

ผลของความดันรวมต่อโครงสร้างและสมบัติไฮโดรฟิลิกของฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมจากวิธีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง

Effect of total pressure on the structure and hydrophilic property of TiO_2 thin film prepared by reactive DC magnetron sputtering method

ศิริวัชร อาลักษณ์สุวรรณ^{1*} อติศร บุรณวงศ์² และ นิรันดร์ วิทิตอนันต์²

Siriwat Alaksanasuwan^{1*}, Adisorn Buranawong² and Nirun Witit-anun²

บทคัดย่อ

ฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เคลือบบนแผ่นซิลิกอนและกระจกสไลด์ด้วยวิธีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง เพื่อศึกษาผลของความดันรวมในช่วง 3.0×10^{-3} - 1.1×10^{-2} mbar ต่อโครงสร้างฟิล์ม โดยโครงสร้างผลึกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GIXRD โครงสร้างจุลภาค ลักษณะพื้นผิวและความหนาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FE-SEM การส่งผ่านแสงวัดด้วย UV-VIS spectrophotometer และสมบัติไฮโดรฟิลิกประเมินจากมุมสัมผัสหลังการรับแสง UV ผลการศึกษาพบว่าความดันรวมมีผลต่อโครงสร้างและสมบัติไฮโดรฟิลิกฟิล์มที่เตรียมได้มีลักษณะใสและมีการส่งผ่านแสงสูง ฟิล์มที่ได้เป็นไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสรูไทล์และอนาเทส โดยเฟสของฟิล์มเปลี่ยนจากรูไทล์เป็นเฟสผสมของรูไทล์/อนาเทส และอนาเทสตามความดันรวมที่เพิ่มขึ้น ความหนามีค่าในช่วง 113 nm ถึง 149 nm ขนาดผลึกเพิ่มขึ้นจาก 15.40 nm เป็น 65.10 nm ตามความดันรวมที่เพิ่ม ค่าดัชนีหักเห (n) มีค่าในช่วง 2.30-2.50 ค่าช่องแถบพลังงาน (E_g) มีค่าในช่วง 3.29 eV ถึง 3.42 eV ทั้งนี้ฟิล์มบางที่มีเฟสอนาเทสมีค่ามุมสัมผัสเป็น 0 องศาหลังรับแสงยูวีแสดงว่าฟิล์มมีสมบัติไฮโดรฟิลิกยิ่งยวด

คำสำคัญ: ไทเทเนียมไดออกไซด์ ฟิล์มบาง สมบัติไฮโดรฟิลิก สปัตเตอริง

Abstract

Titanium dioxide (TiO_2) films were deposited on Si and glass slides by reactive DC magnetron sputtering method. The effect of the total pressure, in the range of 3.0×10^{-3} - 1.1×10^{-2} mbar, on the structure of the film was investigated. The crystal structure was characterized by GIXRD technique. The microstructure, surface morphology and thickness were evaluated by FE-SEM technique. The optical transmittance was measured by UV-VIS spectrophotometer. The hydrophilic property was evaluated from contact angle after UV illumination. The results revealed that the structure and hydrophilicity

¹ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏพระนครศรีอยุธยา

¹ Faculty of Science and Technology, Phra Nakhon Si Ayutthaya Rajabhat University

² คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

² Faculty of Science, Burapha University

* Corresponding author. E-mail: siriwat.aru@gmail.com

were influence by total pressure. The as-deposited films were transparent and had high transmittance in visible regions. The thin film was titanium dioxide with the mixed phase of rutile and anatase structure. The phase transition from pure rutile to the mixed phase of anatase/rutile and pure anatase was observed with increasing of the total pressure. The thickness was in the range of 113 nm to 149 nm. The crystal size increased from 15.40 nm to 65.10 nm, with increasing of the total pressure. The refractive index (n) was in the range of 2.30-2.50. The energy band gap (E_g) was in the range of 3.29 eV to 3.42 eV. The thin film with pure anatase phase showed the contact angle of 0° after exposure to the UV. This exhibited clearly superhydrophilic property of the film.

Keywords: titanium dioxide, thin film, hydrophilic property, sputtering

บทนำ

การเคลือบผิววัสดุด้วยสารเคลือบในลักษณะฟิล์มบางเป็นแนวทางหนึ่งในการปรับปรุงสมบัติเชิงผิวของวัสดุที่ได้รับความสนใจอย่างต่อเนื่องจากกลุ่มนักวิจัยทั่วโลก ทั้งนี้ในช่วงหลายปีที่ผ่านมาฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เป็นฟิล์มบางชนิดหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจอย่างกว้างขวาง เนื่องจากมีสมบัติที่ดีเยี่ยมและน่าสนใจหลายประการ เช่น เป็นฟิล์มใสมีค่าการส่งผ่านแสงสูงในช่วงตามองเห็น ทนการกัดกร่อนและขัดสีดี (Ritter, 1975; Pulker, 1999) มีค่าดัชนีหักเหสูง (อนาเทสเท่ากับ 2.50 และรูไทล์เท่ากับ 2.70) มีค่าช่องแถบพลังงานกว้าง (อนาเทสเท่ากับ 3.18 eV และรูไทล์เท่ากับ 3.03 eV) (Li, Yang, Jin, & Zhang, 2000) ทำให้นิยมนำไปใช้ในงานด้านต่างๆ เช่น การเคลือบกันสะท้อนแสง (antireflection coating) การเคลือบสะท้อนแสงสูง (high-reflectance coating) หรือใช้เป็นฟิล์มบางเลือกรังสี (wavelength-selective thin film) (Fan, 1981) รวมถึงใช้เป็นชั้นเคลือบผิวป้องกัน (protective coating) และที่สำคัญไทเทเนียมไดออกไซด์ยังมีสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (photocatalysis) (Babelon et al., 1998) ซึ่งสามารถนำมาประยุกต์ใช้เป็นชั้นเคลือบที่มีสมบัติในการยับยั้งการเติบโตของเชื้อแบคทีเรียได้อีกด้วย

ทั้งนี้สมบัติสำคัญที่น่าสนใจอย่างหนึ่งของไทเทเนียมไดออกไซด์คือสมบัติไฮโดรฟิลิก (hydrophilic property) หรือสมบัติชอบน้ำ ซึ่งนักวิจัยชาวญี่ปุ่นคือฟูจิตสึมาและฮอนดา เป็นนักวิจัยกลุ่มแรกที่ได้ค้นพบสมบัตินี้ (Fujishima, & Honda, 1972) ซึ่งหลังจากนั้นก็มีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับสมบัติไฮโดรฟิลิกของไทเทเนียมไดออกไซด์ตีพิมพ์เผยแพร่ออกมาเป็นจำนวนมาก และในเวลาต่อมาฟูจิตสึมาและคณะ ยังได้ค้นพบปรากฏการณ์โฟโตคะตะไลติคสเตอริไลเซชัน (photocatalytic sterilization) และปรากฏการณ์ไฮโดรฟิลิกยิ่งยวด (super hydrophilic) ของไทเทเนียมไดออกไซด์ เมื่อสัมผัสแสงอีกด้วย (Fujishima, Rao, & Tryk, 2000) ซึ่งเป็นผลให้มีการศึกษาวิจัยและพัฒนาเพื่อประยุกต์ใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ในงานต่างๆ โดยเฉพาะกระจกทำความสะอาดตัวเอง (self cleaning glass) (Yamagishi, Kuriki, Song, & Shigesato, 2003) ซึ่งใช้สมบัติไฮโดรฟิลิกของไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นพื้นฐาน

ปกติไทเทเนียมไดออกไซด์ที่พบในธรรมชาติมี 3 เฟส คือ อนาเทส (anatase) ($a=0.3785$ nm, $c=0.9514$ nm) รูไทล์ ($a=0.4594$ nm, $c=0.2958$ nm) ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเททระโกนอล (tetragonal) และบรูไกท์ (brookite) ($a=0.918$ nm, $b=0.5447$ nm, $c=0.5145$ nm) ซึ่งมี

โครงสร้างผลึกเป็นแบบออร์โธโรมบิก (orthorhombic) (Brady, & Clauser, 1991) โดยปกติแล้วจะไม่พบสารประกอบไทเทเนียมไดออกไซด์ในเฟสรูไทท์ แต่จะพบเพียงโครงสร้างแบบออสติฐาน อนุาเทสและรูไทท์เท่านั้น และสำหรับในภาคอุตสาหกรรมที่ต้องมีการใช้สารประกอบไทเทเนียมไดออกไซด์นั้นจะนิยมใช้ทั้งเฟสอนุาเทสและรูไทท์ เพราะทั้งสองเฟสมีข้อดีข้อเสียที่แตกต่างกันไป ทั้งนี้สำหรับการเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์นั้นสามารถทำได้หลายวิธี เช่น วิธีโซลเจล (sol gel) วิธีระเหยสาร (evaporation) วิธีอาร์เอฟสปัตเตอร์ริง (RF sputtering) วิธีดีซีสปัตเตอร์ริง (DC sputtering) อย่างไรก็ตามวิธีการเตรียมฟิล์มด้วยวิธีสปัตเตอร์ริงมีข้อดีซึ่งได้เปรียบวิธีอื่นๆ คือสามารถควบคุมอัตราเคลือบและปรับเปลี่ยนสมบัติของฟิล์มได้ง่าย โดยการปรับเงื่อนไขการเคลือบ เช่น ความดันขณะเคลือบ อัตราไหลแก๊ส กำลังไฟฟ้า ความต่างศักย์ไบแอส เป็นต้น (Leasen, & Boonyopakorn, 2017; Choeysupaket, Chaiyakun, & Rattana, 2018)

โดยทั่วไปฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ซึ่งเตรียมที่อุณหภูมิห้องมักมีโครงสร้างผลึกแบบออสติฐาน แต่ถ้าเตรียมที่อุณหภูมิสูงประมาณ 500 องศาเซลเซียส จะได้ฟิล์มที่มีเฟสอนุาเทส และถ้าใช้อุณหภูมิสูงประมาณ 800 องศาเซลเซียส ฟิล์มจะมีเฟสรูไทท์ ทั้งนี้จะเห็นว่าเฟสของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์จะแปรตามอุณหภูมิที่ใช้เตรียม แต่การให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงมากๆ จะทำให้ไม่สามารถเคลือบฟิล์มบนชิ้นงานที่ไวต่อความร้อนเช่นพลาสติกได้ อย่างไรก็ตามการเพิ่มพลังงานแก่สารเคลือบอีกแนวทางหนึ่งคือการใช้สนามแม่เหล็กความเข้มสูงในกระบวนการเตรียม เนื่องจากสนามแม่เหล็ก ความเข้มสูงจะช่วยให้ไอออนในพลาสมาหรืออะตอมของสารเคลือบระดมยิง (bombard)

ไปที่ฟิล์มบนวัสดุรองรับขณะที่กำลังเกิดการสะสมพอกพูน (deposition) เป็นชั้นของฟิล์มทำให้เกิดความร้อนขึ้นในเนื้อฟิล์ม และเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า ความร้อนที่เกิดจากพลาสมา (plasma heating effect) ซึ่งเทียบเท่ากับการเพิ่มพลังงานหรือการเพิ่มความร้อนในกระบวนการเตรียมฟิล์มบางนั่นเอง (Thornton, 1978) กรณีนี้ทำให้สามารถเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกได้บนวัสดุรองรับที่ไวต่อความร้อนได้ที่อุณหภูมิห้อง

ทั้งนี้เป็นที่ทราบโดยทั่วไปว่าสมบัติของฟิล์มที่เตรียมได้ล้วนสัมพันธ์กับลักษณะเฉพาะของฟิล์มซึ่งขึ้นกับวิธีและเงื่อนไขการเคลือบ โดยในช่วงเวลาที่ผ่านมามีนักวิจัยหลายกลุ่มที่ศึกษาผลของเงื่อนไขการเคลือบต่อสมบัติของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ เช่น Horprathum, Eiamchai, Chindaudom, Pokaipisit, & Limsuwan (2012) ได้ศึกษาการเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยเทคนิครีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง โดยแปรค่าความดันย่อยแก๊สออกซิเจนในช่วง 4.8×10^{-4} mbar ถึง 5.0×10^{-3} mbar เพื่อศึกษาผลของความดันย่อยแก๊สออกซิเจนต่อสมบัติเชิงแสงและสมบัติไฮโดรฟิลิกของฟิล์มที่ได้ จากรายงานพบว่าสามารถเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสรูไทท์ได้ที่ความดันย่อยแก๊สออกซิเจนต่ำ (4.8×10^{-4} mbar) และเมื่อความดันย่อยแก๊สออกซิเจนสูงขึ้นฟิล์มที่ได้เป็นเฟสผสมของรูไทท์/อนุาเทส และยังพบว่าฟิล์มที่มีผสมของเฟสรูไทท์/อนุาเทสยังแสดงสมบัติไฮโดรฟิลิกได้ดีที่สุดอีกด้วย ส่วน Buranawong, Witit-anun, & Chaiyakun (2012) ได้เตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยเทคนิครีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง โดยแปรค่าความดันรวมขณะเคลือบในช่วง 3.0×10^{-3} ถึง 7.0×10^{-3} mbar และนำฟิล์มที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 100-300 องศาเซลเซียส

เพื่อศึกษาผลของความดันและอุณหภูมิต่อโครงสร้างและสมบัติไฮโดรฟิลิกของฟิล์มบาง ซึ่งพบว่าฟิล์มบางที่ได้มีเฟสรูโกลที่มีความดันรวมต่ำ (3.0×10^{-3} mbar) เมื่อความดันรวมสูงขึ้นฟิล์มที่ได้ เป็นเฟสผสมของรูโกล/อนาเทส และเมื่อนำฟิล์มที่ได้ไปอบให้ความร้อนพบว่าเฟสรูโกลของฟิล์มที่อบมีปริมาณเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังรายงานว่ฟิล์มที่มีเฟสผสมของรูโกล/อนาเทสที่มีความดันรวม 7.0×10^{-3} mbar ซึ่งอบที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส สามารถแสดงสมบัติไฮโดรฟิลิกยิ่งยวดได้ และเมื่อไม่นานมานี้ Ratova, Klaysri, Praserttham, & Kelly (2017) ได้เตรียมฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีสมบัติโฟโตคะตะไลติกด้วยเทคนิคพัลส์ดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง โดยแปรค่าความดันรวมขณะเคลือบในช่วง 1.5×10^{-2} ถึง 5.0×10^{-2} mbar โดยไม่ให้ความร้อนกับวัสดุรองรับ ผลการศึกษาพบว่าฟิล์มบางที่เตรียมได้มีเฟสผสมของรูโกล/อนาเทสที่มีความดันรวมในช่วง 2.5×10^{-2} ถึง 3.0×10^{-2} mbar แต่เมื่อความดันรวมที่ใช้ขณะเคลือบสูงกว่า 4.0×10^{-2} mbar พบว่าฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้มีเฟสอนาเทสซึ่งสามารถแสดงสมบัติโฟโตคะตะไลติกได้ตามต้องการ

ทั้งนี้จากรายละเอียดดังกล่าวข้างต้นจะเห็นว่าการเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีเฟสต่างๆ ซึ่งแสดงสมบัติไฮโดรฟิลิกที่ต่างกันจะขึ้นกับวิธีเคลือบและเงื่อนไขการเคลือบ (ความดันย่อยแก๊สออกซิเจน ความดันรวม หรือการอบให้ความร้อน) ดังนั้นศึกษาผลของเงื่อนไขการเคลือบต่อโครงสร้างของฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ เพื่อให้ได้เงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับใช้ในการเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีเฟสตามต้องการสำหรับงาน แต่ละประเภทยังมีความจำเป็นต่อไป บทความวิจัยนี้เป็นรายงานผล

การศึกษาเปรียบเทียบสมบัติไฮโดรฟิลิกของฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีเฟสต่างๆ ซึ่งเตรียมด้วยวิธีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริงบนแผ่นซิลิกอนและกระจกใสที่อุณหภูมิห้อง โดยการแปรค่าความดันรวมขณะเคลือบในช่วง 3.0×10^{-3} ถึง 1.1×10^{-2} mbar รวมถึงศึกษาผลของความดันรวมขณะเคลือบต่อลักษณะทางกายภาพ โครงสร้างผลึก ความหนา ลักษณะพื้นผิวของฟิล์ม และสมบัติทางแสงของฟิล์มบางที่เตรียมได้ เพื่อใช้เป็นข้อมูลพื้นฐานสำหรับการวิจัยต่อไป

วิธีการศึกษา

ฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ในงานวิจัยนี้เตรียมจากเครื่องเคลือบระบบดีซีรีแอคทีฟสปัตเตอริง (Figure 1) ซึ่งมีห้องเคลือบเป็นทรงกระบอกมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 31 เซนติเมตร ความสูง 37 เซนติเมตร และติดเป่าโลหะไทเทเนียมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 5.40 เซนติเมตร ที่คาโทดซึ่งออกแบบให้เป็นแบบอัมบาลานซ์แมกนีตรอนคาโทด (unbalanced magnetron cathode) โดยใช้แม่เหล็กความเข้มสูงที่กลางคาโทด (1800 G) และด้านข้างของคาโทด (1300 G) พร้อมภาคจ่ายไฟฟ้าแรงสูงกระแสตรง ในกระบวนการเคลือบใช้แก๊สอาร์กอน (99.999 เปอร์เซ็นต์) และแก๊สออกซิเจน (99.999 เปอร์เซ็นต์) เป็นแก๊สสปัตเตอร์และแก๊สไอปฏิกิริยาตามลำดับ โดยจ่ายแก๊สผ่านชุดควบคุมการไหลของมวล (mass flow controller) ของ MKS type247D สำหรับเครื่องสุญญากาศประกอบด้วยเครื่องสูบบแบบแปรโอมิเครื่องสูบลูกโรตารีเป็นเครื่องสูบลำดับความดันในห้องเคลือบใช้มาตรวัดความดันของ Pfeiffer ด้วยชุดแสดงผล รุ่น TPG262 dual gauge และหัววัด รุ่น PKR251 compact full range gauge

ขั้นตอนการเคลือบเริ่มจากนำชิ้นงานซึ่งได้แก่ แผ่นซิลิกอน (สำหรับศึกษาโครงสร้าง) และกระจกสไลด์ (สำหรับศึกษาสมบัติทางแสงและสมบัติไฮโดรฟิลิก) ที่ทำความสะอาดแล้วเข้าสู่ห้องเคลือบ โดยจัดวางชิ้นงานให้ห่างจากหน้าเป้าสารเคลือบเท่ากับ 10 เซนติเมตร จากนั้นลดความดันในห้องเคลือบให้ได้ความดันพื้นเท่ากับ 5.0×10^{-5} mbar แล้วปล่อยแก๊สอาร์กอนและแก๊สออกซิเจนเข้าห้องเคลือบ โดยกำหนดให้อัตราไหลแก๊สอาร์กอนต่อแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 5 sccm : 10 sccm การเคลือบฟิล์มแต่ละชุดใช้กำลังไฟฟ้าเท่ากับ 200 W และใช้เวลาเคลือบเท่ากับ 60 นาที สำหรับตัวแปรที่ใช้ในงานวิจัยนี้คือความดันรวมขณะเคลือบ (P_t) โดยใช้ความดันรวมขณะเคลือบ 5 ค่า ในช่วง 3.0×10^{-3} mbar ถึง 1.1×10^{-2} mbar สำหรับเงื่อนไขการเคลือบทั้งหมด ดังแสดงใน (Table 1)

ลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางที่ได้ทั้งหมดศึกษาจากตัวอย่างชิ้นงานจำนวนเงื่อนไขละ 1 ชิ้น โดยนำไปศึกษาด้วยเทคนิคต่างๆ ดังนี้ (1) โครงสร้างผลึกด้วยเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer; XRD) ของ Burker รุ่น D8 ด้วยรังสีเอกซ์จาก Cu-K α ($\lambda = 1.54056$ Å) ซึ่งตรวจวัดแบบ 2 θ -scan ด้วยมุมตกกระทบเฉียง (grazing incident angle) เท่ากับ 2° โดยสแกนมุม 2 θ จากมุม 20° ถึง 80° (2) ขนาดผลึก คำนวณจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ตามสมการของ Scherrer (3) โครงสร้างจุลภาค ลักษณะพื้นผิวและความหนาตรวจสอด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (field emission scanning electron microscopy; FE-SEM) ของ Hitachi รุ่น s4700 (4) ค่าการส่งผ่านแสงวัดด้วยเครื่องยูวีวิสิสเปคโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-VIS spectrophotometer) ของ Shimadzu รุ่น UV2600

และ (5) ค่าดัชนีหักเหของแสงหาจากสเปคตรัมการส่งผ่านแสงของฟิล์มด้วยวิธีของของ Swanepoel (Swanepoel's envelope method) (Swanepoel, 1983)

สำหรับสมบัติไฮโดรฟิลิกของฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ในงานวิจัยนี้ประเมินจากค่ามุมสัมผัสของน้ำ DI ที่หยดบนผิวหน้าของฟิล์มด้วยเครื่องวัดมุมสัมผัส (contact angle meter) โดยนำกระจกสไลด์ที่เคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์แต่ละเงื่อนไข (เงื่อนไขละ 1 ชิ้น) ไปวัดค่ามุมสัมผัสก่อนฉายรับแสงอัลตราไวโอเล็ต (กำหนดให้เป็นค่าเริ่มต้น) จากนั้นนำชิ้นงานทั้งหมดไปฉายรับแสงอัลตราไวโอเล็ตจากหลอด UV ของ Phillips รุ่น Cleo compact ขนาด 15W แล้วนำชิ้นงานออกมาวัดค่ามุมสัมผัสทุก 1 ชั่วโมง ต่อเนื่องกันนาน 6 ชั่วโมง โดยวัดค่ามุมสัมผัสซ้ำอีก 2 ครั้ง ทั้งนี้ก่อนการวัดค่ามุมสัมผัสซ้ำในแต่ละครั้งได้นำชิ้นงานไปเก็บในที่มืดเพื่อไม่ให้สัมผัสแสงนาน 24 ชั่วโมง ก่อนจึงนำกลับมาวัดค่ามุมสัมผัสซ้ำ

Table 1 Thin films deposition conditions.

parameters	details
sputtering target	Ti (99.97%)
substrate temperature	room temperature
substrate-target distances (d_{st})	10 cm
base pressure (P_b)	5.0×10^{-5} mbar
working pressure (P_t)	3.0×10^{-3} , 5.0×10^{-3} , 7.0×10^{-3} , 9.0×10^{-3} , 1.1×10^{-2} mbar
sputtering power	~ 200 W
flow rate of Ar	5 sccm
flow rate of O ₂	10 sccm
deposition time	60 min

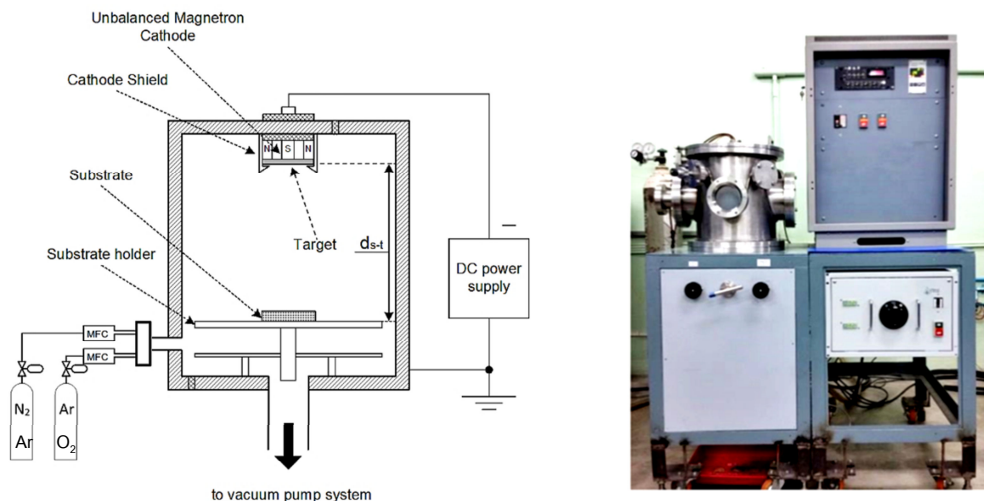


Figure 1 The feature and diagram of the coating system used in this work.

ผลการศึกษาและอภิปรายผล ผลของความดันรวมต่อโครงสร้างผลึก

จาก (Figure 2) แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ ผลการศึกษาพบว่า เมื่อความดันรวมขณะเคลือบเพิ่มขึ้นโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางที่เตรียมได้ก็จะเปลี่ยนแปลงไป โดยฟิล์มบางที่เคลือบที่ความดันรวมเท่ากับ 3.0×10^{-3} mbar และ 5.0×10^{-3} mbar พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุมประมาณ 27.45° ซึ่งตรงกับสารประกอบไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่มีโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ระนาบ (110) (ตามฐานข้อมูล JCPDS เลขที่ 89-4920) ขณะที่ความดันรวมขณะเคลือบเท่ากับ 7.0×10^{-3} mbar พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ที่มุม 25.32° และ 27.53° ซึ่งตรงกับสารประกอบไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่มีโครงสร้างผลึกแบบอนาเทสระนาบ (101) (ตามฐานข้อมูล JCPDS เลขที่ 89-4921) และแบบรูไทล์ระนาบ (110) (ตามฐานข้อมูล JCPDS เลขที่

89-4920) และเมื่อความดันรวมเพิ่มขึ้นเป็น 9.0×10^{-3} mbar และ 1.1×10^{-2} mbar พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุมประมาณ 25.36° ตรงกับสารประกอบไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบอนาเทสระนาบ (101) (ตามฐานข้อมูล JCPDS เลขที่ 89-4921) สอดคล้องกับงานวิจัยของ Yamagishi, Kuriki, Song, & Shigesato (2003) ซึ่งพบว่าโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์จะเปลี่ยนไปตามความดันรวมขณะเคลือบ โดยเมื่อเคลือบฟิล์มที่ความดันรวมต่ำฟิล์มที่ได้จะมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบรูไทล์ และเมื่อใช้ความดันรวมขณะเคลือบสูงฟิล์มที่เตรียมได้มีโครงสร้างผลึกแบบอนาเทส เนื่องจากที่ความดันรวมขณะเคลือบต่ำ ระยะปลดการชนในห้องเคลือบจะมีค่าสูง ทำให้อะตอมของสารเคลือบไม่มีการสูญเสียพลังงานจากการชนกันของอะตอมต่างๆ ในห้องเคลือบ ดังนั้นพลังงานของอะตอมสารเคลือบจึงมีค่าสูงมากพอสำหรับใช้ในการฟอร์มตัวให้มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ

รูไทล์ ขณะที่เมื่อความดันรวมสูงขึ้นจะทำให้ระบะปลดการชนมีค่าลดต่ำลง ซึ่งทำให้อะตอมสารเคลือบมีโอกาสชนกัน ทำให้สูญเสียพลังงานมากขึ้น ส่งผลให้อะตอมสารเคลือบมีพลังงานต่ำซึ่งเพียงพอต่อการพอร์มตัวเป็นฟิล์มบางที่มีโครงสร้างผลึกแบบอนาเทส

เท่านั้น สำหรับขนาดของผลึกของฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ ในงานวิจัยนี้ซึ่งคำนวณจากสมการของ Scherrer พบว่ามีขนาดเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มของความดันรวมขณะเคลือบ โดยขนาดผลึกมีค่าในช่วง 15.40 nm ถึง 65.10 nm ดังแสดงใน (Table 2)

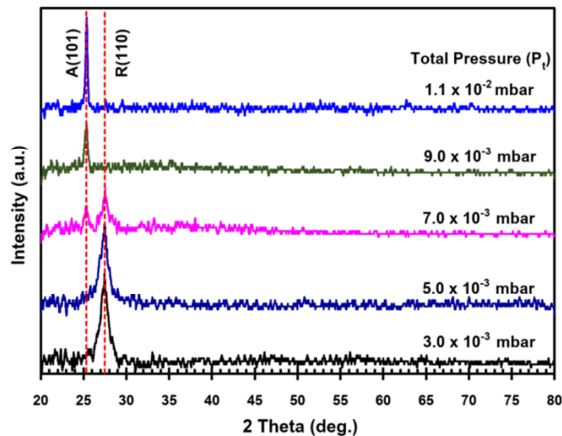


Figure 2 XRD patterns of TiO_2 thin film deposited at difference P_t on Si.

Table 2 Some properties of the as-deposited thin films at difference deposition conditions.

total pressure (mbar)	crystal size (nm)		thickness (nm)	deposition rate (nm/min)	E_g (eV)	n
	rutile (110)	anatase (101)				
3.0×10^{-3}	15.40	-	127	2.12	3.29	2.50
5.0×10^{-3}	16.50	-	113	1.88	3.30	2.49
7.0×10^{-3}	21.80	37.00	121	2.02	3.35	2.42
9.0×10^{-3}	-	50.90	149	2.48	3.39	2.31
1.1×10^{-2}	-	65.10	147	2.45	3.42	2.30

ผลของความดันรวมต่อลักษณะพื้นผิวและความหนา

จาก (Figure 3) แสดงลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบได้เมื่อใช้ความดันรวมขณะเคลือบต่างกัน 5 ค่า คือ 3.0×10^{-3} , 5.0×10^{-3} , 7.0×10^{-3} , 9.0×10^{-3} และ 1.1×10^{-2} mbar ซึ่งวิเคราะห์

จากเทคนิค FE-SEM พบว่าลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้มีความแตกต่างกันอย่างชัดเจน กล่าวคือฟิล์มที่เคลือบด้วยความดันรวมต่ำ (3.0×10^{-3} mbar) ลักษณะเกรนของฟิล์มที่เคลือบได้เป็นแบบกลุ่มก้อนเล็กกลมมนกระจายตัว

ต่อเนื่องอยู่ทั่วผิวหน้าของฟิล์มและไม่พบลักษณะของ ร่องลึกระหว่างเกรน สอดคล้องกับผลจากภาพภาค ตัวขวาง ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเนื้อของฟิล์มที่ได้มีลักษณะ แน่นทึบไม่มีช่องว่างเพียงเล็กน้อย และเมื่อใช้ความดัน รวมปานกลาง (7.0×10^{-3} mbar) ฟิล์มที่เคลือบได้เริ่ม มีเกรนขนาดเล็กเรียบแหลมผสมกับเกรนที่เป็นกลุ่ม ก้อนขนาดใหญ่ ซึ่งทำให้ผิวหน้าของฟิล์มเริ่มมีร่องลึก ระหว่างเกรนที่เล็กเรียบแหลม (กรณีนี้ทำให้ผิวหน้า ของฟิล์มเริ่มมีความขรุขระไม่เรียบ) สอดคล้องกับ ผลวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบาง ที่เคลือบได้ ซึ่งพบว่าที่ความดันรวมปานกลางนี้ ฟิล์มที่เคลือบได้มีเฟสผสมของรูไทล์และอนาเทส เกรน ของฟิล์มจึงเป็นแบบผสมของกลุ่มก้อนและเรียบแหลม

ทั้งนี้ผลจากภาพของภาคตัดขวางยังแสดงให้เห็นว่าฟิล์มที่เตรียมได้เริ่มมีโครงสร้างเป็นแบบคอลัม-นาร์ โดยสุดท้ายฟิล์มที่เคลือบด้วยความดันรวมสูง (1.1×10^{-2} mbar) ลักษณะเกรนของฟิล์มที่เตรียมได้ เป็นแบบเรียบแหลมทั้งหมด ทำให้ผิวหน้าของฟิล์มมี ร่องลึกระหว่างเกรนมากขึ้น ซึ่งทำให้ผิวหน้าของฟิล์ม มีความขรุขระมากที่สุด ซึ่งสอดคล้องกับผลวิเคราะห์ จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่ได้ ซึ่งพบว่าที่ความดันรวมนี้ฟิล์มที่เคลือบได้มีเฉพาะ เฟสอนาเทส เกรนของฟิล์มจึงมีลักษณะเล็กเรียบแหลม ผลจากภาพภาคตัดขวาง (Figure 3) แสดงให้เห็นว่า ฟิล์มที่เตรียมได้มีโครงสร้างเป็นแบบคอลัมนาร์

เมื่อพิจารณาผลของความดันรวมต่อความหนาฟิล์ม พบว่าความดันรวมขณะเคลือบส่งผลต่อ ความหนาของฟิล์มที่ได้ โดยที่ความดันรวมสูง (9.0×10^{-3} mbar และ 1.1×10^{-2} mbar) ฟิล์มที่เตรียม

ได้มีความหนามากกว่าฟิล์มที่ความดันรวมต่ำ (3.0×10^{-3} mbar ถึง 7.0×10^{-3} mbar) เนื่องจากที่ ความดันรวมสูงแก๊สอาร์กอนในห้องเคลือบมีปริมาณ มากทำให้มีไอออนของแก๊สอาร์กอนจำนวนมาก เป็น ผลให้เป้าสารเคลือบ (ไทเทเนียม) มีโอกาสถูก สกัดเตอร์ (โดยไอออนของอาร์กอน) ออกมาเป็น อะตอมของไทเทเนียมในปริมาณสูง ซึ่งเป็นการเพิ่ม โอกาสในการทำปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจนแล้วฟอร์ม ตัวเป็นชั้นเคลือบในลักษณะฟิล์มของไทเทเนียม-ไดออกไซด์บนผิวหน้าของวัสดุรองรับสูง เป็นเหตุผลให้ เมื่อความดันรวมขณะเคลือบเพิ่มขึ้น ความหนาของ ฟิล์มที่เคลือบได้จึงมีค่าสูงขึ้น ดังแสดงใน (Table 2)

ผลของความดันรวมต่อสมบัติทางแสง

สมบัติทางแสงของฟิล์มบางไทเทเนียม-ไดออกไซด์ที่ศึกษาในงานวิจัยนี้ประกอบด้วย ค่าการส่งผ่านแสง (%T) ค่าดัชนีหักเห (n) และค่าช่อง แถบพลังงาน (Eg) ทั้งนี้สำหรับค่าส่งผ่านแสงที่ได้จาก การวิเคราะห์ด้วยเครื่อง UV-VIS spectrophotometer ดังแสดงใน (Figure 4) ซึ่งแสดงค่าการส่งผ่านของ กระจกสไลด์ซึ่งใช้เป็นตัวอย่างควบคุม (control sample) และฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ เคลือบบนแผ่นกระจกสไลด์ พบว่ากระจกสไลด์จะ ไม่ส่งผ่านแสงที่มีความยาวคลื่นน้อยกว่า 300 nm โดยจะส่งผ่านแสงที่มีความยาวคลื่นตั้งแต่ 300 nm โดยในช่วง 300-350 nm ค่าการส่งผ่านแสงของ กระจกสไลด์จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว จากนั้นจะมีค่า การส่งผ่านแสงคงที่ที่ประมาณ 90 เปอร์เซ็นต์ ตลอดความยาวคลื่นแสงที่ทดลอง

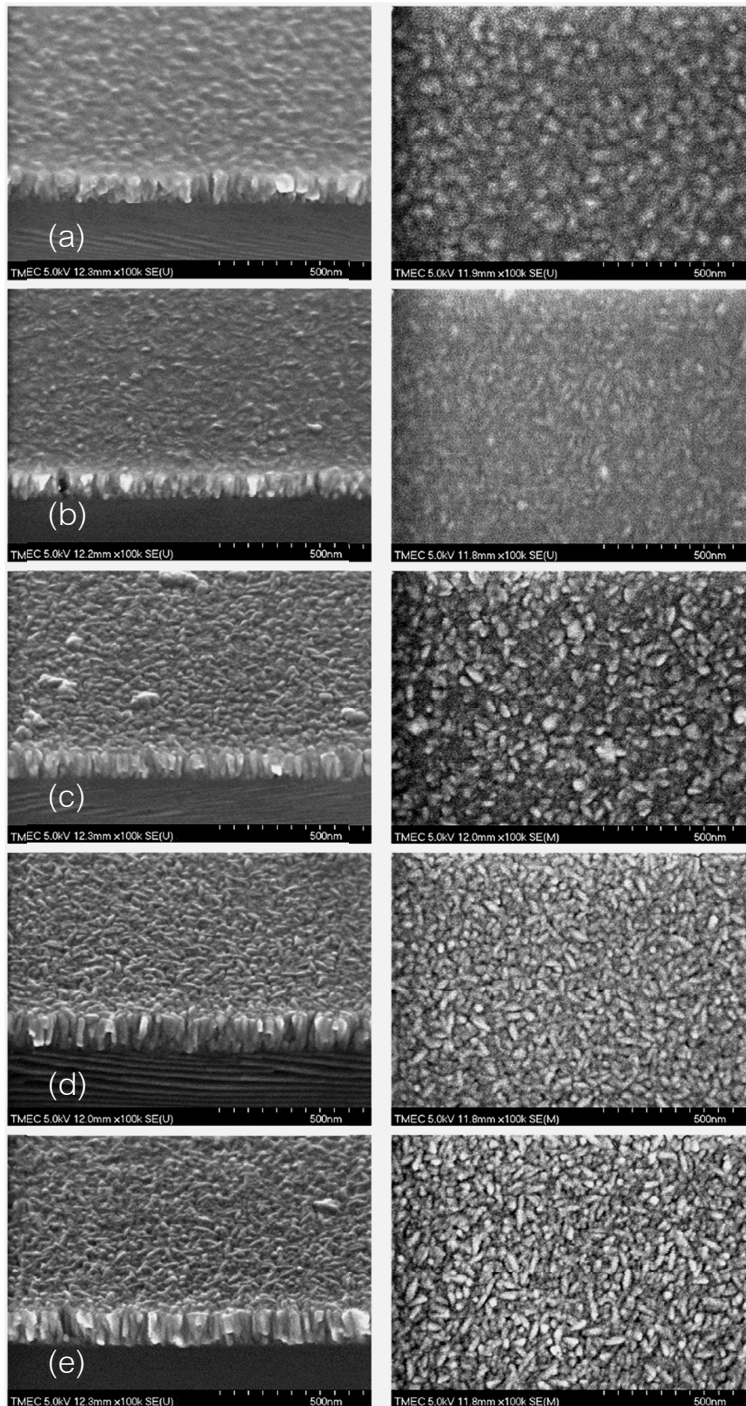


Figure 3 FE-SEM images of TiO_2 thin film deposited at difference P_t on Si; (a) 3.0×10^{-3} mbar, (b) 5.0×10^{-3} mbar, (c) 7.0×10^{-3} mbar, (d) 9.0×10^{-3} mbar, and (e) 1.1×10^{-2} mbar.

ส่วนการค่าการส่งผ่านแสงของฟิล์มบางไทเทเนียม-ไดออกไซด์ที่เคลือบบนกระจกสไลด์พบว่ามีความแตกต่างออกไป โดยฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ (ทุกเงื่อนไขการเคลือบ) จะเริ่มส่งผ่านแสงที่ความยาวคลื่นประมาณ 330 nm และเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจนมีค่าการส่งผ่านแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่นแสงประมาณ 370 nm จากนั้นค่าการส่งผ่านแสงจะมีค่าลดลงและเพิ่มขึ้น (ลักษณะคล้ายการสั่นหรือคลื่น) จนมีค่าสูงสุดประมาณ 90 เปอร์เซ็นต์ ที่ความยาวคลื่นแสงในช่วงประมาณ 540-600 nm และกลับลดลงอีกครั้ง (แต่ยังมีค่าสูงประมาณ 60-75 เปอร์เซ็นต์) ลักษณะการเพิ่ม-ลดของค่าการส่งผ่านแสงของฟิล์มบางไทเทเนียม-ไดออกไซด์ลักษณะนี้ เป็นผลมาจากโครงสร้างของ

ฟิล์มความหนาแน่นของฟิล์ม รวมถึงการสะท้อนและแทรกสอดของแสงเมื่อส่งผ่านชั้นของฟิล์มที่มีความหนาต่างๆ กันอีกด้วย (Mardare, Tasca, Delibas, & Rusu, 2000)

ทั้งนี้เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบค่าการส่งผ่านแสงของฟิล์มที่เคลือบได้เมื่อใช้ความดันรวมขณะเคลือบต่างกัน พบว่าฟิล์มที่เคลือบที่ความดันรวมต่ำ (3.0×10^{-3} mbar ถึง 7.0×10^{-3} mbar) ซึ่งมีเฟสสุญญากาศจะมีค่าการส่งผ่านแสงต่ำ โดยมีการส่งผ่านแสงเฉลี่ยประมาณ 65 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งมีค่าน้อยกว่าฟิล์มที่เคลือบที่ความดันรวมสูง (9.0×10^{-3} mbar และ 1.1×10^{-2} mbar) ซึ่งมีเฟสหนาแน่นจะมีค่าการส่งผ่านแสงสูงโดยมีค่าเฉลี่ยประมาณ 75 เปอร์เซ็นต์

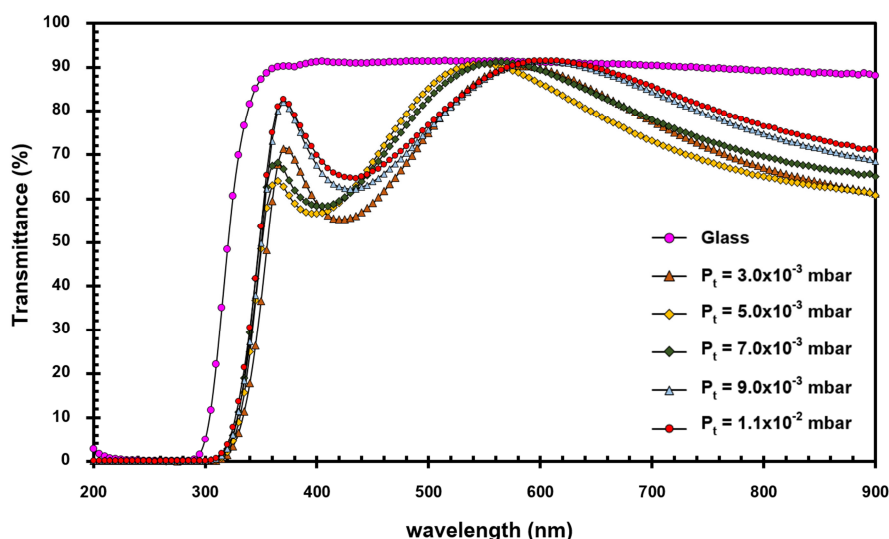


Figure 4 Transmission spectra of TiO_2 thin film deposited at difference P_t on glass slides.

สำหรับค่าดัชนีหักเห (n) ของฟิล์มบางไทเทเนียม-ไดออกไซด์ที่เคลือบบนกระจกสไลด์ซึ่งวิเคราะห์ด้วยวิธีของ Swanepoel (1983) ในช่วงความยาวคลื่น 400

ถึง 750 nm มีผลดังแสดงใน (Figure 5) ซึ่งแสดงค่าของดัชนีหักเหที่เป็นฟังก์ชันกับความยาวคลื่นแสงของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบด้วยความดันรวม

ขณะเคลือบที่แตกต่างกัน โดยพบว่าฟิล์มที่ได้ทั้งหมดมีค่าดัชนีหักเหอยู่ในช่วง 2.30-2.50 และมีค่าแตกต่างกันไปขึ้นกับโครงสร้างผลึกหรือเฟสของฟิล์ม โดยฟิล์มที่เคลือบด้วยความดันรวมต่ำ (3.0×10^{-3} mbar) ซึ่งมีเฟสรูไทล์จะมีค่าดัชนีหักเหสูง (ที่ความยาวคลื่นเท่ากับ 550 nm ฟิล์มมีค่าดัชนีหักเหเท่ากับ 2.5) ขณะที่ฟิล์มที่เคลือบด้วยความดันรวมสูง (1.1×10^{-2} mbar) ซึ่งมีเฟสอานาเทส มีค่าดัชนีหักเหต่ำ (ที่ความยาวคลื่น 550 nm ฟิล์มมีค่าดัชนีหักเหเท่ากับ 2.3) โดยค่าดัชนีหักเหที่ได้ในงานวิจัยนี้สอดคล้องกับผลที่ได้จากงานวิจัยของ Zhou et al. (2006) ซึ่งพบว่าค่าดัชนีหักเหของไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสรูไทล์จะมีค่าสูงกว่าเฟสอานาเทส

ทั้งนี้เนื่องจากฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำจึงมีค่าช่องแถบพลังงาน (E_g) ที่กว้างมาก สำหรับการหาค่าช่องแถบพลังงานของฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถคำนวณหาได้จากค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืน (absorption coefficient; α) ซึ่งแปรค่าตามความยาวคลื่น โดยค่า α หาได้จากสมการ

$$T = (1-R)^2 e^{-\alpha d} \quad (1)$$

เมื่อ T คือค่าเปอร์เซ็นต์การส่งผ่านแสง R คือการค่าสะท้อนแสง α คือค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนในหน่วย nm^{-1} และ d คือความหนาฟิล์มในหน่วย nm โดยค่าช่องแถบพลังงานของวัสดุหาได้จากสมการที่ (1) เมื่อพจน์ $\exp(\alpha d)$ มีค่ามากกว่า R^2 มาก ($\exp(\alpha d) \gg R^2$) (Tauc, 1972) ซึ่งจะได้ว่า

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = A(h\nu - E_g) \quad (2)$$

เมื่อ $h\nu$ คือค่าพลังงานโฟตอนในหน่วย eV, A คือพารามิเตอร์ของการเปลี่ยนชั้นพลังงาน และ E_g คือค่าช่องแถบพลังงานในหน่วย eV ดังนั้นถ้า $h\nu > E_g$ ไทเทเนียมไดออกไซด์จะดูดกลืนแสง แต่ถ้า $h\nu < E_g$ และ $\alpha = 0$ ไทเทเนียมไดออกไซด์จะไม่ดูดกลืนแสง

สำหรับค่าช่องแถบพลังงานสามารถหาได้จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^{1/2}$ และ $(h\nu)$ ดังแสดงใน (Figure 6) พบว่าฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ในงานวิจัยนี้มีค่าช่องแถบพลังงานในช่วง 3.29 eV ถึง 3.42 eV โดยฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบด้วยความดันรวมสูง (1.1×10^{-2} mbar : เฟสอานาเทส) มีค่าช่องแถบพลังงานเท่ากับ 3.42 eV ซึ่งสูงกว่าฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบด้วยความดันรวมต่ำ (3.0×10^{-3} mbar : เฟสรูไทล์) ซึ่งมีค่าช่องแถบพลังงานเท่ากับ 3.29 eV สอดคล้องกับงานวิจัยของ Tang, Prasad, Sanjine, Schmid, & Levy (1994)

ผลของความดันรวมต่อสมบัติไฮโดรฟิลิก

สมบัติไฮโดรฟิลิกของฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ในงานวิจัยนี้พิจารณาจากค่ามุมสัมผัสของน้ำกลั่นที่หยดลงบนผิวหน้าของฟิล์มบางซึ่งวัดด้วยเครื่องวัดมุมสัมผัส ผลการศึกษาดังแสดงใน (Figure 7) ซึ่งเป็นกราฟแสดงค่ามุมสัมผัสของกระจกที่เคลือบและไม่เคลือบฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ ก่อนและหลังการรับแสงอัลตราไวโอเล็ตเป็นรายชั่วโมง ทั้งนี้จาก (Figure 7) พบว่ามุมสัมผัสของหยดน้ำกลั่นบนผิวหน้าของกระจกที่ไม่มีการเคลือบฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ก่อนนำไปรับแสงอัลตราไวโอเล็ตมีค่าประมาณ 20 องศา เมื่อนำไปรับแสงอัลตราไวโอเล็ตเป็นเวลา

ต่อเนื่องกัน 6 ชั่วโมง พบว่ามอดูลัสของกระจก แสดงว่ากระจกเปล่าที่ไม่มีการเคลือบฟิล์มไทเทเนียม-ไดออกไซด์เปล่าที่ไม่เคลือบฟิล์มยังคงมีค่าเท่ากับ 20 องศา ไดออกไซด์นั้นไม่แสดงสมบัติไฮโดรฟิลิก

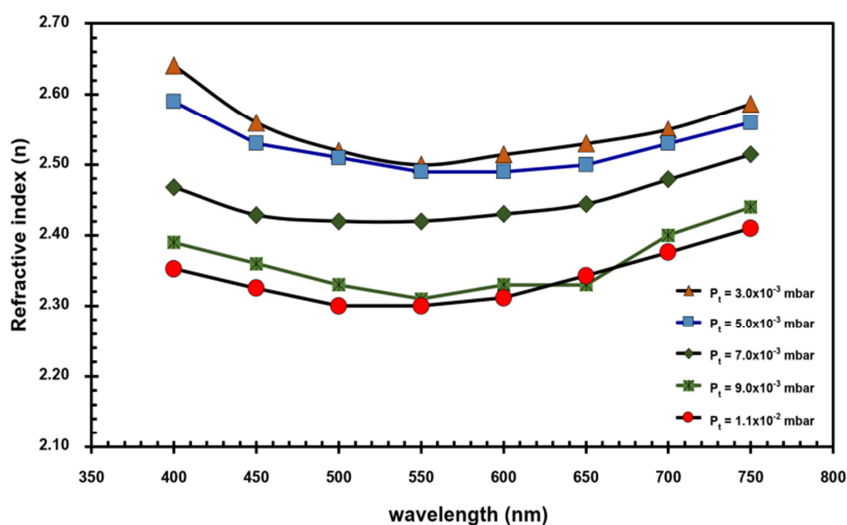


Figure 5 Refractive index of TiO_2 thin film as a function of wavelength.

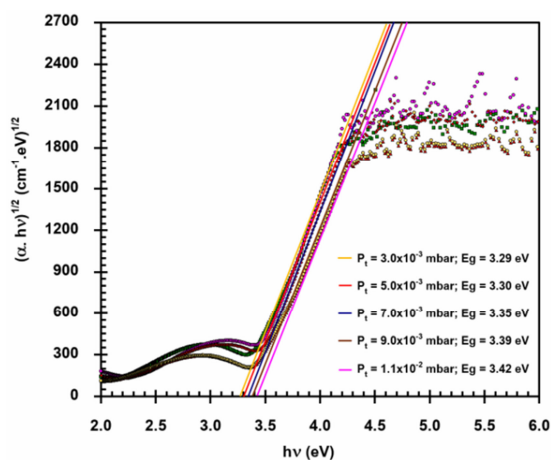


Figure 6 Dependence of $(\alpha hv)^{1/2}$ on photon energy for TiO_2 thin film deposited at difference P_i .

ผลของความดันรวมต่อสมบัติไฮโดรฟิลิก

สมบัติไฮโดรฟิลิกของฟิล์มบางไทเทเนียม-ไดออกไซด์ที่เตรียมได้ในงานวิจัยนี้พิจารณาจากค่ามอดูลัสของน้ำกลั่นที่หยดลงบนผิวหน้าของฟิล์มบาง

ซึ่งวัดด้วยเครื่องวัดมอดูลัส ผลการศึกษาดังแสดงใน (Figure 7) ซึ่งเป็นกราฟแสดงค่ามอดูลัสของกระจกที่เคลือบและไม่เคลือบฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ก่อนและหลังการรับแสงอัลตราไวโอเล็ตเป็น

รายชั่วโมง ทั้งนี้จาก (Figure 7) พบว่าความมุมสัมผัสของหยดน้ำกลั่นบนผิวหน้าของกระจกที่ไม่มีเคลือบฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ ก่อนนำไปรับแสงอัลตราไวโอเลต มีค่าประมาณ 20 องศา เมื่อนำไปรับแสงอัลตราไวโอเลตเป็นเวลาต่อเนื่องกัน 6 ชั่วโมง พบว่าความมุมสัมผัสของกระจกสไลด์เปล่าที่ไม่มีเคลือบฟิล์มยังคงมีค่าเท่ากับ 20 องศา แสดงว่ากระจกเปล่าที่ไม่มีเคลือบฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์นั้นไม่แสดงสมบัติไฮโดรฟิลิก

สำหรับกรณีกระจกที่เคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์จากผลการศึกษาดังแสดงใน (Figure 7) พบว่าความมุมสัมผัสของฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ทั้งหมดก่อนรับแสงอัลตราไวโอเลตมีค่าในช่วงประมาณ 65-75 องศา หลังจากนั้นนำฟิล์มทั้งหมดที่เตรียมได้ไป

ฉายรับแสงอัลตราไวโอเลตพบว่าความมุมสัมผัสของฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ที่วัดได้มีค่าค่อยๆ ลดลงตามเวลาที่ฉายรับแสงอัลตราไวโอเลต โดยพบว่าฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบด้วยความดันรวมต่ำ (3.0×10^{-3} - 5.0×10^{-3} mbar : ฟิล์มมีเฟสรูไทล์) และเมื่อนำไปรับแสงอัลตราไวโอเลตต่อเนื่อง 6 ชั่วโมง ความมุมสัมผัสมีค่าลดลงจากประมาณ 75 องศา ลงมา มีค่าประมาณ 35 องศา ขณะที่ฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบด้วยความดันรวมสูง (9.0×10^{-3} - 1.1×10^{-2} mbar : ฟิล์มมีเฟสอานาเทส) ความมุมสัมผัสก่อนรับแสงอัลตราไวโอเลตมีค่าประมาณ 65 องศา หลังจากนั้นไปฉายรับแสงอัลตราไวโอเลต พบว่าความมุมสัมผัสลดลงเป็น 0 องศา

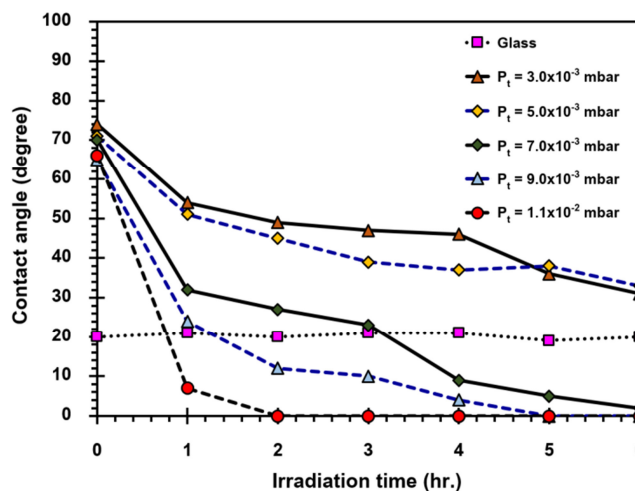


Figure 7 Contact angle of TiO_2 thin film deposited at difference P_1 , following the UV illumination time.

ผลการศึกษาดังนี้แสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีเฟสอานาเทสสามารถแสดงสมบัติไฮโดรฟิลิกได้ดีกว่าฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีเฟสรูไทล์ เนื่องจากโครงสร้างผลึก

เฟสอานาเทสสามารถเกิดการรวมตัวกันใหม่ของคู่อิเล็กตรอนและโฮลในอัตราต่ำเพราะมีค่าแถบช่องพลังงานสูงกว่าเฟสรูไทล์ นอกจากนี้เฟสอานาเทสยังสามารถดูดซับไฮดรอกไซด์ไอออนได้มากกว่าจึงทำให้

สามารถผลิตไฮดรอกซิลเรติคูลได้ในปริมาณมาก (Wang, Sakai, Fujishima, Watanabe, & Hashimoto, 1999) นอกจากนี้ยังพบว่ามัมสัมผัสดของฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบด้วยความดันสูง (1.1×10^{-2} mbar) ซึ่งมีเฟสอนาเทส สามารถลดลงเป็น 0 องศา ภายใน 2 ชั่วโมง ผลการวิจัยในส่วนนี้แสดงให้เห็นว่าฟิล์มที่เตรียมได้ชุดนี้มีสมบัติไฮโดรฟิลิกยิ่งยวด

สรุป

งานวิจัยนี้สามารถเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ด้วยวิธีอีพอกทีพิดีซีแมกนีตรอน-สเปตเตอริงที่อุณหภูมิห้อง เพื่อศึกษาผลของความดันรวมในช่วง 3.0×10^{-3} ถึง 1.1×10^{-2} mbar ต่อโครงสร้างและสมบัติไฮโดรฟิลิกของฟิล์มที่เตรียมได้ ผลการศึกษาพบว่าความดันรวมมีผลต่อโครงสร้างและสมบัติไฮโดรฟิลิก โดยโครงสร้างหลักจากเทคนิค GIXRD พบว่าฟิล์มที่เตรียมได้เป็นไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีเฟสรูไทล์และอนาเทส โดยเฟสของฟิล์มเปลี่ยนจากรูไทล์ เป็นเฟสผสมของรูไทล์/อนาเทส และอนาเทส ตามการเพิ่มขึ้นของความดันรวมขณะเคลือบ ส่วนขนาดผลึกเพิ่มขึ้นจาก 15.4 nm เป็น 65.1 nm ตามการเพิ่มของความดันรวมจากเทคนิค FE-SEM พบว่าที่ ความดันรวมต่ำพื้นผิวฟิล์มมีลักษณะค่อนข้างเรียบและมีเกรนขนาดเล็ก โดยฟิล์มมีขนาดเกรนใหญ่ขึ้น เมื่อความดันรวมเพิ่มขึ้น ฟิล์มที่เตรียมได้มีความหนาในช่วง 113 nm ถึง 149 nm สำหรับสมบัติทางแสงจาก UV-VIS spectrophotometer พบว่าฟิล์มที่เตรียมได้มีลักษณะโปร่งแสงและมีค่าการส่งผ่านแสงสูง โดยมีค่าดัชนีหักเห (n) ในช่วง 2.30 ถึง 2.50 และมีค่าช่องแถบพลังงาน (Eg) ในช่วง 3.29 ถึง 3.42 eV จากการวิเคราะห์สมบัติไฮโดรฟิลิก ซึ่งพิจารณา

จากค่ามุมสัมผัสหลังการฉายรังแสงอัลตราไวโอเลตพบว่าฟิล์มบางเฟสอนาเทสมีสมบัติไฮโดรฟิลิกดีกว่าเฟสรูไทล์ นอกจากนี้ยังพบว่ามัมสัมผัสดของฟิล์มไทเทเนียมออกไซด์ที่เคลือบด้วยความดันสูง (1.1×10^{-2} mbar) ซึ่งมีเฟสอนาเทส สามารถลดลงเป็น 0 องศา ภายใน 2 ชั่วโมง แสดงให้เห็นว่าฟิล์มชุดนี้มีสมบัติไฮโดรฟิลิกยิ่งยวด ทั้งนี้ผลการศึกษาจากงานวิจัยชิ้นนี้สามารถใช้เป็นฐานข้อมูลในการเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีเฟสเดี่ยว (รูไทล์ หรือ อนาเทส) หรือเฟสผสมที่มีลักษณะเฉพาะ สมบัติทางแสง และสมบัติไฮโดรฟิลิกยิ่งยวดตามต้องการ และยังสามารถนำองค์ความรู้นี้ไปพัฒนาต่อยอดสำหรับเคลือบผิวชิ้นงานอื่นเพื่อการประยุกต์ใช้งานเป็นกระจก ทำความสะอาดตัวเองในอาคาร บ้านเรือน ท่อประปา หรือยานยนต์ นอกจากนี้ยังสามารถนำมาใช้ประยุกต์เป็นชั้นเคลือบที่มีสมบัติในการยับยั้งการเติบโตของเชื้อแบคทีเรียได้อีกด้วย

เอกสารอ้างอิง

- Babelon, P., Dequiedt, A. S., Mostéfa-Sba, H., Bourgeois, S., Sibillot, P., & Sacilotti, M. (1998). SEM and XPS studies of titanium dioxide thin films grown by MOCVD. *Thin Solid Films*, 322, 63-67.
- Brady, G. S., & Clauser, H. R. (1991). *Materials handbook*. New York: McGraw-Hill.
- Buranawong, A., Witit-anun, N., & Chaiyakun, S. (2012). Total pressure and annealing temperature effects on structure and photo-induce hydrophilicity of reactive DC sputtered TiO_2 thin films. *Engineering Journal*, 16(3), 79-89.
- Choeysupaket, A., Chaiyakun, S., & Rattana, T. (2018). Effect of tungsten sputtering current on structural and morphological properties of WC

- thin films. *SNRU Journal of Science and Technology*, 10(1), 82-86.
- Fan, J. C. C. (1981). Sputtered films for wavelength-selective applications. *Thin Solid Films*, 80, 125-136.
- Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238, 37-38.
- Fujishima, A., Rao, T. N., & Tryk, D. A. (2000). TiO₂ photocatalysts and diamond electrode. *Electrochimica Acta*, 45, 4683-4690.
- Horprathum, A., Eiamchai, P., Chindaudom, P., Pokaipisit, A., & Limsuwan, P. (2012). Oxygen partial pressure dependence of the properties of TiO₂ thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering. *Procedia Engineering*, 32, 676-682.
- Leasen, S., & Boonyopakorn, N. (2017). The effect of RF power on crystal structure and electrical properties of aluminum-doped zinc oxide films prepared by RF magnetron sputtering technique. *RMUTSB Acad. J.*, 5(2), 129-135. (in Thai)
- Li, G. H., Yang, L., Jin, Y. X., & Zhang, L. D. (2000). Structural and optical properties of TiO₂ Thin film and TiO₂ + 2 wt.% ZnFe₂O₄ composite film prepared by r.f. sputtering. *Thin Solid Films*, 368, 163-167.
- Mardare, D., Tasca, M., Delibas, M., & Rusu, G. I. (2000). On the structural properties and optical transmittance of TiO₂ r.f. sputtered thin films. *Applied Surface Science*, 156, 200-206.
- Pulker, H. K. (1999). *Coatings on glass*. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V.
- Ratova, M., Klaysri, R., Praserttham, P., & Kelly, P. J. (2017). Pulsed DC magnetron sputtering deposition of crystalline photocatalytic titania coatings at elevated process pressures. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 71, 188-196.
- Ritter, E. (1975). Dielectric film materials for optical applications. In G. Hass, M. H. Franscombe, & R. W. Hoffman (Eds.), *Physics of Thin Films*, Vol. 8, New York: Academic Press.
- Swanepoel, R. (1983). Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. *Journal of Physics E*, 16, 1214-1222.
- Tang, H., Prasad, K., Sanjine, R., Schmid, P. E., & Lévy, F. (1994). Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films. *Journal of Applied Physics*, 75, 2042-2047.
- Tauc, J. (1972). *Optical properties of solids*. Amsterdam: North-Holland.
- Thornton, J. A., (1978). Substrate heating in cylindrical magnetron sputtering sources. *Thin Solid Films*, 54(1), 23-31.
- Wang, R., Sakai, N., Fujishima, A., Watanabe, T., & Hashimoto, K. (1999). Studies of surface wettability conversion on TiO₂ single-crystal surfaces. *Journal of Physical Chemistry B*, 103, 2188-2194.
- Yamagishi, M., Kuriki, S., Song, P. K., & Shigesato, Y. (2003). Thin film TiO₂ photocatalyst deposited by reactive magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 442, 227-231.
- Zhou, W., Zhong, X. X., Wu, X. C., Yuan, L. G., Shu, Q. W., & Xia, Y. X. (2006). Structural and optical properties of titanium oxide thin films deposited on unheated substrate at different total pressures by reactive dc magnetron sputtering with a substrate bias. *Korean Physical Society*, 49, 2168-2175.