S.Tipawan Khlayboonme
 Department of Physics, Faculty of Science, KMITL

Co- Researcher Mr. Warawoot Thowladda
 Department of Physics, Faculty of Science, KMITL
 Mr. Pitiporn Thanomngam
 College of Nanotechnology, KMITL

ABSTRACT

In this research title, an ultrasonic spray-pyrolysis apparatus has been designed and constructed at Surface Physics and Laser Laboratory, Department of Physics, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang. The goal of this research is to synthesis nanocrystalline tin oxide thin films from the purposed-built apparatus. Ultrasonic energy from the generator can be transmitted via water to the precursor solution became aerosols. The aerosols of the solution were conveyed by N₂ carrier gas through the transport tube to the substrate. This substrate was placed on a heating plate in the pyrolysis chamber. The substrate temperature was controlled by a PID controller. The suitable process-parameters were fine-tuned and are as follows – N₂ flow rate of 0.05 l/min, substrate temperature of 300°C and annealing temperature of 500 °C with an increasing rate for 1°C/min. These conditional parameters encouraged the better sticky of the film formation. The effect of concentration of the SnCl₄.5H₂O solution used as precursor solution was further investigated. The concentrations were 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 and 0.30 M. Thicknesses of all films were around 300 nm. The optical transmission spectra for all films revealed highly transmittance in the visible region with greater than 80%. Refractive index was between 1.85 and 2.0. XPS spectra for the Sn 3d_{5/2} and Sn 3d_{3/2} confirmed that the films were composed of SnO and SnO₂ phases. For the films deposited with 0.30 M, the better conductivity and carrier concentration were 17 Ω⁻¹cm⁻¹ and 9.5 × 10¹⁹ cm⁻³, respectively. The disagreement of relation between XPS and Hall measurement suggested the higher carrier concentration arose from incorporation of residual chlorine from the SnCl₄.5H₂O solution during deposition into the films.

Keywords: Ultrasonic aerosol pyrolysis, Tin Oxide, Hall Effect Measurement, XPS

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง โดยการวิจัยครั้งนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง จากแหล่งทุนเงินรายได้ ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2558

ศ.ทิพวรรณ คล้ายบุญมี
วรารุณี เถาถัดดา
ปิติพร ถนอมงาม

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ	I
ABSTRACT	II
กิตติกรรมประกาศ	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญรูป	VIII
สารบัญตาราง.....	XII

บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	4
1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย	4
1.4 ระเบียบวิธีวิจัย.....	4
1.5 แผนการดำเนินงานโครงการวิจัย	6
1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	6
16.1 เชิงพาณิชย์.....	6
16.2 เชิงสาธารณะ	7

บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	8
2.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	8
2.2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	9
2.1.1 ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ (Tin Oxide Thin Films)	9
2.1.2 Ultrasonic Spray Pyrolysis.....	11
2.1.3 Growth mechanism.....	19
2.1.4 Supercapacitor	21

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	25
3.1 การออกแบบและพัฒนาระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ ด้วย USP	25
3.2 การเตรียมฐานรองรับ (substrate Preparation) สำหรับการ เคลือบฟิล์มบาง SnO_2	27
3.2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์สำหรับการทำความสะอาดแผ่นแก้ว.....	27
3.2.2 ขั้นตอนการทำความสะอาดฐานรองรับ.....	27
3.3 การเตรียม Precursor Solution และ การสังเคราะห์ฟิล์มบาง SnO_2	27
3.3.1 สารเคมี.....	27
3.3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมสารละลาย	27
3.3.3 การเตรียมสารละลาย $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ที่ความเข้มข้นต่างๆ	28
3.3.4 ขั้นตอนการใช้งานระบบเพื่อทำการสังเคราะห์ฟิล์มบาง	28
3.4 การวัดสมบัติของฟิล์มบาง (Thin Film Characterization).....	28
3.4.1 Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE- SEM)	29
3.4.2 X-ray Diffraction (XRD).....	30
3.4.3 Micro-Raman Spectroscopy	30
3.4.4 X-ray photoelectron spectroscopy, XPS.....	31
3.4.5 Four-point Probe Method	31
3.4.6 van der Pauw Hall Effect Measurement.....	32
3.4.7 UV-Vis Transmission Spectroscopy.....	32
บทที่ 4 ผลการดำเนินงานวิจัย.....	33
4.1 ระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบางด้วย Ultrasonic Spray Pyrolysis.....	33
4.3.1 Ultrasonic Transducer Head	35
4.3.2 Glass Water Container	35

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.3.3	Precursor Solution Container	35
4.3.4	Solution Reservoir	35
4.3.5	Flow rate control.....	36
4.3.6	Pyrolysis Reactor.....	36
4.3.1	ชุดให้ความร้อนกับฐานรองรับ.....	37
4.3.2	ระบบดูดแก๊ส.....	37
4.2	ผลการทดสอบการทำงานของระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุก ออกไซด์ด้วย USP.....	37
4.2.1	ผลการถ่ายภาพพื้นผิวด้วย FE-SEM.....	39
4.2.1	ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิค EDX.....	40
4.2.2	ผลการวิเคราะห์สมบัติฟิล์มด้วย XRD	41
4.2.3	ผลการวิเคราะห์สมบัติฟิล์มด้วย Raman Spectroscopy	41
4.2.4	ผลการวิเคราะห์สมบัติฟิล์มด้วย UV-Vis transmission spectroscopy	43
4.2.5	ผลการวิเคราะห์สมบัติฟิล์มด้วย Collinear four-point probe	44
4.3	ผลการทดสอบการทำงานของระบบสังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุก ออกไซด์ด้วย USP ที่ได้ทำการปรับปรุงระบบ - ผลของความ เข้มข้นสารละลายตั้งต้น.....	46
4.3.1	ผลการถ่ายภาพพื้นผิวด้วย FE-SEM.....	46
4.3.2	ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วย XRD.....	47
4.3.3	ผลการวิเคราะห์สมบัติทางแสงด้วย UV-Vis Transmission Spectroscopy.....	48
4.3.4	ผลการวิเคราะห์ Compositional and electronic properties ด้วย XPS.....	50
4.3.5	ผลการวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าด้วย van der Pawa Hall effect measurement	51

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

บทที่ 5 สรุปการวิจัยและข้อเสนอแนะ	54
5.1 สรุปผลการวิจัย	54
5.1.1 ระบบสังเคราะห์ฟิล์มด้วยเทคนิค UPS	54
5.1.2 ฟิล์มบาง SnO_2	55
5.2 ข้อเสนอแนะ	56
บทที่ 6 สรุปผลผลิตที่ได้จากงานวิจัย	57
6.1 รายละเอียดผลผลิตงานวิจัย – ชิ้นงาน	57
6.2 รายละเอียดผลผลิตงานวิจัย – การประชุมทางวิชาการ	57
6.3 รายละเอียดผลผลิตงานวิจัย – บทความ	57
เอกสารอ้างอิง	58
ภาคผนวก	61
ภาคผนวก ก	62
ภาคผนวก ข	64
ภาคผนวก ค	66
ข้อมูลประวัติคณะผู้วิจัย	74

สารบัญรูป

หน้า

ภาพที่ 2.1	โครงสร้างทางผลึกของดีบุกออกไซด์มีโครงสร้างแบบ rutile	10
ภาพที่ 2.2	ลำดับขั้นตอนการเกิดฟองอากาศจากการที่มีคลื่นอัลตราโซนิกเข้า กระแทกกับของเหลว	12
ภาพที่ 2.3	โมเลกุลสีเขียวเป็นโมเลกุลที่ถูกยึดติดไว้กับพื้นผิวฐานรองรับและไม่สามารถเคลื่อนที่ได้ แต่สำหรับโมเลกุลที่ไม่ได้อยู่ติดกับพื้นผิวฐานรองรับสามารถที่จะเลื่อนออกไปจากตำแหน่งเดิม และสามารถเลื่อนออกไปไกลได้มากขึ้นถ้าโมเลกุลนั้นอยู่ในตำแหน่งที่ห่างออกจากพื้นผิวมากขึ้น	13
ภาพที่ 2.4	ความถี่ของแหล่งกำเนิดคลื่นอัลตราโซนิกที่มีผลต่อขนาดของ atomized droplet และ ความหนาของ Barrier layer เมื่อถ้าใช้แหล่งกำเนิดคลื่นที่มีความถี่ต่ำ ขนาดของฟองอากาศจะมีขนาดใหญ่ และจะหลุดออกมาจากพื้นผิวด้วยพลังงานที่สูงกว่าเมื่อเทียบกับกรณีที่ใช้แหล่งกำเนิดคลื่นที่มีความถี่สูงกว่า.....	13
ภาพที่ 2.5	ลักษณะของ Atomized precursor droplets หลังจากเคลื่อนที่ออกมาจากด้านบนผิวหน้าของสารละลายตั้งต้น	14
ภาพที่ 2.6	(a) ผลของอุณหภูมิของระบบการนำพาและ (b) ผลของขนาด Atomized precursor droplet เริ่มต้น ที่มีต่อการฟอร์มตัวของฟิล์มบนฐานรองรับ โดยก่อนที่ atomized droplet จะตกลงสู่ฐานรองรับ droplet มีสถานะที่เปลี่ยนไปทั้งหมด 4 ขั้นตอน	15
ภาพที่ 2.7	ขั้นตอนการฟอร์มตัวเป็น nuclei	16
ภาพที่ 2.8	ความหนาแน่นของการเกิดนิวเคลียส (a) ความหนาแน่นน้อย (b) ความหนาแน่นสูง.....	17
ภาพที่ 2.9	รูปแบบของการเกิดฟิล์มบนฐานรองรับมีอยู่ด้วยกัน 3 โหมด : (a) Frank-van-der-Merwe mode, (b) Stranski-Krastanow mode และ (c) Volmer-Weber mode	18

ภาพที่ 2.10	การฟอร์มตัวของฟิล์มบางในโหมด Volmer–Weber growth mode เริ่มจากโมเลกุลถูกดูดซับบนพื้นผิวและเกิด nucleation state steps (a) nucleation เคลื่อนที่เข้าหากัน (impingement) (b) เริ่มรวมตัวกัน (coalescence) (c) และ ในที่สุดเกิดการฟอร์มตัวเป็นฟิล์มบางซึ่งอาจเป็น columnar thickening (d) หรือ polycrystalline thickening (e)	19
ภาพที่ 2.11	ขั้นตอนการเกิดฟิล์มบาง SnO ₂ บนฐานรองรับ	20
ภาพที่ 2.12	โครงสร้างทั่วไปของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบ EDLC	21
ภาพที่ 2.13	โครงสร้างทั่วไปของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบ Pseudocapacitor	22
ภาพที่ 2.14	โครงสร้างทั่วไปของตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่มีขั้วไฟฟ้าทำมาจากโลหะ ออกไซด์ ซึ่งเกิดการสะสมประจุทั้งแบบ electrochemical double layer และ Faradic reactions จึงทำให้มีค่าความจุสูง	23
ภาพที่ 2.15	โครงสร้างของตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่จะสร้างขึ้นเพื่อทำการทดสอบ	24
ภาพที่ 3.1	ไดอะแกรมของระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบาง SnO ₂ ด้วยเทคนิค USP ที่จะทำการสร้างขึ้น	25
ภาพที่ 3.2	ระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบางด้วยเทคนิค UPS ที่ทำการออกแบบ และเขียนแบบเพื่อทำการสร้าง.....	26
ภาพที่ 3.3	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราดของบริษัท Hitachi รุ่น 4700	29
ภาพที่ 3.4	PHILIPS X’Pert-MPD XRD Diffractometer	30
ภาพที่ 3.5	NT-MDT INTEGRA Micro-Raman spectra	30
ภาพที่ 3.6	X-ray photoemission spectroscopy	31
ภาพที่ 3.7	Four-point probe technique	31
ภาพที่ 3.8	UV-Vis Transmission Spectroscopy Setup.....	32
ภาพที่ 4.1	ภาพถ่ายระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบาง SnO ₂ ด้วยเทคนิค UPS ที่ได้ทำการสร้าง	33
ภาพที่ 4.2	ระบบสังเคราะห์ฟิล์มบาง SnO ₂ ด้วยเทคนิค UPS จากมุมมอง (a) ด้านหน้า และ (b) ด้านบน	34

สารบัญรูป (ต่อ)

หน้า

ภาพที่ 4.3	ระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบาง SnO_2 ด้วยเทคนิค UPS ขณะที่แหล่งกำเนิดคลื่นอัลตราโซนิกกำลังทำให้เกิด atomization of precursor solution	34
ภาพที่ 4.4	Ultrasonic Transducer Head จะถูกวางไว้ใน Glass Water Container	35
ภาพที่ 4.5	(a) Glass Solution Container (b) Glass Solution Reservoir และ (c) Flow-rate Control.....	36
ภาพที่ 4.7	Pyrolysis reactor มีลักษณะเป็นโดมแก้วปลายเปิดทั้ง 2 ด้าน ด้านบนเป็นทางออกของแก๊ส ด้านข้างจะมีท่อนำแก๊สเย็นเข้าไปภายใน และมีกรวยควบคุมทิศทางการไหลของ precursor droplet วางไว้ใน (a) ชิ้นส่วนต่าง ๆ ได้แก่ Pyrolysis reactor กรวยควบคุมทิศทางการไหลของแก๊ส และ Transport tube (b) ชิ้นส่วนทั้งสามถูกประกอบเข้าด้วยกัน.....	36
ภาพที่ 4.8	ชุดให้ความร้อนกับฐานรองรับพร้อมชุดควบคุมอุณหภูมิ.....	37
ภาพที่ 4.9	ระบบดูดแก๊สซึ่งสามารถควบคุมอัตราการดูดออกด้วยกล่องควบคุม.....	37
ภาพที่ 4.10	ภาพถ่าย FE-SEM ของฟิล์มบางที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ ultrasonic generator ที่ประสิทธิภาพในการกำเนิดคลื่นไม่สม่ำเสมอและเสื่อมอย่างรวดเร็ว ที่ SnCl_4 molarity ที่ค่าต่าง ๆ.....	39
ภาพที่ 4.11	ความหนาของฟิล์มบาง SnO_2 ที่ค่าความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้น $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	39
ภาพที่ 4.12	EDX spectra ของฟิล์มบาง SnO_2	40
ภาพที่ 4.13	XRD patterns ของฐานรองรับแก้ว pyrex และ ฟิล์มบาง 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.	42
ภาพที่ 4.14	Raman spectra ของฐานรองรับแก้ว pyrex และ ฟิล์มบาง 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.....	42
ภาพที่ 4.15	ผลของความเข้มข้นของสารละลาย $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ที่มีต่อความเข้ม Raman A1g mode และ Raman S1 band	42
ภาพที่ 4.16	Transmission spectra ของฟิล์มบาง 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.....	43

ภาพที่ 4.17	ผลของการใช้ข้อมูลที่ได้จาก Transmission spectra ในการหา Energy gap ของฟิล์มบาง 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.....	44
ภาพที่ 4.18	ผลของความเข้มข้นของสารละลาย $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ที่มีต่อ Energy gap และ ความหนาของฟิล์มที่ได้จากภาพตัดขวาง FE-SEM.....	44
ภาพที่ 4.19	ผลของความเข้มข้นของสารละลาย $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ที่มีต่อค่าความต้านทานทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง	45
ภาพที่ 4.20	ภาพถ่าย FE-SEM (top view และ cross section) ของฟิล์มบางที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ ultrasonic generator ที่ประสิทธิภาพในการกำเนิดคลื่นค่อนข้างคงที่ molarity ของ SnCl_4 ที่ค่าต่าง ๆ เมื่อ t คือ ความหนาของฟิล์มบาง	47
ภาพที่ 4.21	XRD patterns ที่ค่า molarity ของ SnCl_4 ที่ค่าต่าง ๆ	48
ภาพที่ 4.22	UV-Vis Transmission spectra	49
ภาพที่ 4.23	Energy bandgap ของฟิล์มบางที่ทำการสังเคราะห์ด้วยค่าความเข้มข้นของสารตั้งต้นค่าต่างกัน.....	49
ภาพที่ 4.24	ดัชนีหักเหเชิงแสงของฟิล์มบางที่ทำการสังเคราะห์ด้วยความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ค่าต่าง ๆ	50
ภาพที่ 4.25	Sn 3d XPS peaks ของฟิล์มบาง SnO_2 ที่ค่าความเข้มข้นของ $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ที่ค่าต่าง ๆ : 0.05, 0.10, 0.20 และ 0.30 M.....	51
ภาพที่ 4.26	อัตราส่วนพื้นที่กราฟระหว่าง Sn^{2+} oxidizing bonding state กับ Sn^{4+} oxidizing bonding state	51
ภาพที่ 4.27	van der Pavn and Hall effect measurements.....	52
ภาพที่ 4.28	ผลของความเข้มข้นของ $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ solution ที่มีต่อ carrier concentration ของฟิล์มบาง ซึ่งวัดได้จาก Hall effect measurement.....	52

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพของทินออกไซด์	10
ตารางที่ 4.1 เงื่อนไขพารามิเตอร์ของกระบวนการ	38
ตารางที่ 4.2 องค์ประกอบธาตุของฟิล์มบาง SnO_2 ที่ค่าความเข้มข้น $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ค่าต่าง ๆ	40
ตารางที่ 4.3 เงื่อนไขในการสังเคราะห์ฟิล์มบางหลังจากที่มีการปรับปรุงระบบ	46

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ภาวะโลกร้อน หรือ ภาวะภูมิอากาศเปลี่ยนแปลง เป็นปัญหาใหญ่ของโลกเราในปัจจุบัน สาเหตุหลักของการเกิดภาวะโลกร้อนนี้เกิดขึ้นมาจากความต้องการใช้พลังงานของมนุษย์เพื่อความสะดวกสบายในการดำรงชีวิต โดยมีพลังงานเชื้อเพลิงฟอสซิล เช่น ถ่านหิน น้ำมัน และ ก๊าซธรรมชาติ เป็นขุมพลังงานในการขับเคลื่อนและตอบสนอง การลดการใช้เชื้อเพลิงฟอสซิลต่าง ๆ ลง จึงเป็นวิถีทางโดยตรงที่จะลดปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ทำให้เกิดสภาวะโลกร้อน ความจำเป็นในการลดการใช้เชื้อเพลิงฟอสซิล จึงเกิดขึ้นควบคู่ไปกับการพัฒนาพลังงานทดแทนในรูปของพลังงานไฟฟ้า การเปลี่ยนแปลงพลังงานในรูปต่าง ๆ ให้อยู่ในรูปของพลังงานไฟฟ้ารวมทั้งการพัฒนาระบบการกักเก็บพลังงานไฟฟ้าที่ได้มาและสามารถจ่ายพลังงานออกมาเมื่อต้องการใช้อย่างมีประสิทธิภาพจึงเป็นเรื่องจำเป็นและเป็นความท้าทายในการพัฒนาเทคโนโลยีเทคโนโลยีสีเขียว (green technology) ที่มีประสิทธิภาพสำหรับการสร้างพลังงานทดแทน โดยสิ่งที่ต้องคำนึงถึงในการพัฒนาเทคโนโลยีสีเขียว คือ แหล่งกำเนิดพลังงานดังกล่าวต้องมาจาก ดวงอาทิตย์ หรือ ลม เป็นต้น ต้องมีต้นทุนในการผลิตที่ต่ำและสัมพันธ์กับประสิทธิภาพในการใช้งาน รวมทั้ง ต้องสามารถให้พลังงานออกมาได้ตลอดระยะเวลา 24 ชั่วโมง จึงเห็นได้ว่า ระบบการกักเก็บพลังงานจึงมีความสำคัญต่อการพัฒนาเทคโนโลยีสีเขียว โดยมีวิธีที่แตกต่างกัน 2 วิธี ได้แก่

- การกักเก็บทางอ้อม ในรูปของพลังงานเคมีโดยใช้แบตเตอรี่ปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox reaction) ระหว่างขั้วโลหะและกรด ทำให้เกิดความต่างศักย์ระหว่างขั้วทั้งสองของแบตเตอรี่
- การกักเก็บทางตรง ในรูปของสนามไฟฟ้าสถิตของประจุบวกและประจุลบที่ขั้วไฟฟ้าทั้งสองของตัวเก็บประจุ (capacitor)

สืบเนื่องจากข้อดีของวัสดุนาโนที่มีอยู่หลายประการ อาทิเช่น ขนาดที่เล็ก มีพื้นที่ผิวสัมผัสสูง จึงมีผลต่อการเพิ่มศักยภาพของคุณสมบัติวัสดุอย่างเห็นได้ชัด โดยวัสดุระดับนาโนนั้นได้ถูกนำมาศึกษา และประยุกต์ใช้อย่างแพร่หลายทั้งในด้านวิศวกรรมศาสตร์ แพทยศาสตร์ วัสดุศาสตร์ วิทยาศาสตร์พื้นฐาน และวิทยาศาสตร์ประยุกต์ รวมทั้งการประยุกต์ใช้กับงานทางด้านการกักเก็บพลังงานซึ่งโดยพื้นฐานแล้วพลังงานไฟฟ้าสามารถกักเก็บได้ จึงถือได้ว่าเป็นการพัฒนาเทคโนโลยีสีเขียวที่มีประสิทธิภาพ สำหรับระบบกักเก็บพลังงานซึ่งมีความสำคัญมากขึ้นในปัจจุบันเนื่องจากการขาดแคลนพลังงานและปัญหาสิ่งแวดล้อม จึงทำให้มีแนวโน้มสูงที่จะใช้รถขับเคลื่อนด้วยพลังงานไฟฟ้าทดแทนการใช้น้ำมันเป็นเชื้อเพลิง แต่ปัญหาของรถไฟฟ้าที่ขับเคลื่อนด้วยแบตเตอรี่คือข้อจำกัดในด้านระยะทางต่อการชาร์จแบตเตอรี่หนึ่งครั้ง ทำให้จำเป็นต้องมีการพัฒนารถไฟฟ้าแบบไฮบริด (hybrid electric vehicles, HEVs) ขึ้นซึ่งเป็นการใช้งานร่วมกันระหว่างเครื่องยนต์ที่ใช้ น้ำมันและมอเตอร์ไฟฟ้าที่ขับเคลื่อนด้วยแบตเตอรี่ แบตเตอรี่จะให้กำลังงานสำหรับการเร่งและเก็บสะสมพลังงานในขณะเบรก (regeneration braking) แต่การดิสชาร์จและชาร์จแบตเตอรี่อย่างรวดเร็วจะทำให้อายุการใช้งานและประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ลดลง และเพื่อให้แบตเตอรี่มี

กำลังสูงพอในช่วงสั้น ๆ สำหรับการเร่งเพื่อออกตัวจำเป็นต้องใช้แบตเตอรี่ขนาดใหญ่กว่าที่ควรจะเป็นสำหรับการใช้งานปกติทำให้รถมีน้ำหนักเพิ่มขึ้นโดยไม่จำเป็น

ทางเลือกหนึ่ง คือ การใช้ตัวเก็บประจุยิ่งยวด (supercapacitor, SC) ร่วมกับแบตเตอรี่ ตัวเก็บประจุยิ่งยวดทำหน้าที่จ่ายกำลังให้กับระบบเมื่อระบบต้องการกำลังงานสูงในช่วงสั้น ๆ ตัวเก็บประจุยิ่งยวดคืออุปกรณ์กักเก็บพลังงาน (energy storage device) ที่มีการทำงานอยู่ระหว่างแบตเตอรี่กับตัวเก็บประจุ ตัวเก็บประจุยิ่งยวด อาจเรียกว่า ultracapacitor หรือ electrochemical capacitor มันสามารถชาร์จและดิสชาร์จได้อย่างรวดเร็วเหมือนตัวเก็บประจุแต่มีความจุมากกว่าตัวเก็บประจุธรรมดา 20-200 เท่า [1]

ตัวเก็บประจุยิ่งยวดเป็นอุปกรณ์กักเก็บพลังงานเชิงไฟฟ้าเคมี (electrochemical storage device) ที่เป็นส่วนเติมเต็มช่องว่างระหว่างแบตเตอรี่และตัวเก็บประจุแบบธรรมดา ในแง่ของความหนาแน่นพลังงานและกำลังไฟฟ้า เมื่อเปรียบเทียบกับแบตเตอรี่แล้วตัวเก็บประจุยิ่งยวดมีความสามารถในการจ่ายกำลังงานไฟฟ้าได้สูงในเวลาสั้น ๆ ในขณะที่แบตเตอรี่สามารถกักเก็บพลังงานได้มากกว่าและสามารถจ่ายกำลังไฟฟ้าได้ต่ำกว่า พฤติกรรมนี้ทำให้ตัวเก็บประจุยิ่งยวดมีแนวโน้มที่จะถูกใช้ในรถยนต์ไฮบริด เพื่อทำหน้าที่กักเก็บพลังงานที่เกิดจากการเบรกและจ่ายกำลังในขณะเร่งหรือการออกตัว [2]

มีความเป็นไปได้สูงในการประยุกต์ใช้ตัวเก็บประจุยิ่งยวดในเทคโนโลยีการเก็บสะสมพลังงาน เนื่องจากมีความหนาแน่นพลังงานสูงและมีอายุการใช้งานยาวนาน ตัวอย่างเช่น แบตเตอรี่ชนิด Lead-Acid มีความหนาแน่นพลังงานและความหนาแน่นกำลังงานที่ $25\text{-}35\text{ Wh kg}^{-1}$ และ $75\text{-}130\text{ W kg}^{-1}$ ตามลำดับ มี cycle life (จำนวนรอบในการอัดประจุและคายประจุที่ 80% ของค่าสูงสุด (depth of discharge)) 200 - 400 รอบ ส่วนแบตเตอรี่ชนิด Lithium-ion มีความหนาแน่นพลังงานและความหนาแน่นกำลังงานที่ $100\text{-}150\text{ Wh kg}^{-1}$ และ $250\text{-}340\text{ W kg}^{-1}$ ตามลำดับ มี cycle life 400 - 1200 รอบ ในขณะที่มีรายงานจากการวิจัยว่าสามารถสร้างตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่ใช้ท่อนาโนคาร์บอนแบบเรียงตัวแนวตั้งเป็นขั้วไฟฟ้า ที่มีความหนาแน่นพลังงานและความหนาแน่นกำลังงานที่ 148 Wh kg^{-1} และ 315 kW kg^{-1} ตามลำดับ โดยมี cycle life มากกว่า 10,000 โดยประสิทธิภาพในการเก็บประจุไม่ได้ลดลงเลย [3] โดยมีการรายงานเมื่อใช้ท่อนาโนคาร์บอนแบบเรียงตัวแนวตั้งเป็นขั้วไฟฟ้าและมีอิเล็กโทรไลต์เป็น ionic liquids แล้วมีค่าความจุของตัวเก็บประจุได้สูงถึง 440 F g^{-1} [4] แต่กระบวนการสร้างมีความซับซ้อนและยุ่งยาก ด้วยเหตุผลนี้จึงมีความพยายามที่ใช้ ตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่มีขั้วไฟฟ้าเป็น metal oxide จะให้กำลังสูงและมีค่าความจุระหว่าง $50 - 1100\text{ F g}^{-1}$ [5] โดยมี cycle life มากกว่า 500,000 มีรายงานว่าตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่มีขั้วไฟฟ้าเป็น metal oxide [6,7] โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่สร้างจาก RuO_2 จะมีความจุสูงถึง 700 F g^{-1} มีค่าความหนาแน่นของพลังงานสูง แต่เนื่องจากมีราคาค่อนข้างสูง รวมถึงมีความเป็นพิษต่อสภาพแวดล้อม จึงเป็นขีดจำกัดในการสร้างและพัฒนาตัวเก็บประจุยิ่งยวดชนิดนี้ จึงได้มีกลุ่มนักวิจัยได้ให้ความสนใจในการพัฒนาตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่มีขั้วไฟฟ้าเป็น SnO_2 ซึ่งเป็น metal oxide ที่มีต้นทุนในการสร้างต่ำ เป็นมิตรกับสภาพแวดล้อม และขั้นตอนในการสร้างไม่มีความซับซ้อน ซึ่งมีความจุสูงถึง 285 F g^{-1} ที่ scan rate 10 mV s^{-1} ใน $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{ }0.1\text{ M}$ โดยความเข้าใจในความสัมพันธ์ระหว่างองค์ประกอบ โครงสร้าง สมบัติของวัสดุ รวมทั้งวิธีการและกระบวนการในการสังเคราะห์เพื่อให้ได้วัสดุโครงสร้างระดับนาโนแล้วนั้น จะนำไปสู่การพัฒนาสำหรับการใช้งานเพื่อให้เกิดประสิทธิภาพสูงสุดของตัววัสดุเอง

ปัจจุบันมีการนำวิธีการต่าง ๆ อย่างมากมายมาประยุกต์ใช้ในการสังเคราะห์วัสดุในระดับนาโน รวมถึงฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกระดับนาโน เพื่อนำไปใช้ประดิษฐ์เป็นอุปกรณ์นาโนอิเล็กทรอนิกส์ โดยการสังเคราะห์นั้นสามารถทำได้หลากหลายเทคนิค ทั้งเทคนิคทางเคมี และ เทคนิคทางฟิสิกส์ เช่น เทคนิคการทำให้ระเหยกกลายเป็นไอ เทคนิคการสเปตเตอร์ เทคนิคการออกซิเดชัน เทคนิค Pulsed laser deposition เทคนิค atomic layer deposition และ เทคนิคการใช้ปฏิกิริยาทางเคมี เป็นต้น ซึ่งสามารถควบคุมขนาดของผลึก โครงสร้าง และ สภาพพื้นผิวของวัสดุได้จากการควบคุมพารามิเตอร์ที่ใช้ในกระบวนการผลิต สำหรับการนำไปประยุกต์ใช้อย่างมีประสิทธิภาพในระดับอุตสาหกรรมขนาดใหญ่นั้น กระบวนการผลิตหรือสังเคราะห์ฟิล์มบางจะต้องสามารถสังเคราะห์ฟิล์มได้อย่างมีประสิทธิภาพและสมบัติตามต้องการ สามารถขยายระดับการผลิตจากระดับห้องปฏิบัติการไปสู่ระดับอุตสาหกรรม อีกทั้งยังต้องใช้เวลาในการสังเคราะห์น้อยและค่าน้อยที่สุด โดยเทคนิคการเตรียมหรือสังเคราะห์ฟิล์มบางด้วย Spray pyrolysis นั้นเป็นที่ยอมรับกันว่าเป็นเทคนิคที่ใช้เครื่องมือพื้นฐาน ใช้เวลาน้อย รวมทั้งสามารถเพิ่มขนาดหรือพื้นผิวที่ต้องการเคลือบฟิล์มบาง และ ง่ายต่อการขยายระดับการผลิต [8] การลงทุนทางด้านเครื่องมืออุปกรณ์ และ สารตั้งต้น นั้นมีราคาถูกกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการสังเคราะห์ฟิล์มด้วยระบบที่ต้องใช้ระบบสุญญากาศ อย่างเช่น RF magnetron sputtering Low-pressure chemical vapor deposition หรือ Pulsed laser deposition ซึ่งเทคนิคนี้ต้องมีค่าใช้จ่ายในส่วนของแหล่งกำเนิดเลเซอร์ค่อนข้างสูง นอกจากนี้กระบวนการเกิดหรือการฟอร์มตัวของฟิล์มบางด้วยเทคนิค Spray pyrolysis ยังเป็นกระบวนการที่สนับสนุนให้ฟิล์มบางที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะพื้นผิวเป็นรูพรุนและขนาดผลึกระดับนาโน [9, 10] ซึ่งเป็นสมบัติหนึ่งที่สำคัญในการส่งเสริมประสิทธิภาพการทำงานของตัวเก็บประจุยิ่งยวด รวมทั้งกระบวนการเตรียมฐานรองรับฟิล์มไม่ยุ่งยากซับซ้อน เมื่อเปรียบเทียบกับเทคนิคที่ต้องเตรียมฟิล์มในระบบสุญญากาศ

สำหรับในประเทศไทย การสังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์นั้นสามารถทำได้โดยกลุ่มวิจัยหลายแห่งด้วยกัน อาทิเช่น ที่คณะทรัพยากรและสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตศรีราชา โดยมีจุดประสงค์เพื่อใช้เป็น หัววัดแก๊ส ขณะที่ ห้องปฏิบัติการวิจัย ฟิสิกส์ประยุกต์ ที่ ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ได้ทำการสังเคราะห์สารดีบุกออกไซด์ให้มีโครงสร้างในระดับไมโครเมตร หรือ ในระดับนาโนเมตร โดยจุดมุ่งหมายของการวิจัย คือ การพัฒนาหัวตรวจจับก๊าซเอทานอลที่มีราคาถูก เพื่อใช้เป็นเครื่องตรวจวัดปริมาณแอลกอฮอล์จากลมหายใจ และ การประดิษฐ์เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมจากเทคโนโลยีฟิล์มบาง จากข้อมูลเท่าที่ค้นคว้าได้ยังไม่พบว่ามีการศึกษาและสังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์เพื่อการประยุกต์ใช้กับขั้วไฟฟ้าของตัวเก็บประจุยิ่งยวดในประเทศไทย

โครงการวิจัยนี้เป็นการดำเนินงานวิจัยเพื่อทำการสังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่มีโครงสร้างระดับนาโนด้วยเทคนิค ultrasonic spray pyrolysis (USP) ด้วยระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบางด้วยเทคนิค USP ที่จะได้ทำการออกแบบและพัฒนาขึ้น ที่ห้องปฏิบัติการวิจัยฟิสิกส์พื้นผิวและเลเซอร์ (Surface Physics and Laser Research Laboratory) ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สจล. โดยมุ่งเน้นการศึกษาทั้งปัจจัยและพารามิเตอร์ของระบบและกระบวนการ (System and processing parameters) ที่จะส่งผลอย่างไรต่อกระบวนการเกิดและสมบัติของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ เช่น ลักษณะและรูปแบบของโครงสร้างของระบบ อุณหภูมิของฐานรองรับ อัตราการไหลของแก๊สนำพา ความเข้มข้นของสารละลาย และ

ระยะเวลาในการปลูก เป็นต้น สมบัติของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์จะถูกศึกษาและวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเบื้องต้นที่ทางห้องปฏิบัติการได้ทำการสร้างและพัฒนาขึ้นไว้แล้วเพื่อรองรับการสังเคราะห์ฟิล์มบาง ได้แก่ UV-VIS Reflection and Transmission Spectroscopy, four-point probe measurement, van der Pauw Hall effect measurements เมื่อสมบัติที่วัดได้ในเบื้องต้นได้ตามต้องการ ฟิล์มบางจึงจะถูกส่งออกไปศึกษาเชิงลึกด้วยเทคนิค FE-SEM, Raman spectroscopy, XRD และ XPS เพื่อนำไปสู่การพัฒนาฟิล์มบางดีบุกออกไซด์สำหรับการประยุกต์ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าให้กับตัวเก็บประจุยิ่งยวดต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

เพื่อสังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่มีโครงสร้างระดับนาโนและความเป็นรูพรุนบนพื้นผิวระดับนาโนด้วยเทคนิค USP

1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

- 1.3.1 ออกแบบและสร้างระบบสังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่มีโครงสร้างระดับนาโน ด้วยเทคนิค USP
- 1.3.2 ศึกษาเงื่อนไขสำหรับการสังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์เพื่อให้ได้โครงสร้างและพื้นผิวที่มีสภาพความเป็นรูพรุนระดับนาโนด้วยระบบที่พัฒนาขึ้น
- 1.3.3 ทำการสังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์โดยใช้เงื่อนไขที่เหมาะสม
- 1.3.4 ประเมินคุณภาพของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค FE-SEM, XRD, UV-Vis Transmission Spectroscopy, Four-point probe, van der Pauw Hall Effect measurements

1.4 ระเบียบวิธีวิจัย

งานวิจัยนี้ แบ่งการดำเนินงานเป็น 3 ส่วน ได้แก่

- ออกแบบและสร้างระบบสังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ด้วยเทคนิค ultrasonic spray pyrolysis รวมทั้งปรับปรุงโครงสร้างของระบบเพื่อทำให้เกิดการตกกลับของไอหรือละอองลงบนฐานรองรับในลักษณะแบบราบเรียบ (Laminar flow)
- การสังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ด้วยระบบที่ได้ทำการสร้าง
- ประเมินคุณภาพของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่ได้

14.1 ขั้นตอนการออกแบบและสร้างระบบสังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ด้วยเทคนิค ultrasonic spray pyrolysis นั้น โครงสร้างของระบบที่จะทำการสร้างเป็นดังรูปที่ 4 ระบบประกอบด้วยท่อแก้ว Pyrex ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 20 mm ความยาวของท่อ 400 mm วางในแนวนอน ปลายทั้งสองด้านโค้งลงด้วยความยาวด้านละประมาณ 50 mm ทำหน้าที่เป็น transport tube หรือเป็นทางผ่านให้กับแก๊สไนโตรเจนซึ่งทำหน้าที่เป็นแก๊สนำพา ปลายด้านหนึ่งของท่อจะถูกต่อเข้ากับ precursor solution reservoir อีกด้านหนึ่งจะต่อเข้ากับส่วนที่เรียกว่า pyrolysis reactor ส่วนที่เป็น precursor solution reservoir จะต่อไว้กับช่องทางเข้าแก๊สไนโตรเจน อัตราการไหลของแก๊สจะถูกควบคุมด้วย mass flow

controller โดย Solution reservoir นี้จะวางอยู่เหนือ ultrasonic transducer ระดับน้ำในอ่างเก็บน้ำจะต้องมีระดับความสูงที่เหมาะสม เพื่อทำให้เกิดละอองของ precursor solution ลอยออกไปเข้าสู่ transport tube สำหรับภายใน pyrolysis reactor ประกอบด้วย ชุดจับยึดฐานรองรับพร้อมด้วยฐานรองรับ (substrate) ชุดควบคุมให้ความร้อนกับฐานรองรับ พร้อมด้วยระบบควบคุมอุณหภูมิ (PID control) อุณหภูมิถูกวัดด้วยเทอร์โมคัปเปิล และ ช่องทางออกของแก๊ส อัตราการดึงแก๊สออกจะถูกควบคุมด้วยอัตราที่เหมาะสม

14.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์ฟิล์มบางดิบบุกออกไซด์ เป็นการทดลองสังเคราะห์ฟิล์มบางดิบบุกออกไซด์โดยจะทำการเคลือบฟิล์มบางลงบนฐานรองรับแก้ว โดยใช้ $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ เป็นสารตั้งต้น ถูกทำละลายด้วยเอทานอล โดยศึกษาพารามิเตอร์ที่ผลต่อการสังเคราะห์ฟิล์มบาง ได้แก่ ความเข้มข้นของ $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ อัตราการไหลของแก๊สนำพา อัตราการนำแก๊สออกจากระบบ อุณหภูมิของฐานรองรับ ความถี่ของคลื่นอัลตราโซนิก เวลาที่ใช้การสังเคราะห์ เป็นต้น

14.3 ขั้นตอนประเมินคุณภาพของฟิล์มบางดิบบุกออกไซด์ เป็นการวิเคราะห์ฟิล์มบางที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยเงื่อนไขต่างกัน โดยฟิล์มบางจะถูกประเมินคุณภาพในด้านต่าง ๆ ด้วยเทคนิคหลายเทคนิคด้วยกัน ได้แก่ UV-Vis Reflection-Transmission spectroscopy, Raman spectroscopy, FTIR spectroscopy, Four-point probe, Van der Pauw Hall effect measurements, Contact angle measurements, FE-SEM และ XRD โดยข้อมูลที่ได้จากการประเมินคุณภาพของฟิล์มด้วยเทคนิคต่าง ๆ มีรายละเอียดดังนี้:

- UV-Vis Reflection-Transmission Spectroscopy : เทคนิคนี้บ่งบอกสมบัติเชิงแสง ได้แก่ ดัชนีหักเหทางแสงเชิงซ้อน (Complex optical index) optical energy band gap รวมทั้งยังสามารถประเมินความหนาของแผ่นฟิล์มได้ ทั้ง ดัชนีหักเห และ optical energy band gap มีความสัมพันธ์โดยตรงกับความหนาแน่นพาหะ เป็นไปตาม Burstein–Moss effect
- Raman spectroscopy และ FTIR spectroscopy: เทคนิคนี้จะระบุ atomic-bonding structure ของฟิล์มบาง
- Four-point probe และ Van der Pauw Hall effect measurements: เทคนิคการวัดทั้งสองนี้จะบ่งบอกสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุ โดย four-point probe สามารถวัดค่าความนำไฟฟ้าของฟิล์มบางได้โดยไม่ต้องทำการเชื่อมต่อขั้วไฟฟ้าใด ๆ ลงบนชิ้นงาน ในขณะที่ Van der Pauw Hall effect measurements เป็นเทคนิคที่ใช้เพื่อระบุ electrical transport properties ของฟิล์มบาง ได้แก่ conductivity, carrier concentration, carrier mobility และ ชนิดของพาหะ ซึ่งค่าเหล่านี้ส่งผลต่อ optical energy band gap ของฟิล์มบางโดยตรง

- FE-SEM : ลักษณะและความขรุขระของพื้นผิว รวมทั้งการยึดเกาะของเม็ดผลึกของฟิล์ม จะถูกสังเกตและวัดด้วยเทคนิคเหล่านี้
- XRD : ข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ XRD pattern อย่างละเอียด คือ ชนิดและปริมาณของ phase ต่าง ๆ ที่เป็นองค์ประกอบอยู่ในฟิล์ม, lattice constant และ grain size

1.5 แผนการดำเนินงานโครงการวิจัย

การดำเนินงาน	ระยะเวลา											
	ต.ค.	พ.ย.	ธ.ค.	ม.ค.	ก.พ.	มี.ค.	เม.ย.	พ.ค.	มิ.ย.	ก.ค.	ส.ค.	ก.ย.
1. ออกแบบ สร้าง และปรับปรุงระบบสังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์	←→											
2. สังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์				←→						→		
3. วัดสมบัติของฟิล์มบาง 3.1 สมบัติเชิงแสงและไฟฟ้า 3.2 สมบัติของโครงสร้างและลักษณะของพื้นผิว					←→			→				
4. ประเมินคุณภาพของฟิล์มบาง								←→				→
5. สรุปผลและเขียนรายงาน												↔

1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

16.1 เชิงพาณิชย์

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับในเชิงพาณิชย์ ก็คือ สามารถนำไปผลิต/ขาย/ก่อให้เกิดรายได้ โดยมีการนำไปประยุกต์ใช้โดยภาคธุรกิจหรือบุคคลทั่วไป ซึ่งในงานวิจัยนี้เป็นจุดเริ่มต้นหนึ่งของการพัฒนาองค์ความรู้เพื่อนำไปสู่การพัฒนาชีวไฟฟ้าต้นแบบสำหรับตัวเก็บประจุยิ่งยวด โดยจุดเริ่มต้นนี้เป็นการเน้นขั้นตอนการสร้าง ออกแบบ และ พัฒนาระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบาง รวมถึงการวิเคราะห์ลักษณะและสมบัติต่างๆ ของวัสดุในรูปแบบฟิล์มบาง โดยมีเป้าหมายเพื่อนำฟิล์มบางที่ได้สังเคราะห์ขึ้นไปประยุกต์ใช้เป็นชีวไฟฟ้าให้กับตัวเก็บประจุยิ่งยวด จึงถือได้ว่าเป็นการวิจัยในลักษณะบูรณาการที่มีความรู้พื้นฐานทางวิทยาศาสตร์เชิงลึกควบคู่ไปกับการประยุกต์ใช้งาน และ ท้ายสุดจะนำไปสู่การเพิ่มมูลค่าให้กับตัวเก็บประจุยิ่งยวด

16.2 เจริญสาธารณะ

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับในเจริญสาธารณะ ก็คือ สามารถนำไปใช้ประโยชน์/แก้ปัญหาให้กับ สังคม ชุมชน ท้องถิ่น โดยผลงานวิจัยที่ได้ดำเนินการวิจัยนี้เป็นส่วนหนึ่งที่จะนำไปสู่การพัฒนาแหล่งพลังงานทดแทนในรูปแบบของการกักเก็บพลังงาน จึงเป็นส่วนหนึ่งของการนำพาประเทศไปสู่สังคมคาร์บอนต่ำและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ซึ่งเป็นการสร้างภูมิคุ้มกันด้านการค้าจากเงื่อนไขด้านสิ่งแวดล้อมรวมทั้งช่วยแก้ปัญหาทางด้านทรัพยากรและสิ่งแวดล้อม

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

การพัฒนาและวิจัยเพื่อนำฟิล์มบางดีบุกออกไซด์มาประยุกต์ใช้กับขั้วไฟฟ้าในตัวเก็บประจุยิ่งยวด เริ่มจากในระหว่างปี 1975 และ 1980 Brian Evans Conway ได้ทำการพัฒนาตัวเก็บประจุยิ่งยวด โดยมีขั้วไฟฟ้าทำจาก ruthenium oxide โดยในปี 1991 เขาได้อธิบายความแตกต่างระหว่างพฤติกรรมในการสะสมพลังงานของตัวเก็บประจุยิ่งยวดกับแบตเตอรี่ [11] ต่อมาในปี 1999 เขาได้แสดงให้เห็นว่าความจุของตัวเก็บประจุยิ่งยวดสามารถทำให้เพิ่มขึ้นได้ด้วยการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์บนพื้นผิวของวัสดุที่ใช้ทำเป็นขั้วไฟฟ้าด้วยการถ่ายโอนประจุทั้งอิเล็กตรอนกับไอออนบวกระหว่างสารละลายอิเล็กโทรไลต์กับขั้วไฟฟ้านั้น [1,12] ถึงแม้ว่าจะมีรายงานและผลการวิจัยระบุว่า เมื่อนำ RuO_2 (ruthenium oxide) มาทำเป็นขั้วไฟฟ้าให้กับตัวเก็บประจุยิ่งยวด จะให้ความจุ (specific capacitance) สูงถึง 720 F g^{-1} [5] ก็ตาม แต่เนื่องจาก RuO_2 มีความเป็นพิษ เป็นธาตุที่ค่อนข้างหายาก และ ราคาค่อนข้างสูง จึงได้มีกลุ่มนักวิจัยหลายกลุ่มได้ทำการพัฒนาและวิจัยฟิล์มบางกลุ่มโลหะออกไซด์ เพื่อนำมาประยุกต์ใช้กับตัวเก็บประจุยิ่งยวด โดยมีนักวิจัยหลายกลุ่มด้วยกัน [5, 13, 14] ได้พบว่า ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่มีโครงสร้างระดับนาโน ไม่เป็นพิษต่อสภาพแวดล้อมและต้นทุนในการผลิตต่ำ เหมาะสมที่จะนำมาศึกษาและทำการพัฒนาเป็นขั้วไฟฟ้าสำหรับตัวเก็บประจุยิ่งยวด

กระบวนการเคลือบฟิล์มบาง SnO_2 ที่มีต้นทุนต่ำและส่งเสริมทำให้เกิดความพรุนบนเนื้อฟิล์ม ก็คือการเคลือบฟิล์มบางด้วย Pyrolysis process ภายใต้บรรยากาศ Pyrolysis process เป็นกระบวนการที่ใช้สารละลายเกลือของโลหะ (ใช้น้ำหรือแอลกอฮอล์เป็นตัวทำละลาย) พ่นลงบน substrate ที่มีอุณหภูมิสูงเกิดเป็นฟิล์มของโลหะออกไซด์ขึ้น โดยที่ให้ออกซิเจนเข้าไปที่หัวเข็มซึ่งจะทำให้เกิดของสารละลายเกิดการแตกตัวเป็นละอองฝอยเดินทางไปยัง substrate ซึ่งเรียกกระบวนการนี้ว่า Atomization สารละลายที่เดินทางไปยัง substrate จะเกิดกระบวนการ Pyrolytic decomposition ซึ่งเป็นกระบวนการที่ดูดความร้อนจาก substrate ทำให้เกิดการสลายตัวของสารละลายและสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจนเหลือแต่องค์ประกอบของเนื้อฟิล์ม แรงที่ให้ออกซิเจนนั้นจะมีหลายประเภทจะเป็นไอพ่นความเร็วสูง อัลตราโซนิก(Ultrasonic) หรือจากศักย์ไฟฟ้าแรงสูง (High voltage) สามารถพิจารณาด้วยการกระจายตัวของขนาดหยดสารละลายประสิทธิภาพในการพ่น และมุมการพ่น ซึ่งการให้แรงทางไฟฟ้าจะทำให้สารละลายเกิดการแตกตัวเป็นละอองฝอย ให้ได้หยดสารละลายที่ดีและมีขนาดเท่ากัน มากกว่าเทคนิคอื่นๆ ประจุที่อยู่บนสารละลายทำให้สารละลายเดินทางไปยัง substrate มากขึ้น เนื่องจากที่ substrate มีประจุตรงข้ามกับหยดสารละลาย จึงทำให้เกิดแรงทางไฟฟ้า ซึ่งจะทำให้ประสิทธิภาพในการพ่นมากขึ้น สันฐานวิทยาของฟิล์มขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของ substrate อัตราการไหลของสารละลาย และระยะทางระหว่างเข็มกับ substrate [15]

โดยมีกลุ่มนักวิจัย Yu และ Liao [16] ได้พัฒนาแบบจำลองที่อธิบายการระเหยของหยดแอโรซอล ก่อนการฟอร์มตัวเป็นของแข็ง โดยกระบวนการสเปรย์ไฟโรไลซิสพบว่าหยดของสารละลายตั้งต้นที่มีขนาด

เล็กจะทำให้เกิดอนุภาคของแข็ง การเพิ่มขึ้นของจำนวนหยดจะเป็นผลให้ความเข้มข้นไอของสารละลายมากขึ้นในแก๊สพาหะซึ่งจะทำให้อัตราการระเหยลดลงและการตกตะกอนช้าลงตามลำดับ

นอกจากนี้ยังมีกลุ่มวิจัยของ Oh และ Kim [17] ได้ศึกษาหยดที่ระเหยในบริเวณที่อุณหภูมิต่างกัน สารละลายแอลกอฮอล์ของไทเทเนียม เตตระทอกไซด์(titanium tetraethoxide) ถูกทำให้เป็นละอองโดย ultrasonic nebulizer และไนโตรเจนถูกใช้เป็นแก๊สพาหะ จากนั้นคำนวณการไหลของแก๊สพาหะและอุณหภูมิของแก๊สพาหะ แล้วทำนายการเคลื่อนที่และการระเหยของหยดแโรซอลการวัดประสิทธิภาพการเคลือบและการกระจายความหนาฟิล์มเปรียบเทียบกับวิถีของอนุภาค ผลจากการเปรียบเทียบพบว่าประสิทธิภาพการเคลือบและพื้นที่ที่มีการเคลือบฟิล์มจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณการสเปรย์สารละลายและอัตราการไหลของแก๊สพาหะแต่ลดลงตามระยะจากหัวฉีดถึงฐานรองรับ

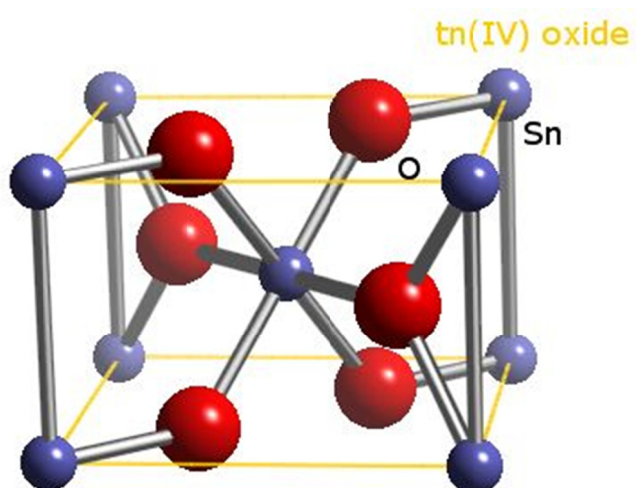
2.2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

การเคลือบฟิล์มบางเป็นกระบวนการที่มีวัตถุประสงค์เพื่อปรับปรุงหรือเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพของชิ้นงานหรือวัสดุรองรับให้มีสมบัติตามต้องการ เช่น ให้ความทนทานการหรือสวยงามขึ้น ตลอดจนถึงการใช้ประโยชน์ด้านอื่น วิธีการเคลือบฟิล์มบางที่มีประสิทธิภาพวิธีหนึ่งคือการเคลือบภายใต้ความเป็นสุญญากาศ ซึ่งสามารถทำได้ทั้งจากกระบวนการทางเคมี (chemical vapor deposition, CVD) หรือกระบวนการทางฟิสิกส์ (physical vapor deposition, PVD) การเคลือบฟิล์มภายใต้ความเป็นสุญญากาศด้วยกระบวนการทางฟิสิกส์แบ่งได้เป็น 2 วิธี คือ วิธีการระเหยสาร (evaporation) ทำได้โดยให้ความร้อนกับสารที่ต้องการเคลือบจนกลายเป็นไอพุ่งเข้าจับชิ้นงานในลักษณะของฟิล์มบาง และ วิธีการสปัตเตอร์ (sputtering) ทำได้โดยการใช้อิออนพลังงานสูงวิ่งเข้าชนสารที่ต้องการเคลือบให้หลุดออกจากพื้นผิวของเป้า (target) เข้าจับชิ้นงานจนเกิดเป็นชั้นของฟิล์มบาง จากการศึกษาพบว่าการเคลือบฟิล์มด้วยวิธีการสปัตเตอร์ให้ผลการเคลือบที่ดีกว่าการระเหยสาร โดยเฉพาะอย่างยิ่งการเคลือบด้วยแมกเนตรอนสปัตเตอริง ที่มีการติดตั้งแม่เหล็กไว้ที่ด้านหลังของคาโทด ซึ่งนอกจากเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพของการเคลือบแล้วฟิล์มบางที่ได้ยังมีคุณภาพสูงกว่าอีกด้วย [18] แต่อย่างไรก็ตามการเคลือบฟิล์มบางภายใต้ระบบสุญญากาศถือได้ว่าเป็นวิธีการที่มีต้นทุนค่อนข้างสูง เนื่องจากมีต้นทุนจากระบบสุญญากาศ

ถึงแม้ว่าการกระบวนการเคลือบฟิล์มบางภายใต้สุญญากาศจะเป็นวิธีการที่ทำให้ได้ฟิล์มที่มีคุณภาพสูงรวมทั้งเนื้อฟิล์มมีลักษณะการอัดแน่นและมีความเป็นผลึกค่อนข้างสูง แต่อย่างไรก็ตามการนำฟิล์มบางไปประยุกต์ใช้งานนั้นไม่ต้องการฟิล์มบางที่มีลักษณะการอัดแน่นของเนื้อฟิล์มอีกทั้งอาจต้องการฟิล์มบางมีสมบัติของความเป็น Nano crystallinity ซึ่งกระบวนการเคลือบฟิล์มบาง SnO_2 ที่มีต้นทุนต่ำและส่งผลทำให้ได้ฟิล์มบางที่มีลักษณะเป็นรูพรุนซึ่งเหมาะสมแก่การนำไปประยุกต์ใช้เป็นชั้นไฟฟ้าของตัวเก็บประจุยิ่งยวดนั้น ได้แก่ การเคลือบฟิล์มบางภายใต้บรรยากาศด้วย Pyrolysis technique

2.1.1 ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ (Tin Oxide Thin Films)

ดีบุกออกไซด์จัดเป็นโลหะออกไซด์ชนิดหนึ่งที่มีสภาพนำไฟฟ้าสูงและโปร่งแสง โครงสร้างเชิงผลึกเป็นแบบ rutile structure [8] ดังภาพที่ 2.1 โดยมีค่า lattice constants $a = b = 4.7374 \text{ \AA}$ และ $c = 3.1864 \text{ \AA}$ อะตอมของดีบุกถูกล้อมรอบด้วยอะตอมของออกซิเจนหกตัวที่จัดเรียงตัวแบบ octahedral array ในขณะที่อะตอมของออกซิเจนถูกล้อมรอบด้วยอะตอมของดีบุกสามตัวที่จัดเรียงตัวแบบ planar array



ภาพที่ 2.1 โครงสร้างทางผลึกของดีบุกออกไซด์มีโครงสร้างแบบ rutile [19]

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพของทินออกไซด์ [20]

Property	Tin(IV)oxide
Molecular Formula	SnO ₂
Crystal structure	Tetragonal, rutile
Lattice constant [Å]	a = 0.474 b = 0.319
Space group	D_{4h}^{14} or P_{4_2} / mmm
Oxidation states	Sn ⁴⁺ , O ²⁻
Molar mass [g mol ⁻¹]	150.70
Mohs hardness [-]	6.5
Boiling point [°C]	1800-1900
Melting point [°C]	1630
Density [g cm ⁻³]	6.85
Band gap [eV]	3.6-3.8
Electrical Resistivity [Ω-cm]	$2.0 \times 10^{-3} - 6.0 \times 10^{-5}$
Transport type	N
Common extrinsic n-type dopants	Sb, F, Cl

สำหรับ SnO₂ ที่มีความบริสุทธิ์จะมีค่าช่องว่างแถบพลังงานประมาณ 3.6 eV แบบตรง และเป็นสารกึ่งตัวนำชนิด n ซึ่งสภาพนำไฟฟ้าเกิดขึ้นเนื่องจากอะตอมของออกซิเจนเกิดเป็นที่ว่าง หรือ Oxygen deficient ดังนั้นสภาพนำไฟฟ้าของ SnO₂ บริสุทธิ์สามารถทำให้เพิ่มขึ้นด้วยการโด๊ปด้วยธาตุ เช่น Sb, F หรือ Cl สมบัติทางกายภาพของ SnO₂ เป็นดังตารางที่ 2.1 ซึ่งทำให้ SnO₂ มีสภาพต้านทานไฟฟ้าค่อนข้างต่ำ โปร่งแสงในย่านตามองเห็นแต่จะสะท้อนแสงในช่วงอินฟราเรด มีเสถียรภาพไม่ทำปฏิกิริยาได้ง่าย และ มีความแข็งแรงค่อนข้างสูง

ฟิล์มบางกลุ่มโลหะออกไซด์ถือได้ว่าเป็นวัสดุกลุ่มหนึ่งที่มีสมบัติหลากหลายอย่างที่เหมาะสมแก่การนำไปประยุกต์ใช้ในการพัฒนาเทคโนโลยีต่าง ๆ เช่น ในปี ค.ศ. 1983 Chopra และคณะ [21] ได้ให้ความสนใจในการสังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ เนื่องจากเป็นวัสดุชนิดหนึ่งที่มีค่าความนำไฟฟ้าค่อนข้างสูงแต่โปร่งแสงในย่านตามองเห็น และ มีความเสถียรต่อสารเคมีและแรงทางกล ที่สำคัญวิธีการสังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์มีต้นทุนที่ค่อนข้างต่ำ และ ไม่เป็นพิษต่อสภาพแวดล้อม [13] ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ถูกนำไปประยุกต์ใช้กับเทคโนโลยีทางด้านอุปกรณ์นาโนอิเล็กทรอนิกส์ต่าง ๆ มากมาย อาทิเช่น อุปกรณ์ตรวจจับก๊าซ โดยอาศัยการเปลี่ยนแปลงของสมบัติบางอย่างของวัสดุที่ใช้ทำเป็นเซ็นเซอร์นั้น (เช่น สภาพการนำไฟฟ้า) เช่น แก๊สพิษจำพวกคาร์บอนไดออกไซด์ ซัลเฟอร์ หรือ เอทานอล [22] ซึ่งจากสมบัติดังกล่าวนี้จึงสามารถนำไปประยุกต์กับผู้ป่วยโรคเบาหวานได้, เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อม [23], Li-ion battery [24] หรือ สิ่งประดิษฐ์เก็บพลังงาน (energy storage) เป็นต้น

2.1.2 Ultrasonic Spray Pyrolysis

Ultrasonic spray pyrolysis (UPS) เป็นเทคนิคหนึ่งที่ยอมรับกันว่าเป็นเทคนิคที่ใช้เครื่องมือพื้นฐาน ใช้เวลาน้อย รวมทั้งสามารถเพิ่มขนาดหรือพื้นที่ที่ต้องการเคลือบฟิล์มบาง และ ง่ายต่อการขยายระดับการผลิต [25] 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 [25] 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

2.1.2.1 Ultrasonic Nebulization and Aerosol Formation

เทคนิค USP เป็นเทคนิคที่ไม่ได้ใช้คลื่นอัลตราโซนิกในการทำให้เกิดปฏิกิริยาทางเคมี แต่มีหน้าที่ทำให้สารตั้งต้นกลายเป็นของเหลวเป็นไอหรือละอองที่มีขนาดของอนุภาคเล็ก (aerosol) ในระดับไมโครจนถึงระดับนาโน เมื่อคลื่นอัลตราโซนิกความถี่สูงเคลื่อนที่เข้ากระแทกตัวกลางที่เป็นของเหลว เมื่อคลื่นเคลื่อนที่เข้าไปในตัวกลาง อนุภาคภายในตัวกลางจะมีการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่น ทำให้อนุภาคของของเหลวเกิดช่วงการอัดและช่วงการขยายทำให้เกิดช่วงความดันสูงและช่วงความดันต่ำเป็นจังหวะขึ้นอยู่กับความถี่ของคลื่น ในระหว่างที่เกิดช่วงความดันต่ำ คลื่นอัลตราโซนิกจะสร้างโพรงอากาศหรือฟองอากาศขึ้นภายในเนื้อของของเหลวนั้น ฟองอากาศดังกล่าวจะไม่สามารถถูกคลื่น

พลังงานจากคลื่นได้เนื่องจากภายในของฟองนั้นเป็นสุญญากาศ และ จะหลุดออกจากผิวของของเหลว ในช่วงที่เกิดการอัดหรือช่วงที่เกิดความดันสูง ปรากฏการณ์นี้เรียกว่า cavitation (การสร้างโพรงอากาศโดยการใช้คลื่นความถี่สูง) ความดันในช่วงความดันสูงนี้มีค่าสูงประมาณ 2,000 atm โดยที่ฟองอากาศจะเคลื่อนที่หลุดออกมาด้วยความเร็วสูงถึง 280 m/s โดย cavitation effect ได้มีการศึกษาเป็นครั้งแรกโดย Lord Rayleigh [26] ในศตวรรษที่ 19 ลำดับขั้นตอนการเกิด aerosol จากคลื่นอัลตราโซนิก แสดงดังภาพที่ 2.2

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

$$D = \alpha \lambda$$

เมื่อ α คือ ค่าคงที่

ตาม Kelvin's Formula [27] ความยาวคลื่นของ capillary wave มีค่าเป็นไปตามความสัมพันธ์

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

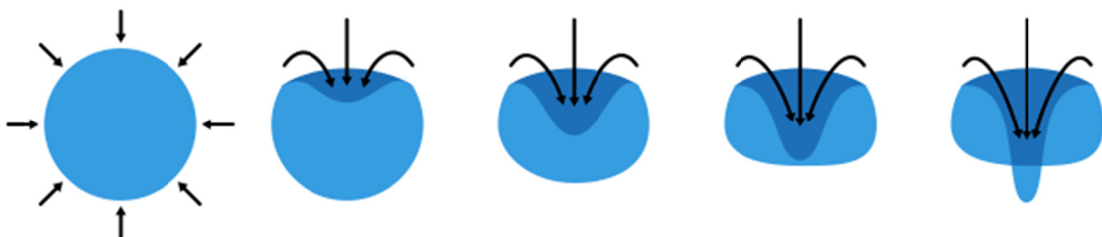
โดยที่

γ	คือ	แรงตึงผิวของของเหลว	(N/m)
ρ	คือ	ความหนาแน่นของของเหลว	(kg/m ³)
f	คือ	ความถี่ของคลื่น	(MHz)

ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของอนุภาคในละอองกับความถี่คลื่นอัลตราโซนิกนี้ถูกค้นพบโดย R.W. Wood และ A. L. Loomis ในปี 1927 ซึ่งต่อมาในปี 1962 Lang [12] ได้ทำการทดลองเพื่อสร้างความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของอนุภาคในละอองกับความถี่ของคลื่นซึ่งเป็นไปตามสมการดังนี้

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

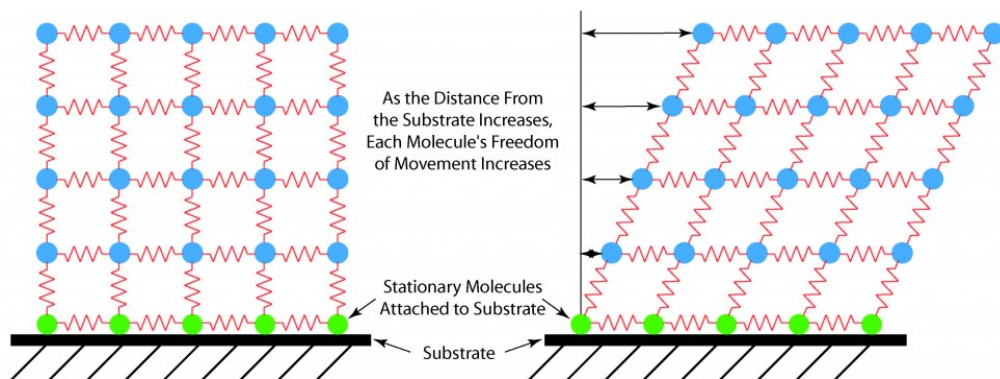
เมื่อ $D_{droplet}$ คือ ขนาดของอนุภาคในละออง



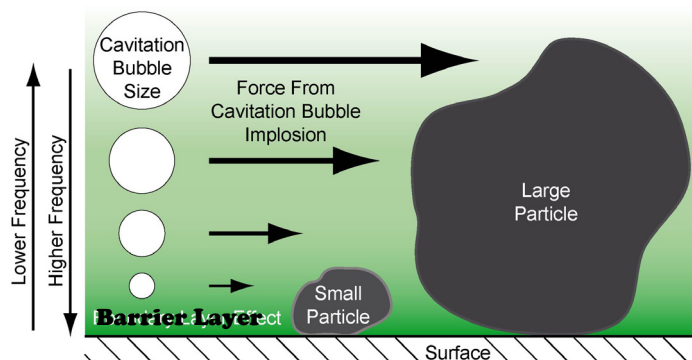
ภาพที่ 2.2 ลำดับขั้นตอนการเกิดฟองอากาศจากการที่มีคลื่นอัลตราโซนิกเข้ากระทบกับของของเหลว [28]

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

คลื่นอัลตราโซนิกเป็นคลื่นที่ต้องอาศัยตัวกลางในการเคลื่อนที่ การเคลื่อนที่ของคลื่นเกิดจากการสั่นไปมาของโมเลกุลหรืออะตอมของตัวกลางอยู่รอบ ๆ จุดสมดุล อย่างไรก็ตามโมเลกุลของของเหลวที่อยู่ติดกับผิวหน้าของ Piezo actuator ซึ่งเป็นของแข็ง นั้น จะถูกยึดติดและไม่สามารถเคลื่อนที่ได้ แต่ที่ระยะห่างออกไปจากรอยต่อดังกล่าว โมเลกุลของของเหลวจะสามารถเคลื่อนที่ไปมาอยู่รอบจุดสมดุล จนถึงที่ระยะห่างจากรอยต่อค่าหนึ่งจะมีโมเลกุลบางตัวที่สามารถหลุดออกจากแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลได้ ผลของ Barrier layer ที่มีต่อการยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลกับรอยต่อดังภาพที่ 2.3



ภาพที่ 2.3 โมเลกุลสีเขียวเป็นโมเลกุลที่ถูกยึดติดไว้กับพื้นผิวฐานรองรับและไม่สามารถเคลื่อนที่ได้ แต่สำหรับโมเลกุลที่ไม่ได้อยู่ติดกับพื้นผิวฐานรองรับจะเลื่อนออกไปจากตำแหน่งเดิม และสามารถเลื่อนออกไปไกลได้มากขึ้นถ้าโมเลกุลนั้นอยู่ในตำแหน่งที่ห่างออกจากพื้นผิวมากขึ้น [29]



ภาพที่ 2.4 ความถี่ของแหล่งกำเนิดคลื่นอัลตราโซนิกที่มีผลต่อขนาดของ atomized droplet และ ความหนาของ Barrier layer เมื่อถ้าใช้แหล่งกำเนิดคลื่นที่มีความถี่ต่ำ ขนาดของฟองอากาศจะมีขนาดใหญ่และจะหลุดออกมาจากพื้นผิวด้วยพลังงานที่สูงกว่าเมื่อเทียบกับกรณีที่ใช้แหล่งกำเนิดคลื่นที่มีความถี่สูงกว่า [16]

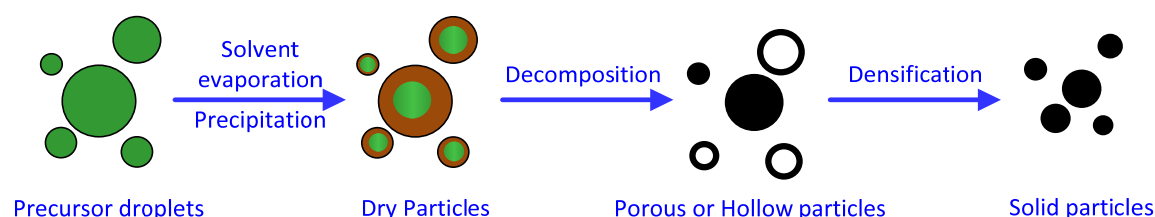
Atomized droplet จะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อโมเลกุลของของเหลวต้องมีพลังงานเพียงพอที่จะเอาชนะแรงยึดเหนี่ยวของโมเลกุลรอบข้าง ซึ่งที่มาของพลังงานเกิดจากแหล่งกำเนิดคลื่นและถูกส่งต่อผ่านทางโมเลกุลที่อยู่รอบข้าง ถ้ากำลังงานของคลื่นมีคงเดิม เมื่อความถี่ของคลื่นอัลตราโซนิกมีค่าสูงขึ้นมีผลทำให้ความหนาของ Barrier layer มีค่าลดลง Atomized droplet ที่เกิดขึ้นจะมีจำนวนมากขึ้น แต่จะมีขนาดเล็กและพลังงานต่ำกว่าในกรณีใช้คลื่นอัลตราโซนิกความถี่ต่ำกว่า ความสัมพันธ์ระหว่างความถี่กับสมบัติของ atomized droplet แสดงดังภาพที่ 2.4

2.1.2.2 Ultrasonic Spray Pyrolysis Apparatus

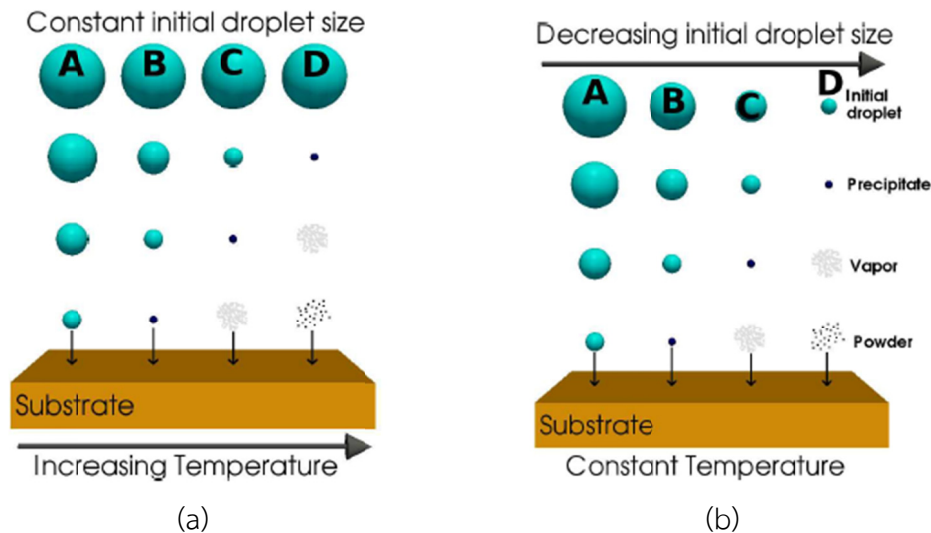
ระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบางด้วยเทคนิค USP จึงประกอบด้วย ทรานสดิวซ์เซอร์คลื่นอัลตราโซนิก (high frequency ultrasonic transducer) ซึ่งวางจมอยู่ในน้ำและอยู่ด้านใต้ของขวดบรรจุสารละลายตั้งต้น (Precursor solution) ซึ่งวางไว้เหนือผิวหน้า เมื่อพลังงานของคลื่นถูกส่งไปยังสารละลายโดยผ่านทางตัวกลางซึ่งอาจเป็นน้ำ จะทำให้สารละลายส่วนหนึ่งกลายเป็นละอองพ่นออกจากผิวหน้าของสารละลาย (atomization of precursor solution) ละอองของสารละลาย (atomized precursor droplet) จะเคลื่อนที่ออกจากขวดบรรจุสารเข้าสู่ห้องนำพาและเคลื่อนที่ต่อไปยังฐานรองรับ โดยลำดับขั้นตอนของการเปลี่ยนแปลงลักษณะของ droplet แสดงดังภาพที่ 2.5 หลังจาก that 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] แต่อย่างไรก็ตามหลังจากที่ Precursor droplets เคลื่อนที่เข้าสู่ระบบนำพาและพร้อมจะตกสะสมลงพื้นผิวของฐานรองรับนั้น droplet ของ precursor อาจจะไม่ได้อยู่ในรูปของ solid particles ทั้งหมด ทั้งนี้ยังขึ้นอยู่กับขนาดของ precursor droplet เริ่มต้น และ อุณหภูมิของระบบการนำพา โดยความสัมพันธ์ระหว่างปัจจัยทั้ง 2 ตัว กับ รูปแบบของ precursor droplet ที่จะตกสะสมลงบนฐานรองรับ แสดงดังภาพที่ 2.6



ภาพที่ 2.5 ลักษณะของ Atomized precursor droplets หลังจากเคลื่อนที่ออกมาจากด้านบนผิวหน้าของสารละลายตั้งต้น [8]



ภาพที่ 2.6 (a) ผลของอุณหภูมิของระบบการนำพา [11] และ (b) ผลของขนาด Atomized precursor droplet เริ่มต้น [31] ที่มีต่อการฟอร์มตัวของฟิล์มบนฐานรองรับ โดยก่อนที่ atomized droplet จะตกลงสู่ฐานรองรับ droplet มีสถานะที่เปลี่ยนไปทั้งหมด 4 ขั้นตอนดังภาพที่ 2.5

จากที่กล่าวมาข้างต้น เห็นได้ ระบบสำหรับการสังเคราะห์ฟิล์มจึงประกอบด้วยส่วนสำคัญ ๆ 3 ส่วนด้วยกัน คือ

- แหล่งกำเนิดคลื่นอัลตราโซนิก ซึ่งมีหน้าที่ในการกำเนิดคลื่น โดยพลังงานคลื่นจะทำให้สารละลายตั้งต้นซึ่งมีโมเลกุลของดีบุกออกไซด์เป็นองค์ประกอบอยู่ด้วย กลายสภาพเป็นละอองหรืออนุภาคขนาดเล็ก ซึ่งเรียกละอองขนาดเล็กนี้ว่า Atomized precursor droplet
- ระบบการนำพา Atomized precursor droplet เพื่อให้เกิดการนำพา droplet ไปยังฐานรองรับ ในส่วนของการนำพานี้ ในบางระบบได้ทำการติดตั้งขดลวดให้ความร้อนไว้กับส่วนการนำพานี้ เพื่อเป็นการระเหยองค์ประกอบที่ไม่ใช่องค์ประกอบ (decomposition) ของฟิล์มบางออกไป ก่อนที่ atomized droplet จะเกิดการฟอร์มตัวกลายเป็นฟิล์มบางบนฐานรองรับ
- ฐานรองรับ (substrate) ซึ่งจะถูกติดตั้งไว้ใน Pyrolysis reactor หลังจาก that droplet ที่ถูก decomposition แล้วจะตกสะสมลงบนฐานรองรับเพื่อเข้าสู่กระบวนการการเกิดฟิล์มต่อไป แต่ในกรณีที่ระบบไม่ได้ทำการติดตั้งชุดให้ความร้อนไว้ที่ส่วนการนำพานั้น ฐานรองรับจะถูกให้ความร้อนค่าหนึ่งเพื่อเป็นการ decomposition droplet ที่ตกลงสู่ฐานรองรับ

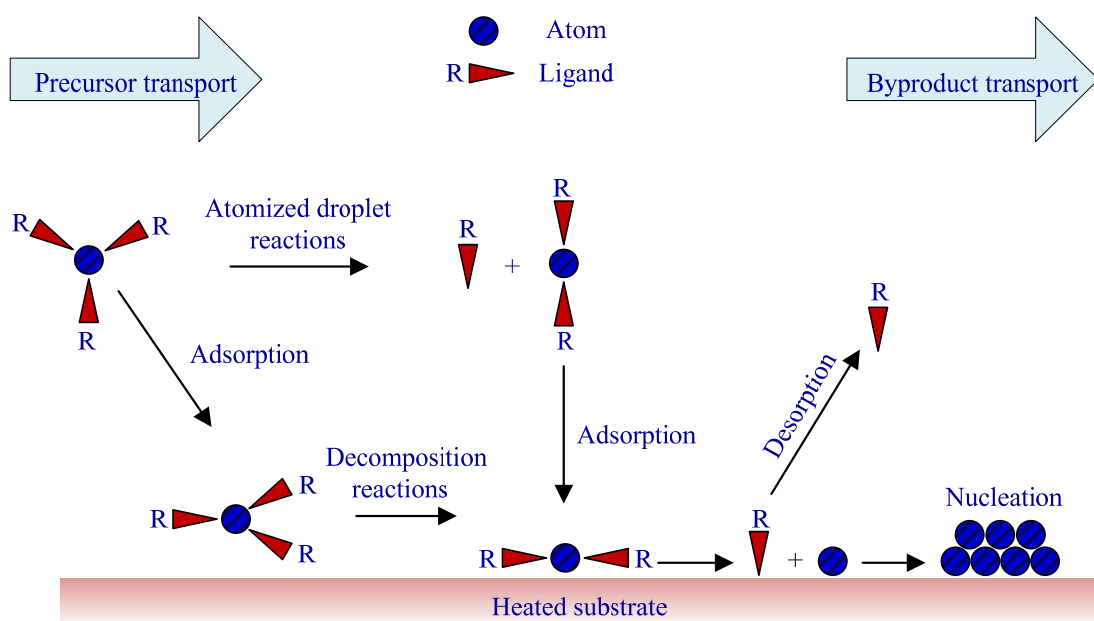
2.1.2.3 Kinetic of ultrasonic spray pyrolysis process

USP เป็นเทคนิคที่หนึ่งถือได้ว่าเป็นเทคนิคที่ใช้หลักการของการตกสะสมไอเชิงเคมี (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 ขั้นตอนของการก่อตัวเป็นฟิล์มบางดีบุกออกไซด์บนพื้นผิวรองรับจะเริ่มขึ้น โดยหลังจากนี้มีกระบวนการที่เกิดขึ้นได้หลายกระบวนการ เช่น การควบแน่น (condensation) การดูดซับ (adsorption) การหลุดออก (desorption) การแพร่ไปตามพื้นผิวหรือแพร่เข้าสู่ใต้พื้นผิว จนทำให้เกิดการนิวคลีเอชันของดีบุกออกไซด์ และ นิวคลีเอชันเหล่านี้จะพัฒนาตัวจนกลายเป็นฟิล์มบางต่อไป กระบวนการเหล่านี้เป็นฟังก์ชันที่ซับซ้อนกับอุณหภูมิของพื้นผิว โครงสร้างและองค์ประกอบของพื้นผิว รวมทั้งอัตราการนำพา precursor droplets ซึ่งมีค่าขึ้นอยู่กับอัตราการไหลเข้าและออกของแก๊สนำพา ซึ่งมีหลักการเช่นเดียวกัน Chemical vapor deposition (CVD) process แสดงดังภาพที่ 2.7 จากเทคนิคการสังเคราะห์ฟิล์มบางด้วยเทคนิค USP ขนาดของ nuclei ขึ้นอยู่กับปัจจัย 2 อย่างด้วยกันคือ ขนาดของ atomized droplet และ อุณหภูมิของฐานรองรับ ความสัมพันธ์ดังกล่าวแสดงดังในภาพที่ 2.6

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 [32] ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นของนิวคลีเอชันกับขนาดของเม็ดผลึกแสดงดังภาพที่ 2.8



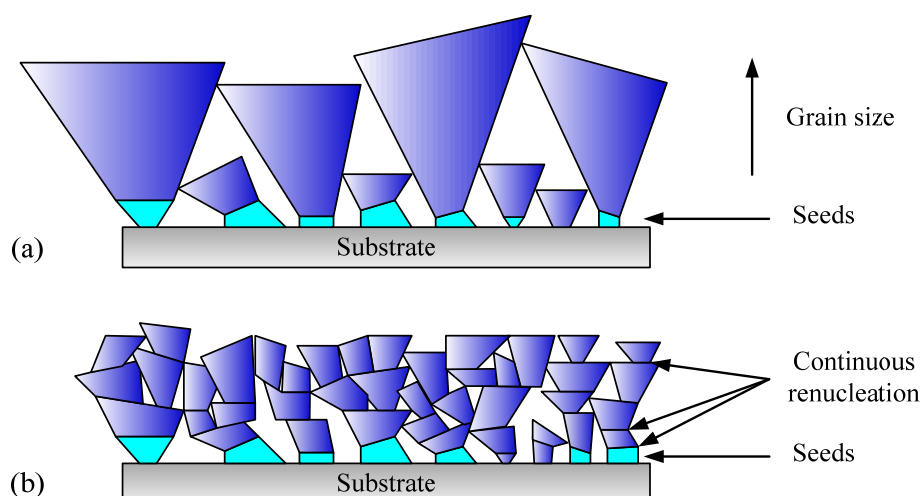
ภาพที่ 2.7 ขั้นตอนการฟอร์มตัวเป็น nuclei [33]

ในระดับอะตอมหรือโมเลกุลกระบวนการเกิดการนิวคลีเอชันจะเกี่ยวข้องกับปรากฏการณ์ต่อไปนี้

- อะตอมหรือโมเลกุลจะเคลื่อนที่เข้าชนพื้นผิวของฐานรองและเกิดการดูดซับบนพื้นผิว
- อะตอมหรือโมเลกุลที่ถูกดูดซับอาจหลุดออกจากพื้นผิว หรืออาจเกิดการแพร่ไปตามพื้นผิวหรือแพร่เข้าไปในเนื้อของฐานรอง หรืออาจเกิดการรวมตัวทางเคมีกับอะตอมอื่นบนพื้นผิว
- เมื่อเวลาผ่านไปความหนาแน่นของอะตอมหรือโมเลกุลที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวจะมากขึ้น และ เกิดการรวมตัวกันของอะตอมรอบข้าง 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 ดังภาพที่ 2.8 โดยรูปแบบของการฟอร์มตัวขึ้นเป็นชั้นฟิล์มบาง หรือเรียกว่า Growth mode จะมีอยู่ด้วยกัน 3 โหมด คือ

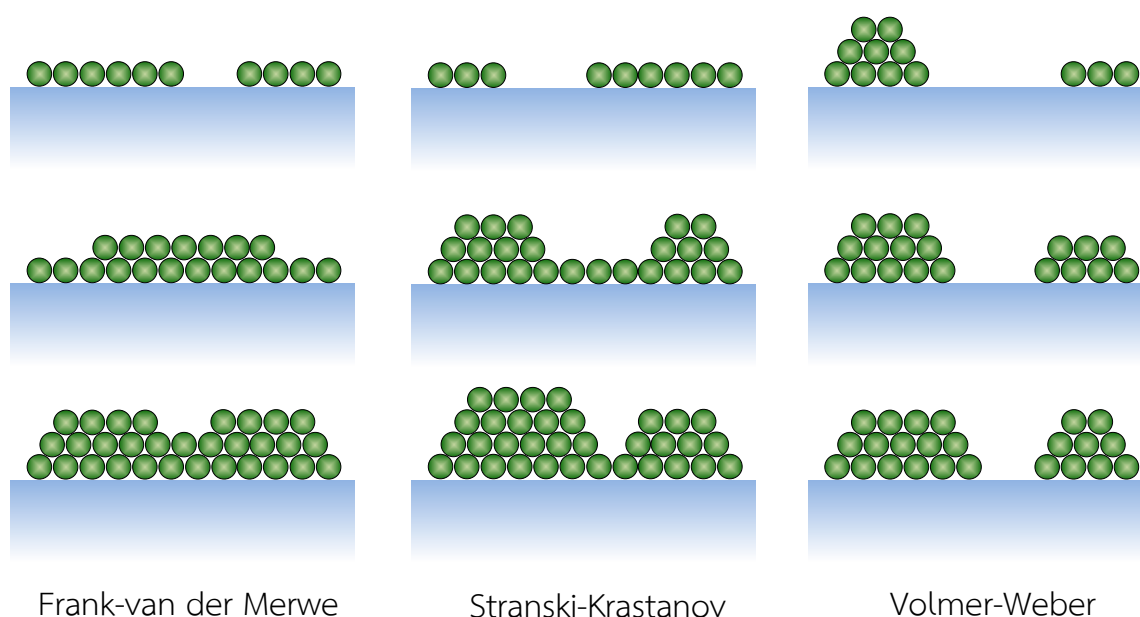
- Frank – van der Merwe : Smooth layer-by-layer growth
- Volmer – Weber : Island growth
- Stranski – Krastonov : Layer plus island growth



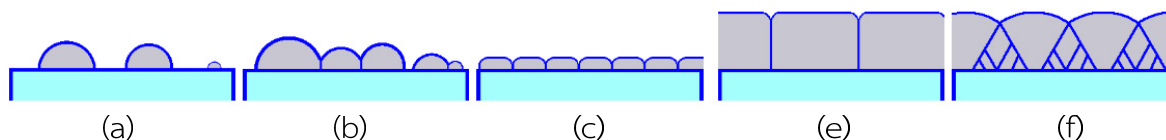
ภาพที่ 2.8 ความหนาแน่นของอัตราการเกิดนิวคลีเอชัน เมื่อมีความหนาแน่นของจำนวนนิวคลีไอสูงจะส่งผลทำให้ขนาดของเกรนมีขนาดใหญ่ (a) ความหนาแน่นน้อย (b) ความหนาแน่นสูง [34]

การฟอร์มตัวของฟิล์มจะอยู่ในโหมดใดนั้นขึ้นอยู่กับ wettability ของโมเลกุลที่จะเคลือบลงบนฐานรองรับ ซึ่ง wettability นี้มีความสัมพันธ์โดยตรงกับ surface energy ของฐานรองรับที่สัมผัสกับ surface tension ของโมเลกุล โดยฟิล์มที่เกิดการฟอร์มตัวในโหมด Frank-van-der-Merwe (“layer-by-layer”) ได้นั้น ฐานรองรับจะต้องมีโครงสร้างที่สมบูรณ์แบบ และ ฟิล์มที่จะทำการปลูกก็ควรจะมีการจัดเรียงตัวของอะตอมเช่นเดียวกับฐานรองรับ ฟิล์มจะฟอร์มตัวขึ้นไปทีละชั้นของระดับอะตอม โดยจะต้องเกิดความสัมพันธ์ระหว่างกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาของโมเลกุลที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวด้วยกันเอง (adsorbate-adsorbate interaction) กับ ปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับกับพื้นผิว (adsorbate-surface interaction) ซึ่งการฟอร์มตัวของฟิล์มด้วยโหมด Frank-van-der-Merwe ถือว่าเป็นกรณีอุดมคติ

สำหรับ Stranski-Krastonov mode เป็นโหมดการฟอร์มตัวของฟิล์มบางที่เกิดขึ้นได้เมื่อ 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 โหมดของการปลูกฟิล์ม [35] ทั้ง 3 โหมดแสดงดังภาพที่ 2.9 ซึ่งการเคลือบฟิล์มบางโลหะออกไซด์ลงบนฐานรองรับด้วยเทคนิค USP นี้ Growth mode จะอยู่ในโหมด Volmer – Weber ลำดับขั้นตอนตั้งแต่ Nucleation stage จนถึง Growth stage ซึ่งเกิดขึ้นบนพื้นผิวของฐานรองรับมีความเป็นไปได้ที่จะเกิดขึ้นดังภาพที่ 2.10



ภาพที่ 2.9 รูปแบบของการเกิดฟิล์มบนฐานรองรับมีอยู่ด้วยกัน 3 โหมด (a) Frank-van-der-Merwe mode, (b) Stranski-Krastanow mode และ (c) Volmer-Weber mode [35]



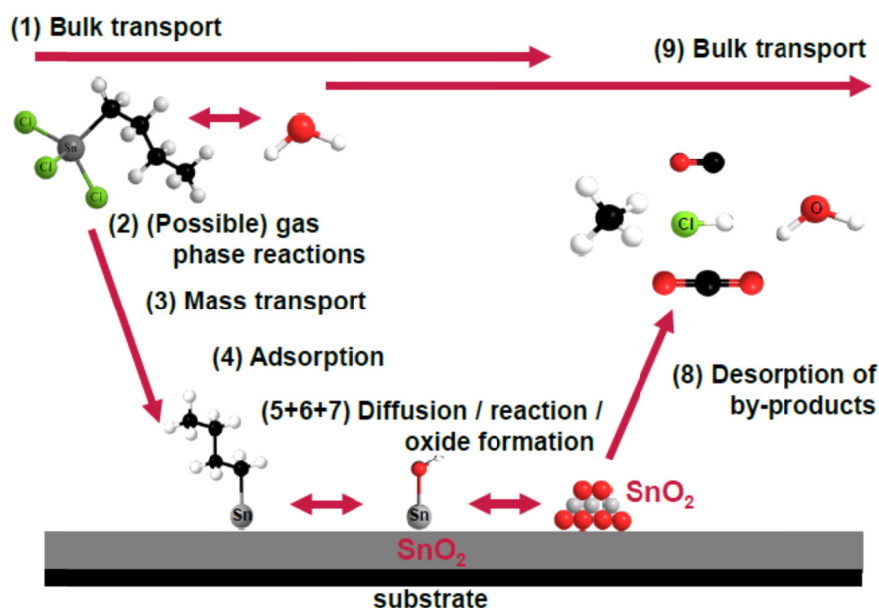
ภาพที่ 2.10 การฟอร์มตัวของฟิล์มบางในโหมด Volmer–Weber growth mode เริ่มจากโมเลกุลถูกดูดซับบนพื้นผิวและเกิด nucleation state steps (a) หลังจากนั้น nucleation เคลื่อนที่เข้าหากัน (impingement) (b) เริ่มรวมตัวกัน (coalescence) (c) และ ในที่สุดเกิดการฟอร์มตัวเป็นฟิล์มบางซึ่งอาจมีลักษณะเป็น columnar thickening (d) หรือ ฟอร์มตัวแล้วมีลักษณะเป็น polycrystalline thickening (e) [36]

2.1.3 Growth mechanism

สำหรับกระบวนการการเกิดฟิล์มบาง SnO_2 ที่เกิดจาก aerosol spray pyrolysis technique จะเกิดขึ้นได้ต้องมียังประกอบ 4 ส่วนด้วยกัน ได้แก่ 1. Precursor droplet ที่มี Sn เป็นองค์ประกอบอยู่ด้วย 2. แหล่งกำเนิดของอะตอมออกซิเจน 3. แก๊สนำพา และ 4. พื้นผิวของฐานรองรับ โดยขั้นตอนตั้งแต่การกำเนิด Precursor droplet และถูกขนส่งหรือถูกนำพาเข้าสู่ระบบการนำพาจนตกกระทบบนฐานรองรับ จนในที่สุดเกิดหรือฟอร์มตัวจนกลายเป็นฟิล์มบาง SnO_2 มีขั้นตอนอยู่หลายขั้นตอนด้วยกัน โดยขั้นตอนที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการการเกิดเป็นฟิล์มบาง มีดังนี้

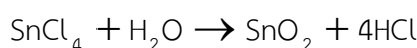
1. Bulk transport towards the surface
2. (Possible) gas phase reactions
3. Mass transport towards the surface
4. Adsorption at the surface
5. Diffusion of adsorbents at the surface
6. Reaction at the surface
7. Oxide formation
8. Desorption of gaseous reaction products
9. Bulk transport from the surface

กระบวนการการเกิดฟิล์มของ SnO_2 บนฐานรองรับทั้ง 9 ลำดับขั้นตอนเป็นไปตามดังภาพที่ 2.11

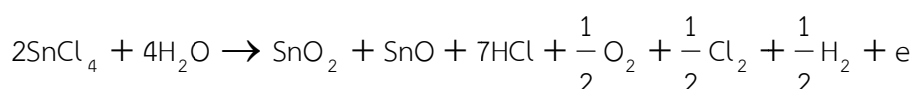


ภาพที่ 2.11 ขั้นตอนการเกิดฟิล์มบาง SnO₂ บนฐานรองรับ [37]

สำหรับ Aerosol spray pyrolysis ฟิล์มบาง SnO₂ ที่เกิดจากการเตรียมด้วยสารตั้งต้น Stannic chloride pentahydrate (SnCl₄·5H₂O) จะเป็นไปตามสมการทางเคมี [38] ดังนี้



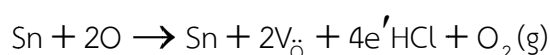
แต่อย่างไรก็ตามถ้าการเตรียมฟิล์ม SnO₂ แล้วเกิด formation of SnO₂ phase อย่างเดียว จะมีผลทำให้ฟิล์มบางมีสมบัติทางไฟฟ้าเป็นฉนวน ความนำไฟฟ้าของ SnO₂ thin film เกิดขึ้นเนื่องจากการสูญเสียสัดส่วนทางเคมี หรือ เกิด nonstoichiometric นั่นคือ จะต้องเกิด SnO phase ด้วย ซึ่งยังผลทำให้เกิด oxygen vacancy ขึ้นด้วย โดย chemical reaction ที่เกิด SnO Phase เป็นดังนี้



และ



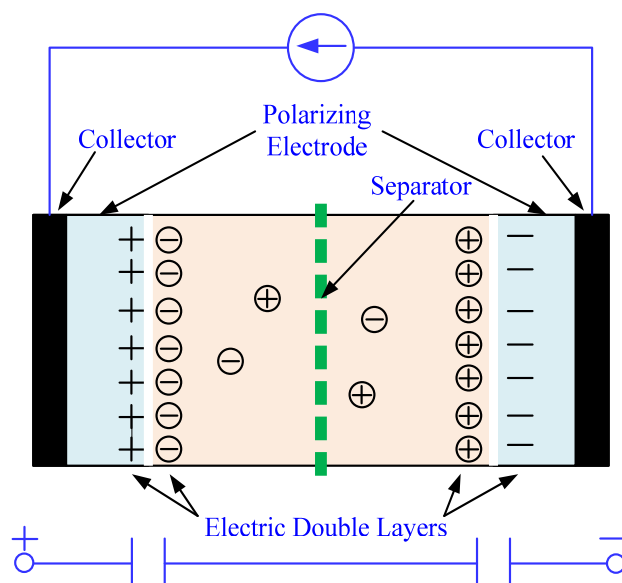
โดย defect reaction ที่ formation of oxygen vacancy สามารถเกิดขึ้นได้ เป็นไปตามสมการทางเคมี ดังนี้



ดังนั้น การเตรียมฟิล์มบาง SnO₂ นอกจากจะมี SnO₂ phase แล้ว ฟิล์มบางยังจะมี SnO_{2-x}(V_O)_xe'_{2x} เกิดขึ้นในเนื้อฟิล์มด้วย เมื่อ x คือ สัดส่วนที่ทำให้เกิด nonstoichiometry V_O คือ doubly ionized oxygen vacancy และ e'_{2x} คือ อิเล็กตรอนสำหรับ charge neutrality

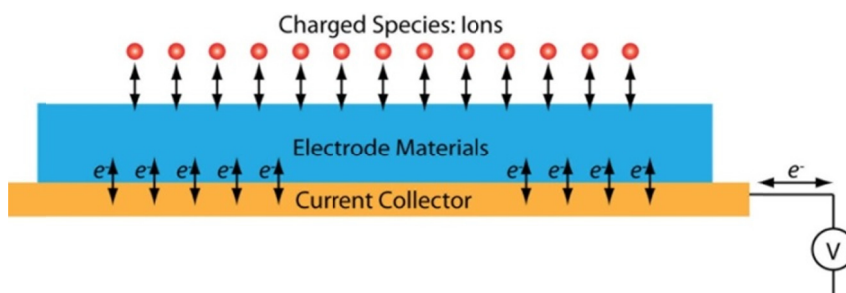
2.1.4 Supercapacitor

เป็นที่ทราบกันดีว่า ตัวเก็บประจุจะเก็บสะสมพลังงานไว้ในรูปของสนามไฟฟ้าสถิต ในขณะที่แบตเตอรี่เก็บสะสมพลังงานไว้ในรูปพลังงานเคมี ในขณะที่ตัวเก็บประจุยิ่งยวดเป็นอุปกรณ์เคมีเชิงไฟฟ้า ที่สามารถกักเก็บพลังงานไฟฟ้าที่มีความหนาแน่นของพลังงานไฟฟ้ามากกว่าตัวเก็บประจุแบบธรรมดา และจ่ายกำลังงานได้มากกว่าแบตเตอรี่ ตัวเก็บประจุยิ่งยวดไม่สามารถใช้ทดแทนแบตเตอรี่แต่เป็นส่วนเติมเต็มช่องว่างระหว่างแบตเตอรี่และตัวเก็บประจุแบบธรรมดา ตอบสนองความต้องการในการใช้พลังงานและกำลังงานที่หลากหลาย เช่น ใช้เป็นอุปกรณ์สำรองไฟสำหรับเครื่องใช้ไฟฟ้า อุปกรณ์หน่วยความจำ (memory) เก็บกักพลังงานไฟฟ้าจากเซลล์แสงอาทิตย์และพลังงานลม นอกจากนี้ยังทำหน้าที่เป็นอุปกรณ์เสริมกำลังให้กับรถไฟฟ้าแบบไฮบริด (hybrid electric vehicles, HEVs) ซึ่งเป็นการใช้งานร่วมกันระหว่างเครื่องยนต์ที่ใช้น้ำมันและมอเตอร์ไฟฟ้าที่ขับเคลื่อนด้วยแบตเตอรี่ แบตเตอรี่จะให้กำลังงานสำหรับการเร่งและเก็บสะสมพลังงานในขณะเบรก (regeneration braking) แต่การดิสชาร์จและชาร์จแบตเตอรี่อย่างรวดเร็วจะทำให้อายุการใช้งานและประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ลดลง และเพื่อให้แบตเตอรี่มีกำลังสูงพอในช่วงสั้น ๆ สำหรับการเร่งเพื่อออกตัวจำเป็นต้องให้แบตเตอรี่ขนาดใหญ่กว่าที่ควรจะเป็นสำหรับการใช้งานปกติ ทำให้ระบบมีน้ำหนักเพิ่มขึ้นโดยไม่จำเป็น



ภาพที่ 2.12 โครงสร้างทั่วไปของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบ EDLC [12]

ตัวเก็บประจุยิ่งยวดซึ่งเป็นอุปกรณ์กักเก็บพลังงานไฟฟ้าด้วยปฏิกิริยาทางเคมีนั้น มีอยู่ด้วยกัน 2 แบบ ได้แก่ Electric/electrochemical double layer capacitor (EDLC) และ Pseudocapacitor โดยความแตกต่างของตัวเก็บประจุยิ่งยวดทั้งสองชนิดนี้ เกิดขึ้นเนื่องจากกระบวนการและกลไกในการเก็บหรือสะสมประจุไว้ใน ตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบ double-layer capacitance นั้น ประจุชนิดหนึ่งจะสะสมอยู่ที่ขั้วไฟฟ้าที่รอยต่อระหว่างขั้วไฟฟ้ากับสารอิเล็กโทรไลต์ และประจุชนิดตรงข้ามจะสะสมอยู่ในสารอิเล็กโทรไลต์ ดังภาพที่ 2.12 โดยทั่วไปแล้ววัสดุหลักที่ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าคือคาร์บอน ส่วนสารอิเล็กโทรไลต์อาจเป็น aqueous หรือ non-aqueous ก็ได้

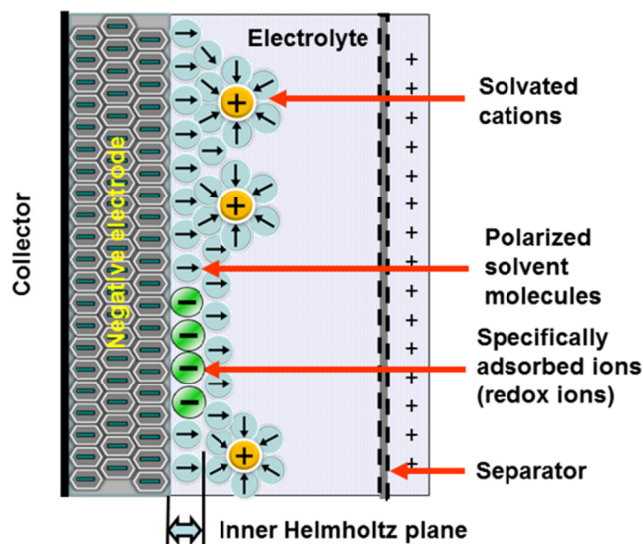


ภาพที่ 2.13 โครงสร้างทั่วไปของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบ Pseudocapacitor [39]

สำหรับตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบ Pseudocapacitor สะสมหรือเก็บประจุไว้ที่ขั้วไฟฟ้าโดยอาศัย redox reactions กระบวนการหรือกลไกการถ่ายโอนประจุโดยอาศัยปฏิกิริยาทางเคมี (Faradic charge transfer) หรือก็คือ Faradic reaction ดังภาพที่ 2.13 โดยจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วบนผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า จึงเป็นที่มาของชื่อ Pseudo-capacitor โดย redox reactions ที่เกิดขึ้นเป็นแบบย้อนกลับไม่ได้ (Irreversible process) หรือที่เรียกกันว่า electrosorption process ซึ่งเป็นกระบวนการการดูดซับ ไอออนหรือโมเลกุลที่ออกมาจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ไว้บนผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า ซึ่งอัตราการดูดซับนี้มีค่าขึ้นอยู่กับความต่างศักย์ระหว่างผิวหน้าของขั้วไฟฟ้ากับสารละลาย

ตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่มีรายงานจนถึงปัจจุบันแบ่งตามชนิดของขั้วไฟฟ้าได้เป็น 3 ประเภท คือ activated carbon [40, 41], metal oxide [6, 7] และ electronically conducting polymer [42, 43] ตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่มีขั้วไฟฟ้าขั้วไฟฟ้าชนิด electronically conducting polymer ขณะนี้ยังอยู่ในขั้นวิจัย ตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่มีขั้วไฟฟ้าเป็น activated carbon ได้รับการพัฒนามากที่สุด เนื่องจากมีราคาถูก มีความจุ (capacitance) สูงและมีอายุการใช้งานยืนยาว ประจุไฟฟ้าสถิตจะถูกกักเก็บที่รอยต่อระหว่าง activated carbon กับ อิเล็กโทรไลต์แบบชั้นคู่ (activated carbon/electrolyte double layer interface) โดยไม่มี faradaic reactions เกิดขึ้นระหว่างขั้วไฟฟ้ากับสารอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งต่างจากการชาร์จและดิสชาร์จของแบตเตอรี่ซึ่งมี faradaic reactions เกิดขึ้นทำให้วัสดุมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเชิงเคมี เช่น เปลี่ยน lead dioxide ไปเป็น lead sulfate และเปลี่ยน lead metal ไปเป็น lead sulfate ในการดิสชาร์จของแบตเตอรี่แบบ lead-acid

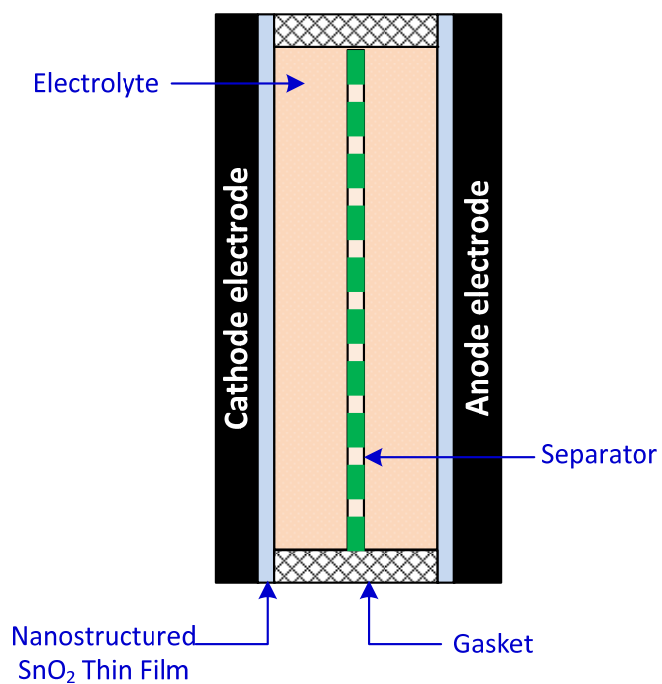
สำหรับตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่มีขั้วไฟฟ้าเป็น metal oxide จะให้กำลังงานสูง เนื่องจากการเก็บสะสมประจุเกิดขึ้นทั้งแบบ electrochemical double layer และ Faradic reactions โดยมีลักษณะการเก็บสะสมประจุที่ขั้วไฟฟ้าแสดงดังภาพที่ 2.14 โดยมีรายงานวิจัยว่า ตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่มีขั้วไฟฟ้าทำจากฟิล์มบางของ RuO_2 จะให้พลังงานและความจุสูง แต่เนื่องจากความเป็นพิษ จึงไม่เป็นที่นิยม ในขณะที่ SnO_2 นั้นมีราคาค่อนข้างต่ำ ผลิตและสร้างได้ง่าย รวมทั้งไม่เป็นมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม ส่วนสารอิเล็กโทรไลต์อาจเป็น aqueous หรือ non-aqueous ก็ได้



ภาพที่ 2.14 โครงสร้างทั่วไปของตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่มีขั้วไฟฟ้าทำมาจากโลหะออกไซด์ ซึ่งเกิดการสะสมประจุทั้งแบบ electrochemical double layer และ Faradic reactions จึงทำให้มีค่าความจุสูง [12]

ตัวเก็บประจุยิ่งยวด (supercapacitor, ultracapacitor หรือ electrochemical capacitor) เป็นอุปกรณ์กักเก็บพลังงานไฟฟ้าที่รวมข้อดีของแบตเตอรี่ที่สามารถเก็บกักพลังงานได้มากและตัวเก็บประจุที่สามารถจ่ายกำลังงานได้สูงในเวลาสั้น ๆ เข้าไว้ด้วยกัน ตัวเก็บประจุยิ่งยวดถูกพัฒนาขึ้นเพื่อตอบสนองความต้องการในการจ่ายกำลังงานสูงในเวลาสั้น ๆ เช่น การขนส่ง (รถยนต์ไฮบริด) เครื่องใช้ไฟฟ้า อุปกรณ์การแพทย์และอุปกรณ์ทางการแพทย์แบบพกพา อย่างไรก็ตาม คุณสมบัติของตัวเก็บประจุยิ่งยวด (ความหนาแน่นพลังงานและกำลัง ตลอดจนอายุการใช้งาน) ยังจำเป็นต้องปรับปรุงให้สอดคล้องกับความต้องการคุณสมบัติที่สูงขึ้นตามการใช้งานอย่างรวดเร็ว กำลังงานสูงสุด ($E_{\max}$) และกำลังงานสูงสุด ($P_{\max}$) ของตัวเก็บประจุยิ่งยวดมีค่า $E_{\max} = (CV^2)/2$ และ $P_{\max} = V^2/(4R)$ ตามลำดับ (เมื่อ C คือค่าความจุของตัวเก็บประจุ U คือศักย์ไฟฟ้าของตัวเก็บประจุ และ R คือความต้านทานภายใน (total equivalent series resistance, ESR) ของตัวเก็บประจุ

โดยท้ายสุดแล้วทางผู้ดำเนินการวิจัยคาดว่าต้นแบบของตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่มีขั้วไฟฟ้าทำจากฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่ได้สังเคราะห์ขึ้นในห้องปฏิบัติการวิจัย โดยฟิล์มบางดีบุกออกไซด์จะถูกเคลือบลงบนฐานรองรับที่ทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้า เช่น แผ่นอลูมิเนียม หรือ โลหะสแตนเลส โครงสร้างตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่มีขั้วไฟฟ้าทำจากฟิล์มบางดีบุกออกไซด์แสดงดังภาพที่ 2.15 ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าที่ทำจากแผ่นอลูมิเนียมหรือโลหะสแตนเลสบางที่ถูกเคลือบด้วยฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่มีโครงสร้างระดับนาโน ตัวแยก (separator) เป็นวัสดุ Polytetra fluoroethylene (PTFE) membrane ที่มีรูพรุน และ สารอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสม เซลล์จะถูกผนึกด้วย gasket ที่เหมาะสม ซึ่งการดำเนินการสร้างต้นแบบของตัวเก็บประจุยิ่งยวดเพื่อศึกษาสมบัติในการเก็บประจุนั้นจะได้ดำเนินการสร้างในโอกาสอันเหมาะสมถัดไป



ภาพที่ 2.15 โครงสร้างของตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่จะสร้างขึ้นเพื่อทำการทดสอบ

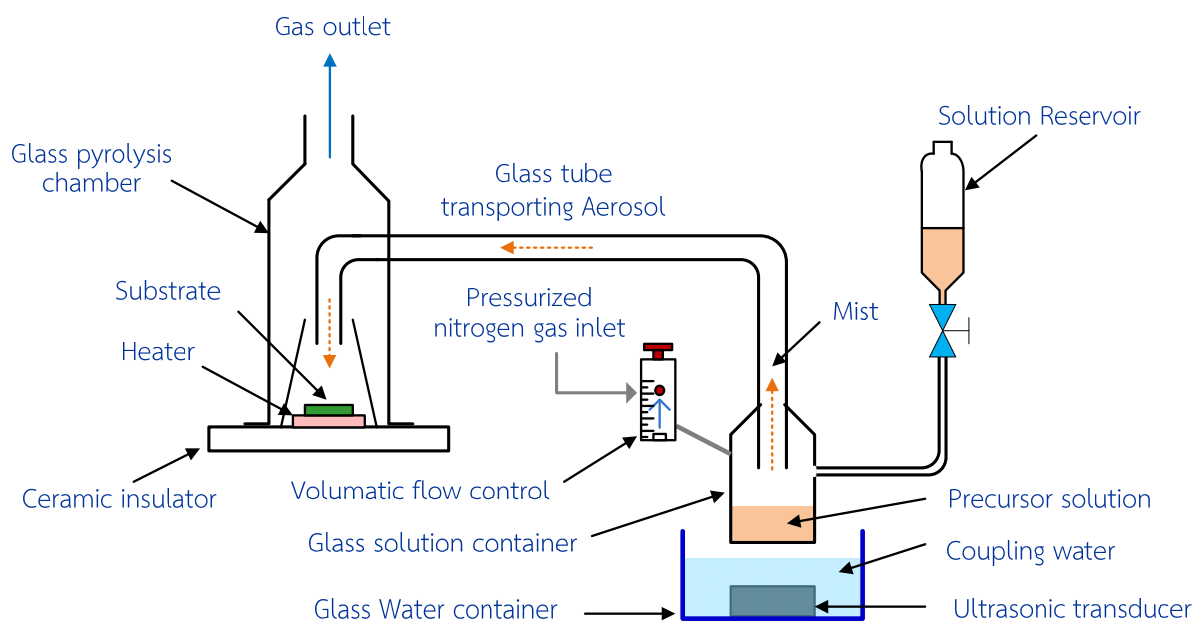
บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

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

3.1 การออกแบบและพัฒนาระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ด้วย USP

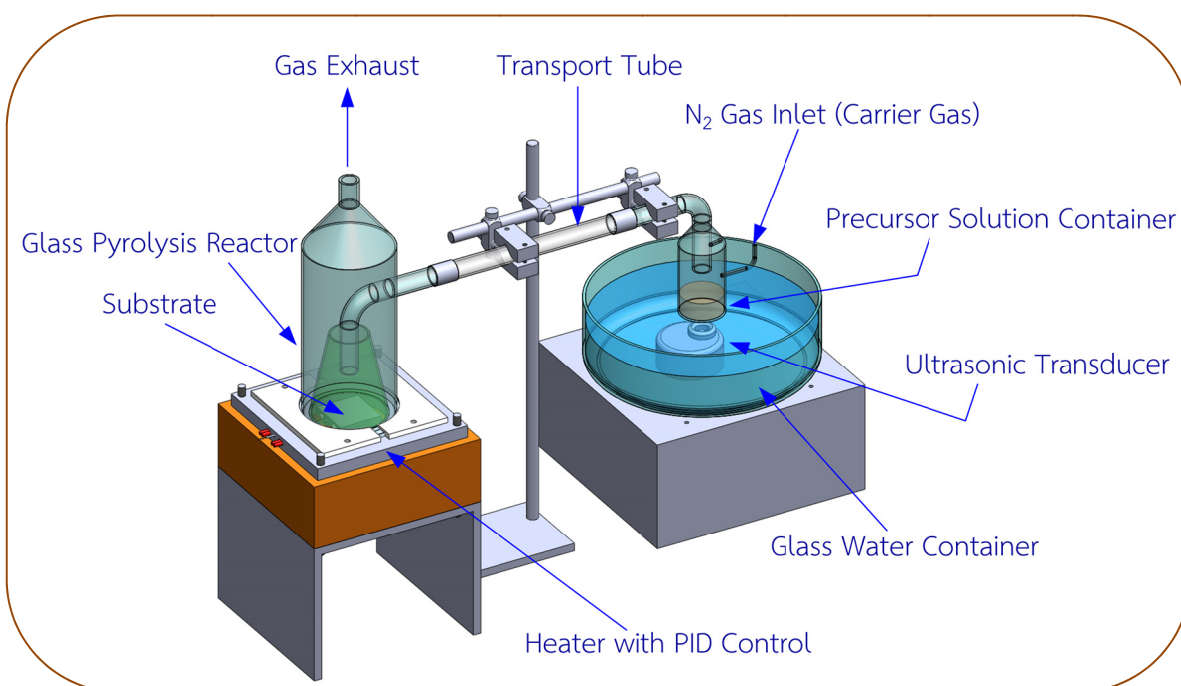
ระบบการสังเคราะห์ฟิล์มด้วยเทคนิค USP ที่ได้ทำการสร้างขึ้นประกอบขึ้นด้วย แหล่งกำเนิดคลื่นอัลตราโซนิก (Ultrasonic transducer) ทำหน้าที่สร้างละอองหมอกของสารละลายตั้งต้น (Atomization of Precursor solution) ท่อหรือระบบนำพา สำหรับนำพาหรือขนส่ง Precursor droplets ให้ตกลงสู่ฐานรองรับ ในบางระบบได้ทำการติดตั้งขดลวดให้ความร้อนไว้กับส่วนของท่อนำพานี้ เพื่อทำการระเหยองค์ประกอบที่ไม่ใช่องค์ประกอบของฟิล์มบางออกไป ก่อนที่จะเกิดการฟอร์มตัวกลายเป็นฟิล์มบางบนฐานรองรับ สำหรับระบบที่ไม่ได้ทำติดตั้งขดลวดให้ความร้อนไว้บริเวณส่วนของท่อนำพานั้น ก็จะทำให้การติดตั้งขดลวดให้ความร้อนไว้กับฐานรองรับพร้อมกับระบบควบคุมอุณหภูมิของฐานรองรับ ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้วิธีการนี้ ระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบางที่ได้ทำการสร้างขึ้นในงานวิจัยนี้จึงมีโครงสร้างเป็นไปตามดังไดอะแกรมภาพที่ 3.1



ภาพที่ 3.1 ไดอะแกรมของระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบาง SnO_2 ด้วยเทคนิค USP ที่จะทำการสร้างขึ้น

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

ท่อนำพาแก๊สทำมาจากท่อแก้วมีลักษณะเป็นท่อโค้งรูปตัว U โดยปลายด้านหนึ่งของท่อนำพานี้จะถูกต่อเชื่อมเข้ากับด้านบนของ Solution container ปลายอีกด้านของท่อนำพาจะถูกต่อเข้ากับด้านข้างของ Pyrolysis chamber โดย Precursor solution droplet จะถูกดันด้วยแก๊สนำพาให้เคลื่อนที่เข้าสู่ท่อนำพา และเมื่อเคลื่อนที่เข้าสู่ Pyrolysis chamber จะตกสะสมและเคลือบลงบนฐานรองรับ Pyrolysis chamber ทำมาจากแก้ว มีลักษณะเป็นโดมครอบปลายเปิด ปลายเปิดของ Pyrolysis chamber นี้ จะเป็นช่องทางออกของแก๊สและผลผลิตของปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นภายในระบบ ฐานรองรับพร้อมด้วยขดลวดให้ความร้อนจะถูกติดตั้งไว้ภายใน Pyrolysis chamber อุณหภูมิของฐานรองรับจะถูกควบคุมด้วย PID control ขดลวดให้ความร้อนถูกติดตั้งเข้ากับฉนวนเซรามิก ระบบพร้อมการจับยึดชิ้นส่วนต่าง ๆ เข้าด้วยมีลักษณะตามแบบดังภาพที่ 3.2



ภาพที่ 3.2 ระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบางด้วยเทคนิค UPS ที่ทำการออกแบบและเขียนแบบเพื่อทำการสร้าง

3.2 การเตรียมฐานรองรับ (substrate Preparation) สำหรับการเคลือบฟิล์มบาง SnO₂

ฟิล์มบาง SnO₂ ที่สังเคราะห์ขึ้นด้วย Spray Pyrolysis System ที่ได้ทำการสร้างขึ้นจะถูกเคลือบลงบนฐานรองรับแก้ว ซึ่งเป็นแผ่นแก้ว 2 ชนิดด้วยกัน คือ Pyrex และ Quartz เป็นแผ่นแก้วที่มีความหนา 1 mm และ จะถูกตัดให้มีขนาด 25 X 25 mm²

3.2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์สำหรับการทำความสะอาดแผ่นแก้ว

- 1) Ultrasonic Cleaner Bath (Branson model 2510)
- 2) DI Water
- 3) น้ำยาล้างจาน
- 4) Acetone (VWR 99.8%)
- 5) Methanol (VWR 98%)
- 6) Isopropanol (VWR 98%)
- 7) Beaker

3.2.2 ขั้นตอนการทำความสะอาดฐานรองรับ

กระบวนการทำความสะอาดฐานรองรับ มีขั้นตอนการทำความสะอาดดังนี้

- 1) ทำการล้างด้วยน้ำยาทำความสะอาดคราบไขมัน
- 2) ล้างด้วยน้ำกลั่นด้วย Ultrasonic bath เป็นเวลา 15 นาที
- 3) ล้างด้วย Acetone ด้วย Ultrasonic bathe เป็นเวลา 15 นาที
- 4) ล้างด้วย Ethanol ด้วย Ultrasonic bathe เป็นเวลา 15 นาที
- 5) ล้างด้วย Propanol ด้วย Ultrasonic bathe เป็นเวลา 15 นาที
- 6) เป่าแห้งด้วยก๊าซไนโตรเจนความบริสุทธิ์สูง

3.3 การเตรียม Precursor Solution และ การสังเคราะห์ฟิล์มบาง SnO₂

สารตั้งต้น หรือ Precursor solution ที่ใช้ในการสังเคราะห์ฟิล์มบาง SnO₂ ในที่นี้ใช้เป็น SnO₂.5H₂O ซึ่งจะถูกทำละลายด้วย Ethanol ซึ่งมีสารเคมีและขั้นตอนการเตรียมดังนี้

3.3.1 สารเคมี

- 1) ทิน (IV) คลอไรด์ (SnCl₄.5H₂O) (Sigma-Aldrich, 99.8%)
- 2) กรดไฮโดรคลอริก (HCl) เข้มข้น 0.2 โมลาร์
- 3) เอทานอล (VWR เข้มข้น 99.8%)

3.3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมสารละลาย

- | | | |
|---------------------------------|---|-----|
| 1) ช้อนตักสาร (Plastic Spatula) | 1 | อัน |
| 2) Dropper Tube | 1 | อัน |
| 3) Pipette ปริมาตร 2 ml | 1 | อัน |
| 4) Beaker ปริมาตร 150 ml | 2 | ใบ |

5) ขวดบรรจุสาร ปริมาตร 100 ml	1	ใบ
6) เครื่องชั่งสารความละเอียดสูง (0.0001g)	1	เครื่อง
7) Magnetic Stirrer (TOTO Model MS300HS)	1	เครื่อง

3.3.3 การเตรียมสารละลาย $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ที่ความเข้มข้นต่างๆ

- 1) นำ $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ที่น้ำหนักค่าต่าง ๆ ละลายกับ Ethanol ปริมาตร 80 ml ให้ได้ค่าความเข้มข้นที่ 0.05, 0.1, 0.15, 0.2 และ 0.3 Molar
- 2) นำ Solution ในข้อ 1) ไปกวนด้วย magnetic stirrer จนได้สารละลายสีใส
- 3) เติมกรด HCl ความเข้มข้น 0.2 Molar ปริมาตร 4 ml
- 4) กวนต่ออีก 10 นาที (ถ้าสารละลายดังกล่าวยังไม่ใสก็ต้องให้ความร้อนกับสารละลายดังกล่าวด้วยอุณหภูมิที่ $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ จนสารละลายเกิดความใส)

3.3.4 ขั้นตอนการใช้งานระบบเพื่อทำการสังเคราะห์ฟิล์มบาง

- 1) ติดตั้งระบบการสังเคราะห์ให้ได้ดังภาพที่ 3.2 โดยทำการวาง Glass substrate ไว้บนแผ่นให้ความร้อน
- 2) เติม Precursor solution ลงใน Reservoir
- 3) เปิดวาล์วให้ Solution ไหลเข้าสู่ Solution container โดยให้มีระดับความสูงของ Solution ในระดับที่เหมาะสม
- 4) ให้ความร้อนกับ substrate ที่อุณหภูมิ $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 30 นาที
- 5) หลังจากนั้นจึงเริ่มทำการเปิด Ultrasonic transducer ให้ทำงาน เพื่อทำให้เกิดละอองหมอกของ solution ภายใน Solution container
- 6) เปิดวาล์วแก๊สให้แก๊สไนโตรเจนไหลเข้าสู่ระบบด้วย Gas flow rate 0.05 L/min เพื่อพาละอองไอของสารละลายที่เตรียมไว้ไปตกเคลือบบน substrate
- 7) ในระหว่างการปลูกฟิล์มบางจะคอยรักษาระดับของ Precursor solution ภายใน Solution container ให้มีระดับคงที่ ถ้าระดับของ Precursor solution ลดลง ก็ให้ทำการเปิดวาล์วเพื่อให้ solution จาก Reservoir ไหลเข้าสู่ container
- 8) เมื่อทำการสังเคราะห์ฟิล์มบางเสร็จเรียบร้อยแล้วให้ทำการปิดแหล่งจ่ายไฟที่จ่ายให้กับ Ultrasonic transducer และ ลดอุณหภูมิความร้อน แต่ยังคง flow แก๊สไนโตรเจนต่อไปอีก 30 min
- 9) หลังจากนั้นนำฟิล์มไปอบ (Annealing Process)

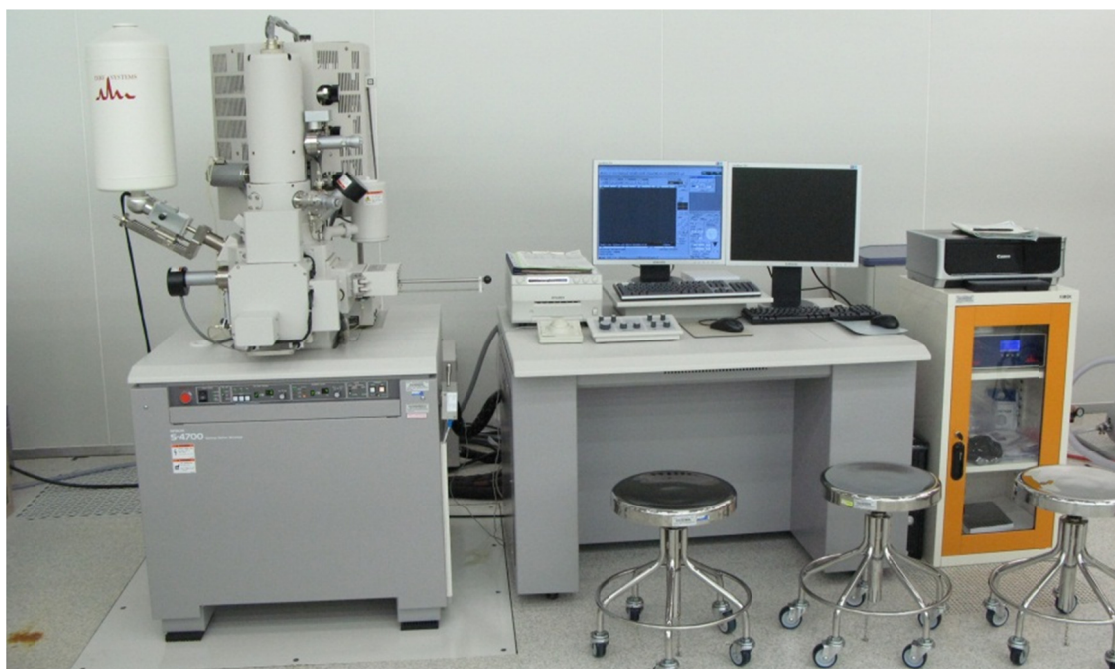
3.4 การวัดสมบัติของฟิล์มบาง (Thin Film Characterization)

เพื่อเป็นการศึกษาถึงประสิทธิภาพของ Ultrasonic pyrolysis system ที่ได้ทำการสร้างขึ้น และผลของ process parameters ที่มีต่อสมบัติของฟิล์มบาง ฟิล์มบางที่ได้ทำการสังเคราะห์จะถูก

วิเคราะห์สมบัติทางแสงและทางไฟฟ้าด้วย UV-Vis spectroscopy และ four-point probe measurement ก่อนเป็นลำดับแรก ซึ่งเป็นวิธีการวิเคราะห์ที่มีอยู่ภายใน Surface Physics and Laser Research Laboratory ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สจล. เมื่อฟิล์มบางที่ได้ทำการสังเคราะห์ขึ้นมีค่า Light Transmission และ สภาพนำไฟฟ้า เป็นที่น่าพอใจแล้ว ต่อมาฟิล์มบางเหล่านั้นจะถูกตรวจวัดสภาพพื้นผิวและความหนาด้วย FE-SEM และ Element composition ที่มีอยู่ในฟิล์มบางด้วย EDX ตรวจวิเคราะห์ความเป็นโครงสร้างด้วยเทคนิค XRD รวมทั้งจะถูกตรวจวัด Atomic-bonding structure ด้วยเทคนิค Raman Spectroscopy และ Electronic structure ด้วย X-ray Photoelectron spectroscopy นอกจากนี้ยังได้ทำการวิเคราะห์ Electronic Transport properties ด้วย van der Pauw – Hall effect Measurements

3.4.1 Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM)

สภาพพื้นผิว lateral structure และ ความหนาของฟิล์มบางจะถูกวัดและถ่ายภาพด้วย FE-SEM ติดตั้งอยู่ที่ Thai Microelectronic Center (TMEC) Thailand ซึ่งเครื่องวัดดังกล่าวเป็นของบริษัท Hitachi Model 4700 มีลักษณะเป็นดังภาพที่ 3.3 อัตราการปลูกฟิล์ม (Growth rate) จึงสามารถคำนวณได้จากความหนาที่วัดได้หารด้วยเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ นอกจากนี้ FESEM รุ่นนี้ได้มีการติดตั้งส่วนของ Energy Dispersive X-ray spectroscopy ได้ด้วย จึงทำให้สามารถวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุที่มีและปะปนอยู่ในเนื้อฟิล์ม



ภาพที่ 3.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราดของบริษัท Hitachi รุ่น 4700



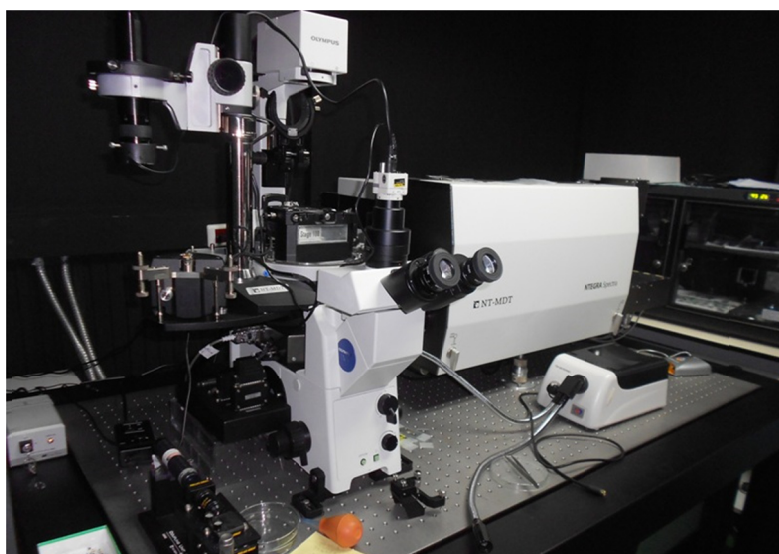
ภาพที่ 3.4 PHILIPS X'Pert-MPD XRD Diffractometer

3.4.2 X-ray Diffraction (XRD)

การตรวจสอบความเป็นโครงสร้างผลึก และ Phase identify ของฟิล์มทำโดยการวิเคราะห์จาก XRD Pattern ที่ได้จาก X-ray diffractometer ซึ่งเครื่องมือวิเคราะห์ดังกล่าวที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็นของบริษัท PHILIPS Model X'Pert-MPD มีลักษณะเป็นดังภาพที่ 3.4 ผลผลิตที่ประเทศเนเธอร์แลนด์ แหล่งกำเนิด X-ray ที่ใช้คือ $\text{Cu K}\alpha_1$ มีค่าความยาวคลื่น $1.54056 \text{ \AA}$ ติดตั้งอยู่ที่ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี โดยเปรียบเทียบกับ XRD patterns ที่วัดได้กับ JCPDs (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) Card file No. 21-1250

3.4.3 Micro-Raman Spectroscopy

นอกจากนี้ยังทำการวิเคราะห์ Atomic-bonding structure ของฟิล์มบางด้วย Micro-Raman spectroscopy ซึ่งเป็นของ NT-MDT INTEGRA spectra ซึ่งแหล่งกำเนิดแสงจาก Ion-Argon Laser ความยาวคลื่น 514.5 nm เครื่องมือวิเคราะห์ดังกล่าวติดตั้งอยู่ที่ NaNoTECH Thailand Science Park Khlong Luang District, Pathum Thani ดังภาพที่ 3.5



ภาพที่ 3.5 NT-MDT INTEGRA Micro-Raman spectra



ภาพที่ 3.6 X-ray photoemission spectroscopy

3.4.4 X-ray photoelectron spectroscopy, XPS

การวิเคราะห์ฟิล์มบางด้วยเทคนิค XPS จะทำให้ทราบสมบัติทางเคมีทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ เทคนิคนี้สามารถบ่งบอกสมบัติทางเคมีของฟิล์มบางที่ระดับพื้นผิวได้อย่างด้วยกัน เช่น ชนิดและจำนวนของธาตุองค์ประกอบ โครงสร้างทางเคมี ชนิดของพันธะทางเคมี รวมทั้ง oxidation state ของอะตอม ซึ่งสมบัติเหล่านี้ส่งผลโดยตรงต่อสภาพนำไฟฟ้าและความโปร่งแสงของฟิล์มบาง เครื่องมือวิเคราะห์ดังกล่าวนี้เป็นของ บริษัท Kratos Analytical Ltd Model AXIS Ultra DLD ติดตั้งอยู่ที่ Thailand Center of Excellence in Physics, Chiang Mai University Thailand มีลักษณะเป็นดังภาพที่ 3.6

3.4.5 Four-point Probe Method

สภาพนำไฟฟ้าของฟิล์มบางจะถูกวัดด้วย Four-point probe method ซึ่งการวัดด้วยวิธีการนี้ไม่จำเป็นต้องสร้างหรือติดตั้งขั้วไฟฟ้าให้กับฟิล์มบาง ซึ่งเป็นเทคนิคที่ได้ทำการ setup ขึ้นใช้งานภายในห้องปฏิบัติการวิจัย ประกอบด้วย Constant Current Source ของ Keithley Model 220 Programmable Supply, Digital Multimeter ของ Hewlett Packard model 34401A และ Signatone SP4-50045TRS four point probe head ดังภาพที่ 3.7



ภาพที่ 3.7 Four-point probe technique

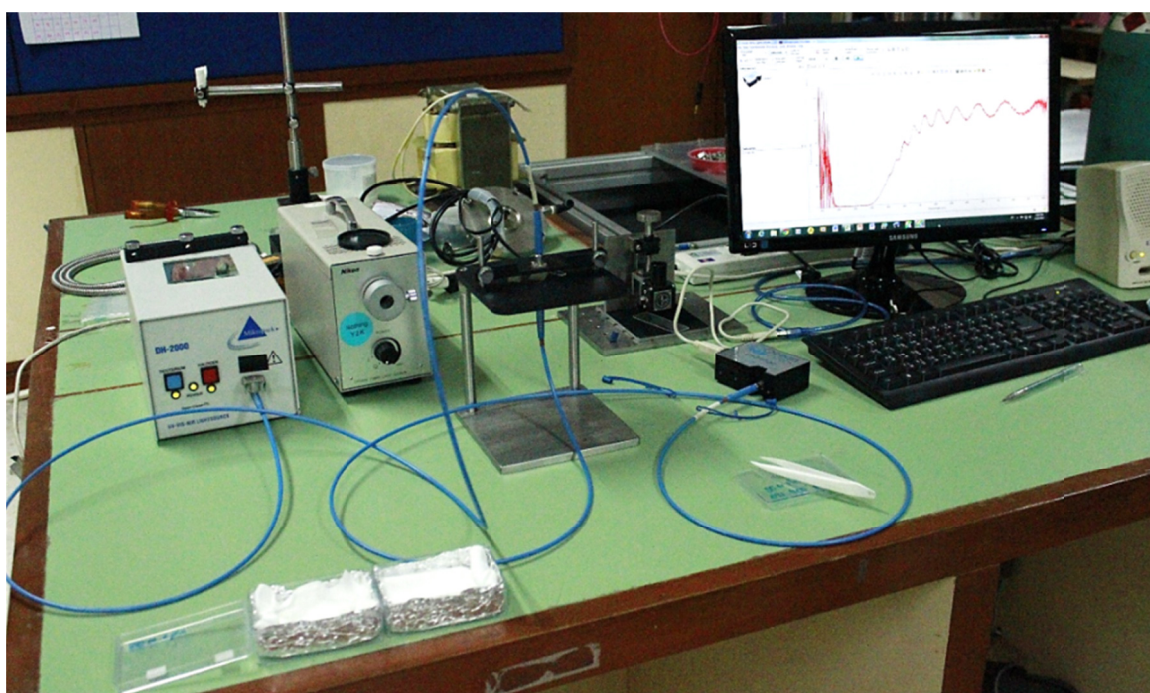
3.4.6 van der Pauw Hall Effect Measurement

นอกจากนี้สมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางยังถูกตรวจวัดด้วย van der Pauw Hall Effect Measurement ภายใต้ความเข้มสนามแม่เหล็ก 1 Tesla เพื่อทำการตรวจวัดและระบุชนิดของพาหะ สภาพความคล่องทางไฟฟ้า รวมทั้งความหนาแน่นของพาหะอีกด้วย ซึ่งทั้งลักษณะของพื้นผิว ความเป็นผลึก รวมทั้ง องค์ประกอบของธาตุและการเกิดพันธะกันระหว่าง Sn กับ O นั้นจะส่งผลต่อทั้งสภาพคล่องและความหนาแน่นของพาหะทั้งสิ้น

3.4.7 UV-Vis Transmission Spectroscopy

การตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วย UV-Vis Transmission Spectroscopy เป็นเทคนิคที่สามารถทำได้ภายในห้องปฏิบัติการได้ทันที ซึ่งเทคนิคนี้สามารถระบุความหนาและองค์ประกอบของฟิล์มบางได้อย่างคร่าว ๆ ในเบื้องต้น ซึ่งทั้งความหนาและองค์ประกอบของฟิล์มบางซึ่งมีสัมพันธ์กับค่าดัชนีหักเหเชิงแสงนั้นสามารถคำนวณได้จากข้อมูลของเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านแสงของฟิล์มบางนั้น ๆ

ระบบที่ใช้สำหรับ UV-Vis Transmission Spectroscopy เป็นระบบที่ได้ทำการ setup ขึ้นภายในห้องปฏิบัติการ เป็นดังภาพที่ 3.8 จึงทำให้สามารถทำการวัดได้ทันที ระบบดังกล่าวประกอบด้วย OcenOptics DH2000-BAL deuterium tungsten halogen light source และ an OcenOptic USB2000 spectrometer พร้อมด้วย Optical Fiber ข้อมูลที่ได้การวัดจะถูกนำไปประเมินและคำนวณเพื่อทำการหา Optical constant (Complex index) รวมทั้ง Optical energy bandgap และ ความหนาของฟิล์มบาง



ภาพที่ 3.8 UV-Vis Transmission Spectroscopy Setup

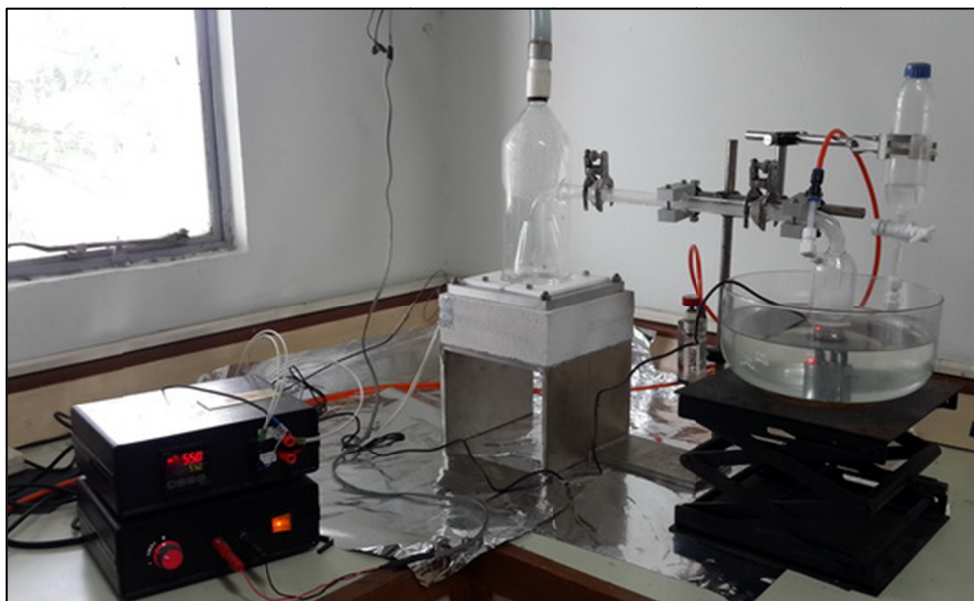
บทที่ 4

ผลการดำเนินงานการวิจัย

การดำเนินงานวิจัยภายใต้โครงการ ผลการดำเนินงานวิจัยนั้นประกอบด้วย ระบบการเคลือบฟิล์มบางด้วยเทคนิค Ultrasonic Spray Pyrolysis System และ ฟิล์มบางที่เกิดจากการสังเคราะห์ระบบที่ได้ทำการออกแบบและสร้างขึ้น เนื่องจากการดำเนินงานในโครงการวิจัยนี้ได้ทำการออกแบบระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบาง ซึ่ง Process Parameters ของ Pyrolysis system สมบัติของฟิล์มบางมีอยู่ด้วยกันหลาย Parameter ได้แก่ Precursor solution concentration, rate, substrate Temperature รวมทั้ง Annealing temperature ซึ่งการจะศึกษาถึงผลของ Process Parameters ทั้งหมดที่ได้กล่าวไว้ในข้างต้น ที่มีต่อสมบัติของฟิล์มบางภายในเวลาเพียงสามสัปดาห์ได้ทั้งหมด ทางผู้ดำเนินการวิจัยจึงได้เลือกผลของ Precursor-solution concentration เป็นการศึกษา

4.1 ระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบางด้วย Ultrasonic Spray Pyrolysis

ระบบที่ได้ทำการสร้างขึ้นตามแบบจากภาพที่ 3.2 ระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบางด้วย UPS ที่ทำการออกแบบและเขียนแบบเพื่อทำการสร้าง มีลักษณะเป็นดังภาพถ่ายดังภาพที่ 4.1 แหล่งกำเนิดคลื่นอัลตราโซนิกวางไว้ในอ่างแก้วขนาดใหญ่ที่มีน้ำอยู่ ขวดแก้วซึ่งบรรจุ $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ละลายด้วยเอทานอล จะถูกวางไว้ด้านบนของแหล่งกำเนิดคลื่น สารละลาย $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ถูกละอองหมอกมีลักษณะดังภาพที่ 4.3 ละอองหมอกดังกล่าว หรือ precursor droplets โดยคลื่นอัลตราโซนิกจะถูกส่งไปยังสารละลาย ผ่านทาง capillary wave ที่เกิดจากน้ำในอ่างแก้ว



ภาพที่ 4.1 ภาพถ่ายระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบาง SnO_2 ด้วยเทคนิค UPS ที่ได้ทำการสรุ