

บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผล

ในบทนี้จะเสนอผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลองที่ได้จากการเตรียมผงละเอียดของอินเดียมทินออกไซด์ (ITO) โดยเจลดั้งเดิมของ ITO จะนำมาตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนเพื่อให้ทราบช่วงอุณหภูมิโดยประมาณสำหรับการเผาเคลือบ รวมทั้งศึกษาและวิเคราะห์ประเภทของสาร และหมู่ฟังก์ชันซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของเจลดั้งเดิม ITO ผงละเอียด ITO ที่ผ่านกระบวนการเผาเคลือบแล้วจะนำมาศึกษาและวิเคราะห์ประเภทของสาร และหมู่ฟังก์ชันของสารอีกครั้งหนึ่งเพื่อนำมาศึกษาการเปลี่ยนแปลงวิฤภาคของ ITO ก่อนและหลังการเผาเคลือบ รวมทั้งตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์

4.1 ลักษณะทางกายภาพของเจลดั้งเดิม ITO ก่อนการเผาเคลือบและหลังการเผาเคลือบ



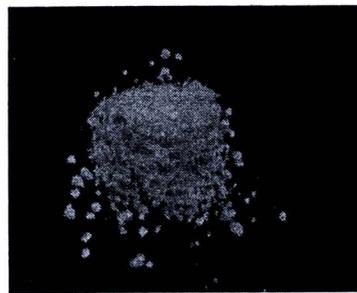
(ก) เจลดั้งเดิม ITO



(ข) 600 °C



(ค) 700 °C



(ง) 800 °C

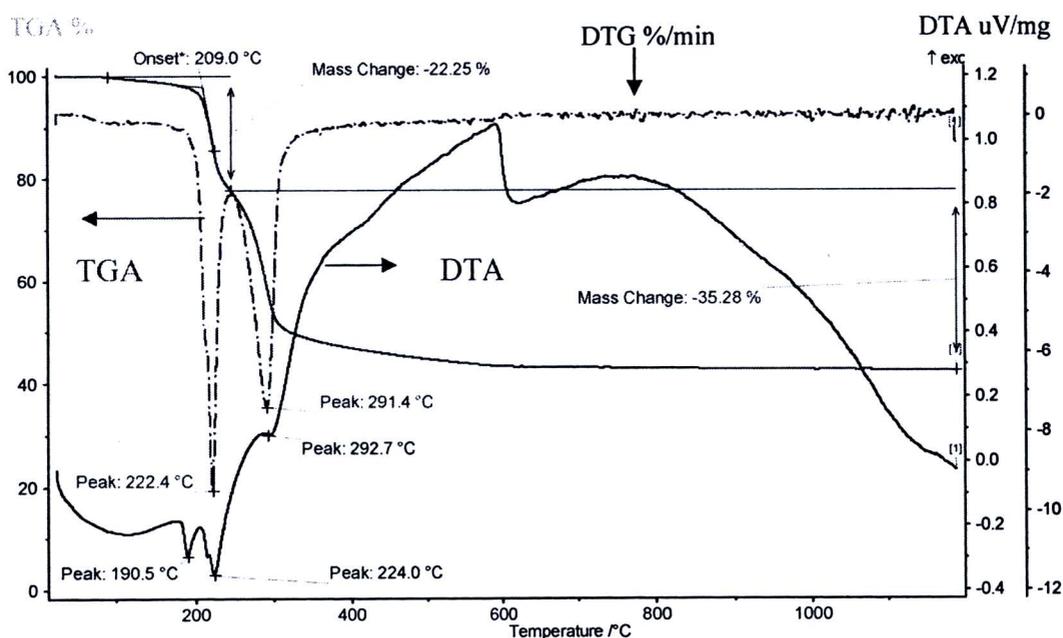
รูปที่ 4.1 ลักษณะทางกายภาพของเจลดั้งเดิมของ ITO ที่สัดส่วนโดยโมล In:Sn (7:3)

ณ เวลาเกิดปฏิกิริยา 10 ชั่วโมง (ก) ก่อนการเผาเคลือบ และ (ข-ง) หลังการเผาเคลือบ

เจลตั้งต้นของ ITO ที่เตรียมได้จากกระบวนการโซลเจล และตกตะกอนด้วยเทคนิคการตกตะกอนผ่านถุงเซลโลเฟนมีลักษณะทางกายภาพเป็นผงสีเหลืองอ่อน ดังรูปที่ 4.1 (ก) แต่เมื่อนำเจลตั้งต้นไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 700 และ 800 องศาเซลเซียส พบว่า ผงหลังการเผาแคลไซน์มีสีเหลืองเข้มขึ้นแต่ลักษณะทางกายภาพทั่วไปยังคงคล้ายกับของเจลตั้งต้น ITO ดังรูปที่ 4.1 (ข-ง) ทั้งนี้เนื่องจากในกระบวนการเผาแคลไซน์จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของเจลตั้งต้นในสองรูปแบบ แบบแรกคือเกิดการสลายตัวทางความร้อนของสารประกอบอินทรีย์ และแบบที่สองคือการที่สารตั้งต้น อินเดียมและทินเกิดการแพร่เข้าหากันและทำปฏิกิริยาทางความร้อนเกิดเป็นสารประกอบออกไซด์ ลักษณะทางกายภาพของเจลตั้งต้น ITO ก่อนการเผาแคลไซน์และหลังการเผาแคลไซน์ที่สัดส่วนอื่น ๆ ให้ผลสอดคล้องกัน ดังแสดงในภาคผนวก ก

4.2 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของเจลตั้งต้นอินเดียมทินออกไซด์ ก่อนการแคลไซน์

การศึกษาพฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอนาไลซิส (TGA) และเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลเทอมอลอนาไลซิส (DTA) จะทำให้ทราบข้อมูลการสลายตัวทางความร้อนในการเกิดปฏิกิริยาและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของสาร โดยข้อมูลการศึกษาดังกล่าวจะนำมาใช้ในการกำหนดช่วงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ของเจลตั้งต้นอินเดียมทินออกไซด์



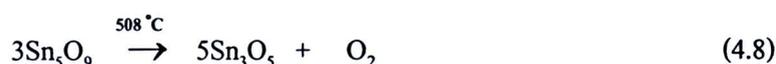
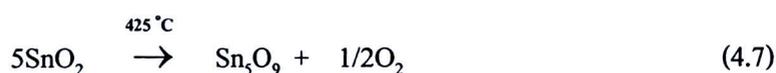
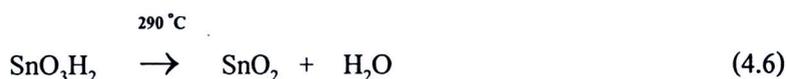
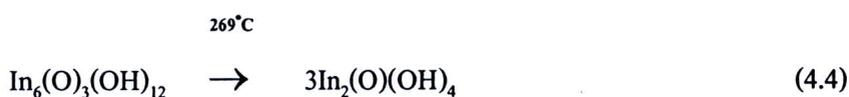
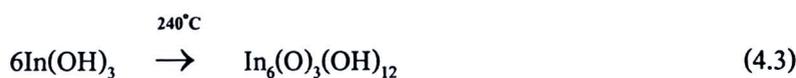
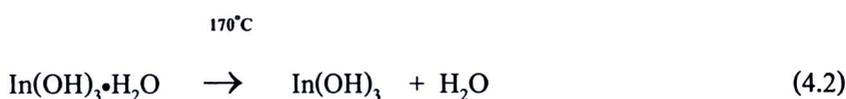
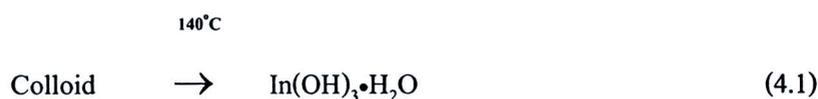
รูปที่ 4.2 แผนภาพ TGA/DTA ของเจลตั้งต้นอินเดียมทินออกไซด์ ที่สัดส่วนโดยโมลอินเดียมต่อทิน 9:1 ณ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 10 ชั่วโมง

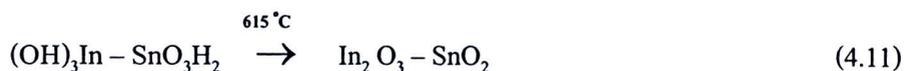
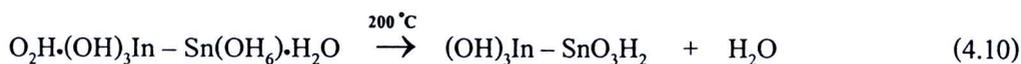
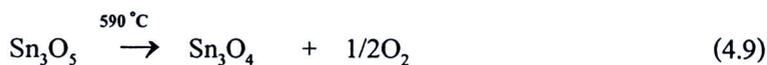
รูปที่ 4.2 แสดงผลการวิเคราะห์เจดตั้งต้นอินเดียมทินออกไซด์ที่สกัดส่วนโดยโมลอินเดียมต่อทิน 9:1 ณ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 10 ชั่วโมง พบว่า มีการสูญเสียน้ำหนักและการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนที่ 3 ช่วงอุณหภูมิ

ช่วงที่ 1 อุณหภูมิ 160-209 องศาเซลเซียส เป็นการเปลี่ยนแปลงแบบดูดกลืนพลังงานจากการสูญเสียน้ำในเจดตั้งต้นและน้ำผลึกของ $\text{In}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (สมการที่ 4.2) [19, 20, 21] โดยมีการสูญเสียน้ำหนักเกิดขึ้นร้อยละ 2

ช่วงที่ 2 อุณหภูมิ 209-272 องศาเซลเซียส พบการเปลี่ยนแปลงแบบดูดกลืนพลังงานเนื่องจากเกิดการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของ $\text{In}(\text{OH})_3$ กลายเป็น $\text{In}_6(\text{O})_3(\text{OH})_{12}$ [19, 20, 21] (สมการที่ 4.1-4.5) และมีการสลายตัวทางความร้อนของสารประกอบอินทรีย์บางส่วนจึงทำให้พบการสูญเสียน้ำหนักถึงร้อยละ 22.25

ช่วงที่ 3 อุณหภูมิ 272-298 องศาเซลเซียส เกิดการเปลี่ยนแปลงแบบดูดกลืนพลังงานเนื่องจากเกิดการสูญเสียน้ำ และการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของ SnO_3H_2 กลายเป็น SnO_2 และ $\text{O}_2\text{H} \cdot (\text{OH})_3\text{In} - \text{Sn}(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ กลายเป็น $(\text{OH})_3\text{In} - \text{SnO}_3\text{H}_2$ [19, 21] (สมการที่ 4.6-4.9, 4.10) โดยมีการสูญเสียน้ำหนักร้อยละ 35.28

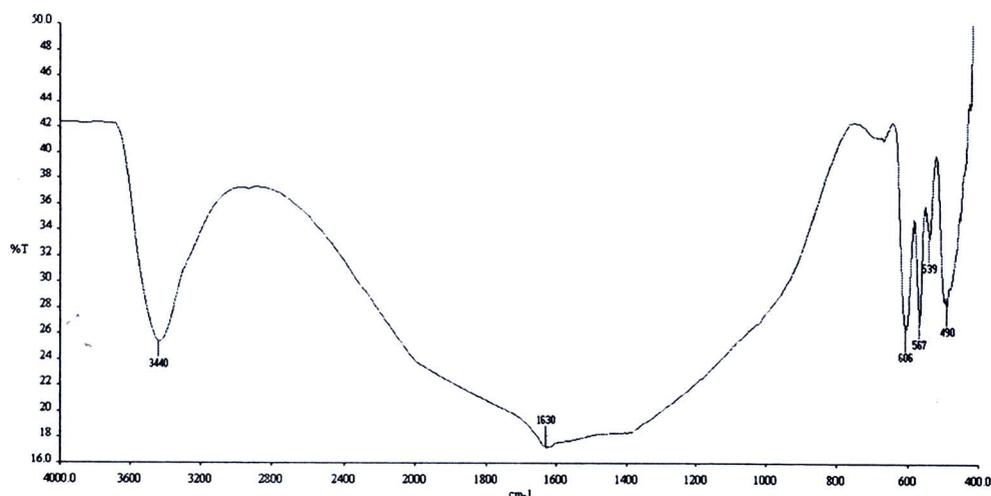




หลังจากอุณหภูมิสูงขึ้นถึง 600 องศาเซลเซียส ไม่พบการสูญเสียน้ำหนักของเจลดั้งเดิม แต่จะพบการเปลี่ยนแปลงพลังงานแบบคายความร้อนเกิดขึ้นอย่างชัดเจนในช่วงอุณหภูมิ 586-620 องศาเซลเซียส เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างในระดับจุลภาคของสารประกอบออกไซด์ [21] สมการที่ 4.11 ดังนั้น จึงเลือกช่วงอุณหภูมิ 600-800 องศาเซลเซียส ในการเผาแคลไซน์เพื่อสังเคราะห์และติดตาม การเปลี่ยนแปลง โครงสร้างทางจุลภาคและรูปแบบผลึกของผงละเอียด โดยการนำผงละเอียดที่ได้ไปตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี เพื่อศึกษาการสลายตัวทางความร้อน และเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เพื่อศึกษาความบริสุทธิ์ การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึก

4.3 การวิเคราะห์และตรวจสอบเกี่ยวกับหมู่ฟังก์ชันของผงละเอียดอินเดียมทินออกไซด์ หลังการเผาแคลไซน์

เมื่อทำการเผาแคลไซน์เจลดั้งเดิม ITO ที่ช่วงอุณหภูมิต่างๆ และภายใต้สภาวะที่กำหนด (ทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-800 องศาเซลเซียส) ผงละเอียด ITO ที่ได้จากการเผาแคลไซน์เจลดั้งเดิม จะถูกนำมาวิเคราะห์และตรวจสอบหมู่ฟังก์ชัน ในการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของผงละเอียดอินเดียมทินออกไซด์ ทำโดยใช้เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี โดยวิธีเตรียมเป็น KBr disc กับโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) ได้สเปกตรัมดังแสดงในรูปที่ 4.3 ซึ่งมีตำแหน่งของแถบการดูดกลืนแสงที่สำคัญดังนี้ [25, 28, 30, 32-33]



รูปที่ 4.3. แสดงสเปกตรัม FT-IR ของผงละเอียดอินเดียมทินออกไซด์ ที่สกัดด้วยโมล In:Sn เป็น 9:1 ณ อุณหภูมิการแคลไซน์ 700 °C

ตำแหน่งเลขคลื่น 3440 เกิดจากการสั่นแบบยืดของพันธะ O – H

ตำแหน่งเลขคลื่น 1630 เกิดจากการสั่นแบบยืดของพันธะ Sn – H

ตำแหน่งเลขคลื่น 490 เกิดจากการสั่นแบบยืดของ Sn – O

ตำแหน่งเลขคลื่น 539 เกิดจากการสั่นแบบยืดของ In – O

ตำแหน่งเลขคลื่น 567 เกิดจากการสั่นแบบงอของ In – O – In

ตำแหน่งเลขคลื่น 606 เกิดจากการสั่นแบบงอของพันธะ Sn – O – Sn

ตำแหน่งเลขคลื่น 740 เกิดจากการสั่นแบบงอของพันธะ Sn – O – Sn

จากการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของผงละเอียดอินเดียมทินออกไซด์ ด้วยเทคนิค FT-IR พบว่า ผงละเอียดอินเดียมทินออกไซด์เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเป็นสารประกอบออกไซด์ของ In_2O_3 และ SnO_2 แต่ยังคงพบแถบดูดกลืนที่แสดงการสั่นแบบยืดของพันธะ O – H ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 3400 เกิดขึ้น เนื่องจากการที่สารตัวอย่างดูดความชื้นได้ดี [25, 28, 32-33]

4.4 ผลการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของผงละเอียดอินเดียมทินออกไซด์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

4.4.1 การวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนของผงละเอียดอินเดียมทินออกไซด์

เจลดั้งเดิมที่ผ่านกระบวนการแคลไซน์ ภายใต้ช่วงอุณหภูมิและสภาวะเงื่อนไขที่กำหนด (ทำการแคลไซน์ในช่วงอุณหภูมิ 600-800 องศาเซลเซียส) จะถูกนำมาพิสูจน์เอกลักษณ์และการเปลี่ยนแปลงวิฤภาคของสาร ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ได้จากการวิเคราะห์แสดงในรูปที่ 4.4

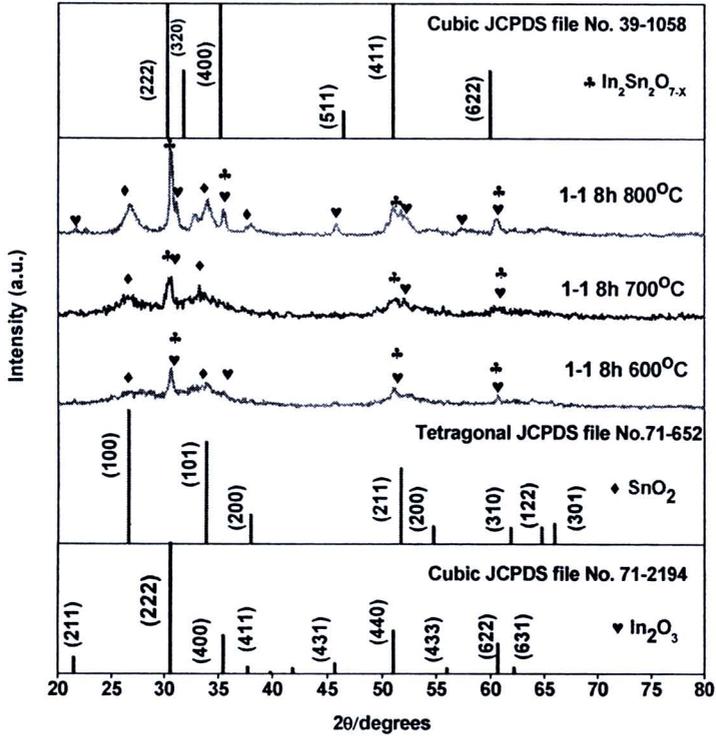
ผลการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ผงละเอียด ITO ทุกความเข้มข้น ที่ผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ ที่สภาวะต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 4.4 พบว่าสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐาน (JCPDS) สามรูปแบบดังนี้

รูปแบบที่ 1 JCPDS หมายเลข 71-2194 ที่แสดงโครงสร้างแบบคิวบิกของ In_2O_3 ซึ่งสอดคล้องกับสมการสลายตัวของเจลตั้งต้น ($\text{In}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) กลายเป็น In_2O_3 ดังแสดงในสมการที่ 4.1-4.5

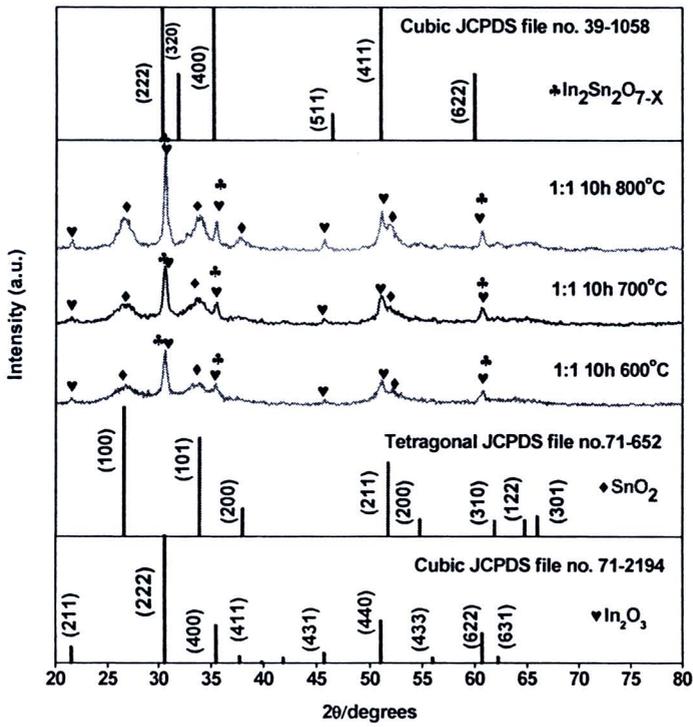
รูปแบบที่ 2 JCPDS หมายเลข 71-652 ที่แสดงโครงสร้างแบบ เตตระโกนอล ของ SnO_2 ซึ่งสอดคล้องกับสมการสลายตัวของเจลตั้งต้น ($\text{SnO}_3 \cdot \text{H}_2$) กลายเป็น SnO_2 ดังแสดงในสมการที่ 4.6

รูปแบบที่ 3 JCPDS หมายเลข 39-1058 ที่แสดงโครงสร้างแบบคิวบิกของ $\text{In}_2\text{Sn}_2\text{O}_{7-x}$ ซึ่งสอดคล้องกับสมการสลายตัวของเจลตั้งต้น ($\text{O}_2\text{H} \cdot (\text{OH})_3\text{In} - \text{Sn}(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) กลายเป็น $\text{In}_2\text{Sn}_2\text{O}_{7-x}$ ดังแสดงในสมการที่ 4.10 และ 4.11

ซึ่งการปรากฏขึ้นของ SnO_2 และ $\text{In}_2\text{Sn}_2\text{O}_{7-x}$ ทำให้เราทราบว่าการเจือเกิดได้ไม่สมบูรณ์ แต่จากการวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐานที่ได้ พบว่า เกิดปัญหาในการแยกโครงสร้างของ In_2O_3 และ $\text{In}_2\text{Sn}_2\text{O}_{7-x}$ เนื่องจากทั้งสองระบบมีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิกที่มีขนาดผลึกใกล้เคียงกันมาก ทำให้ตำแหน่งของการเลี้ยวเบนของ $\text{In}_2\text{Sn}_2\text{O}_{7-x}$ เกิดที่องศาเดียวกับกับ In_2O_3 เกือบทั้งหมด ยกเว้นระนาบ (320) ที่ $2\theta = 31.774$ ของ $\text{In}_2\text{Sn}_2\text{O}_{7-x}$ แต่ระนาบ (320) ไม่ใช่ระนาบหลักและยังอาจจะถูกบดบังจากระนาบ (222) ซึ่งเป็นระนาบหลัก ถึงแม้ว่าโครงสร้างทั้งสองจะมีขนาดที่ใกล้เคียงกันมากก็ตาม แต่ความหนาแน่นของอะตอมในแต่ละระนาบของผลึกนั้นมีความแตกต่างกันอยู่มาก ทำให้อัตราส่วนของความเข้มของพีกหลักนั้นมีความแตกต่างกันอยู่ในระดับที่สังเกตได้ ดังนั้นการยืนยันโครงสร้างของ In_2O_3 และ $\text{In}_2\text{Sn}_2\text{O}_{7-x}$ สามารถทำได้โดยอาศัยผลการคำนวณของอัตราส่วนความเข้มของพีกของระนาบหลัก ((222), (400), (622)) โดยโครงสร้างทั้งสองมีระนาบ (222) เป็นระนาบหลักที่มีความเข้มของพีกสูงที่สุดเหมือนกันดังนั้น จึงสามารถแยกโครงสร้างทั้งสองได้โดยการคำนวณอัตราส่วนความเข้มของพีกหลัก (400)/(222) และ (622)/(222) ของสารตัวอย่างเทียบกับสัดส่วนของความเข้มของระนาบดังกล่าวเปรียบเทียบกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐาน (JCPDS) [19, 21 22, 26-30]



ပုံ 4.4 (ဂ)



ပုံ 4.4 (ဃ)

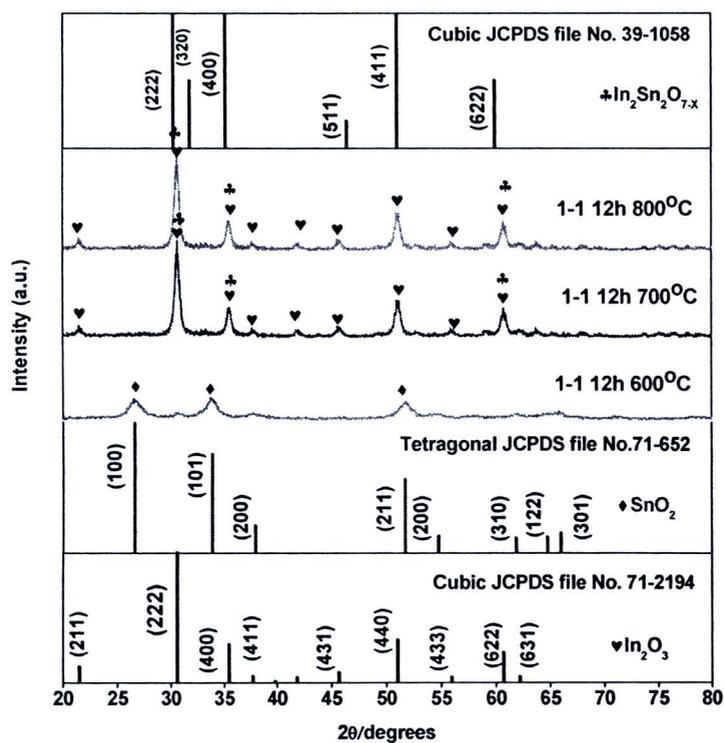


Figure 4.4 (a)

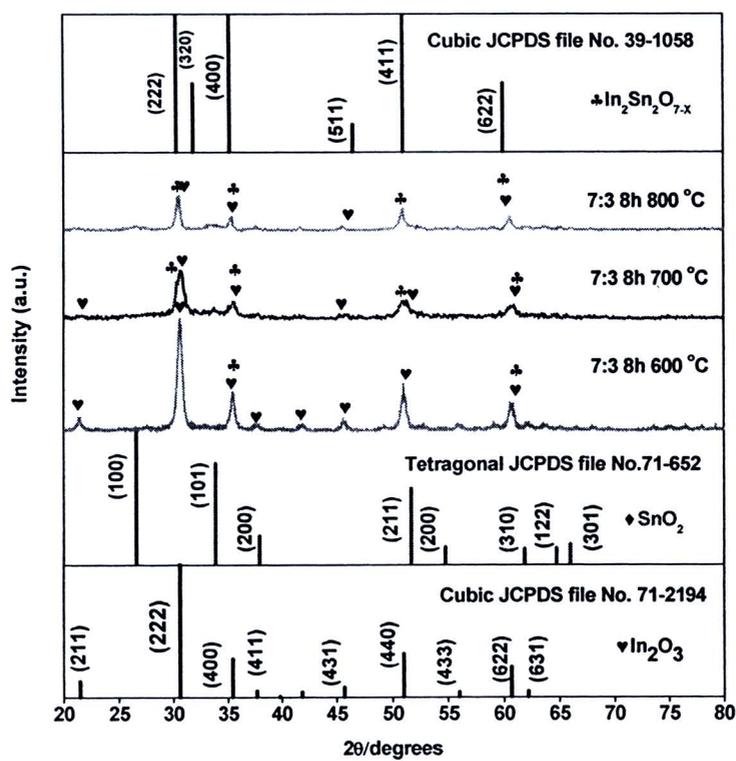
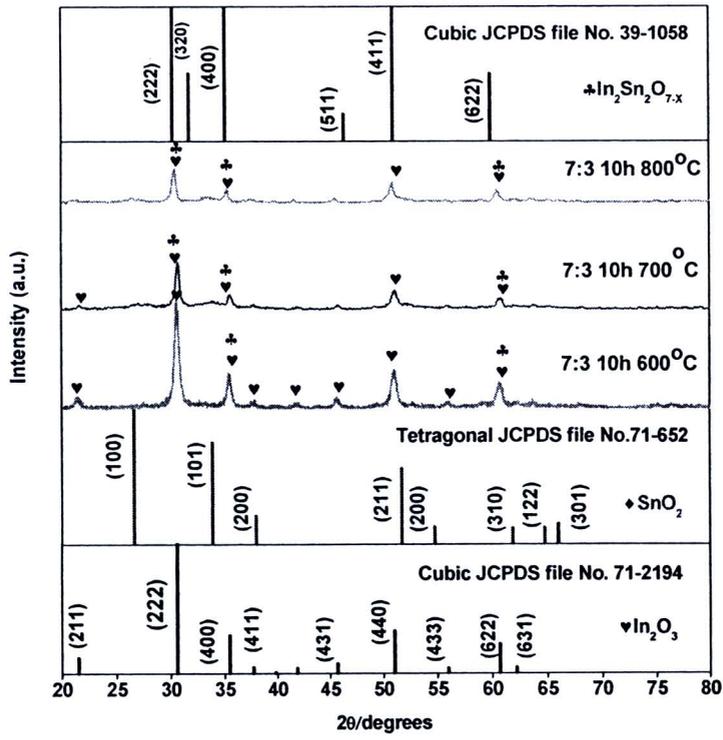
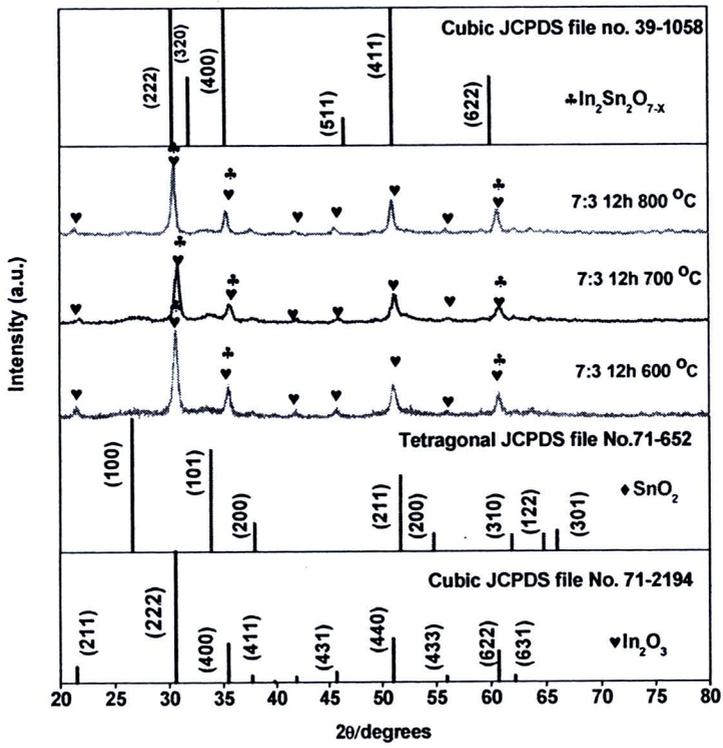


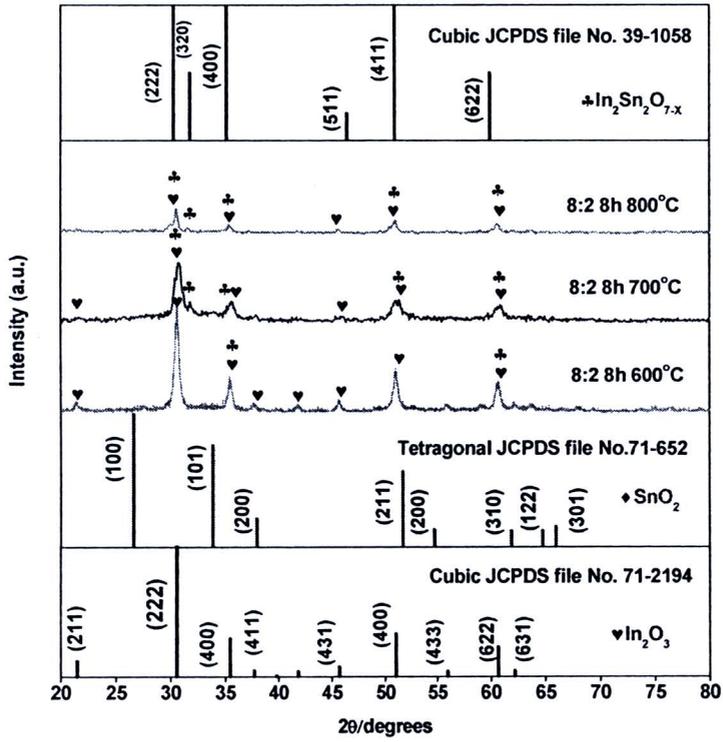
Figure 4.4 (b)



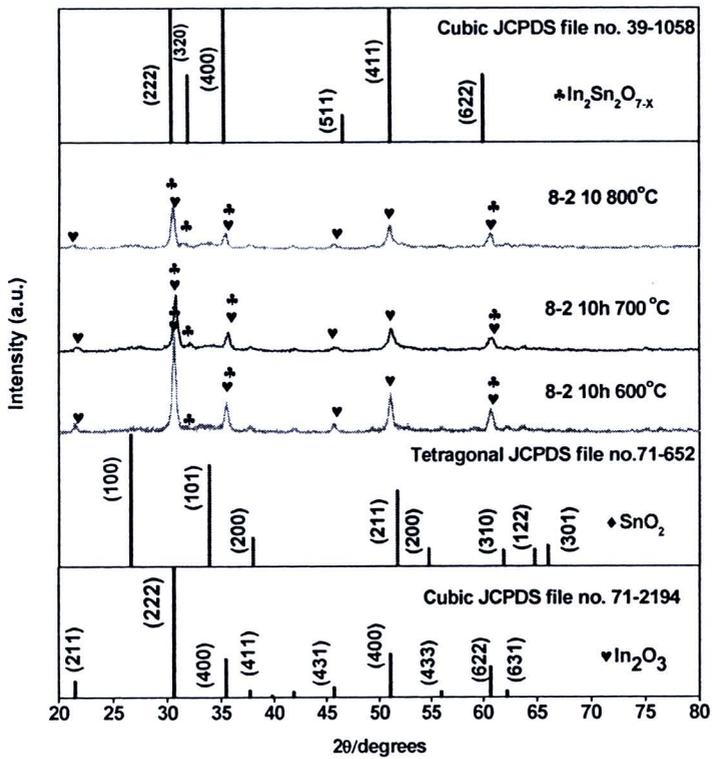
รูป 4.4 (จ)



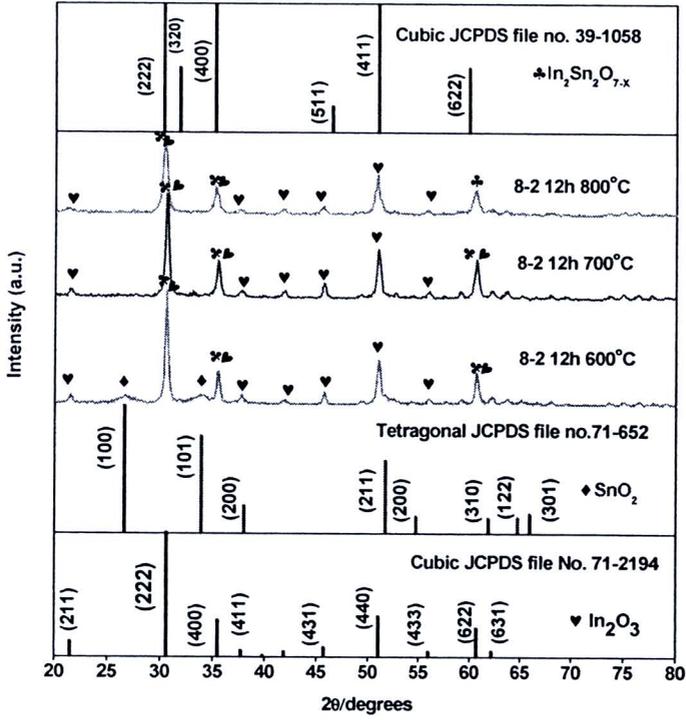
รูป 4.4 (ข)



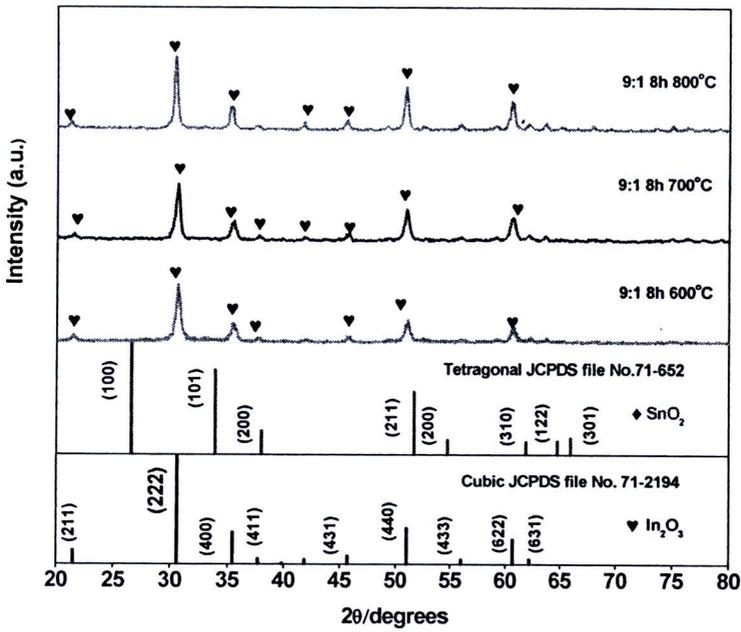
รูปที่ 4.4 (ข)



รูปที่ 4.4 (ค)



រូប 4.4 (ឈ)



រូប 4.4 (ឃ)

ตารางที่ 4.1 อัตราส่วนของระนาบ (400)/(222) และ (622)/(222) ของผง ITO ที่ตัดส่วนโดยโมลและสภาวะต่าง ๆ

เวลาในการ เกิดปฏิกิริยา (hr.)	อุณหภูมิเตาไซน์ (°C)	อัตราส่วนความเข้มของระนาบ (Intensity ratio of the plans)											
		1:1			7:3			8:2			9:1		
		(400)/(222)	(622)/(222)	(400)/(222)	(622)/(222)	(400)/(222)	(622)/(222)	(400)/(222)	(622)/(222)	(400)/(222)	(622)/(222)		
8	600	0.642	0.210	0.353	0.255	0.341	0.290	0.328	0.277				
	700	0.797	0.331	0.365	0.291	0.303	0.209	0.347	0.248				
	800	0.431	0.357	0.320	0.299	0.352	0.363	0.328	0.401				
10	600	0.442	0.292	0.328	0.247	0.325	0.241	0.342	0.265				
	700	0.396	0.213	0.327	0.244	0.410	0.412	0.276	0.217				
	800	0.350	0.309	0.404	0.395	0.363	0.424	0.324	0.295				
12	600	0.410	0.305	0.252	0.286	0.457	0.278	0.304	0.250				
	700	0.407	0.305	0.275	0.290	0.367	0.381	0.302	0.252				
	800	0.311	0.314	0.368	0.290	0.294	0.488	0.293	0.273				

*** In₂O₃ (JCPDS file No. 71-2194) (400)/(222) = 0.292, (622)/(222) = 0.228

In₂Sn₂O_{7-x} (JCPDS file No. 39-1058) (400)/(222) = 1, (622)/(222) = 0.5



จากงานวิจัยที่ผ่านมาและผลการคำนวณอัตราส่วนความเข้มฟีกในระนาบหลักของผงละเอียด ITO ที่ได้พบว่า เมื่อเกิดโครงสร้างที่บริสุทธิ์ของ In_2O_3 (JCPDS หมายเลข 71-2194) อัตราส่วนระนาบของฟีกหลักรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐาน ((400)/(222), (622)/(222)) จะมีค่าเท่ากับ 0.292 และ 0.228 ตามลำดับ ในขณะที่ ถ้าเป็นโครงสร้างบริสุทธิ์ ของ $\text{In}_2\text{Sn}_2\text{O}_{7-x}$ (JCPDS หมายเลข 39-1058) อัตราส่วนระนาบของฟีกหลักรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐาน ((400)/(222), (622)/(222)) จะมีค่าเท่ากับ 1.0 และ 0.5 ตามลำดับ [19, 21] โดยพบว่าเมื่อมีการเจือไอออนของทินเข้าไปในโครงสร้างหลักของอินเดียมจะทำให้อัตราส่วนของฟีก ((400)/(222), (622)/(222)) มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นจาก 0.292 และ 0.228 ไปเป็น 1.0 และ 0.5 โดยจะไม่ปรากฏฟีก (320) ของ $\text{In}_2\text{Sn}_2\text{O}_{7-x}$ แต่ถ้าปรากฏ ฟีก (320) แสดงว่าการเกิดเจลและการสลายตัวทางความร้อนเป็นไปตามสมการ ที่ 4.10 และ 4.11 ซึ่งจากผลการตรวจสอบและวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ให้ผลดังนี้

ที่สัดส่วนโดยโมลอินเดียมต่อทินเป็น 1:1 ณ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนหมายเลข 71-652 71-2194 และ 39-1058 แต่ผลการคำนวณอัตราส่วนของระนาบของฟีกหลักที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 600 700 และ 800 องศาเซลเซียส พบว่า มีแนวโน้มใกล้เคียงกับโครงสร้าง In_2O_3 (71-2194 และ 39-1058) ณ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 10 และ 12 ชั่วโมง ผลการวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์และผลการคำนวณอัตราส่วนของระนาบของฟีกหลักทุกช่วงอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ให้ผลสอดคล้องกับ ณ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง

ที่สัดส่วนโดยโมลอินเดียมต่อทินเป็น 7:3 ณ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 8 10 และ 12 ชั่วโมง ทุกอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ ผลการวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่า สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 71-2194 และฟีกหลักบางตำแหน่งยังคงสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 39-1058 เท่านั้น เมื่อคำนวณอัตราส่วนของระนาบให้ผลเช่นเดียวกันกับที่อัตราส่วน 1:1 คือ มีค่าใกล้เคียงกับโครงสร้างของ In_2O_3 ยกเว้นที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 800 องศาเซลเซียส เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 10 ชั่วโมง ผลการคำนวณอัตราส่วนของระนาบ (622)/(222) มีค่าใกล้เคียงโครงสร้าง $\text{In}_2\text{Sn}_2\text{O}_{7-x}$

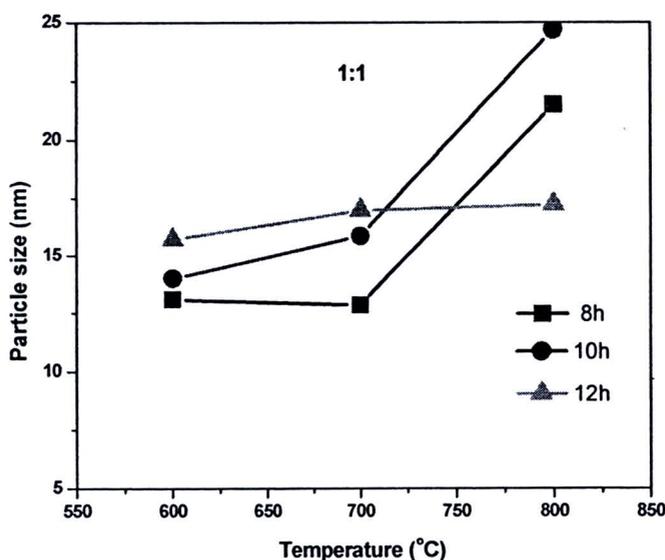
ที่สัดส่วนโดยโมลอินเดียมต่อทินเป็น 8:2 ณ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง ทุกช่วงอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ผลการวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ การคำนวณอัตราส่วนของระนาบของฟีกหลัก ให้ผลเช่นเดียวกับที่สัดส่วนอินเดียมต่อทินเป็น 7:3 ณ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 10 ชั่วโมง ส่วนเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 10 และ 12 ชั่วโมง นั้น ผลการวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ยังคงสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 71-2194 และฟีกหลักบางตำแหน่งสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 39-1058 แต่จะพบฟีกที่เกิดขึ้นใหม่ที่ระนาบ (320) ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 700 และ 800 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นระนาบของโครงสร้าง $\text{In}_2\text{Sn}_2\text{O}_{7-x}$ และเมื่อคำนวณอัตราส่วนของระนาบของฟีก

หลักแล้ว พบว่า ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ดังกล่าว อัตราส่วนของระนาบ (622)/(222) มีค่าใกล้เคียง $\text{In}_2\text{Sn}_2\text{O}_{7-x}$ แสดงให้เห็นว่าที่สัดส่วนนี้การแทนที่จะเกิดขึ้นไม่สมบูรณ์เพราะมีทินที่เจือลงไปบางส่วนรวมตัวกับอินเดียมได้เป็นสารประกอบอินเดียมทินออกไซด์

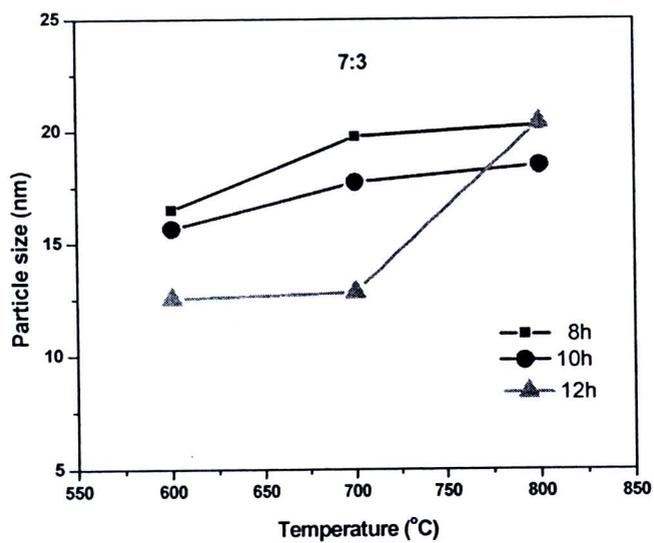
ที่สัดส่วนโดยโมลอินเดียมต่อทินเป็น 9:1 ณ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง ผลการวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และการคำนวณอัตราส่วนของระนาบของพีคหลักมีแนวโน้มเหมือนกับที่สัดส่วนอินเดียมต่อทินเป็น 8:2 ณ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง ส่วน ณ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 10 และ 12 ชั่วโมง ผลการวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ยังคงสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 71-2194 และพีคหลักบางตำแหน่งสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 39-1058 ในขณะที่การคำนวณอัตราส่วนของระนาบของพีคหลักมีแนวโน้มใกล้เคียงกับโครงสร้างของ In_2O_3

4.4.2 การวิเคราะห์ผลอุณหภูมิในการแคลไซน์ที่มีต่อขนาดอนุภาคของ ITO

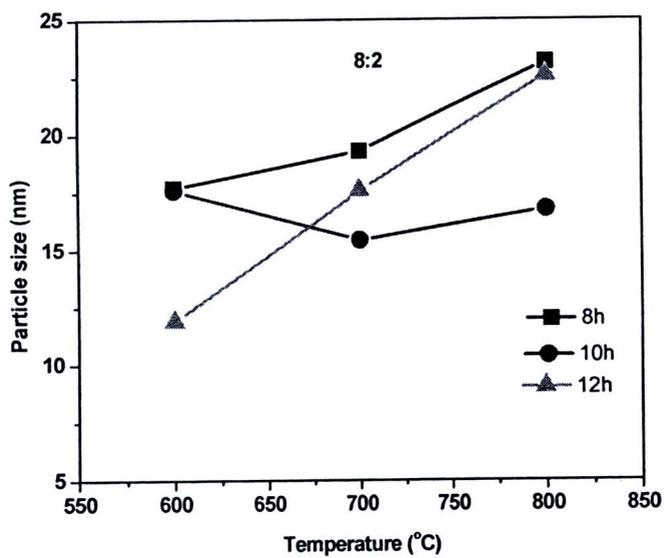
ขนาดอนุภาค (Particle size) ของผงละเอียดอินเดียมทินออกไซด์ (ITO) สามารถคำนวณโดยใช้สมการของเชียร์ (สมการที่ 3.2) แนวโน้มการเพิ่มขึ้นของขนาดอนุภาคอธิบายได้โดยอาศัยความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิ และค่าคงที่อัตราในสมการของอาร์เรเนียส (Arrhenius Equation แสดงไว้ในภาคผนวก ก) โดยพบว่า อุณหภูมิของการเผาแคลไซน์ มีผลต่อค่าคงที่อัตรา และอัตราการแพร่ของสาร เมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์สูงขึ้น ค่าคงที่อัตรา และการแพร่ของสาร จะมีค่าสูงขึ้น [40] ผลของอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่สัดส่วนโดยโมลอินเดียมต่อทิน ณ สภาวะต่างๆ ที่มีต่อขนาดอนุภาคของผงละเอียด ITO แสดงไว้ในรูปที่ 4.5



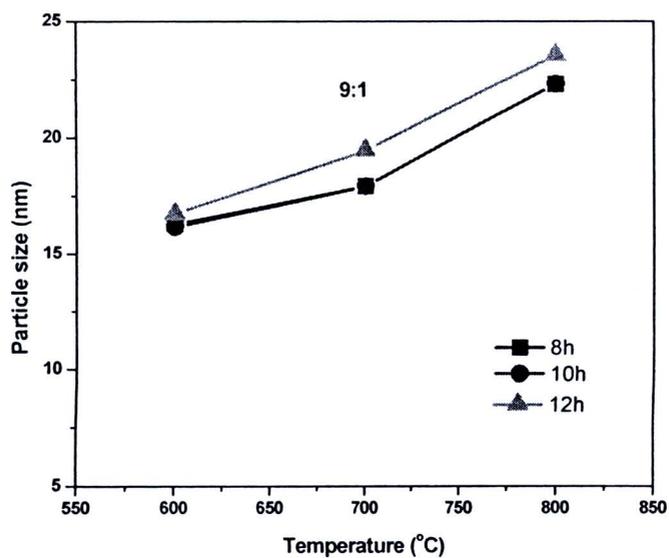
รูปที่ 4.5 (ก)



รูปที่ 4.5 (ข)



รูปที่ 4.5 (ค)



รูปที่ 4.5 (ง)

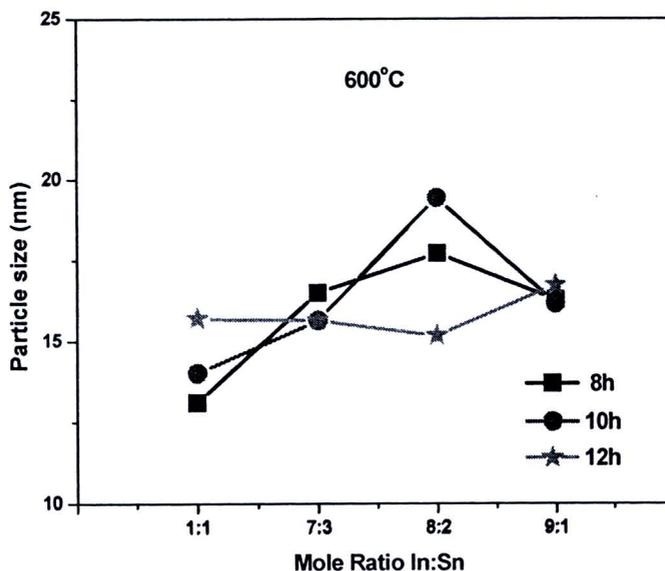
รูปที่ 4.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคของ ITO กับอุณหภูมิการเผาแคลไซน์
ที่อุณหภูมิ 600 700 และ 800 °C (ก) 1:1 (ข) 7:3 (ค) 8:2 (ง) 9:1

ตารางที่ 4.2 แสดงขนาดอนุภาค (Particle size) ขนาดผลึก(Crystalline size) ของผงละเอียด ITO ที่สภาวะต่าง ๆ อัตราส่วนโดยโมล In:Sn

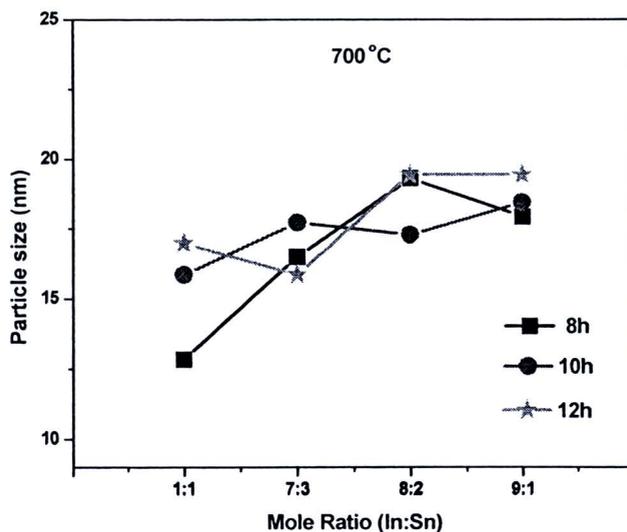
เวลาในการ เกิดปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	อุณหภูมิในการ แคลไซน์ (°C)	อัตราส่วนโดยโมล In:Sn											
		1:1		7:3		8:2		9:1					
		ขนาดอนุภาค (nm)	ขนาดผลึก (Å)	ขนาดอนุภาค (nm)	ขนาดผลึก (nm)	ขนาดอนุภาค (nm)	ขนาดผลึก (nm)	ขนาดอนุภาค (nm)	ขนาดผลึก (nm)				
8	600	13.097	10.100	16.493	10.123	17.791	10.120	16.282	10.120				
	700	12.841	10.100	19.760	10.084	19.310	10.110	17.926	10.133				
	800	21.506	10.120	20.255	10.133	20.166	10.124	22.308	10.139				
10	600	14.011	10.126	15.645	10.120	19.436	10.107	16.160	10.118				
	700	15.854	10.117	17.720	10.112	17.284	10.113	18.441	10.120				
	800	24.691	10.146	18.480	10.127	18.827	10.116	23.172	10.120				
12	600	15.705	10.116	15.645	10.108	15.173	10.137	16.735	10.121				
	700	16.973	10.155	15.854	10.120	19.430	10.128	19.430	10.131				
	800	17.210	10.107	21.516	10.122	23.172	10.121	23.534	10.124				

เมื่อพิจารณารูปที่ 4.5 พบว่า ที่สัดส่วนโดยโมลอินเดียมต่อทินเป็น 1:1 มีขนาดอนุภาคเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้น ค่าคงที่อัตราและการแพร่ของ Sn^{4+} มีค่าสูงขึ้น ส่งผลให้มีอัตราการเติบโตของอนุภาคสูงขึ้นด้วย ซึ่งมีแนวโน้มเป็นไปตามความสัมพันธ์ในสมการอาร์เรเนียส ยกเว้น ณ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ 700 องศาเซลเซียส ไม่สอดคล้องตามความสัมพันธ์ของสมการอาร์เรเนียส จากการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค XRD จะเห็นว่า เมื่อคำนวณอัตราส่วนความเข้มของพีคหลัก ระบาย (400)/(222) และ (622)/(222) พบว่า อัตราส่วนของระบาย (400)/(222) มีค่าเท่ากับ 0.797 ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับระบายของโครงสร้าง $\text{In}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ เป็นสาเหตุให้พลังงานที่ใช้ในการขยายเกรนมีค่าลดลง (Grain Growth) [40] เนื่องจากพลังงานส่วนหนึ่ง ถูกนำมาใช้ในการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง ซึ่งการเปลี่ยนแปลงนี้จะพบอีกครั้ง ที่สัดส่วนอินเดียมต่อทินเป็น 8:2 ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 700 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 4.5 (ก) ในขณะที่ ที่สัดส่วนโดยโมลอินเดียมต่อทินเป็น 7:3 และ 9:1 มีแนวโน้มเป็นไปตามความสัมพันธ์ในสมการอาร์เรเนียส คือ มีขนาดอนุภาคเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้น

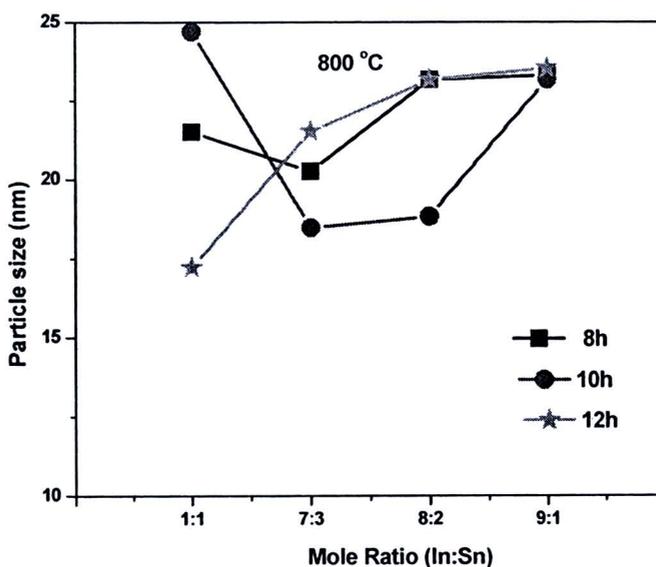
4.4.3 การวิเคราะห์ผลของสัดส่วนโดยโมลอินเดียมต่อทินและเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่มีต่อขนาดอนุภาคของ ITO



รูปที่ 4.6 (ก)



รูปที่ 4.6 (ข)



รูปที่ 4.6 (ค)

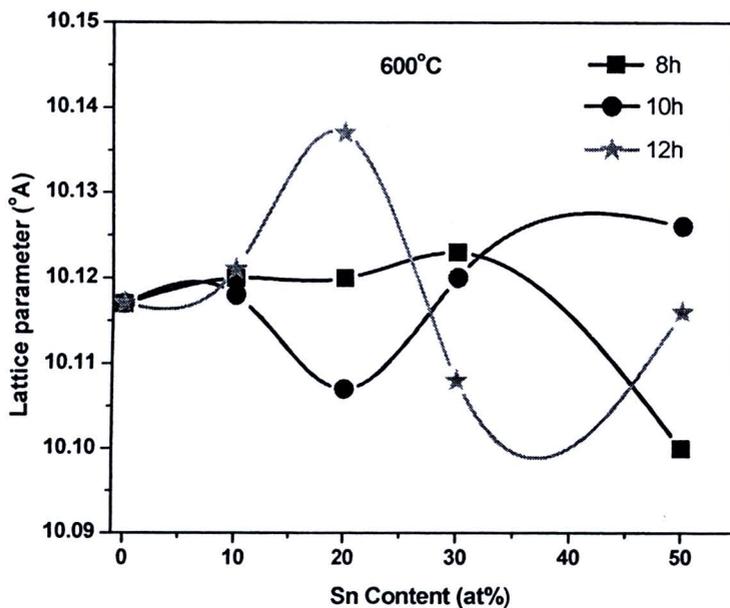
รูปที่ 4.6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคของผงละเอียด ITO ที่สัดส่วนต่าง ๆ กับเวลาในการเกิดปฏิกิริยา (ก) 600 °C (ข) 700 °C (ค) 800 °C

ผลการคำนวณขนาดอนุภาคของผงละเอียดอินเดียมทินออกไซด์ ที่สัดส่วนต่าง ๆ (1:1 7:3 8:2 และ 9:1) ณ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 8 10 และ 12 ชั่วโมง เมื่อผ่านกระบวนการเคลือบแล้วแสดง

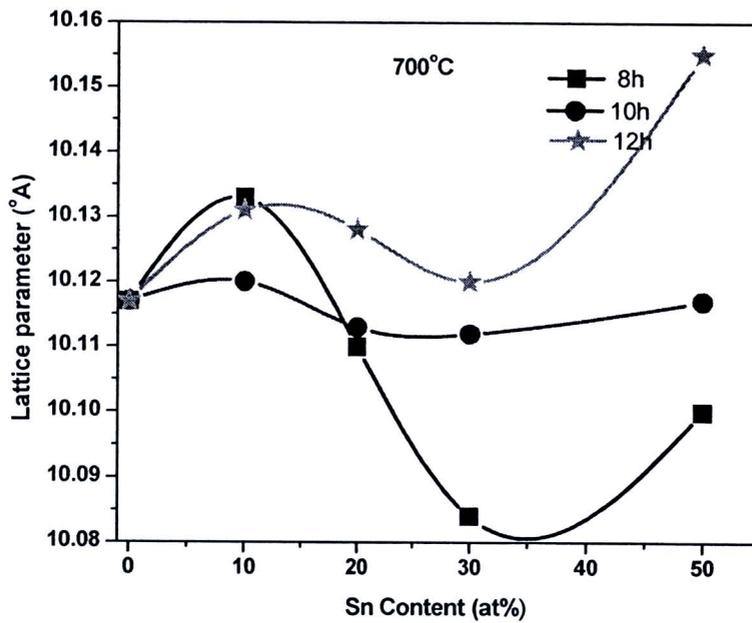
ไว้ในตารางที่ 4.2 จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคของผงละเอียด ITO ที่สัดส่วนต่าง ๆ กับเวลาในการเกิดปฏิกิริยา ดังแสดงในรูปที่ 4.6 ขนาดของอนุภาคมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ตามสัดส่วนของทินที่ลดลง ซึ่งสอดคล้องกับการอธิบายโครงสร้างโดยการคำนวณสัดส่วนของระนาบหลัก ดังกล่าวไว้ในหัวข้อ 4.4.1

4.4.4 การวิเคราะห์ผลของสัดส่วนโดยโมลอินเดียมต่อทินที่มีต่อขนาดผลึกและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของผงละเอียด ITO

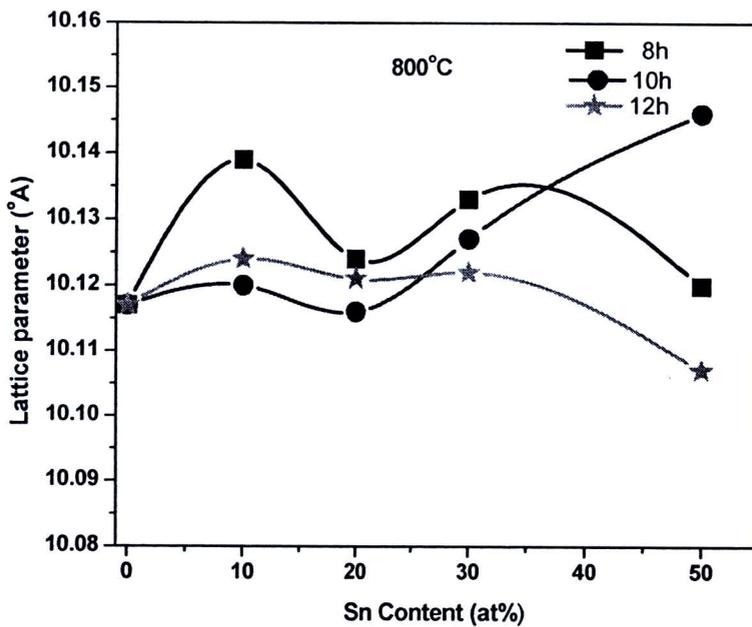
ขนาดของผลึกของผงละเอียด ITO ที่สัดส่วนโดยโมลอินเดียมต่อทิน (9:1 7:3 8:2 และ 1:1) เมื่อผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ภายใต้สภาวะที่กำหนด (ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-800 องศาเซลเซียส)แล้ว จะถูกนำมาวิเคราะห์โดยใช้ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของโครงสร้าง ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 3.1 ดังแสดงในตารางที่ 4.3



รูปที่ 4.7 (ก)



รูปที่ 4.7 (ข)



รูปที่ 4.7 (ค)

รูปที่ 4.7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (a) เทียบกับความเข้มข้นของทินเมื่อผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ (ก) 600 °C (ข) 700 °C (ค) 800 °C

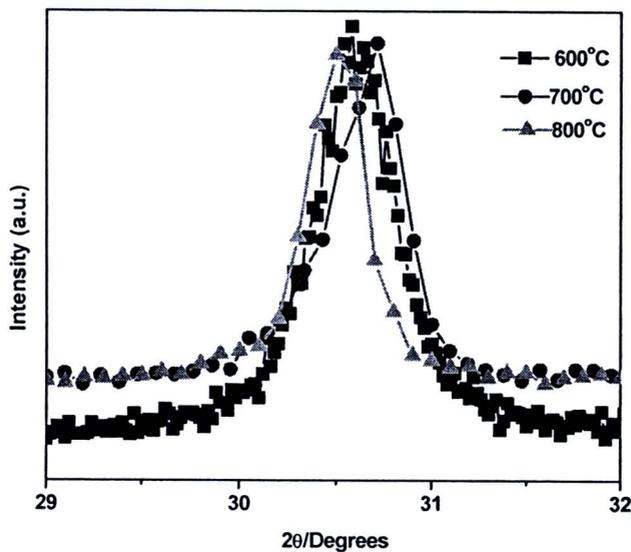
จากรูปที่ 4.7 เมื่อวิเคราะห์ผลของความเข้มข้นของทิน (at%) ที่มีต่อค่าแลตทิซพารามิเตอร์พบว่า ผลของความเข้มข้นของทินที่เจือเข้าไปในโครงสร้างของ In_2O_3 จะมีความสัมพันธ์กับค่าแลตทิซพารามิเตอร์เชิงเส้นตรง เมื่อปริมาณความเข้มข้นของทินไม่เกิน 10% [29-31] และพบว่าค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่คำนวณได้เมื่อเจือเข้าไปในโครงสร้าง In_2O_3 นั้น จะมีการเปลี่ยนแปลงไปจากค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของ In_2O_3 เนื่องมาจากคาร์ซีมีไอออนของทินไอออน (Sn^{4+}) และอินเดียมไอออน (In^{3+}) มีค่า คือ 0.71 Å และ 0.81 Å [2, 29-31, 36] ตามลำดับ การวัดคาร์ซีมีไอออนของ In_2O_3 และ SnO_2 วัดจากความยาวพันธะของ Sn – O และ In – O ซึ่งมีขนาดของว่างออกตะซีทรอลมีขนาดแตกต่างจากช่องออกตะซีทรอลชนิดอื่น เนื่องจากมีโครงสร้างเป็นคิวบิก แบบ bixbyite ที่มีโครงสร้างบิดเบี้ยว จึงทำให้รัศมีไอออนของ (In^{3+}) และ (Sn^{4+}) ในช่องออกตะซีทรอล มีขนาดแตกต่างจากรัศมีไอออนในช่องออกตะซีทรอลในโครงสร้างอื่น ผลของการเจือที่มีต่อค่าแลตทิซพารามิเตอร์และการเปลี่ยนโครงสร้างมี 3 ระดับ คือ ที่ปริมาณความเข้มข้นของทินที่เจือลงไปโครงสร้างของ In_2O_3 น้อยกว่า 5% (at%) [29-31] พบว่า ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่คำนวณได้จะมีค่าลดลงเนื่องจาก Sn^{4+} จะเกิดการแทนที่ In^{3+} ในช่องออกตะซีทรอล ส่งผลให้ความยาวพันธะระหว่าง Sn กับ In มีค่าลดลง ในขณะที่ความยาวพันธะระหว่าง Sn กับ O มีค่าเพิ่มขึ้น จึงทำให้เกิดการบิดเบี้ยวของ Sn กับ O เพิ่มมากขึ้น สำหรับที่ปริมาณความเข้มข้นของทินเจือ 5-10% [29-31] พบว่า ค่าแลตทิซพารามิเตอร์มีสูงขึ้นเมื่อปริมาณการเจือทินเพิ่มมากขึ้น ทั้งนี้เนื่องมาจากความยาวพันธะระหว่าง Sn กับ Sn ยาวขึ้นในขณะที่ความยาวพันธะของ Sn กับ O สั้นลง ทำให้ช่องออกตะซีทรอลระหว่าง Sn กับ O มีการบิดเบี้ยวที่น้อยลง เมื่อพิจารณารูปที่ 4.6 (ก)-(ง) ที่ปริมาณการเจือ ความเข้มข้นของทินมากกว่า 10% [29-31] พบว่า ไม่มีความสัมพันธ์อย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจากการเจือในปริมาณที่มากเกินไปจะทำให้มี Sn^{4+} บางส่วนที่ไม่สามารถแทนที่เข้าไปในโครงสร้างได้ ตกตะกอนอยู่ที่บริเวณขอบเกรนจึงเกิดการหลอมเหลวของ Sn ที่บริเวณขอบเกรนในระหว่างทำการเผาแคลไซน์ ปรากฏการณ์นี้ทำให้ผลของปริมาณการเจือที่มีต่อโครงสร้างผลึกไม่เป็นความสัมพันธ์เชิงเส้นตรง

4.5.9 การวิเคราะห์ผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงระนาบ (222) โครงสร้างของผงละเอียด ITO

รูปที่ 4.8 แสดงผลของอุณหภูมิการแคลไซน์ที่มีต่อการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของระนาบ (222) ที่สัดส่วนโดยโมลอินเดียมต่อทินเป็น 9:1 ณ เวลาการเกิดปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง หลังผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-800 องศาเซลเซียส พบว่า ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 600 องศาเซลเซียส การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของระนาบ (222) เกิดขึ้นที่ตำแหน่ง 30.502 องศา เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ เป็น 700 องศาเซลเซียส พบว่าเกิดการเลื่อนตำแหน่งของระนาบ (222) ไปทางมุม 2θ ที่สูงขึ้น ($2\theta = 30.580$) แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิ เป็น 800 องศาเซลเซียสกับพบว่าตำแหน่งพิก

ของระนาบ (222) เลื่อนไปทางมุม 2θ ที่น้อยลง ($2\theta = 30.500$) ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมาว่า [20] เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการแคลไซน์ตำแหน่งพีกของระนาบจะเลื่อนไปทางมุมที่สูงขึ้น จนกระทั่งอุณหภูมิมากกว่า 700 องศาเซลเซียส ตำแหน่งพีกของระนาบดังกล่าวจะเลื่อนไปทางมุม 2θ ที่น้อยลง ทั้งนี้เนื่องมาจากทิศทางการการเติบโตของผลึกที่มีแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงการเติบโตจากระนาบ (400) เป็น (622) [20] ซึ่งสอดคล้องกับผลการคำนวณแนวอัตราส่วนของระนาบของพีกหลักที่แสดงไว้ในตารางที่ 4.1 ที่พบว่าอัตราจากการเติบโตของผลึกในระนาบดังกล่าวมากขึ้น ณ อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส

ณ เวลาการเกิดปฏิกิริยา 10 และ 12 ชั่วโมง ผลของอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่มีต่อการเลี้ยวเบนของระนาบ (222) และการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง มีแนวโน้มคล้ายกับ ที่เวลาการเกิดปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง สำหรับผลของอุณหภูมิที่สัดส่วนและสภาวะอื่น ๆ ให้ผลสอดคล้องกับที่สัดส่วน 9:1 ดังแสดงในภาพผนวก (ง) และตารางที่ 4.3

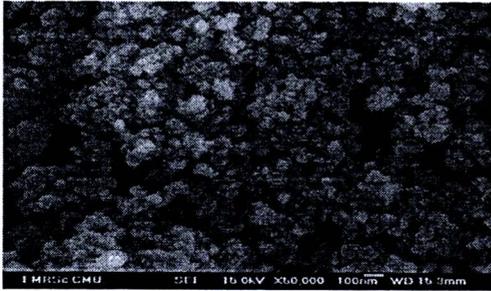


รูปที่ 4.8 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของระนาบ (222) ที่สัดส่วนโดยโมลอินเดียมต่อทินเป็น 9:1 ณ เวลาการเกิดปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง

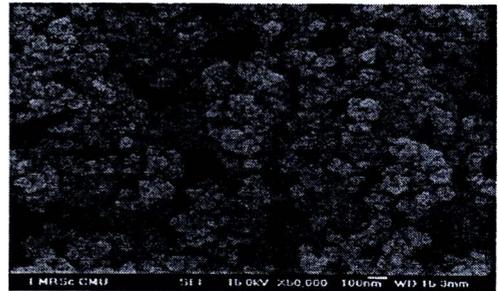
ตารางที่ 4.3 แสดงตำแหน่ง (2 θ) ค่า d-spacing และค่าเลตทิซพารามิเตอร์ของระบบ (222)

สัดส่วนโดยโมล (In:Sn)	อุณหภูมิเคลวิน (°C)	ตำแหน่ง (2 θ)			d-spacing (Å)			เลตทิซพารามิเตอร์(A)		
		8 hr.	10 hr.	12 hr.	8 hr.	10 hr.	12 hr.	8 hr.	10 hr.	12 hr.
1:1	600	30.599	30.580	30.600	2.91928	2.92170	2.91920	10.113	10.119	10.112
1:1	700	30.803	30.602	30.620	2.90043	2.91903	2.91733	10.047	10.148	10.106
1:1	800	30.400	30.499	30.561	2.93797	2.92863	2.92258	10.177	10.145	10.125
7:3	600	30.600	30.55	30.602	2.91920	2.92285	2.91904	10.112	10.125	10.112
7:3	700	30.648	30.70	30.620	2.91477	2.91912	2.91733	10.100	10.112	10.106
7:3	800	30.499	30.52	30.598	2.92863	2.91950	2.91938	10.145	10.113	10.113
8:2	600	30.580	30.600	30.500	2.92107	2.91917	2.92852	10.119	10.112	10.145
8:2	700	30.640	30.640	30.600	2.91477	2.91553	2.91921	10.100	10.100	10.113
8:2	800	30.501	30.599	30.496	2.92849	2.91927	2.92892	10.144	10.113	10.146
9:1	600	30.502	30.601	30.599	2.92834	2.91911	2.91929	10.144	10.112	10.113
9:1	700	30.580	30.648	30.601	2.92106	2.91477	2.91907	10.199	10.100	10.112
9:1	800	30.500	30.500	30.506	2.92853	2.92853	2.92798	10.145	10.145	10.142

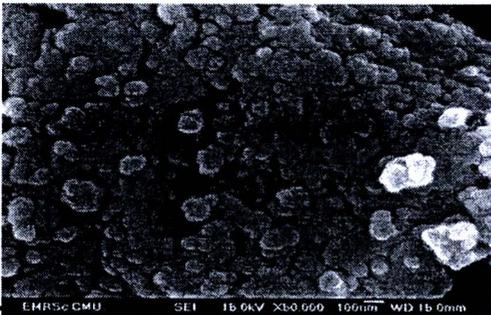
4.5 ผลการตรวจสอบโครงสร้างในระดับจุลภาคของผงละเอียด ITO ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)



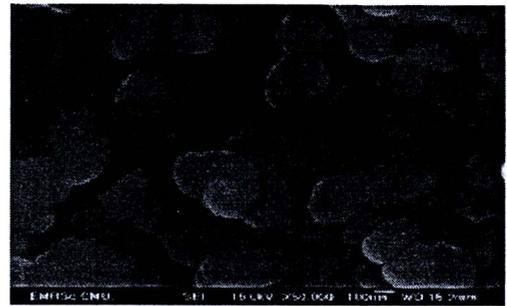
(ก)



(ข)



(ค)

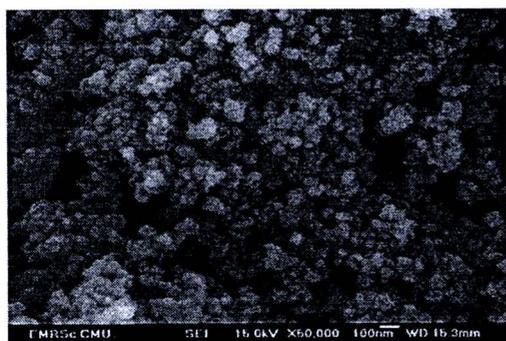


(ง)

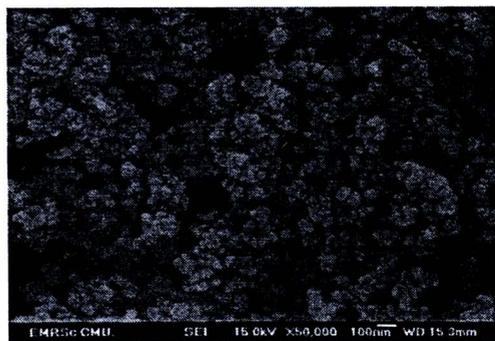
รูปที่ 4.9 ภาพถ่าย SEM ของผงอินเดียมทินออกไซด์ เมื่อตกตะกอนด้วยเทคนิคไทเทรต ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ณ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง โดยมีสัดส่วนของอินเดียมและทินเท่ากับ (ก) 1:1 (ข) 7:3 (ค) 8:2 (ง) 9:1

ภาพที่ 4.9 แสดงภาพถ่ายโครงสร้างระดับจุลภาคของผงละเอียดอินเดียมทินออกไซด์ เมื่อตกตะกอนโดยใช้เทคนิคการไทเทรต ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ณ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง พบว่าจะสังเกตเห็นการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาค ITO อย่างชัดเจน ซึ่งอนุภาคของผงละเอียด ITO ที่สัดส่วนโดยโมล In:Sn เป็น 1:1 7:3 8:2 และ 9:1 มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย เท่ากับ 22, 43, 71 และ 133 นาโนเมตร ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับผลจาก XRD ที่พบว่าแนวโน้มของขนาดอนุภาคจะใหญ่ขึ้นเมื่อสัดส่วนของทินน้อยลง แต่เมื่อพิจารณาขนาดที่คำนวณได้จาก XRD โดยใช้สมการของเชียร์เรอร์เทียบกับขนาดที่ได้จากภาพถ่าย SEM พบว่าค่าที่ได้จากการคำนวณยังมีความผิดพลาดอยู่ เนื่องจากข้อจำกัดของสมการของเชียร์เรอร์ที่จะมีความถูกต้องสูงเมื่ออนุภาคมีลักษณะเป็นรูปทรงกลม มีการกระจายตัวของอนุภาคสูง แต่ของ ITO ที่

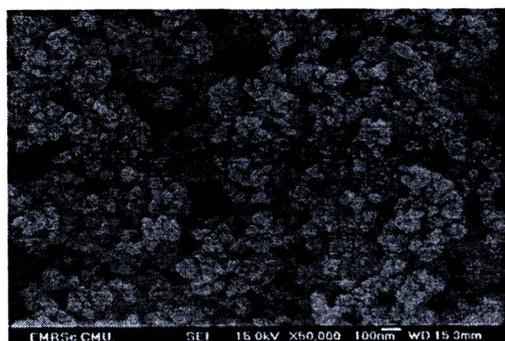
สังเคราะห์ได้ยังมีการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อน ทำให้ขนาดอนุภาคที่คำนวณจาก XRD ไม่สามารถใช้บอกขนาดอนุภาคที่ถูกต้องได้ แต่ใช้ได้ดีในการบอกแนวโน้มของขนาดอนุภาค



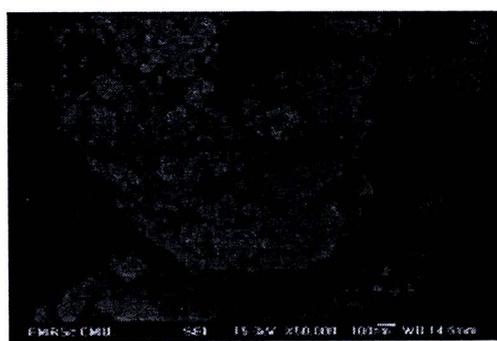
(ก)



(ข)



(ค)



(ง)

รูปที่ 4.10 ภาพถ่าย SEM ของผงอินเดียมทินออกไซด์ เมื่อตกตะกอนผ่านเยื่อเลือกผ่าน ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ณ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง โดยมีสัดส่วนของอินเดียมและทินเท่ากับ (ก) 1:1 (ข) 7:3 (ค) 8:2 (ง) 9:1

ภาพที่ 4.10 แสดงภาพถ่ายโครงสร้างระดับจุลภาคของผงละเอียดอินเดียมทินออกไซด์ เมื่อตกตะกอนโดยใช้เทคนิคการไทเทรต ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ณ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง ยังพบการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาค ITO โดยแนวโน้มการเพิ่มขึ้นของขนาดอนุภาคทำให้ผลสอดคล้องกับเทคนิคการตกตะกอนด้วยเยื่อเลือกผ่าน แต่ขนาดอนุภาคที่ได้มีขนาดเล็กกว่าเมื่อเทียบกับการตกตะกอนด้วยเทคนิคการไทเทรต โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ย ที่สัดส่วน 1:1 7:3 8:2 และ 9:1 มีค่าเท่ากับ 18 29 42 และ 57 นาโนเมตร ตามลำดับ