



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

การเตรียมและศึกษาสมบัติทางแสงของฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์
และวาเนเดียมออกไซด์

โดย

อาจารย์ ดร.ศุภรัตน์ นาคสิทธิพันธุ์ และคณะ

เดือน ปี ที่เสร็จโครงการ : มีนาคม 2554

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

การเตรียมและศึกษาสมบัติทางแสงของฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์
และวาเนเดียมออกไซด์

คณะผู้วิจัย

สังกัด

- | | |
|---------------------------------------|---|
| 1. อาจารย์ ดร.ศุภรัตน์ นาคสิทธิพันธุ์ | สาขาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยแม่โจ้ |
| 2. ศาสตราจารย์ ดร.สมชาย ทองเต็ม | ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ |

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อ	ข
Abstract	ค
Executive Summary	ง
เนื้อหางานวิจัย	
บทที่ 1 บทนำ	1
บทที่ 2 ทบทวนวรรณกรรม	11
บทที่ 3 วิธีการทดลอง	14
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิเคราะห์	18
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง	31
เอกสารอ้างอิง	33
Output ที่ได้จากโครงการ	36
ภาคผนวก	39
ภาคผนวก ก	40
ภาคผนวก ข	57

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณสำนักงานคณะกรรมการอุดมศึกษา (สกอ.) และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ที่ให้เงินทุนสนับสนุนสำหรับงานวิจัยโครงการ “การเตรียมและศึกษาสมบัติทางแสงของฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์และวาเนเดียมออกไซด์” เป็นอย่างสูงที่พิจารณาให้ทุนวิจัยแก่โครงการนี้ ซึ่งจะทำให้ผู้วิจัยได้พัฒนาศักยภาพ และทักษะในด้านงานวิจัยเป็นอย่างมาก ขอขอบคุณ ศาสตราจารย์ ดร.สมชาย ทองเต็ม นักวิจัยที่ปรึกษา ที่ให้คำปรึกษา แนะนำ ที่เกี่ยวกับงานวิจัยด้วยดีตลอดระยะเวลาของโครงการวิจัย รวมทั้งขอขอบคุณ ดร. Richard P. Vinci ภาควิชาเคมี มหาวิทยาลัย Lehigh ประเทศสหรัฐอเมริกา และคณาจารย์ทุกท่านที่เกี่ยวข้องในงานวิจัยนี้

อาจารย์ ดร.สุภรัตน์ นาคสิทธิพันธุ์

มีนาคม 2554

บทคัดย่อ

ฟิล์มบางของ Au, Au - V และ Au - VO_x ถูกเตรียมขึ้นบนแผ่นซิลิกอนด้วยเทคนิค สเปกโตรสโกปีแบบกระแสตรง และหาความต้านทานทางไฟฟ้าด้วยเครื่อง 4-Point Probe พบว่า Au มีค่าเท่ากับ 7.2 mΩ·cm. พบว่าความต้านทานไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อฟิล์มมีความเข้มข้นของ V และ VO_x เพิ่มมากขึ้น วัดค่าความแข็งของฟิล์มโดยใช้เทคนิค Nanoindentation พบว่าฟิล์มบางของ Au มีค่าความแข็งเท่ากับ 2.52 GPa และมีค่าความแข็งเท่ากับ 1.80 GPa และ 1.75 GPa เมื่อให้อุณหภูมิอบอ่อนที่อุณหภูมิ 200 และ 400 องศาเซลเซียส ตามลำดับ โดยความแข็งมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อมีความเข้มข้นของ V และ VO_x ในฟิล์มเพิ่มขึ้น เช่นเดียวกัน หลังจากอบอ่อนที่อุณหภูมิ 200 และ 400 องศาเซลเซียส ค่าความต้านทานทางไฟฟ้าและความแข็งของ Au-V และ Au-VO_x มีแนวโน้มลดลงเมื่ออุณหภูมิอบอ่อนเพิ่มสูงขึ้น วิเคราะห์ด้วย SEM และ TEM พบว่าฟิล์มประกอบด้วยอนุภาคขนาดนาโน แต่การวิเคราะห์ด้วย SAED บนฟิล์ม Au-4.00at%VO_x พบเฟสของทองบริสุทธิ์เท่านั้น

ฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) ถูกเตรียมด้วยการเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิในตั้งแต่ 550 ถึง 700 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 4 ชั่วโมง และโครงสร้างผลึกของฟิล์มตรวจสอบด้วย XRD, SAED และเทคนิคการกระเจิงแบบรามาน พบเฟสของรูไทล์ TiO₂ ที่ถูกเตรียมขึ้นที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส และมีโครงสร้างแบบเตตระโกนอล และจากสเปกตรัมของรามานพบพีคที่ 235, 440 และ 603 cm⁻¹ ซึ่งสอดคล้องกับเฟสรูไทล์ TiO₂ นอกจากนี้ความเข้มข้นของรูไทล์เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผา ซึ่งผลของรามานยืนยันกับการวิเคราะห์เฟสรูไทล์ด้วยเทคนิค SAED ภาพถ่ายของ SEM และ AFM พบว่าชั้นฟิล์มมีอนุภาคที่หนาแน่น มีรูปร่างเป็นเหลี่ยมมุม และมีความหนาแน่นมากที่สุดที่ฟิล์มถูกเตรียมขึ้นที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส

คำสำคัญ : ทอง, วานาเดียมออกไซด์, สเปกโตรสโกปี, รูไทล์, ไททาเนียมไดออกไซด์, ฟิล์มบาง

Abstract

Au, Au-V and Au-VO_x thin films were deposited on Si wafers by a co-sputtering technique. A four-point probe shows that the electrical resistivity of pure Au thin film on Si wafer without annealing is 7.2 mΩ.cm. The resistivities of thin films tended to increase with the increase in the V and VO_x concentrations, and were attributable to the inhibited drift mobility of charge carriers within the films. By using a nanoindentation technique, hardness in all cases also tended to increase with the increase in the V and VO_x concentrations. The hardness of pure Au, without annealing, was 2.52 GPa. It decreased 1.80 and 1.75 GPa after annealing at 200 and 400°C, respectively. SEM and TEM analyses revealed the presence of nanosized particles on the surfaces of the thin films. XRD and analysis of Au-4.00%VO_x film deposited on Si wafer detected the presence of Au, VO and Si. However, SAED analysis only detected the presence of Au on the film.

Rutile TiO₂ films were prepared at calcinations temperature in the range 550-700°C for 4 h prolonged times. Their structure and crystalline are investigated by XRD, SAED and raman spectroscopy techniques. After films preparation 700°C, rutile TiO₂ with tetragonal structure was detected. Raman spectra displayed centered bands at 235, 440 and 603 cm⁻¹, corresponding to the rutile structure of TiO₂. The intensity of rutile TiO₂ increased with increasing in the calcinations temperatures. The Raman spectra agree very well with SAED patterns. In addition, the characterization of rutile films with scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM) showed the surface roughness and the dense particle with angular shape.

Keywords: Au, Vanadium Oxide, Sputtering, Rutile, Titanium Dioxide, Thin Films

Executive Summary

งานวิจัยในโครงการนี้ผู้วิจัยมีความสนใจในการเตรียมฟิล์มของ Au-V และ Au-VO_x โดยเทคนิคสเปคโตรริง และเตรียมฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยเทคนิคการเผาเคลือบที่อุณหภูมิต่างๆ ซึ่งมีการดำเนินงานวิจัยในโครงการซึ่งได้สรุปเป็นรายปีดังนี้

การดำเนินงานปีที่ 1

เตรียมฟิล์มด้วยเทคนิคสเปคโตรริงแบบกระแสตรงของ Au, Au-0.25at%V, Au-0.65at%V, Au-1.4at%V, Au-2.2at%V, Au-4.6at%V และสารประกอบวาเนเดียมออกไซด์ดังนี้ Au-2.30at%VO_x และ Au-4.0at%VO_x ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าจากค่าความต้านทานทางไฟฟ้า (Resistivity) ด้วยเครื่อง 4-Point Probe และสมบัติเชิงกลด้วยการวัดค่าความแข็ง (Hardness) และศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการอบอ่อน (Anneal) ต่อสมบัติทางไฟฟ้าและทางกลที่มีต่อฟิล์มที่เตรียมด้วยอัตราส่วนผสมต่างๆ ดังข้างต้น และศึกษาองค์ประกอบเฟส โครงสร้างทางจุลภาค รวมทั้งลักษณะทางสัณฐานวิทยาของฟิล์มด้วยเทคนิคต่างๆ เพื่อวิเคราะห์และสรุปผลการทดลอง นำเขียนในวารสารทางวิชาการต่อไป

Output ในรอบ 1 ปี

ผู้วิจัยได้รับการตีพิมพ์ผลงานวิจัย จำนวน 1 เรื่อง

- [1] **S. Narksitipan**, T. Bannuru, W. L. Brown, R. P. Vinci and S.Thongtem, Deposition of Au, Au-V and Au-VO_x on Si wafers by co-sputtering technique, *Materials Science-Poland* 2009; **27**: 487-491. มี Impact factor เท่ากับ 0.368

การดำเนินงานปีที่ 2

เตรียมฟิล์มของไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยเทคนิคการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 550 ถึง 700 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 4 ชั่วโมง และศึกษาผลของอุณหภูมิที่เตรียมฟิล์มต่อองค์ประกอบเฟส โครงสร้างระดับจุลภาคด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ (XRD) การเลี้ยวเบนด้วยลำอิเล็กตรอน (SAED) และ เทคนิคการกระเจิงแบบรามาน (Raman) องค์ประกอบธาตุด้วยพลังงานจากรังสีเอ็กซ์ (EDS) และลักษณะทางสัณฐานวิทยาบนฟิล์มด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และกล้องจุลทรรศน์อะตอมมิกฟอรัซ (AFM) เป็นต้น และนำผลการทดลองที่ได้มาสรุปเขียนรายงาน นำเสนอผลงาน และเขียนผลงานลงในวารสารทางวิชาการ

Output ในรอบ 2 ปี

ผู้วิจัยได้รับการตีพิมพ์ผลงานวิจัยลงใน Conference proceeding ดังนี้

- [1] **Suparut Narksitipan**, Characterization of Titanium Dioxide Nanoceramics Thin Films, *The 10th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity (RCBJSF10)*, Yokohama, Japan. June, 2010.
- [2] **Suparut Narksitipan** and Somchai Thongtem, Preparation and characterization of Rutile TiO₂ nano thin films, *Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies*, Toyama, Japan. June, 2010.
- [3] **Suparut Narksitipan** and Somchai Thongtem, *The influence of temperature on the phase compositions of titanium dioxide films*, *The 36th Congress on Science and Technology of Thailand, Bangkok, Thailand*. October, 2010.
- [4] **Suparut Narksitipan**, Influence of Oxygen Ions on the Structure of Titanium Oxide (TiO_x) Thin Films Prepared by Plasma Deposition Technique, *The 28th Annual Conference of the Microscopy Society of Thailand, Chiang Rai, Thailand*. January, 2011.

ผู้วิจัยได้ส่งผลงานวิจัยไปที่วารสารระดับนานาชาติ จำนวน 1 เรื่อง ซึ่งอยู่ในระหว่างการพิจารณา
ดังนี้

[1] ชื่อเรื่อง: Preparation and characterization of rutile TiO₂ films

ชื่อวารสาร: Journal of Ceramic Processing Research

ผู้วิจัยได้นำเสนอผลงานทางวิชาการในที่ประชุมระดับนานาชาติจำนวน 2 ครั้ง ดังนี้

[1] ชื่อการประชุม: Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity
(RCBJSF-10) ณ เมือง Yokhama ประเทศญี่ปุ่น

ชื่อเรื่อง: Characterization of Titanium Dioxide Nanoceramics Thin
Films

[2] ชื่อการประชุม: Organic and Inorganic Electronic Materials and Related
Nanotechnologies 2010 ณ เมือง Toyama ประเทศญี่ปุ่น

ชื่อเรื่อง: Preparation and characterization of Rutile TiO₂ nano thin films

ผู้วิจัยได้นำเสนอผลงานทางวิชาการในที่ประชุมระดับชาติ จำนวน 2 ครั้ง ดังนี้

[1] ชื่อการประชุม: The 36th Congress on Science and Technology of Thailand
(STT 36) ณ กรุงเทพฯ

ชื่อเรื่อง: The influence of temperature on the phase compositions of
titanium dioxide films

[2] ชื่อการประชุม: The 28th Annual Conference of the Microscopy Society of
Thailand ณ จังหวัดเชียงราย

ชื่อเรื่อง:

Influence of Oxygen Ions on the Structure of Titanium Oxide

(TiO_x) Thin Films Prepared by Plasma Deposition Technique

บทที่ 1

บทนำ

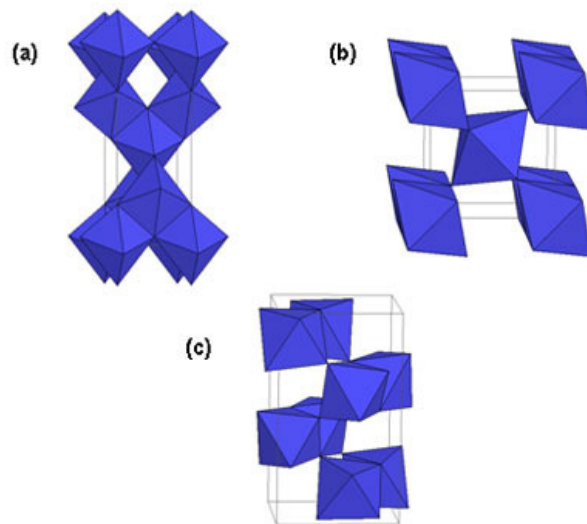
ปัจจุบันมีเทคนิคที่เตรียมฟิล์มบางหลากหลายเทคนิคทั้งวิธีทางเคมีและทางกายภาพ อย่างเช่น โซลเจล (Sol-gel) [1] ไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) [2] สเปกตรัมรีดิวซ์โดยใช้คลื่นวิทยุใน ก่อให้เกิดปฏิกิริยา (Radio frequency reactive sputtering) [3] พลาสมาและลำไอออน (Plasma and ion beam assisted) [4] และเลเซอร์ (Laser) [5] เป็นต้น ดังนั้นงานวิจัยนี้ได้สังเกตเห็น ความสำคัญและสนใจในการศึกษาการเตรียมฟิล์มบางของโลหะไทเทเนียมออกไซด์และวาเนเดียม ออกไซด์ เนื่องจากฟิล์มดังกล่าวมีสมบัติที่โดดเด่นหลายด้าน เช่น ปรากฏการณ์โฟโตคะตะลิสต์ (Photocatalyst) เป็นต้น

1.1 ไทเทเนียมไดออกไซด์

ไทเทเนียมไดออกไซด์ มีสูตรโมเลกุลคือ TiO_2 หรือมีชื่อเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า ไทเทเนีย (Titania) ซึ่งเป็นสารประกอบออกไซด์ของโลหะไทเทเนียมซึ่งอยู่ในกลุ่มของโลหะทรานซิชัน ไทเทเนียมไดออกไซด์จัดเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor) [6] ดังนั้นไทเทเนียม ไดออกไซด์จึงได้รับความสนใจในการใช้งานด้านต่างๆ เนื่องจากมีความเสถียรต่อสารเคมี ไม่มีความ เป็นพิษสูง ราคาไม่แพงมาก และมีคุณสมบัติพิเศษที่เป็นประโยชน์อีกหลายอย่าง [7] และไทเทเนียม ไดออกไซด์ถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวางในด้านการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานรูปอื่น เช่น เปลี่ยนเป็นพลังงานไฟฟ้าในเซลล์แสงอาทิตย์ (Solar cell) [8] และเปลี่ยนเป็นพลังงานเคมีใน กระบวนการเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสง (Photocatalysis) เป็นต้น และเนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์ มีค่าดัชนีการหักเหสูงจึงถูกนำมาใช้เป็นสารเคลือบป้องกันการสะท้อนแสงในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิด ซิลิคอน และในอุปกรณ์ทางการมองเห็นชนิดแผ่นบาง (Thin film optical devices) หลายชนิด

ไทเทเนียมไดออกไซด์ยังใช้เป็นตัวตรวจสอบก๊าซ (Gas sensor) [9] เนื่องจากมีค่าการนำไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงไปตามองค์ประกอบของก๊าซที่สภาวะบรรยากาศ เช่น สามารถใช้ตรวจสอบก๊าซออกซิเจน, คาร์บอนไดออกไซด์, และมีเทน เป็นต้น และการประยุกต์ใช้ส่วนของ Anti-Microbial เป็นการใช้อนุภาคนาโนของไททาเนียมไดออกไซด์, ซิงค์ออกไซด์, ซิลเวอร์ หรือ เคลย์ Montmorillonite เคลือบบนสิ่งทอทำให้มีคุณสมบัติต่อต้านเชื้อโรค ระวังกลิ่น เหมาะสำหรับเสื้อผ้าทั่วไป ชุดกีฬา สิ่งทอที่ใช้ในโรงพยาบาลหรือสถานที่ปลอดเชื้อ เป็นต้น

ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่พบมีด้วยกัน 3 รูปแบบ ได้แก่ บรูไคท์ (Brookite), รูไทล์ (Rutile) และอนาเทส (Anatase) [10] และมีโครงสร้างแสดง ดังภาพที่ 1.1



ภาพที่ 1.1 โครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์

(a) อนาเทส (Anatase) มีโครงสร้างแบบเตตระโกนอล (Tetragonal)

(b) รูไทล์ (Rutile) มีโครงสร้างแบบเตตระโกนอล (Tetragonal)

(c) บรูไคท์ (Brookite) มีโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิก (Orthorhombic)

แม้ว่าโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์จะมีอยู่หลายแบบ แต่รูไทล์และอนาเทสจะเป็นโครงสร้างที่พบเป็นส่วนใหญ่ โดยรูปแบบทั้งสองนี้จะมีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) ส่วนบรูไคท์มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก (Orthorhombic) แต่อย่างไรก็ตามรูไทล์จะเป็นรูปแบบที่ค่อนข้างเสถียร พบว่าทั้งบรูไคท์และอนาเทสจะเปลี่ยนเป็นรูไทล์เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น (สูงกว่า 900 องศาเซลเซียส) [11] โดยบรูไคท์จะเปลี่ยนเป็นรูไทล์ที่อุณหภูมิประมาณ 750 องศาเซลเซียส และอนาเทสเปลี่ยนเป็นรูไทล์ที่อุณหภูมิประมาณ 915 องศาเซลเซียส ดังนั้นโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ค่อนข้างสำคัญเพราะเป็นตัวแปรสำคัญตัวหนึ่งในการกำหนดประสิทธิภาพในการประยุกต์ใช้งาน โดยโครงสร้างผลึกแบบอนาเทสและรูไทล์เป็นที่นิยมนำมาศึกษากัน

โฟโตเคมี (Photochemistry) [12] เป็นปฏิกิริยาที่ใช้แสงเป็นตัวกระตุ้นโมเลกุลของสาร และหากการกระตุ้นด้วยแสงอาศัยตัวแคตาไลสต์ในกระบวนการจะเรียกว่า โฟโตแคตาไลซิส (Photocatalysis) ซึ่งโฟโตแคตาไลซิสนี้จะเกิดขึ้นได้ จำเป็นต้องมีองค์ประกอบคือ แคตาไลสต์ เช่น สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) เป็นต้น, พลังงาน ซึ่งอาจมาจากแสง ในช่วงอุลตราไวโอเล็ต หรือแสงที่มีความยาวคลื่นใกล้อุลตราไวโอเล็ต, น้ำ และออกซิเจนหรือตัวออกซิเดนต์อื่น

นอกจากนี้โฟโตแคตาไลซิสจะเกิดขึ้นได้เมื่อได้รับพลังงานแสงในรูปพลังงานโฟตรอน (Photon energy) มากพอที่จะทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ ซึ่งพลังงานตัวนี้เราเรียกว่า พลังงานกระตุ้น (Activation energy) สามารถคำนวณได้จากสูตร

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (1)$$

เมื่อ $E =$ พลังงานควอนตัม (Quantum energy) (จูล/วินาที)

$h =$ ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's constant) 6.625×10^{-34} จูล

$\nu =$ ความถี่ (วินาที⁻¹)

$c =$ ความเร็วแสง 2.997×10^8 (เมตร/วินาที)

$\lambda =$ ความยาวคลื่น (นาโนเมตร)

ความยาวคลื่นของแสงอุลตราไวโอเล็ต (UV) อยู่ในช่วง 100-400 นาโนเมตร สำหรับความยาวคลื่นแสงช่วงคนมองเห็นอยู่ในช่วง 380-750 นาโนเมตร

1.1.1 ชนิดของโฟโตแคตตาไลซิส

ก. แบบสถานะเดียว (Homogeneous) สถานะของตัวแคตตาไลสต์ กับสารที่จะนำมาทำปฏิกิริยานั้นเป็นสถานะเดียวกัน เช่น การย่อยสลายสารอินทรีย์โดยใช้ H_2O_2/UV เป็นต้น

ข. แบบสถานะต่าง (Heterogeneous) สถานะตัวแคตตาไลสต์กับสารที่จะนำมาทำปฏิกิริยานั้นเป็นคนละสถานะ เช่น การย่อยสลายสารอินทรีย์โดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2)/อุลตราไวโอเล็ต เป็นต้น

1.1.2 ชนิดของตัวแคตตาไลสต์

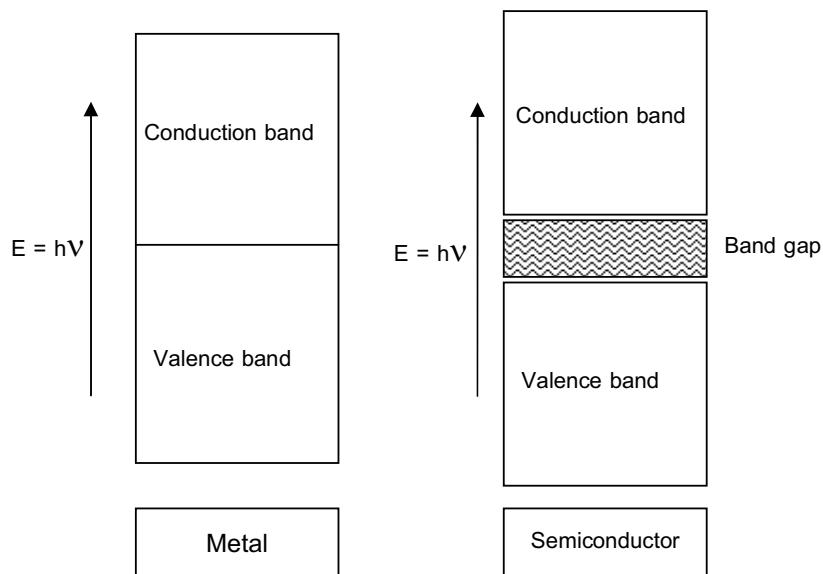
สาร 2 ชนิดที่ใช้เป็นตัวแคตตาไลสต์ในปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติก ได้แก่

ก. โลหะตัวนำ (Transition Metal) เช่น ทองแดง โครเมียม นิกเกิล เป็นต้น

ข. สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) แคดเมียมซัลไฟด์ (CdS) สังกะสีออกไซด์ (ZnO) เป็นต้น

สารกึ่งตัวนำแต่ละตัวมีลักษณะที่แตกต่างกัน ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำที่นิยมนำมาเป็นตัวแคตาลิสต์ในกระบวนการโฟโตแคตาไลติก เพราะว่ามีคุณสมบัติดังนี้ มีความสามารถในการละลายน้ำต่ำ (Low solubility), มีความเสถียรภาพ (Stable upon photo-irradiation), ไม่แพง, ไม่เป็นพิษ, ทนต่อการกัดกร่อน, มีพื้นที่ผิวมาก, มีแถบต้องห้าม (Band Gap) ขนาดใหญ่ จึงป้องกันการรวมตัวใหม่ของอิเล็กตรอนและโฮล เมื่อเปรียบเทียบกับสารกึ่งตัวนำตัวอื่น และยังสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้หลายครั้ง

องค์ประกอบของโลหะตัวนำและสารกึ่งตัวนำประกอบด้วยแถบวาเลนซ์ (Valence band) และแถบการนำ (Conduction band) ในโลหะตัวนำจะมีแถบวาเลนซ์และแถบการนำ ติดกัน แต่ในสารกึ่งตัวนำแถบวาเลนซ์และแถบการนำจะไม่ติดกันโดยถูกคั่นด้วยแถบต้องห้าม (Band gap) เมื่ออิเล็กตรอน (Electron, e^-) ที่อยู่ในแถบวาเลนซ์ได้รับพลังงานจากแสง ($h\nu$) อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ไปยังแถบการนำ ในขณะที่เดียวกันที่บริเวณแถบวาเลนซ์จะเกิดโฮล (Hole, h^+) ซึ่งเป็นประจุบวกสามารถเคลื่อนที่ได้โดยอิสระในแถบการนำ ส่วนแถบการนำอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่มาจากแถบวาเลนซ์จะเคลื่อนที่ได้โดยอิสระทั่วแถบการนำเช่นกัน ปรากฏการณ์นี้ทำให้เกิดคู่อิเล็กตรอน-โฮล (Electron-hole, e^-/h^+) ในโลหะตัวนำคู่อิเล็กตรอน-โฮล สามารถเคลื่อนที่ไประหว่างแถบวาเลนซ์และแถบการนำได้ง่ายและรวดเร็วเพราะว่าไม่มีแถบต้องห้าม ด้วยเหตุนี้จึงเป็นสาเหตุให้อิเล็กตรอนและโฮล รวมตัวกันใหม่ได้ง่ายสำหรับโลหะตัวนำ ในทางตรงกันข้าม การรวมตัวใหม่ของอิเล็กตรอนและโฮลในสารกึ่งตัวนำเกิดได้ยากเพราะว่ามีแถบต้องห้ามคั่นอยู่ ทำให้อิเล็กตรอน-โฮลอยู่ได้นาน ภาพที่ 1.2 แสดงปฏิกิริยาระหว่างพลังงานจากแสงกับโลหะตัวนำและสารกึ่งตัวนำ ข้อแตกต่างของพลังงานแถบต้องห้ามของโลหะตัวนำ สารกึ่งตัวนำและฉนวนแยกได้ยาก ขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายปัจจัย ได้แก่ ระดับพลังงานแถบต้องห้าม ระดับพลังงานแถบการนำและระดับพลังงานวาเลนซ์



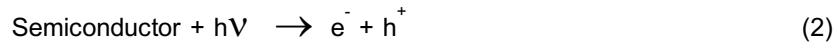
ภาพที่ 1.2 ปฏิกริยาระหว่างพลังงานแสงกับโลหะตัวนำและสารกึ่งตัวนำ

1.1.3 กลไกของปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติก (Mechanisms of photocatalytic reaction)

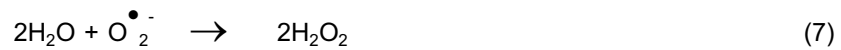
ปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติก ส่วนที่ผิวของสารกึ่งตัวนำที่มีโฮลจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับไฮดรอกไซด์ไอออน (OH-) และน้ำ เกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล และเรดิคัลตัวอื่น ดังแสดงในสมการที่ 5 และสมการที่ 6 ส่วนที่ผิวสารกึ่งตัวนำที่มีอิเล็กตรอนจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับออกซิเจนที่ดูดติดบนผิวสารกึ่งตัวนำ เกิดเป็นซูเปอร์ออกไซด์ไอออนเรดิคัล เปอร็อกไซด์ไฮดรอกซิลเรดิคัล ดังแสดงในสมการที่ 7 และสมการที่ 8 และไฮโดรเจนไดออกไซด์ (H₂O₂) เกิดจากปฏิกิริยาของน้ำกับซูเปอร์ออกไซด์ซึ่งเป็นตัวที่ทำให้เกิดไฮดรอกซิลเรดิคัล ดังแสดงในสมการที่ 9 และสมการที่ 10 ในขณะที่สภาวะที่มีออกซิเจนไม่เพียงพอโปรตรอนซึ่งเกิดจากการแตกตัวของน้ำก็จะเข้ามามีบทบาทเข้ารับอิเล็กตรอนแทนเกิดเป็นไฮโดรเจนเรดิคัล (Hydrogen radical, H[•]) ตามสมการที่ 11 และพบว่าไฮดรอกซิลเรดิคัล เป็นสารออกซิแดนซ์หลักในปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติก เพราะไฮดรอก

ซิลิเกตคอลลอยด์เป็นสารที่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยาซึ่งรองจาก F^- แต่สูงกว่า Cl^- และทำปฏิกิริยากับสารประกอบอินทรีย์ได้ทุกชนิด การเกิดเรดิคอลล่างต่างๆ ได้แสดงไว้ดังนี้

การกระตุ้น



การเกิดเรดิคอลล่างจาก e^- / h^+



การรวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอนและโฮล (Electron-hole recombination)



- เมื่อ h^+ คือ โฮลที่แถบวาเลนซ์ (Valence band hole)
- e^- คือ อิเล็กตรอนที่แถบการนำ (Conduction band electron)
- OH^\bullet คือ ไฮดรอกซิลเรดิคัล (Hydroxyl radical)
- $O_2^{\bullet -}$ คือ ซูเปอร์ออกไซด์ไอออนเรดิคัล (Superoxide in radical)
- HO_2^\bullet คือ เปอร์ไฮดรอกซิลเรดิคัล (Perhydroxyl radical)
- H^\bullet คือ ไฮโดรเจนเรดิคัล (Hydrogen radical)

เนื่องจากไฮดรอกซิลเรดิคัลและโฮลที่ผิวของตัวแคตาลิสต์มีสมบัติเป็นประจุบวก การออกซิไดซ์ของโฮลกับไฮดรอกไซด์ไอออนได้ไฮดรอกซิลเรดิคัล และขณะเดียวกันโฮลเกิดการออกซิไดซ์กับสารอินทรีย์ด้วย ดังนั้นการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของโฟโตแคตาไลติกจึงเกิดขึ้นได้ 2 ทางคือ

- 1) การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของโฮลกับไฮดรอกไซด์ไอออนหรือน้ำได้ไฮดรอกซิลเรดิคัล และปฏิกิริยาของอิเล็กตรอนกับออกซิเจนหรือไฮโดรเจนไอออน ได้ซูเปอร์ออกไซด์ไอออนเรดิคัล เปอร์ไฮดรอกซิลเรดิคัล หรือไฮโดรเจนเรดิคัล
- 2) การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยตรงของสารอินทรีย์ที่ดูดติดบนตัวแคตาลิสต์กับโฮลซึ่งความสามารถของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารอินทรีย์มีมากกว่าความสามารถของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันบนไทเทเนียมไดออกไซด์หรือตัวแคตาลิสต์อื่น

1.2 วาเนเดียมออกไซด์

วาเนเดียม เป็นอีกหนึ่งในกลุ่มโลหะทรานซิชัน มีสัญลักษณ์ว่า V มีเลขอะตอมเท่ากับ 23, ความหนาแน่น 6.0 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร, มีจุดหลอมเหลวที่ 1910 องศาเซลเซียส และมีโครงสร้างผลึกแบบ cubic body centered เป็นโลหะที่หายาก มีสีเทาคล้ายเหล็ก และแข็งมากซึ่งนิยมนำไปผสมกับเหล็กในปริมาณเพียงเล็กน้อย จะทำให้ความเค้นแรงดึงและความเหนียวของเหล็กเพิ่มสูงขึ้น วาเนเดียมมีเลขออกซิเดชันได้หลายค่าดังนี้ +5, +4, +3, +2 และ +1 และวาเนเดียมเป็นโลหะที่มีกัมมันตภาพทางเคมีมาก และสามารถเปลี่ยนแปลงวาเลนซ์ได้ง่าย

วาเนเดียมออกไซด์ เกิดจากโลหะวาเนเดียมทำปฏิกิริยากับก๊าซออกซิเจนที่มีปริมาณมากพอจนเกิดเป็นสารประกอบวาเนเดียมออกไซด์ พบว่าสารประกอบวาเนเดียมออกไซด์มีหลายชนิดเนื่องจากวาเนเดียมมีเลขออกซิเดชันหลายค่า ปัจจุบันจึงมีการค้นพบสารประกอบวาเนเดียมออกไซด์อย่างน้อยถึง 15 ชนิด โดยสามารถแบ่งการออกไซด์ได้ 2 แบบ คือ V_nO_{2n-1} เมื่อ $3 \leq n \leq 9$ และ V_nO_{2n+1} เมื่อ $3 \leq n \leq 6$ [13] เนื่องจากสารประกอบวาเนเดียมออกไซด์มีสมบัติทางเคมี และทางฟิสิกส์ที่หลากหลาย เนื่องจากสารประกอบออกไซด์ของวาเนเดียมประกอบไปด้วยหลายเฟสด้วยกัน ตั้งแต่ VO_2 ถึง V_2O_5 ดังนั้นจึงส่งผลให้สารประกอบวาเนเดียมออกไซด์น่าสนใจที่จะนำไปประยุกต์ใช้งานได้หลากหลายมากขึ้น ซึ่งพบว่า V_2O_5 มีความเสถียรมากที่สุด และวาเนเดียมออกไซด์นิยมนำไปประยุกต์ใช้งานทางแสง มีสมบัติทั้งความเป็นโลหะและ semiconductor การดูดซับความร้อนส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงสมบัติทั้งสองเนื่องจากการจัดตัวของอิเล็กตรอนเกิดการเปลี่ยนแปลงโดยมีกลไกคือเมื่อมีอุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิวิกฤต พันธะระหว่างวาเนเดียมจะเสถียรและยึดอิเล็กตรอนไว้แน่นจึงไม่สามารถนำไฟฟ้าได้ และเมื่ออุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิวิกฤต พันธะระหว่างวาเนเดียมจะแตกออกทำให้อิเล็กตรอนอิสระเกิดการนำไฟฟ้าและแสดงความเป็นโลหะ ในปัจจุบันมีการคิดค้นทำสารเคลือบกระจกด้วยวาเนเดียมไดออกไซด์เพื่อกันความร้อนแต่ไม่กันแสง โดยความร้อนจากดวงอาทิตย์จะสะท้อนหมดเมื่ออุณหภูมิสูงเกินกว่า 29 องศาเซลเซียส และเมื่อ

อุณหภูมิลดลงต่ำกว่า 29 องศาเซลเซียส จะยอมให้แสงและความร้อนผ่านเหมือนกระจกทั่วไป และนอกจากนี้ วาเนเดียมออกไซด์นิยมนำไปประยุกต์ในการทำแบตเตอรี่แบบทุติยภูมิ (แบตเตอรี่ที่สามารถชาร์จพลังงานใหม่ได้) ซึ่งสามารถเก็บพลังงานสำรองไว้

ดังนั้นผู้วิจัยมีความสนใจในการเตรียมฟิล์มของไทเทเนียมออกไซด์และวาเนเดียมออกไซด์ รวมทั้งหาเงื่อนไขที่เหมาะสมเพื่อการเตรียมฟิล์มที่มีประสิทธิภาพสูง และสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้อย่างมีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น

วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1) เพื่อศึกษาเทคนิคการเตรียมฟิล์มบางของไทเทเนียมออกไซด์ และวาเนเดียมออกไซด์
- 2) เพื่อศึกษาปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อการเตรียมฟิล์มบางของไทเทเนียมออกไซด์และวาเนเดียมออกไซด์
- 3) เพื่อศึกษาสมบัติทางแสง และวิเคราะห์ลักษณะของฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์และวาเนเดียมออกไซด์ที่สร้างขึ้น
- 4) เพื่อตีพิมพ์และเผยแพร่ผลงานวิจัยในวารสารต่างประเทศ และการประชุมสัมมนาทางวิชาการทั้งในและต่างประเทศ

บทที่ 2

ทบทวนวรรณกรรม

การศึกษาวิจัยเกี่ยวกับไทเทเนียมออกไซด์นั้น ได้มีการศึกษาอย่างกว้างขวางมาเป็นเวลานาน ไทเทเนียมออกไซด์ส่วนใหญ่จะเป็นสารประกอบไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ซึ่งเป็นออกไซด์ชนิดที่เรียกว่า n-type semiconductor ซึ่งจะเกิดปรากฏการณ์เปล่งแสง (luminescence light) ขึ้นโดยจะตอบสนองต่อแสงอัลตราไวโอเล็ต ซึ่งการให้แสงออกมานั้นจะมีค่าความยาวคลื่นในช่วง 300 ถึง 700 นาโนเมตร ซึ่งพบว่าค่าความยาวคลื่นเปลี่ยนไปเนื่องจากผลของการเปลี่ยนเฟสของไทเทเนียมไดออกไซด์ [14] และนอกจากนี้ยังศึกษาอิทธิพลของขนาดอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์จากการวิเคราะห์สมบัติทางแสง จากสเปกตรัมที่ได้ของ Photoluminescence พบว่าขนาดของอนุภาคเล็กลงจะตอบสนองต่อค่าความยาวคลื่นมีค่ามากขึ้น (shift toward) ซึ่งก็เป็นผลจากขนาดอนุภาค (size effect) [15] และผลของความหนาของฟิล์มที่มีผลต่อการเปล่งแสงพบว่าความหนาของฟิล์มมีค่ามากขึ้นก็ส่งผลตอบสนองต่อความยาวคลื่นจะให้ค่าที่สูงขึ้น อย่างเช่น พบว่าที่ความหนาของฟิล์มประมาณ 330 นาโนเมตรจะตอบสนองที่ความยาวคลื่น 313 นาโนเมตร และเมื่อความหนาของฟิล์มเพิ่มขึ้นถึง 600 นาโนเมตร จะตอบสนองที่ความยาวคลื่น 365 นาโนเมตรเป็นต้น [16] ต่อไปจะพิจารณาถึงโครงสร้าง พบว่าไทเทเนียมออกไซด์ส่วนใหญ่จะประกอบด้วยสองโครงสร้างที่เสถียร คือ รูไทล์ (rutile) และ อะนาเทส (anatase) ซึ่งจะเปล่งแสงออกมาที่ความยาวคลื่นต่างกันไป พบว่า โครงสร้างแบบรูไทล์ (rutile) จะให้ความยาวคลื่นที่ 314 นาโนเมตร และโครงสร้างอะนาเทส (anatase) จะตอบสนองต่อความยาวคลื่นที่ 399 นาโนเมตร นอกจากนี้เมื่อวิเคราะห์ด้วยเครื่อง x-ray photo spectroscopy ยืนยันต่อเฟสต่างๆ ที่เกิดขึ้นในฟิล์มของไทเทเนียมออกไซด์ ซึ่งแสดงพลังงานยึดเหนี่ยวของไทเทเนียมที่ 455.9, 456.7 และ 458.5 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งตรงกับฟิสิกของ Ti^{+4} , Ti^{+3} และ Ti^{+2} ซึ่งนั่นก็คือสารประกอบของ TiO_2 , Ti_2O_3 และ TiO ตามลำดับ

[17]ไทเทเนียมไดออกไซด์ในรูปแบบของอนุภาคมีความสามารถทางโฟโตแคตาลิสต์สูงสามารถเตรียมได้โดยวิธีการระเหยในสภาวะพลาสมาจากการอาร์ค (Arc plasma evaporation) [18][19] พบว่าการให้อุณหภูมิแก๊สไทเทเนียมไดออกไซด์ประมาณ 300 องศาเซลเซียสเพื่อให้เกิดการระเหยของไทเทเนียมไดออกไซด์แล้วไปตกเคลือบบนกระจกจะส่งผลให้เกิดความเป็นผลึกของ อนุภาคที่ดีที่สุด

มีการศึกษาผลของอุณหภูมิและความดันของก๊าซต่อการสังเคราะห์อนุภาคและรูปร่าง [19]พบว่าโครงสร้างของฟิล์มเปลี่ยนจากอสัณฐานเป็นอนุภาคเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 350 เป็น 500 องศาเซลเซียส และปรากฏรูปร่างเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นประมาณ 750-800 องศาเซลเซียส นอกจากนั้นความดันของก๊าซออกซิเจนยังส่งผลต่อโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์พบว่าเมื่อความดันของก๊าซออกซิเจนเพิ่มสูงขึ้นจะปรากฏความเป็นผลึกของโครงสร้างลดลง

นอกจากนั้นพบว่าความเป็นผลึกที่ดีจะส่งผลต่อปรากฏการณ์โฟโตแคตาไลติกที่ดีไปด้วย ไม่ว่าจะเป็นรูปร่าง, อนุภาคและรูปร่าง จากการทดลอง [20] พบว่า อนุภาค หรือ ส่วนผสมของอนุภาคและรูปร่างจะเป็นตัวแคตาลิสต์ที่ดี ได้ทำการทดลองหลังจากทำการสับเตอรริงไทเทเนียมไดออกไซด์แล้วนำไปอบอ่อนที่อุณหภูมิประมาณ 400 องศาเซลเซียสจะส่งผลให้เกิดผลึกในรูปแบบของอนุภาคที่ดี แต่อย่างไรก็ตาม ถ้าการสังเคราะห์ฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์จะส่งผลให้ปรากฏการณ์โฟโตแคตาไลติกต่ำเมื่อมีความเป็นอสัณฐานในฟิล์มนั้นเพิ่มมากขึ้น

ไทเทเนียมไดออกไซด์นิยมนำมาประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมสีแทนบ้าน, เครื่องสำอาง, อาหาร, เครื่องกรองน้ำ, สิ่งทอ, เซนเซอร์(Sensor) และชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ เป็นต้น เนื่องจากรูปร่างเป็นรูปแบบที่เสถียรที่อุณหภูมิและข้อดีหลายประการ เช่น ทนต่อสารเคมี มีดัชนีหักเหสูง ราคาถูก เป็นต้น [21]

สำหรับวาเนเดียมออกไซด์นั้นสมบัติที่น่าสนใจ คือ ความเป็นเฟสกึ่งเสถียร นั่นคือ มีการเปลี่ยนเฟสระหว่างความเป็นโลหะและเซมิคอนดักเตอร์หรือฉนวน เมื่อถึงอุณหภูมิวิกฤต (T_c)มีค่า

เท่ากับ 67 องศาเซลเซียส (340 เคลวิน) ซึ่งสมบัติเหล่านั้นมีประโยชน์และมีความสำคัญในการประยุกต์ใช้งานทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ และออปโตอิเล็กทรอนิกส์ พบว่า อุณหภูมิวิกฤตนั้นมีค่าแปรเปลี่ยนไป($T_c + \Delta T$) ตามความผลึกเดี่ยว (single crystal) มีค่า ΔT ประมาณ 1-2 องศาเซลเซียส หรือ พหุผลึก (polycrystalline) มีค่า ΔT ประมาณ 20-30 องศาเซลเซียสที่เกิดขึ้นในวานาเดียมออกไซด์ฟิล์ม [22] นอกจากนี้มีการศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงความหนาของฟิล์มวานาเดียมออกไซด์ที่มีอิทธิพลต่อการเปลี่ยนแปลงของค่าสัมประสิทธิ์การหักเห (refraction index) ส่งผลต่อการเปลี่ยนสีของฟิล์ม และนอกจากนี้ศึกษาผลของอุณหภูมิต่อค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้า (resistivity) พบว่า ค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้ามักลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น [23] วานาเดียมออกไซด์ยังมีสมบัติทางกลที่ดี อย่างเช่นต้านทานต่อการสึกหรอสูง ดังนั้นจึงเหมาะสมสำหรับงานพวกอุปกรณ์ทางแสง (optical devices) [24] กรณีการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบทางเคมีของวานาเดียมออกไซด์ฟิล์มจากอาศัยการวิเคราะห์ด้วย x-ray photo spectroscopy พบว่าอิทธิพลของความดันภายใต้แก๊สออกซิเจน ส่งผลให้เกิดความหลากหลายของออกไซด์เกิดขึ้น เนื่องจากความดันของแก๊สออกซิเจนมีผลต่อการเติบโตของออกไซด์วานาเดียม [25]

จากการทบทวนเอกสารทางวิชาการที่ผ่านมาพบว่าไทเทเนียมออกไซด์และวานาเดียมออกไซด์มีความหลากหลายในโครงสร้างเป็นอย่างมาก เนื่องจากเป็นโลหะทรานซิชันที่มีเลขออกซิเดชันหลายค่า ดังนั้นเมื่อโลหะเหล่านี้เกิดออกไซด์จึงเป็นสารประกอบที่มีความหลากหลาย โดยเฉพาะอย่างยิ่งสมบัติทางด้านแสงของสารประกอบไทเทเนียมออกไซด์ หรือความเป็นเฟสกึ่งเสถียรของวานาเดียมออกไซด์ ทำให้สารประกอบเหล่านี้มีความน่าสนใจเป็นอย่างมากต่องานวิจัยและนำไปสู่การพัฒนาเพื่อให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้นและนำไปประยุกต์ใช้งานได้เป็นอย่างดี

บทที่ 3

วิธีการทดลอง

บทนี้จะกล่าวถึงขั้นตอนการเตรียมฟิล์มของโลหะผสมระหว่างทองกับวาเนเดียม และทองกับวาเนเดียมออกไซด์ รวมทั้งฟิล์มไทเทเนียมออกไซด์ นอกจากนี้ยังกล่าวถึงเทคนิคที่ใช้ในการหาลักษณะเฉพาะของฟิล์มดังกล่าว

วัสดุและอุปกรณ์

1. แผ่นซิลิกอนเวเฟอร์
2. โลหะวาเนเดียม ทอง
3. แผ่นโลหะไทเทเนียม
4. สารเคมีต่างๆ เช่น แอลกอฮอล์ และอะซิโตน
5. ก๊าซต่างๆ เช่น อาร์กอน ไนโตรเจน และออกซิเจน
6. กระดาษทรายเบอร์ 400 600 800 และ 1000
7. ผงอะลูมินาและผ้าขัด
8. เครื่องแก้วและอุปกรณ์ที่เก็บสารตัวอย่าง
9. เครื่องตัดละเอียด
10. เครื่องสเปกโตรริงแบบกระแสดตรง
11. เตาเผาอุณหภูมิสูง

3.1 การเตรียมฟิล์มโลหะผสมระหว่างทองกับวาเนเดียม และทองกับวาเนเดียม ออกไซด์ด้วยเทคนิคสปัตเตอร์ริงแบบกระแสตรง

การเตรียมชิ้นตัวอย่าง

1. เตรียมแผ่นซิลิกอนเวเฟอร์ให้มีขนาด 5 มม x 5 มม
2. ทำความสะอาดแผ่นซิลิกอนด้วยแอลกอฮอล์ และทำชิ้นงานให้แห้งโดยอาศัยก๊าซไนโตรเจน
3. ติดแผ่นซิลิกอนลงบนที่วางชิ้นงานเพื่อเตรียมนำเข้าสู่เครื่องสปัตเตอร์ริง

การเตรียมฟิล์มโลหะผสมระหว่างทองกับวาเนเดียม และทองกับวาเนเดียมออกไซด์

1. นำแผ่นซิลิกอนที่เตรียมไว้เข้าสู่เครื่องสปัตเตอร์ริง และปรับความดันบรรยากาศภายในก่อนทำการทดลองมีค่าประมาณ 10^{-8} Torr
2. หลังจากนั้นปล่อยก๊าซอาร์กอนไหลเข้าสู่ระบบจนกระทั่งมีความดันประมาณ 4×10^{-3} Torr เพื่อใช้ในการเตรียมฟิล์มของแข็งผสมระหว่างทองกับวาเนเดียม (เป็นการสปัตเตอร์ริงร่วมกันระหว่างทองกับวาเนเดียม)
3. ให้พลังงานแก่ระบบและปรับส่วนผสมระหว่าง Au และ V ดังนี้ Au, Au-0.25at%V, Au-0.65at%V, Au-1.4at%V, Au-2.2at%V และ Au-4.6at%V ให้ฟิล์มดังกล่าวมีความหนา 500 นาโนเมตร
4. เตรียมฟิล์มระหว่าง $Au-xVO_x$ โดยให้ก๊าซออกซิเจนเข้าไปในระบบจนกระทั่งมีความดันเท่ากับ 1×10^{-4} Torr เพื่อให้ก๊าซออกซิเจนทำปฏิกิริยากับวาเนเดียม และให้พลังงานแก่ระบบ ปรับส่วนผสมของฟิล์มดังนี้ Au-2.3at%VO_x และ Au-4.0at%VO_x โดยให้ฟิล์มหนาเท่ากับ 500 นาโนเมตร

5. นำชิ้นงาน จากข้อ 3 และ ข้อ 4 ไปอบอ่อน (Anneal) ที่อุณหภูมิ 200 และ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
6. หลังจากนั้นวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะทางด้านความต้านทานทางไฟฟ้า (Resistivity) ความแข็งระดับนาโน ด้วย 4-Point Probe และ Nanohardness ตามลำดับ
7. หาดองค์ประกอบของเฟส ศึกษาโครงสร้างจุลภาคและลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ (XRD), การเลี้ยวเบนของลำอิเล็กตรอน (SAED) และ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ตามลำดับ
8. วิเคราะห์ผลการทดลอง โดยศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างส่วนผสมของทอง วาเนเดียม และวาเนเดียมออกไซด์ต่อสมบัติทางไฟฟ้าและเชิงกล

3.2 การเตรียมไทเทเนียมออกไซด์

การเตรียมชิ้นตัวอย่าง

1. ตัดแผ่นโลหะไทเทเนียมให้มีขนาด 1 ซม x 1 ซม
2. ขัดผิวโลหะให้เรียบด้วยกระดาษตั้งแต่เบอร์ 400 600 800 และ 1000 ตามลำดับ
3. นำชิ้นงานจาก ข้อ 2 ขัดเงา ด้วยผงอะลูมินาขนาด 0.3 ไมโครเมตร
4. ทำความสะอาดชิ้นงานด้วยอะซิโตน และแอลกอฮอล์ ตามลำดับ หลังจากนั้นเป่าให้แห้ง

การเตรียมฟิล์มไทเทเนียมออกไซด์

1. เตรียมฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยเทคนิคการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 400 500 600 และ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

2. ศึกษาองค์ประกอบเฟส และองค์ประกอบธาตุบนฟิล์มด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) และเทคนิคพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (EDS)
3. ศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และกล้องจุลทรรศน์แบบอะตอมมิกฟอร์ซ (AFM)
4. ศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของฟิล์มด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)
5. ศึกษาองค์ประกอบของเฟสด้วยเทคนิคการกระเจิงแบบรามาน (Raman)
6. วิเคราะห์และศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมต่อการเตรียมฟิล์มไทเทเนียมออกไซด์และสรุปผลการทดลอง

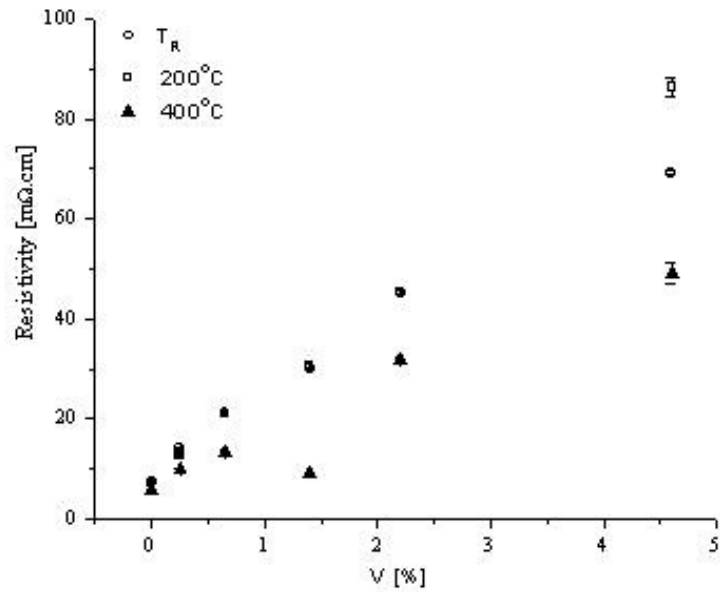
บทที่ 4

ผลการทดลองและวิเคราะห์

บทนี้จะกล่าวถึงผลการวิเคราะห์จากเทคนิคต่างๆ บนฟิล์มสารละลายของแข็งของทองคำกับวาเนเดียม (Au-V) และ ทองคำกับวาเนเดียมออกไซด์ (Au-VO_x) เตรียมโดยเทคนิคสปีดเตอริงแบบกระแสดตรง ซึ่งจะเป็นการวิเคราะห์ผลของการอบอ่อน (Anneal) ที่มีต่อสมบัติทางไฟฟ้า สมบัติทางกล รวมทั้งโครงสร้างทางจุลภาคและองค์ประกอบเฟส และฟิล์มของ TiO₂ เตรียมโดยการเผาแคลไซน์ และศึกษาผลของอุณหภูมิการเผาที่มีต่อองค์ประกอบเฟส โครงสร้างจุลภาค และลักษณะทางสัณฐานวิทยา ดังรายละเอียดข้างล่าง

4.1 การเตรียมฟิล์ม Au-V และ Au-VO_x ด้วยเทคนิคสปีดเตอริงแบบกระแสดตรง

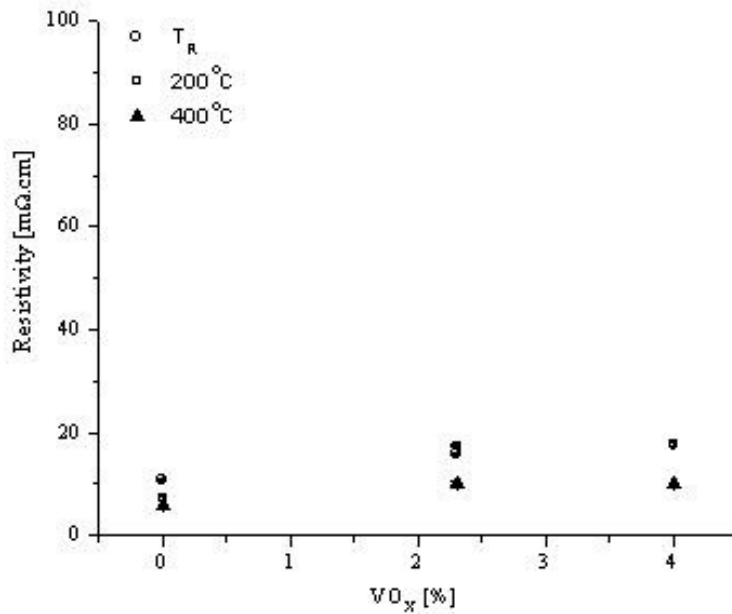
ผลของการวัดค่าความต้านทานทางไฟฟ้า (Resistivity) ด้วยเทคนิค 4-point probe บนฟิล์มที่ได้โดยมีการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนผสมระหว่าง Au กับ V ดังนี้ Au, Au-0.25at%V, Au-0.65at%V, Au-1.4at%V, Au-2.2at%V และ Au-4.6at%V และศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการอบอ่อนต่อความต้านทานทางไฟฟ้า แสดงดังรูปที่ 4.1.1



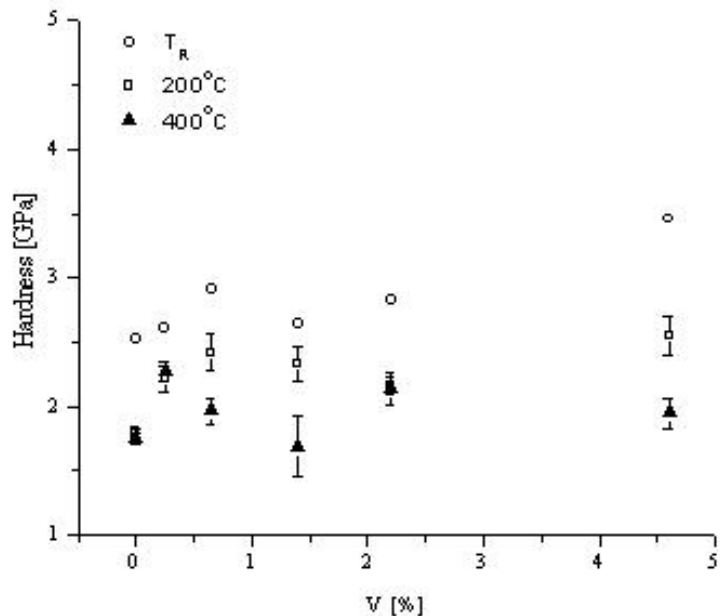
รูปที่ 4.1.1 ความต้านทานทางไฟฟ้าของฟิล์ม Au, Au-0.25at%V, Au-0.65at%V, Au-1.4at%V, Au-2.2at%V และ Au-4.6at%V ก่อน และหลังการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 200 และ 400 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

จากผลการทดลองพบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณของ V มากขึ้น พบว่าค่าความต้านทานทางไฟฟ้ามีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเช่นกัน หลังจากอบอ่อนที่อุณหภูมิ 200 และ 400 องศาเซลเซียสค่าความต้านทานทางไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเพิ่มขึ้นของ V แต่อย่างไรก็ตาม ค่าความต้านทานทางไฟฟ้า (ที่อุณหภูมิห้อง, T_R) มีค่าน้อยกว่าก่อนอบอ่อน และค่าความต้านทานของทองบริสุทธิ์ (Au) นั้นมีค่าไม่แตกต่างไม่ว่าก่อนและหลังอบอ่อน มีค่าประมาณ $7.2 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ สำหรับ Au-xV ($x = 0.25, 0.65, 1.4, 2.2$ และ 4.6) หลังจากการอบอ่อนและเมื่อมีปริมาณของ V เพิ่มขึ้น ค่าความต้านทานทางไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้น โดยที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสค่าความต้านทานทางไฟฟ้ามีแนวโน้มน้อยที่สุดบนฟิล์มบางของ Au-0.25at%V, Au-0.65at%V, Au-1.4at%V, Au-2.2at%V และ Au-4.6at%V

ความต้านทานทางไฟฟ้าของ Au, Au-2.30at%VO และ Au-4.0at%VOx ก่อนและหลังอบ
 อ่อนที่อุณหภูมิ 200 และ 400 องศาเซลเซียส มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อย สำหรับ Au-4.0at%VOx
 ก่อนอบอ่อน (T_R) และหลังจากการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 200 และ 400 องศาเซลเซียส มีค่าความ
 ต้านทานไฟฟ้าเท่ากับ $17.3 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$, $17.7 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ และ $10.2 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ ตามลำดับ แสดงดังรูปที่
 4.1.2

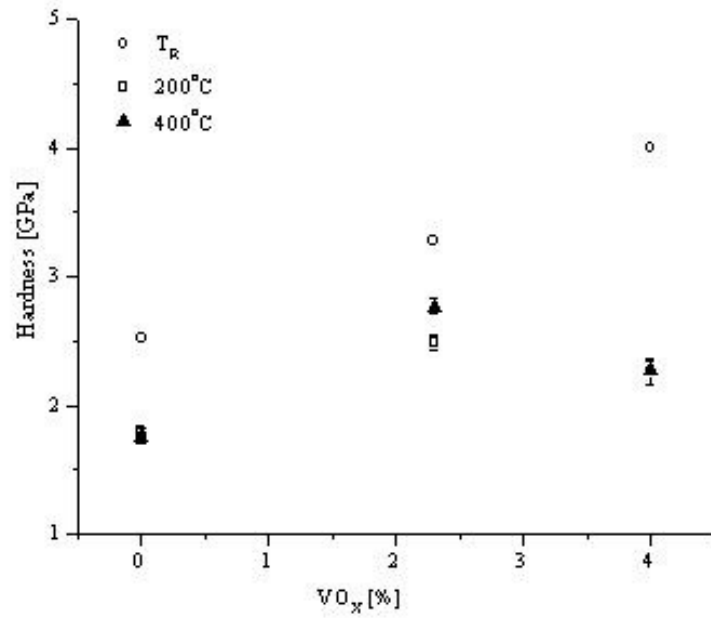


รูปที่ 4.1.2 ความต้านทานทางไฟฟ้าของ Au, Au-2.30at%VO และ Au-4.0at%VOx ก่อน
 และหลังการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 200 และ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

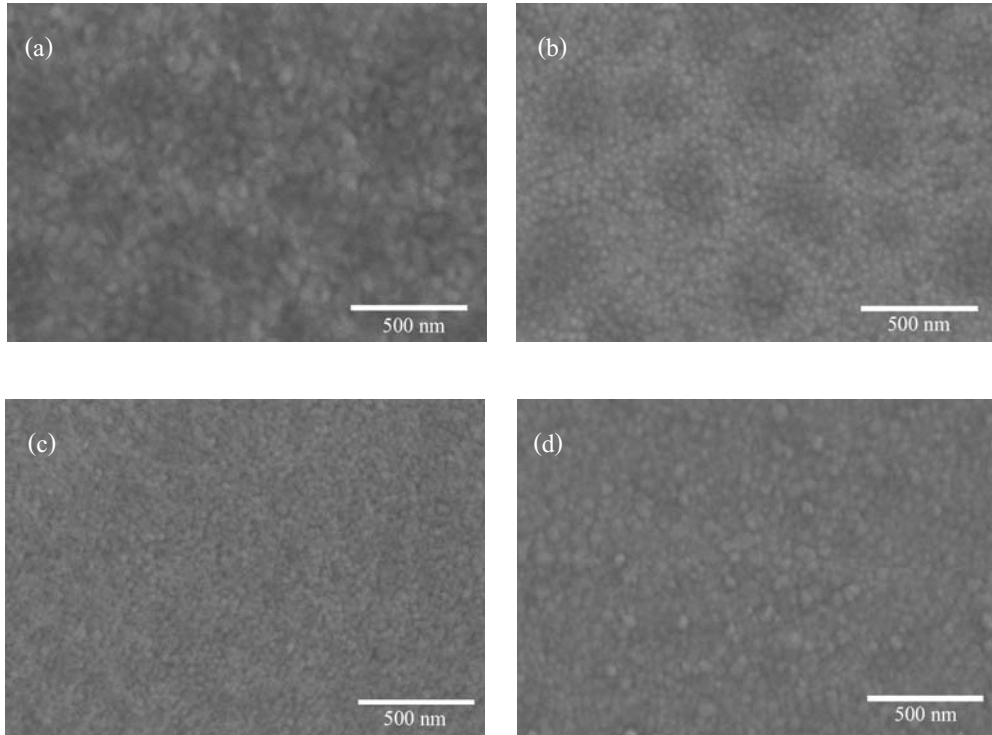


รูปที่ 4.1.3 ค่าความแข็งของฟิล์ม Au, Au-0.25at%V, Au-0.65at%V, Au-1.4at%V, Au-2.2at%V และ Au-4.6at%V ก่อนและหลังการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 200 และ 400 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

จากการทดลองค่าความแข็งของฟิล์ม Au, Au-0.25at%V, Au-0.65at%V, Au-1.4at%V, Au-2.2at%V และ Au-4.6at%V พบว่ามีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ V ที่เพิ่มขึ้น โดยที่ค่าความแข็งก่อนอบอ่อน จะมีค่ามากที่สุดตามด้วยอบอ่อนที่อุณหภูมิ 200 และ 400 องศาเซลเซียส แสดงดังรูปที่ 4.1.3 ฟิล์มของทองบริสุทธิ์ก่อนที่อุณหภูมิห้องมีค่าความแข็งเท่ากับ 2.52 GPa และหลังจากอบอ่อนที่ 200 และ 400 องศาเซลเซียส มีค่าความแข็งลดลงเท่ากับ 1.80 GPa และ 1.75 GPa ตามลำดับ จากรูปที่ 4.1.4 ค่าความแข็งของฟิล์ม Au, Au-2.30at%VO_x และ Au-4.0at%VO_x พบว่าค่าความแข็งมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ VO_x มีค่าสูงสุดเท่ากับ 4.00 GPa บนฟิล์มของ Au-4.0at%VO_x แต่หลังจากอบอ่อนที่อุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นค่าความแข็งมีค่าลดลง

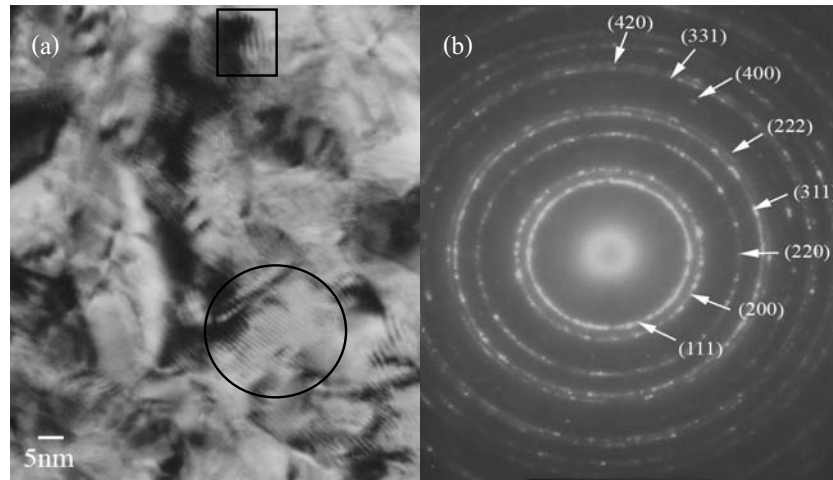


รูปที่ 4.1.4 ค่าความแข็งของฟิล์ม Au, Au-2.30at%VO_x และ Au-4.0at%VO_x ก่อนและหลังการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 200 และ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



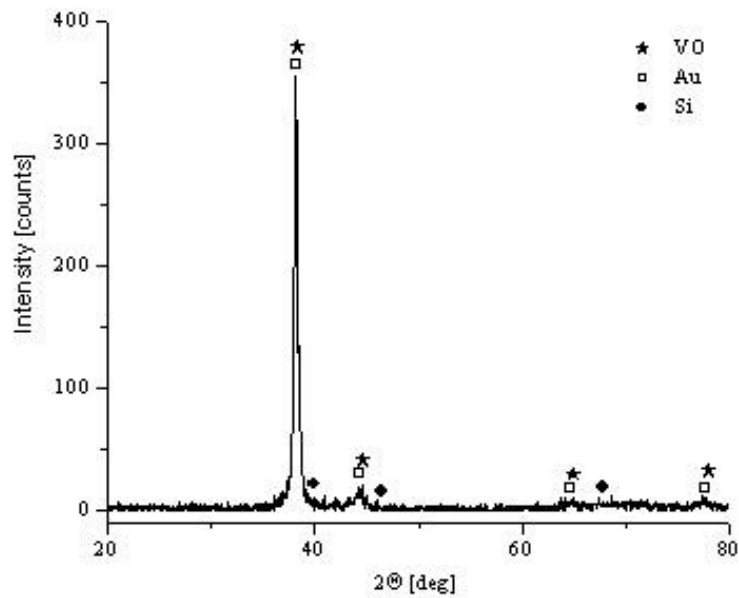
รูปที่ 4.1.5 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของ (a) Au, (b) Au-0.65at%V, (c) Au-4.60at%V และ(d) Au-4.00%VO_x หลังจากผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

ภาพถ่าย SEM บนฟิล์มของ Au, Au-0.65at%V และ Au-4.60at%V แสดงดังรูปที่ 4.15 (a), (b) และ (c) ตามลำดับ พบว่า จากภาพ (a) บนฟิล์มทองบริสุทธิ์ ประกอบด้วยอนุภาคระดับนาโน มีขนาดเท่ากับ 56 นาโนเมตร และเมื่อมีปริมาณของ V มากขึ้นเป็น 0.65at%V และ 4.60at%V ส่งผลให้อนุภาคมีขนาดลดลงดังรูป (b) และ (c) ตามลำดับ นอกจากนี้ ภาพ (d) ของ ฟิล์ม Au-4.00%VO_x หลังจากผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่า ขนาดของอนุภาคใหญ่ และขรุขระมากกว่า เมื่อเปรียบเทียบกับ Au-4.60at%V



รูปที่ 4.1.6 (a) ภาพถ่ายกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) และ (b) สเปกตรัมของการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน (SAED) ของ Au-4.00%VO_x ที่ไม่ได้ผ่านการอบอ่อน

จากรูปที่ 4.1.6 (a) แสดงภาพถ่าย TEM ของ Au-4.00%VO_x ประกอบด้วยอนุภาคขนาดเล็กระดับนาโน และภาพถ่าย TEM มีสีขาว เทา และสีดำเข้มแสดงให้เห็นถึงความขรุขระบนฟิล์มดังกล่าว จากภาพ (b) ผลของ SAED แสดงถึงความเป็ผลึกของฟิล์มดังจะเห็นได้จากการเลี้ยวเบนของลำอิเล็กตรอน และเมื่อนำลักษณะการเลี้ยวเบนไปคำนวณเพื่อหาระนาบของผลึก และเปรียบเทียบกับ JCPDS ปรากฏระนาบผลึก ดังนี้ (111), (200), (220), (311), 222), (400), (331) และ (420) ซึ่งแสดงถึงผลึกของทองที่มีโครงสร้างแบบคิวบิก โดยที่ระนาบ (111) จะมีความเข้มสูงสุด และไม่พบเฟสของ VO_x เนื่องจากมีปริมาณที่น้อยมาก

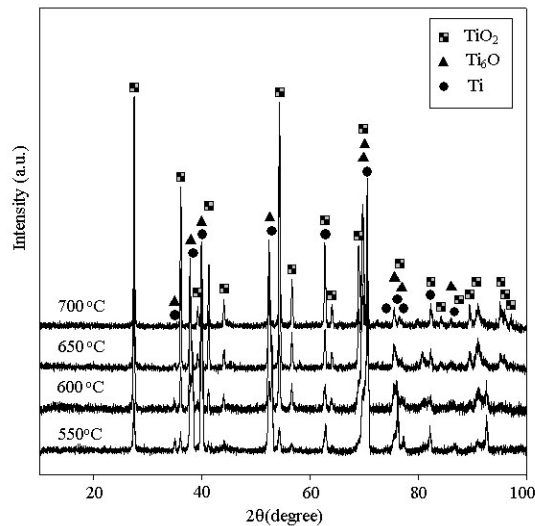


รูปที่ 4.1.7 สเปกตรัมของการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของ Au-4.00%VO_x ที่ไม่ได้ผ่านการอบอ่อน

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของ Au-4.00%VO_x ที่ก่อนการอบอ่อน แสดงดังรูปที่ 4.1.7 พบเฟสของทอง และมีระนาบ (111) ชัดสุด ที่ 2θ เท่ากับ 38.1 องศา และไม่พบเฟสของ VO_x เนื่องจากมีปริมาณไม่มากนัก ซึ่งผลการวิเคราะห์ด้วย XRD มีความสอดคล้องกับ SAED

4.2 ฟิล์มของไทเทเนียมออกไซด์

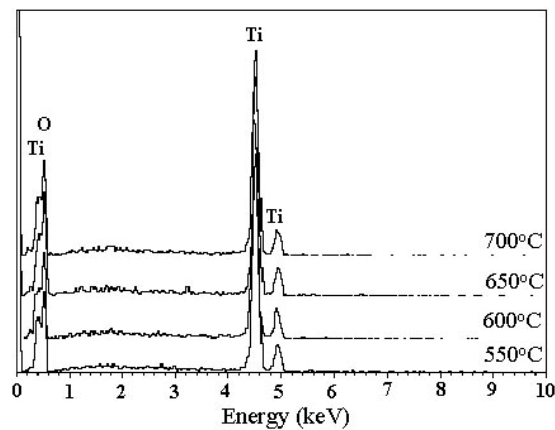
งานวิจัยในโครงการยังมีการเตรียมฟิล์มของไทเทเนียมไดออกไซด์เพิ่มเติมอีก ซึ่งจะศึกษาผลของตัวแปรคือ อุณหภูมิ ของการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ เช่น 550 600 650 และ 700 องศาเซลเซียส ตามลำดับ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง หลังจากนั้น ศึกษาถึงองค์ประกอบ เฟส ธาตุ และสัญญาณวิทยานบนพื้นผิวของฟิล์มที่เตรียมขึ้น



รูปที่ 2.1.1 สเปกตรัมของการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของฟิล์ม TiO_2 ที่ได้จากการเตรียมที่อุณหภูมิต่างๆ

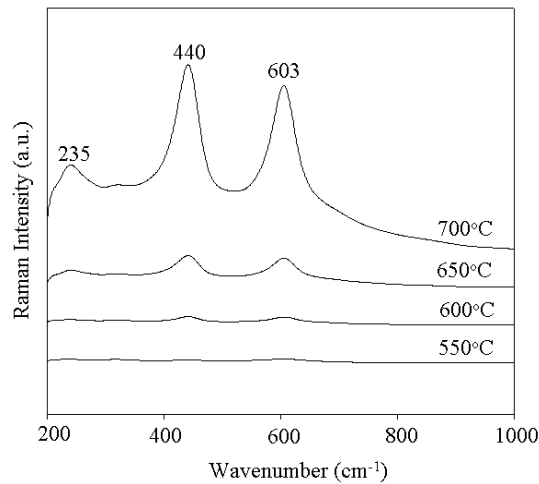
จากรูปที่ 2.1.1 สเปกตรัมของการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ บนฟิล์ม TiO_2 เตรียมที่อุณหภูมิ 550 ถึง 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบเฟสของ TiO_6 และ Ti บนฟิล์มที่เตรียมที่อุณหภูมิ 550 และ 600 องศาเซลเซียส ซึ่ง TiO_6 ที่พบนั้นเมื่อนำไปเปรียบเทียบกับ JCPDS สอดคล้องกับหมายเลข 72-1807 และมีปริมาณค่อนข้างต่ำ และที่อุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นเท่ากับ 650 และ 700 องศาเซลเซียส พบเฟสของไทเทเนียมแบบรูไทล์ TiO_2 มีโครงสร้างเตตระโกนอล (Tetragonal) มีความเข้มระนาบผลึก (110) สูงสุดที่ 2θ เท่ากับ 27.46 องศา ซึ่งสอดคล้องกับ

หมายเลข 04-0551 ของ JCPDS ปริมาณของเฟสรูไทล์ TiO_2 เพิ่มมากขึ้นเมื่อใช้อุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มขึ้น นอกจากนี้พบเฟสของ Ti ที่เป็นแผ่นรองรับ เนื่องจากรังสีเอกซ์มีพลังงานสูงมากที่จะทะลุชั้นฟิล์มลงไปถึงแผ่นรองรับ สเปคตรัมที่ได้จากการวิเคราะห์มีลักษณะแหลมซึ่งแสดงถึงความเป็นผลึกของชั้นฟิล์ม



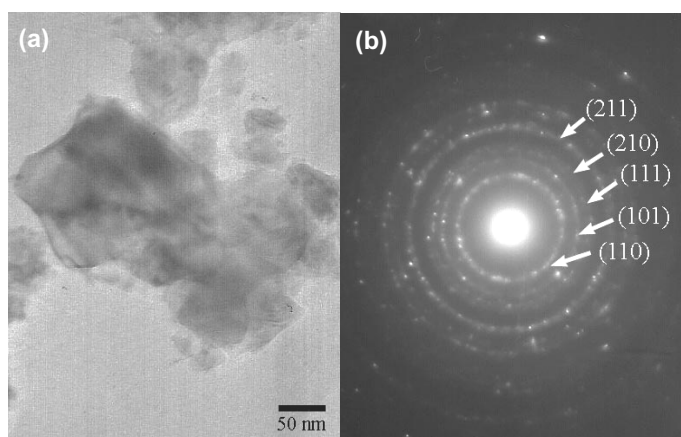
รูปที่ 4.2.2 สเปคตรัมจากพลังงานของรังสีเอกซ์ (EDS) บนฟิล์มที่ได้จากการเตรียมที่อุณหภูมิต่างๆ

จากรูปที่ 4.2.2 แสดงสเปคตรัมจากพลังงานรังสีเอกซ์ (EDS) บนฟิล์มเตรียมที่อุณหภูมิตั้งแต่ 550 ถึง 700 องศาเซลเซียส พบว่าชั้นฟิล์มประกอบด้วยธาตุของ ไทเทเนียม (Ti) และออกซิเจน (O) และความเข้มสเปคตรัมของออกซิเจนเพิ่มสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้น ซึ่งผลวิเคราะห์ด้วย EDS สันับสนุนผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ในการเกิดสารประกอบไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2)

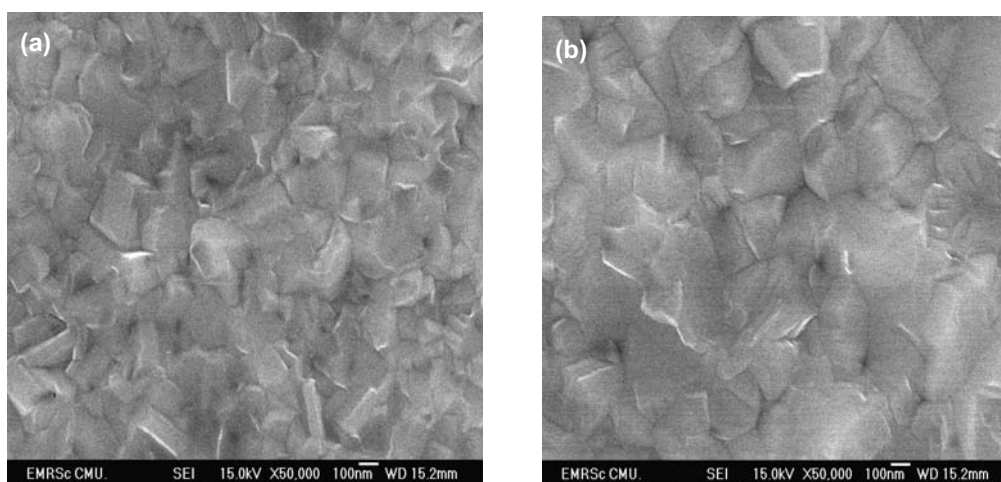


รูปที่ 4.2.3 สเปกตรัมจากเทคนิคการกระเจิงแบบรามานบนฟิล์มของ TiO_2 ที่ได้จากการเตรียมที่ อุณหภูมิต่างๆ

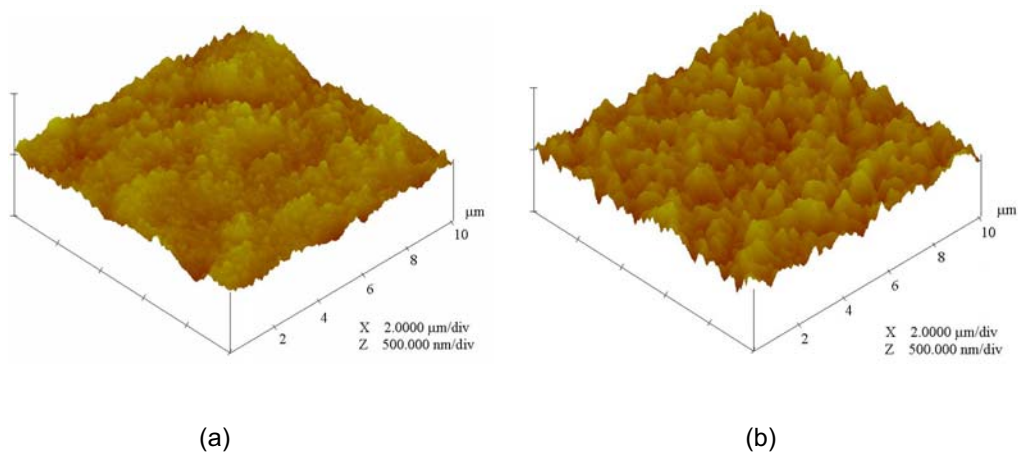
จากรูปที่ 4.2.3 แสดงสเปกตรัมได้จากการกระเจิงแบบรามานบนฟิล์มของ TiO_2 เตรียมที่ อุณหภูมิ 550 ถึง 700 องศาเซลเซียส พบว่า ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียสไม่ปรากฏพีคใดๆ เลย แต่เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นถึง 700 องศาเซลเซียสปรากฏพีค ตรงตำแหน่งเลขคลื่น (Wavenumber) ที่ 235 440 และ 603 cm^{-1} ซึ่งตรงกับสเปกตรัมของเฟสรูไทล์ จากรูปที่ 4.2.4 (a) ภาพถ่าย TEM บนฟิล์มที่เตรียมที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส แสดงให้เห็นขนาดของอนุภาคค่อนข้างใหญ่และ ชรุขระ ส่วนภาพ (b) แสดงสเปกตรัมของการเลี้ยวเบนของลำอิเล็กตรอน (SAED) ของฟิล์ม TiO_2 ที่ อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส พบว่าชั้นฟิล์มที่สภาวะนี้มีความเป็นพหุผลึก (Polycrystalline) ซึ่ง แสดงแบบการเลี้ยวเบนเป็นวงตรงกับเฟสของรูไทล์ TiO_2 ซึ่งสอดคล้องกับเฟสที่พบจากการ วิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD



รูปที่ 2.1.4 (a) ภาพถ่ายกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) และ (b) สเปกตรัมของการเลี้ยวเบนของลำอิเล็กตรอน (SAED) ของฟิล์ม TiO_2 เตรียมที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส



รูปที่ 2.1.5 (a) และ (b) ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของฟิล์ม TiO_2 ที่อุณหภูมิ 650 และ 700 องศาเซลเซียส ตามลำดับ



รูปที่ 2.1.6 (a) และ (b) ภาพถ่ายจากเทคนิคจุลทรรศน์แบบอะตอมมิกฟอรัซ (AFM) ของฟิล์ม TiO_2 ที่อุณหภูมิ 650 และ 700 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

ลักษณะทางสัณฐานวิทยาบนฟิล์มแสดงดังรูปที่ 2.1.5 ภาพถ่าย SEM ของฟิล์ม TiO_2 ที่อุณหภูมิ 650 และ 700 องศาเซลเซียส พบว่าชั้นฟิล์มประกอบด้วยอนุภาคที่มีการจัดเรียงตัวกันอย่างหนาแน่น รูปร่างเป็นเหลี่ยมมุม ไม่แน่นอน และมีขนาดของอนุภาคค่อนข้างใหญ่ระหว่าง 192 ถึง 252 นาโนเมตร นอกจากนี้พบว่าผิวของชั้นฟิล์มค่อนข้างหยาบซึ่งแสดงจากการวัดด้วยเทคนิคจุลทรรศน์แบบอะตอมมิกฟอรัซ (AFM) โดยมีค่าความหยาบเพิ่มสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเคลือบเพิ่มขึ้น มีค่าตั้งแต่ 22.530 นาโนเมตร ถึง 44.503 นาโนเมตร ซึ่งฟิล์มที่เตรียมที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส มีค่าความหยาบสูงสุด แสดงดังรูปที่ 2.1.6

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

5.1 พิล์มของสารละลายของแข็งทองกับวาเนเดียม และทองกับวาเนเดียมออกไซด์ ด้วยเทคนิคสัปดาห์เตอริงแบบกระแสดตรง

- สามารถเตรียมฟิล์มของ Au, Au-0.25at%V, Au-0.65at%V, Au-1.4at%V, Au-2.2at%V และ Au-4.6at%V ด้วยเทคนิคสัปดาห์เตอริงแบบกระแสดตรงได้ พบว่าค่าความต้านทานทางไฟฟ้ามีค่าสูงขึ้นเมื่อมีปริมาณของ V เพิ่มมากขึ้น และค่าความแข็งมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ V เช่นกัน
- สามารถเตรียมฟิล์มของ Au, Au-2.30at%VO_x และ Au-4.0at%VO_x ภายใต้บรรยากาศของก๊าซออกซิเจนเพื่อให้เกิดเป็นสารประกอบออกไซด์ของวาเนเดียมด้วยเทคนิคสัปดาห์เตอริง พบว่าค่าความต้านทานทางไฟฟ้าและค่าความแข็งเพิ่มสูงขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของ V
- ผลจากการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 200 และ 400 องศาเซลเซียส ส่งผลต่อค่าความต้านทานไฟฟ้า ทำให้ฟิล์มที่เตรียมนั้นมีค่าความต้านทานทางไฟฟ้าลดลง เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการอบอ่อนสูงขึ้น เช่นเดียวกับค่าความแข็งของฟิล์มมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิที่ทำการอบอ่อนเพิ่มสูงขึ้น
- จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD และ SAED บนฟิล์มของ Au-4.0at%VO_x พบเฟสของทองบริสุทธิ์ แต่ไม่ปรากฏเฟสของ VO_x เนื่องจากมีปริมาณค่อนข้างน้อย

และนอกจากนี้แสดงถึงความเป็นพหุผลึก (Polycrystalline) บนชั้นฟิล์มซึ่งแสดงให้เห็นจากรูปแบบการเลี้ยวเบนจากเทคนิค SAED

- ลักษณะทางสัณฐานวิทยาพบว่าชั้นฟิล์มประกอบด้วยอนุภาคขนาดเล็กระดับนาโน มีขนาดน้อยกว่า 100 นาโนเมตร

5.2 ฟิล์มของไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2)

- สามารถเตรียมฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ TiO_2 จากเทคนิคการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 650 ถึง 700 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 4 ชั่วโมง
- ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD และ SAED แสดงให้เห็นถึงการตรวจพบเฟสของรูไทล์ TiO_2 ซึ่งจากทั้งสองเทคนิคยืนยันการเกิดเฟสดังกล่าว และมีเฟสของรูไทล์ปริมาณเพิ่มขึ้นเมื่อเผาที่อุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น นอกจากนี้การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการกระเจิงแบบรามานแสดงสเปกตรัมที่มีความสอดคล้องกับเฟสของรูไทล์
- อนุภาคบนชั้นฟิล์มที่เตรียมได้มีขนาด 192 ถึง 252 นาโนเมตร อนุภาคมีการจัดเรียงตัวค่อนข้างหนาแน่น และค่อนข้างหยาบ โดยวัดความหยาบมีค่าระหว่าง 22.530 ถึง 44.503 นาโนเมตร และที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสจะมีความหยาบมากที่สุด

เอกสารอ้างอิง

- [1] C. T. Wang, H. H. Huang, *J. Non-Crystalline Solids*. 354 (2008) 3336-3342.
- [2] C. V. S. Reddy, S. Mho, R. R. Kalluru, Q. L. Williams, *J. Power Sources*. 179 (2008) 854-857.
- [3] L. Ottaviano, A. Pennisi, F. Simone, A. M. Salvi, *Optical Materials*. 27 (2004) 307-313.
- [4] F. Gracia, J. P. Holgado, L. Contreras, T. Girardeau, A. R. Gonzalez-Elipe, *Thin Solid Films*. 429 (2003) 84-90.
- [5] S. Beke, L. Korosi, S. Papp, L. Nahai, A. Oszko, J. G. Kiss, V. Safarow, *Applied Surface Science*. 254 (2007) 1363-1368.
- [6] ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (เอ็มเทค) สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี, พจนานุกรมศัพท์วัสดุศาสตร์. บริษัทซีเอ็ดยูเคชั่น จำกัด (มหาชน). กรุงเทพฯ. 2548.
- [7] C. S. Lee, J. Kim, J. Y. Son, W. Choi, H. Kim, *Applied Catalysis B: Environment*. 91 (2009) 628-633.
- [8] R. S. Mane, O. S. Joo, S. K. Min, C. D. Lokhande, S. H. Han, *Applied Surface Science*. 253 (2006) 581-285.
- [9] C. Lu, Z. Chen, *Sensors and Actuators*. 140 (2009) 109-115.
- [10] S. S. Lin, S. C. Chen, Y. H. Hung, *Ceramics International*. 35 (2009) 1581-1586.

- [11] W. Chaisan, Preparation and characterization of ceramics of nanocomposites in the PZT-BT and $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ systems, Thesis (Doctor of Philosophy (Materials Science)), Chiang Mai University. 2006.
- [12] สิริชัย ภิบาลจอมมี, การกำจัดสีของน้ำเสียสีย้อมด้วยกระบวนการโฟโตแคตาไลติกโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์, วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต, คณะวิศวกรรมศาสตร์, มหาวิทยาลัยเชียงใหม่. 2543.
- [13] J. Cui, D. Da, W. Jiang, Applied Surface Science. 133 (1998) 225-229.
- [14] M. Ueda, T. Ohtsuka, Corrosion Science. 44 (2002) 1633-1638.
- [15] M. A. Khan, H. T. Jung, O. B. Yang, Chemical Physics Letters. 458 (2008) 134-137.
- [16] P. S. Shinde, S. B. Sadale, P. S. Patil, P. N. Bhosale, A. Bruger, M. N. Spallart, C. H. Bhosale, Solar Energy Materials and Solar Cells. 92 (2008) 283-290.
- [17] P. M. Kumar, S. Badrinarayanan, M. Sastry, Thin Solid Films. 358 (2000) 122-130.
- [18] T. Miyata, s. Tsukada, T. Minami, Thin Solid Films. 496 (2006) 136-140.
- [19] H. Long, G. Yang, A. Chen, Y. Li, P. Lu, Thin Solid Films, 517 (2008) 745-749.
- [20] K. Eufinger, D. Poelman, H. Poelman, R. D. Gryse, G. B. Marin, Applied Surface Science. 254 (2007) 148-152.
- [21] R. S. Mane, O. S. Joo, S. K. Min, C. D. Lokhande, S. H. Han, Applied Surface Science. 253 (2006) 581-585.
- [22] A. Ilinski, F. S. Andrade, E. Shadrin, V. Klimov, J. Non-Crystalline Solids. 338-340 (2004) 266-268.

- [23] G. Golan, A. Axelevitch, B. Sigglov, B. Gorenstein, *Microelectronic Journal*. 34 (2003) 255-258.
- [24] V. V. Atuchin, B. M. Ayupov, V. A. Kochubey, L. D. Pokrovsky, C. V. Ramana, Y. M. Rumiantsev, *Optical Materials*. 30 (2008) 1145-1148.
- [25] Y. L. Wang, X. K. Chen, M. C. Li, R. Wang, G. Wu, J. P. Yang, W. H. Han, S. Z. Cao, L. C. Zhao, *Surface & Coatings Technology*. 201 (2007) 5344-5347.

Output ที่ได้จากโครงการวิจัย

งานวิจัยในโครงการนี้ผู้วิจัยมีความสนใจในการเตรียมฟิล์มของ Au-V และ Au-VOx โดยเทคนิคสเปคเตอรริง และเตรียมฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยเทคนิคการเผาเคลือบที่อุณหภูมิต่างๆ ซึ่งมีOutput ที่ได้จากโครงการวิจัยซึ่งได้สรุปเป็นรายปีดังนี้

Output ในรอบ 1 ปี

ผู้วิจัยได้รับการตีพิมพ์ผลงานวิจัย จำนวน 1 เรื่อง มี Impact factor เท่ากับ 0.368

- [1] **S. Narksitipan**, T. Bannuru, W. L. Brown, R. P. Vinci and S.Thongtem, Deposition of Au, Au-V and Au-VOx on Si wafers by co-sputtering technique, *Materials Science-Poland* 2009; **27**: 487-491.

Output ในรอบ 2 ปี

ผู้วิจัยได้รับการตีพิมพ์ผลงานวิจัยลงใน Conference proceeding ดังนี้

- [1] **Suparut Narksitipan**, Characterization of Titanium Dioxide Nanoceramics Thin Films, *The 10th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity (RCBJSF10)*, Yokohama, Japan. June, 2010.
- [2] **Suparut Narksitipan** and Somchai Thongtem, Preparation and characterization of Rutile TiO₂ nano thin films, *Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies*, Toyama, Japan. June, 2010.
- [3] **Suparut Narksitipan** and Somchai Thongtem, *The influence of temperature on the phase compositions of titanium dioxide films*, *The 36th Congress on Science and Technology of Thailand, Bangkok, Thailand*. October, 2010.
- [4] **Suparut Narksitipan**, Influence of Oxygen Ions on the Structure of Titanium Oxide (TiO_x) Thin Films Prepared by Plasma Deposition Technique, *The 28th Annual*

Conference of the Microscopy Society of Thailand, Chiang Rai, Thailand. January, 2011.

ผู้วิจัยได้ส่งผลงานวิจัยไปที่วารสารระดับนานาชาติ จำนวน 1 เรื่อง ซึ่งอยู่ในระหว่างการพิจารณา
ดังนี้

[1] ชื่อเรื่อง: Preparation and characterization of rutile TiO₂ films

ชื่อวารสาร: Journal of Ceramic Processing Research

ผู้วิจัยได้นำเสนอผลงานทางวิชาการในที่ประชุมระดับนานาชาติจำนวน 2 ครั้ง ดังนี้

[1] ชื่อการประชุม: Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity
(RCBJSF-10) ณ เมือง Yokhama ประเทศญี่ปุ่น

ชื่อเรื่อง: Characterization of Titanium Dioxide Nanoceramics Thin
Films

[2] ชื่อการประชุม: Organic and Inorganic Electronic Materials and Related
Nanotechnologies 2010 ณ เมือง Toyama ประเทศญี่ปุ่น

ชื่อเรื่อง: Preparation and characterization of Rutile TiO₂ nano thin films

ผู้วิจัยได้นำเสนอผลงานทางวิชาการในที่ประชุมระดับชาติ จำนวน 2 ครั้ง ดังนี้

[1] ชื่อการประชุม: The 36th Congress on Science and Technology of Thailand
(STT 36) ณ กรุงเทพฯ

ชื่อเรื่อง: The influence of temperature on the phase compositions of
titanium dioxide films

[2] ชื่อการประชุม: The 28th Annual Conference of the Microscopy Society of Thailand ณ จังหวัดเชียงราย

ชื่อเรื่อง: Influence of Oxygen Ions on the Structure of Titanium Oxide (TiO_x) Thin Films Prepared by Plasma Deposition Technique

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

ผลงานตีพิมพ์ระดับนานาชาติ

Deposition of Au, Au-V and Au-VO_x on Si wafers by co-sputtering technique

S. NARKSITIPAN¹, T. BANNURU², W.L. BROWN², R.P. VINCI², S. THONGTEM^{3*}

¹Department of Physics, Faculty of Science, Maejo University, Chiang Mai 50290, Thailand

²Department of Materials Science and Engineering, Lehigh University, Bethlehem, PA 18015, U.S.A

³Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

Au, Au-V and Au-VO_x thin films were deposited on Si wafers by a co-sputtering technique. A four-point probe shows that the electrical resistivity of pure Au thin film on Si wafer without annealing is 7.2 mΩ·cm. The resistivities of thin films deposited on Si wafers, with or without annealing, tended to increase with the increase in the V and VO_x concentrations, and were attributable to the inhibited drift mobility of charge carriers within the films. By using the nanoindentation technique, the hardness in all cases also tended to increase with the increase in the V and VO_x concentrations. The hardness of pure Au, without annealing, was 2.52 GPa. It decreased to 1.80 GPa and 1.75 GPa after annealing at 200 °C and 400 °C, respectively. SEM and TEM analyses revealed the presence of nanosized particles on the surfaces of the thin films. XRD analysis of Au-4.00% VO_x film deposited on Si wafer detected the presence of Au, VO and Si. However, SAED analysis only detected the presence of Au on the film.

Key words: Au, Au-V, Au-VO_x thin films; electrical resistivity; hardness

1. Introduction

The development of biological and microelectromechanical systems (MEMS), microelectronics and optoelectronics has been increasingly important, inspiring a number of researchers to investigate new materials for use as thin films [1–3]. Low electrical resistivity, good resistance to wear, and biological compatibility are the prime features of such materials [1, 2]. Among various thin films, Au/Si is widely used due to its chemical stability, low resistivity, good reliability and other factors. These properties, influenced by microstructures and processing temperatures [4], deserve further investigation. Au and its alloys are very attractive for use in many MEMS devices due to

*Corresponding author: schthongtem@yahoo.com; sthongtem@hotmail.com

their low electrical resistivity and good corrosion resistance [1, 2]. Au thin films were deposited on substrates using various methods, such as Au films deposited on glass by ion beam-induced enhanced adhesion [5], nanoparticle Au films by pulsed laser deposition [6], uniform Au film on glass by microwave-assisted deposition [7], Au thin films by Ar sputtering [8] and by thermal evaporation [9], Pt and Au thin films by filtered vacuum arc [10] and Au films by electrodeposition [1]. V is a promising element which can be used as an alloying element of Au [2]. The electrical properties of VO_x are also very attractive. They change between metallic and insulating behaviours, termed metal–insulator transition (MIT) [11, 12]. VO has metallic conductivity due to the overlapping of 3d orbitals of the metal [12]. VO_2 exhibits phase change from insulator to metallic state at 68 °C, and V_2O_5 does so at 250 °C [11]. V_2O_3 undergoes phase transition from semiconductor to metal at –123 °C [13]. It has a low noise property due to its low resistivity at room temperature [13]. Therefore, VO_x film can be used for many applications such as electronic switches, sensors and memory units [11]. The purpose of the research was to deposit Au, Au–V and Au– VO_x thin films on Si wafers by the co-sputtering technique and to investigate their properties.

2. Experimental

Au, Au–V and Au– VO_x thin films were deposited on Si wafers by dc magnetron sputtering under the pressure of 4×10^{-3} torr Ar pressure. To deposit the Au–V and Au– VO_x films, two guns were used to control the Au and V compositions. The pressure of O_2 equal to 10^{-4} Torr was also applied to the Au– VO_x film depositions. Each film was deposited until it was 500 nm thick. A part of the deposited films were subject to annealing at 200 °C and 400 °C for 1 h. In order to characterize the resistivity, hardness, morphology and phase compositions of the deposited films, the following techniques were employed: a four-point probe method, a nanoindentation technique, X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and selected area electron diffraction (SAED).

3. Results and discussion

The electrical resistivities of Au and Au–V thin films deposited on Si wafers (Fig. 1a) increased with the increase in the V concentrations. These observations show that the additional V atoms hindered charged carriers from drifting in the films. The resistivities of pure Au thin films, with or without annealing at 200 °C and 400 °C, share the same values, namely 7.2 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$. For the same V concentrations, their resistivities tended to decrease after high temperature annealing, especially at 400 °C. During the annealing, Au and V atoms were arranged in a systematic array, leading to a decrease in resistivity. The resistivities of Au, Au–2.30% VO_x and Au–4.00% VO_x (Fig. 1b), with or without annealing, slowly increased with the increase in the VO_x

content, and tended to decrease after the annealing. For each of the annealing temperatures, the resistivity of Au-VO_x is not as great as that of Au-V. The resistivities of Au-4.00% VO_x are almost equivalent to those of the corresponding VO_x-free matrix. They are 17.3 mΩ·cm if the sample is not subject to annealing (*T_R*), whereas it measures 17.7 and 10.2 mΩ·cm if subjected to annealing at 200 °C and 400 °C, respectively.

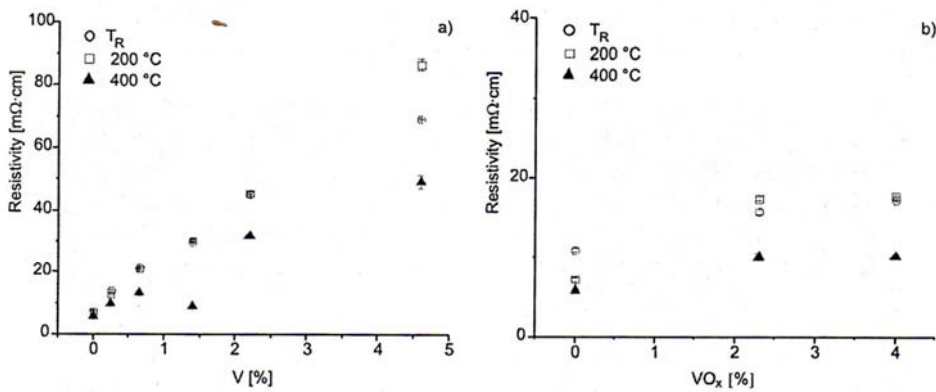


Fig. 1. Resistivities of Au, Au-V (a), and Au-VO_x (b) thin films deposited on Si wafers before (room temperature, *T_R*), and after annealing at 200 °C and 400 °C for 1 h

The hardness of each thin film deposited on Si wafer was measured ten times. Averages and standard deviations have been calculated (Fig. 2). The hardness of various Au and Au-V thin films (Fig 2), with or without annealing, tended to increase with the increase in the V concentrations. The hardness of pure Au not subject to annealing amounted 2.52 GPa, whereas after annealing at 200 °C and 400 °C it was

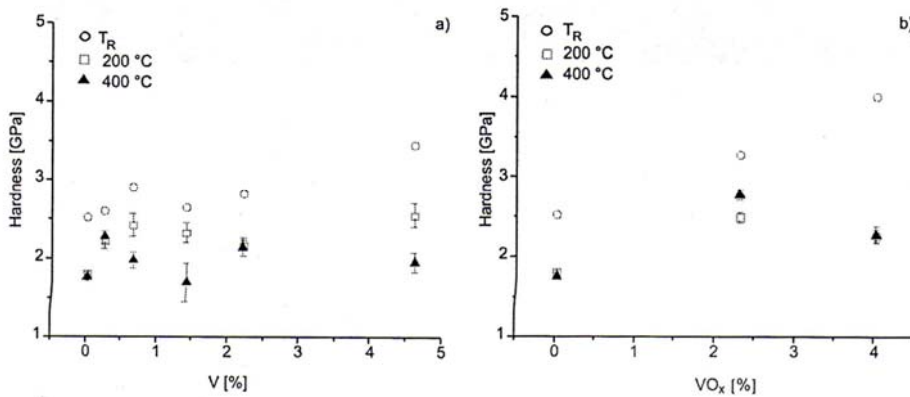


Fig. 2. Hardness values of Au, Au-V (a) and Au-VO_x (b) thin films deposited on Si wafers before and after annealing at 200 °C and 400 °C for 1 h

1.80 GPa and 1.75 GPa, respectively. In comparison with the values obtained for non-annealed films, the hardness of the corresponding thin films deposited on Si wafers became lower after annealing, due to the grain growth and phase change processes. In general, the lowest hardness corresponds to the highest annealing temperature. In the case of Au, Au-2.30% VO_x and Au-4.00% VO_x (Fig. 2b), the hardness also tended to increase with the increase in the VO_x concentration. The greatest hardness, equal to 4.00 GPa, was found in non-annealed Au-4.00% VO_x. The higher hardness implies that VO_x particles have the effect of hindering plastic deformation of thin films, by trapping dislocations. The hardness became lower when the films were subject to annealing.

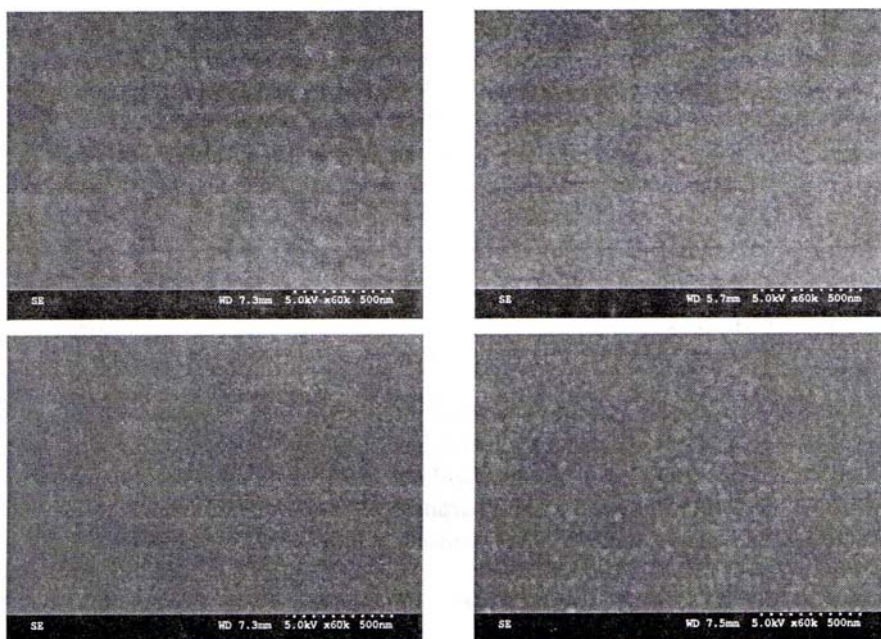


Fig. 3. SEM images of: a) Au, b) Au-0.65% V, c) Au-4.60% V and d) Au-4.00% VO_x thin films deposited on Si wafers after annealing at 200 °C for 1 h

SEM images show general morphologies of the films. After annealing at 200 °C, the Au, Au-0.65% V and Au-4.60% V surfaces (Figs. 3a-c) were composed of a number of nanodots or nanoparticles, although the films did contain a variety of V concentrations. The average size of pure Au particles was 56 nm. The addition of V to Au led to the reduction in their sizes by hindering grain boundary mobility. For the Au-4.00% VO_x surface (Fig. 3d), a number of nanoparticles were also detected. This reflects their properties such as electrical resistivity, surface roughness and hardness.

TEM image data (Fig. 4a) show that the thin film was composed of a number of dispersed, nanosized particles. Different colours (dark, white and gray) appear on the

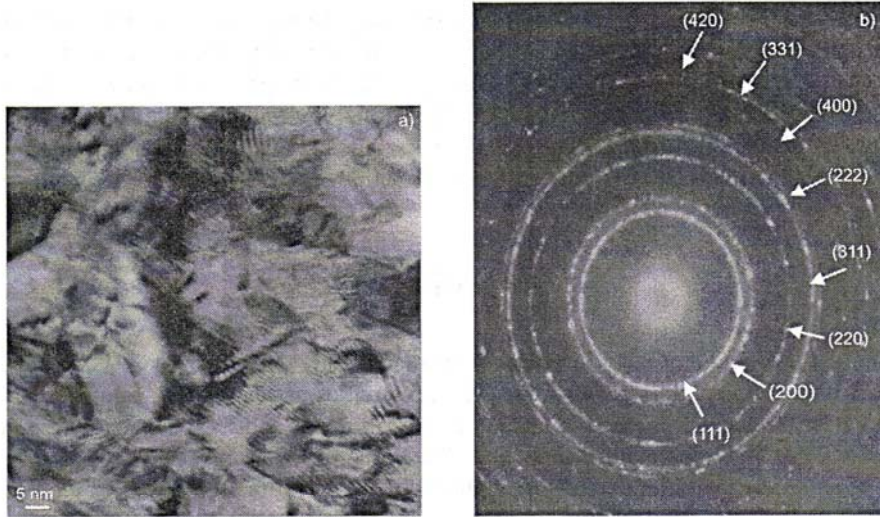
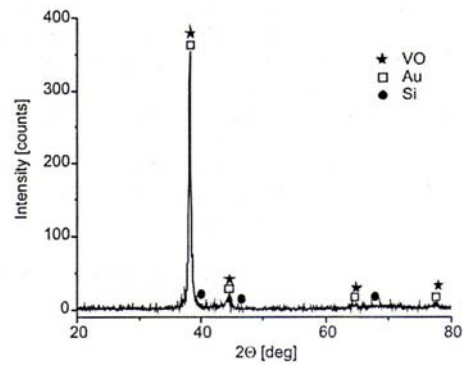


Fig. 4. TEM image (a) and SAED pattern (b) of Au-4.00% VO_x thin film without annealing at a high temperature

image, showing that a rough surface had been produced on the wafer. Moiré fringes were detected. They are the interference patterns of two crystallographic phases with slightly different lattice parameters [14–16]. A SAED pattern (Fig 4b) appears as several concentric rings, due to the diffraction of electrons through the polycrystals. The rings are diffuse and hollow, showing that the thin film was composed of nanosized crystals. Interplanar spaces of the diffraction planes were calculated [17–19] and compared with those computed by the JCPDS software [20]. The pattern corresponds to (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) and (420) planes of the polycrystals, specified as Au (cubic) with *Fm3m* space group. The (111) ring has the strongest intensity. No VO_x was detected in the research presented here. Its concentration could have been too low to be detected.

Fig. 5. XRD spectrum of Au-4.00% VO_x thin film deposited on Si wafer without annealing at a high temperature



The XRD spectrum (Fig. 5) was indexed using Bragg's law for diffraction, and was compared with that provided by the JCPDS software [20]. The spectrum is consistent with the deposition of Au and VO_x on Si wafer. It is very sharp, showing that the deposited film was composed of crystals. The strongest intensity peak is at $2\theta = 38.1^\circ$. It mainly diffracted from the (111) plane of Au. VO played a relatively minor role in the diffraction, due to its low concentration (Au-4.00% VO_x).

4. Conclusions

Au, Au-V and Au-VO_x thin films were successfully deposited on Si wafers using a DC magnetron sputtering technique. The resistivities and hardness of thin films deposited on Si wafer increased with the increase in the V and VO_x concentrations decreased after high temperature annealing. The properties were influenced by the number of nanosized particles and different phases of the thin films.

Acknowledgement

We are extremely grateful to the Thailand Research Fund, Thailand, for supporting the research.

References

- [1] KAL S., BAGOLINI A., MARGESIN B., ZEN M., *Microelectron. J.*, 37 (2006), 1329.
- [2] LIN M.T., CHROMIK R.R., BARBOSA N. III, EL-DEIRY P., HYUN S., BROWN W.L., VINCI R.P., DELPH T.J., *Thin Solid Films*, 515 (2007), 7919.
- [3] PATRIARCHE G., LE BOURHIS E., FAURIE D., RENAULT P.O., *Thin Solid Films* 460 (2004), 150.
- [4] LEE W.S., FONG F.J., *Mater. Sci. Eng. A*, 475 (2008), 319.
- [5] GUZMAN L., MIOTELLO A., CHECCHETTO R., ADAMI M., *Surf. Coat. Tech.*, 158-159 (2002), 558.
- [6] DONNELLY T., KRISHNAMURTHY S., CARNEY K., MCEVOY N., LUNNEY J.G., *Appl. Surf. Sci.*, 254 (2007), 1303.
- [7] HUANG H., ZHANG S., QI L., YU X., CHEN Y., *Surf. Coat. Tech.*, 200 (2006), 4389.
- [8] DELGADO J.M., ORTS J.M., PÉREZ J.M., RODES A., *J. Electroanal. Chem.*, 617 (2008), 130.
- [9] ZHANG S., BERGUIGA L., ELEZGARAY J., ROLAND T., FAIVRE-MOSKALENKO C., ARGOU F., *Surf. Sci.*, 601 (2007), 5445.
- [10] SALVADORI M.C., MELO L.L., VAZ A.R., WIEDERKEHR R.S., TEIXEIRA F.S., CATTANI M., *Surf. Coat. Tech.*, 200 (2006), 2965.
- [11] LEE J.W., MIN S.R., CHO H.N., CHUNG C.W., *Thin Solid Films*, 515 (2007), 7740.
- [12] RATA A.D., CHEZAN A.R., PRESURA C., HIBMA T., *Surf. Sci.*, 532-535 (2003), 341.
- [13] HAN Y.H., CHOI I.H., KANG H.K., PARK J.Y., KIM K.T., SHIN H.J., MOON S., *Thin Solid Films*, 425 (2003), 260.
- [14] THONGTEM T., PHURUANGRAT A., THONGTEM S., *Mater. Lett.*, 60 (2006), 3776.

- [15] GNANASEKAR K.I., CATHRINO H.A., JIANG J.C., MRSE A.A., NAGASUBRAHMANIAN G., DOUGHTY D.H., RAMBABU B., *Solid State Ion.*, 148 (2002), 299.
- [16] YU K., ZHAO J., GUO Y., DING X., BALA H., LIU Y., WANG Z., *Mater. Lett.*, 59 (2005), 2515.
- [17] ANDREWS K.W., DYSON D.J., KEOWN S.R., *Interpretation of Electron Diffraction Patterns*, Plenum Press, New York, 1971, p. 14.
- [18] THONGTEM T., KAOWPHONG S., THONGTEM S., *J. Mater. Sci.*, 42 (2007), 3923.
- [19] THONGTEM T., PHURUANGRAT A., THONGTEM S., *J. Mater. Sci.*, 42 (2007), 9316.
- [20] Powder Diffract. File, JCPDS Internat. Centre for Diffract. Data, PA 19073-3273, U.S.A., (2001).

Manuscript ระหว่างการพิจารณา

Preparation and characterization of rutile TiO₂ films

Suparut Narksitipan^{1,*} and Somchai Thongtem²

¹ Division of Materials Science, Faculty of Science, Maejo University, Chiang Mai 50290, Thailand

² Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

* Corresponding author:

Tel. +66-53-873-518

Fax. +66-53-878-225

E-mail address: n_suparut@yahoo.com

Abstract

Rutile titanium dioxide (TiO₂) films were prepared at calcinations temperature in the range 550-700°C for 4 h prolonged times. Their structure and crystalline are investigated by x-ray diffraction (XRD), selected area electron diffraction (SAED) and raman spectroscopy techniques. After films preparation 700°C, rutile TiO₂ with tetragonal structure was detected. Raman spectra displayed centered bands at 235, 440 and 603 cm⁻¹, corresponding to the rutile structure of TiO₂. The intensity of rutile TiO₂ increased with increasing in the calcinations temperatures. The Raman spectra agree very well with SAED patterns. In addition, the characterization of rutile films with (scanning electron microscopy) SEM and atomic force microscopy (AFM) showed the surface roughness and the dense particle with angular shape.

Keywords: rutile films, electron microscopy, x-ray diffraction

1. Introduction

Among the numerous oxide materials, titanium dioxide (TiO₂) has received a great interest due to its superior physical and chemical properties, including high stability. TiO₂ is one of the important inorganic materials in every day-life, pigment for fabrics, dye sensitizer solar cells, and catalyst. TiO₂ has been extensively investigated in recent years because of its many applications such as to purify for air and water from contaminants [1-2], gas sensors [3], and solar cells [4]. TiO₂ as a thin

film is able to prepare by various techniques such as sol-gel process [5], chemical vapor deposition [6], evaporation [7] and sputtering method [8]. Among the three main crystal phases of TiO₂, rutile is the most thermodynamically stable phase, but anatase and brookite have a high kinetic stability. However, rutile has some advantages over anatase such as higher chemical stability, high refractive index, low production cost, etc. For this reason, in the recent years there has been an increasing interest in the preparation and characterization of TiO₂. It was the aim of the present work to investigate the crystalline rutile films, prepared by the thermal oxidation at temperature in the range 550-700°C for 4 h. A further study has been made for the structure, crystallinity and surface morphology of the rutile films by using X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, selected area electron diffraction (SAED), transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM).

2. Experiment

Rutile films were prepared on the sample (titanium sheet (99.6 % at Ti)) with 1.5 mm thick and cut into 10 mm x 10 mm test coupons. The samples were polished down to 0.3 μm alumina powder and degreased with acetone. They were placed in a furnace, of which the temperature was increased to 550, 600, 650 and 700 °C for 4 h prolong time in air. Finally, the samples were cooled down to room temperature and brought for further characterizations. The structure and crystalline were characterized by X-ray diffraction (PHILLIP X'Pert) with Cu K_α radiation at 40 kV and 30 mA at scanning angles (2θ) from 10° to 100°. Raman spectroscopy (HORIBA JOBIN YVON T64000) was analyzed in the range 200 to 1000 cm⁻¹ and recorded using an Argon ion laser operating at 514.5 nm wavelength to determine the atomic vibrations. The morphological characterization of the films was performed by means of scanning electron microscopy (FE-SEM JSM-6335F), transmission electron microscopy (JEOL JEM-2010) and atomic force microscopy (Nano Scope[®] IIIa by Veeco Digital Instrument).

3. Results and Discussion

3.1 Structure and crystallinity

After films preparation at calcinations temperature in the range of 550 to 700°C for 4 h prolonged time. Crystallographic planes of XRD spectra are indexed using Bragg's law for x-ray diffraction and compared with those of JCPDS software [9]. XRD patterns of mixture of rutile and oxygen-deficient TiO₂ are shown in Figure 1. XRD pattern of TiO₆ and Ti were detected on the films, which produced between 550 to 600°C and XRD pattern of TiO₆ indicated that the position and intensity of characteristic peaks of the film is well confirmed with JCPDS file No. 72-1807, but amount of TiO₆ was quite low. The rutile TiO₂ phase appeared in XRD was confirmed with the JCPDS file No. 04-0551. The characteristic peaks of rutile were evident at 650 to 700°C. The amount of rutile TiO₂ phase increased with increasing temperature. Moreover, the detection of Ti shows that the X-ray beam penetrated the film, reflected the substrate underneath and refracted from the film layer. The EDX investigation, shown in Figure 2, confirmed the formation of TiO₂ in these films. Ti and O peaks were detected - generated from rutile TiO₂ films. The EDX analysis is not able to differentiate between Ti of the films and the substrate underneath. SAED pattern of the film produced at temperature 700°C are shown in Figure 3. The SAED patterns showed the brightness and intensity of polymorphic discrete ring of crystalline as shown in Figure 3. The diffraction pattern was interpreted and identified as tetragonal rutile TiO₂. When the films were prepared at high temperature, which showed the intensity of XRD pattern appeared shaper, implied that the higher of crystalline degree of these products. It is worth to note that XRD and SAED analyses are in good accordance. Raman spectra are shown in Figure 4. Rutile film prepared at a temperature of 700°C had strong bands centered at 235, 440 and 603 cm⁻¹ wavenumber, which were assigned to be the rutile phase [10]. They were no longer detected at 500°C. The presence of rutile phase characterized by Raman analysis is in good agreement with those characterized by SAED techniques. Therefore, it was concluded that the rutile TiO₂ was prepared at calcinations temperature between 650 to 700°C.

3.2 Morphological analysis

As shown in Figure 4, SEM images of rutile films were prepared at 650 and 700°C for 4 h. They consist of densely particles with angular shape. The particle sizes were in the range of 192 to 252 nm at calcinations temperature between 650 and 700°C. The calcinations temperature was risen, suggests that the crystalline sizes

were increased. TEM image of the rutile TiO₂ film produced at temperature 700°C is showed in Figure 5. The analysis was done at random on a surface of the film. The TEM image shows that the film was composed of well crystallized particles. The roughness on the surface was analyzed by AFM technique, which shown in Figure 6. The roughness values of films were increased from 22.530 to 44.503 nm as the calcinations temperature changed from 550 to 700°C, respectively. The roughness values were increased with increasing in the calcinations temperatures. It is worth to note that the TiO₂ film prepared at 700°C is the most roughness.

4. Conclusions

In conclusion, pure rutile TiO₂ film was successfully prepared at calcinations temperature 700°C for 4 h. When the films were prepared at high temperature, they are higher crystalline and the XRD patterns appeared sharper. The effect of temperature on the films structure was discussed. The SAED and Raman spectra indicated that the film was confirmed to be tetragonal rutile TiO₂ with characteristic structure. The roughness value was increased with increasing the test temperature. At 700°C, the product has the roughest surface - consisting of densely particles and angular surface looks rough.

Acknowledgements: We would like to give thank to the Thailand Research Fund (TRF), Thailand Toray Science Foundation and Faculty of Science, Maejo University for funding the research.

References

1. C.H. Ao and S.C. Lee: Chem. Eng. Sci. 60 (2005) 103-109.
2. L. Zhang, T. Kanki, N. Sano and A. Toyoda: Sep. Purif Tehnol. 31 (2003) 105-110.
3. E. Gyorgy, G. Socol, E. Axente, I.N. Mihailescu, C. Ducu and S. Ciuca: Appl. Surf. Sci. 247 (2005) 429-433.
4. K.M. Lee, C.W. Hu, H. W. Chen and K.C. Ho: Sol. Energ. Mat. Sol. C. 92 (2008) 1628-1633.
5. R. Mechiakh and R. Bensaha: C.R. Physique 7 (2006) 464-470.
6. B.C. Kang, S.B. Lee and J.H. Boo: Surf. Coat. Technol. 131 (2000) 88-92.
7. T. Miyata, S. Tsukada and T. Minami: Thin Solid Films 496 (2006) 136-140.

8. K. Eufinger, D. Poelman, H. Poelman, R.D. Gryse and G.B. Marin: Appl. Surf. Sci. 254 (2007) 148-152.
9. Powder Diffract. File, JCPDS Internat. Centre for Diffract. Data, PA 19073-3273, U.S.A., 2001.
10. S.J. Rigby, A.H.R.A. Obaidi, S.K. Lee, D. Mcstay and P.K.J. Robertson: Appl. Surf. Sci. 252 (2006) 7948.

Lists of figures captions

1. Figure 1 XRD patterns of TiO₂ films produced at different temperatures.
2. Figure 2 EDX patterns of TiO₂ films produced at different temperatures.
3. Figure 3 Raman spectra of TiO₂ films produced at different temperatures.
4. Figure 4 TEM image and SAED patterns of rutile TiO₂ films produced at 700°C.
5. Figure 5 SEM images of rutile films produced at (a) 650°C and (b) 700°C.
6. Figure 6 AFM images of rutile films produced at (a) 650°C and (b) 700°C.

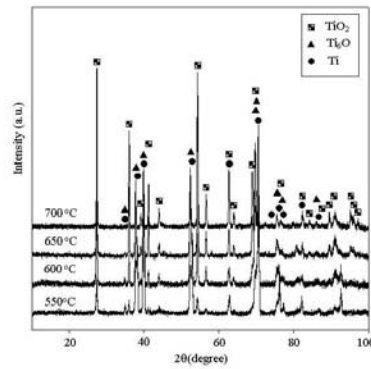


Figure 1 XRD patterns of TiO₂ films produced at different temperatures.

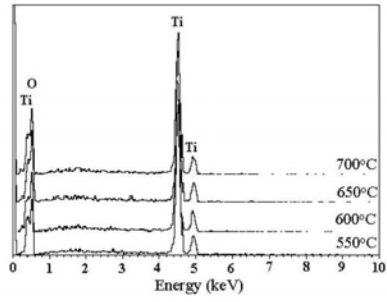


Figure 2 EDX patterns of TiO₂ films produced at different temperatures.

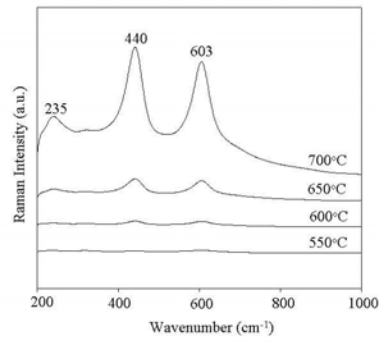


Figure 3 Raman spectra of TiO₂ films produced at different temperatures.

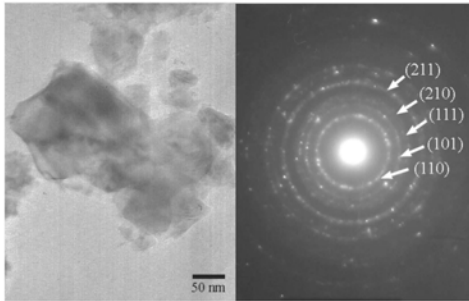


Figure 4 TEM image and SAED patterns of rutile TiO_2 films produced at 700°C

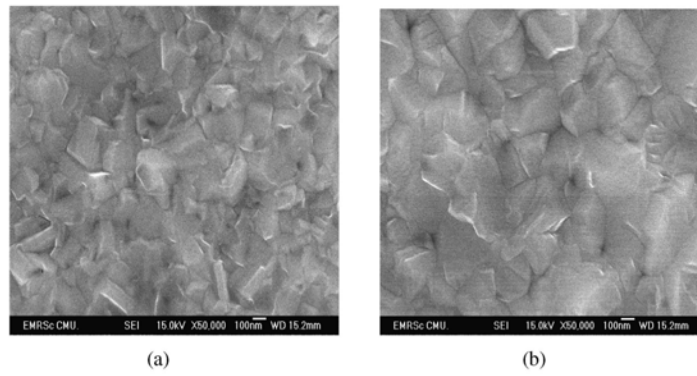


Figure 5 SEM images of rutile films produced at (a) 650°C and (b) 700°C .

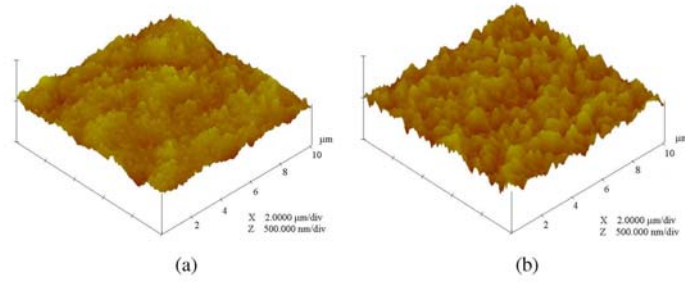


Figure 6 AFM images of rutile films produced at (a) 650°C and (b) 700°C.

ภาคผนวก ข

การนำเสนอผลงานและตีพิมพ์ผลงานวิจัยใน Proceeding

► SYMPOSIUM ON FERROELECTRICITY



Materials & Structures Laboratory,
Tokyo Institute of Technology



► RCBJSF-10

Dr. Supattra Wongsanmai
Faculty of Science, Maejo University,
Chiang Mai 50290,
Thailand

Dear Dr. Supattra Wongsanmai,

We are pleased to inform you that following two abstracts have been accepted at RCBJSF-10, which will be held in Tokyo Institute of Technology during June 20 to 24, 2010.

"Characterization of Titanium Dioxide Nanoceramics Thin Films"

by Supatrat Narksitipan

(Poster presentation, Abstract ID: P1b-22)

"Effect of Li Modified on Phase Formation and Electrical Properties of Potassium Sodium Niobate Ceramics"

by S. Wongsanmai and R. Yimnirun

(Poster presentation, Abstract ID: P1b-23)

Registration for the RCBJSF-10 is now available online at

<http://www.msl.titech.ac.jp/~RCBJSF10/index.files/Registration.htm>

Guideline for Registration is also posted on the conference website. Please register for the conference at your earliest convenience or before April 1st, 2010 to confirm your participation and to receive the lowest registration rates. At least one author is required to register for the conference for each accepted abstract in order for their papers to be included in the conference abstract book, and to be properly scheduled for the presentation.

The deadline for manuscript submission is June 21th, 2010. The manuscript will be published in "Ferroelectrics" published by Taylor & Francis. The instruction for manuscript preparation has been posted on the conference website.

The complete list of presentations will be available online at

<http://www.msl.titech.ac.jp/~RCBJSF-10/index.files/Presentations.htm>

We look forward to participation at RCBJSF-10. See you in Yokohama, JAPAN

Yours sincerely,
RCBJSF-10 office

Tokyo Institute of Technology
Materials and Structures Laboratory
4259 Nagatsuta, Midori-ku, JAPAN



Characterization of Titanium Dioxide Nanoceramics Thin Films

Suparut Narksitipan

Faculty of Science, Maejo University, Chiang Mai 50290, Thailand

E-mail address of author: n_suparut@yahoo.com

Titanium dioxide is widely known to be the best photocatalyst. In this research, titanium dioxide nanoceramics thin films were synthesized by high oxidation temperature in air. The increase in temperature from 300 to 600°C and deposition proceeded for 160 min. The temperature is an important parameter that influences the activity of titanium dioxide thin films. So, the influence of the temperature on the structure properties of titanium dioxide thin films was discussed. X-ray diffraction (XRD), Energy Dispersive X-ray (EDX) used to characterize on the phases composition, crystal structure and elements composition, respective. Deposited thin films morphology was studied by Scanning Electron Microscope (SEM).

After deposition at temperature 600°C, rutile titanium dioxide (TiO_2) phase was detected by XRD as shown in Fig 1. At higher temperature, the oxygen ions have higher energy to react with Ti substrate, titanium dioxide could be formed. However, rutile titanium dioxide phase was not detected below at 600°C treatment temperature. Titanium oxide (TiO_x) phases were detected on the other sample. The phases analyzed by x-ray diffraction were in accord with the elements analyzed by energy dispersive x-ray. The deposited films composed of nanoparticle and quite smooth surface were analyzed by using scanning electron microscope.

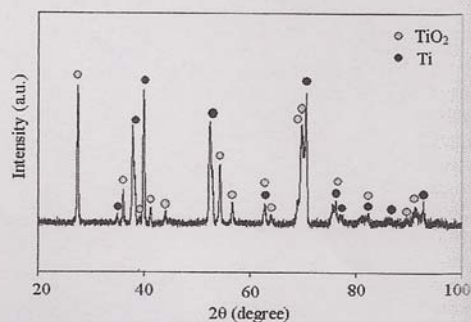


Fig. 1 XRD pattern of rutile titanium dioxide (TiO_2) thin films synthesized at temperature 600°C

Acknowledgements

We would like to give thank to Thailand Research Fund (TRF), Thailand Toray Science Foundation, and Faculty of Science, Maejo University.

EM-NANO 2010

The Third International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies



April 7, 2010

Dear Dr. Suparut Narksitipan:

It is our pleasure to inform you that the following paper has been accepted for Oral presentation at EM-NANO2010:

Paper Title: Preparation and characterization of Rutile TiO₂ nano thin films

Author(s): Suparut Narksitipan and Somechai Thongtem

Your presentation schedule is as follows:

Paper reference number: 132

Paper presentation number: P1-67

Presentation Date and Time: Wednesday, June 23, 18:00-20:00

We have extended pre-registration deadline to April 28, 2010, so please send registration form to website before the deadline if you have not yet done. For detailed information, please visit the EM-NANO 2010 website <http://www3.u-toyama.ac.jp/emnano/index.html>.

EM-NANO2010 authors are encouraged to submit original papers on the significant part of their work to be presented at EM-NANO2010 to the Special Issue of Japanese Journal of Applied Physics (JJAP). Submission due date will be scheduled at June 25, 2010. More information about the submission will be announced at EM-NANO 2010 web site.

On behalf of the EM-NANO 2010 organizing committee, we would like to thank you for your participation in EM-NANO 2010, and we are looking forward to seeing you in Toyama, Japan.

Sincerely yours,

Prof. Hiroyuki Okada
Conference chair
Graduate School of Science & Engineering,
University of Toyama
TEL: +81-76-445-6730, FAX: +81-76-445-6732
E-mail: emabst@eng.u-toyama.ac.jp

Preparation and characterization of Rutile TiO₂ nano thin films

Suparut Narksitipan^{*1} and Somchai Thongtem²

¹ Faculty of Science, Maejo University, Chiang Mai 50290, Thailand

² Department of Physic and Materials Science, Faculty of Science,
Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

*e-mail: n_suparut@yahoo.com

Titanium dioxide (TiO₂) has been investigated extensively in recent years because of its many applications, such as gas sensors, photocatalysis, and dry-sensitization for solar cells [1-3]. In this research, nanocrystalline rutile thin films were prepared at temperature in the range 550-700°C for 4 h prolonged times. Their structure was investigated by X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. The XRD investigations showed that the films deposition at temperature higher than 600°C composed of tetragonal rutile TiO₂ and TiO₆, as referred in the JCPDS 04-0551 and 07-1807 files, respectively, as shown in Fig. 1. Additional Ti spectrum was detected on the film deposition at temperature below 600°C, which indicated that the X-ray beam penetrated the deposition layer. Raman spectra of the deposition films were performed in the range of 100-1000 cm⁻¹. The Raman spectra displayed band at 235, 439 and 603 cm⁻¹ correspond to the rutile structure of TiO₂. The intensity of rutile TiO₂ was increased with increasing in the temperature, which implying that the films with higher rutile structure. The Raman spectra agree very well with rutile spectrum of XRD results, which previously investigated. In Fig. 2, a typical SEM micrograph of TiO₂ films was prepared at temperature 700°C. The rutile films were grown densely. However, the surface was rough and facets were observed.

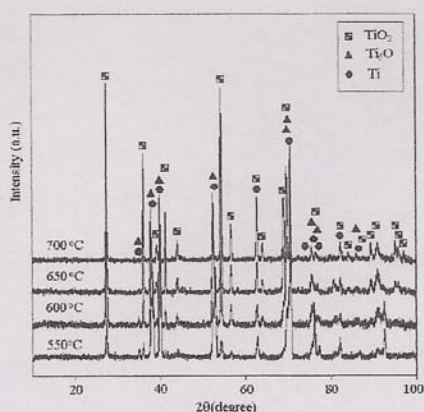


Fig. 1 XRD spectra of rutile TiO₂ thin films at temperature in the range 550-700°C for 4 hour proceed time



Fig. 2 Typical SEM micrograph of rutile TiO₂ thin films at temperature 700°C

Acknowledgements

We would like to give thank to the Thailand Research Fund (TRF), Thailand Toray Science Foundation, and Faculty of Science, Maejo University.

References

- 1) A. M. Taurino, S. Capone, A. Boschetti, T. Toccoli, R. Verucchi, A. Pallaoro, P. Siciliano, S. Iannotta: *Sensors and Actuat B: Chem.* **100** (2004) 177.
- 2) L. Cermenati, D. Dondi, M. Fagnoni, and A. Albini, *Tetrahedron*, **59** (2003) 6409.
- 3) S. Alex, U. Santhosh, S. Das, *J. Photoch and Photobio A.* **172** (2005) 63.



STT36-0485



Science Society of Thailand Under the Royal Patronage of His Majesty the King, Faculty of Science,
Chulalongkorn University, Phya Thai Rd., Bangkok 10330
Tel: 085-018-3131, 02-2527987, 02-2185245 Fax: 02-2527987
E-mail: s_srisung@hotmail.com, kkung.scisoc@gmail.com, jaksriri14@hotmail.com

ใบตอบรับ

เรียน คุณ ศุภรัตน์ นาคสิทธิ์พันธ์

คณะกรรมการฝ่ายเลขานุการจัดการประชุม ฯ วทท.36 ขอแจ้งให้ท่านทราบว่าได้รับเอกสารการลงทะเบียน วทท.36 ของท่านแล้ว ตาม ID: **0485** e-mail address: **n_suparut@yahoo.com**
ฝ่ายเลขานุการคณะกรรมการจัดการประชุม วทท.36 ได้รับเอกสาร

ร่วมประชุม ร่วมประชุมและร่วมเสนอผลงานวิชาการ

ได้รับค่าลงทะเบียน เป็น เงินสด ธนาคาร โอนเข้าบัญชี เช็คธนาคาร
จำนวนเงิน **1,800.00** บาท (หนึ่งพันแปดร้อยบาทถ้วน)

โดยผลงานของท่านเรื่อง **ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิต่อองค์ประกอบเฟสของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์**
ได้ผ่านการพิจารณาจากคณะกรรมการวิชาการ วทท. 36 ให้นำเสนอในรูปแบบ

- ไปสเตอร์
 แบบบรรยาย (ตรวจสอบวันบรรยายได้จากตารางการประชุม)
 ปฏิเสธบทความ

จึงเรียนมาเพื่อโปรดทราบ

รศ.ดร. ธาราวรัตน์ ศุภศิริ

6. Kang, B.C.; Lee, S.B.; Boo, J.H. *Surf. Coat. Tech.* **2000**, 13, 88-92.
7. Miyata, T.; Tsukada, S.; Minami, T. *Thin Solid Films* 2006, 496, 136-140.
8. Eufinger, K.; Poelman, D.; Poelman, H.; Gryse, R.D.; Marin, G.B. *Appl. Surf. Sci.* **2007**, 254, 148-152.
9. Zhang, Y.; Ma, X; Chen, P.; Yang, D. *J. Cryst. Growth* **2007**, 300, 551-554.
10. Powder Diffract. File, JCPDS Internat. Centre for Diffract. Data, PA **2001**, 19073-3273, U.S.A.

Keywords: rutile, titanium dioxide (TiO₂), Scanning Electron Microscope (SEM), Atomic Force Microscope (AFM)

อิทธิพลของอุณหภูมิต่อองค์ประกอบเฟสของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์

The influence of temperature on the phase compositions of titanium dioxide films

สุภรัตน์ นาคสิทธิพันธุ์

Suparut Narksitipan*

Division of Materials Science, Faculty of Science, Maejo University, Chiangmai, Thailand
*e-mail: n_suparut@yahoo.com

บทคัดย่อ:

ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกเตรียมในช่วงอุณหภูมิ 300 ถึง 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 160 นาที แล้วทำการวิเคราะห์ฟิล์มดังกล่าวด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยแสง (XRD) เพื่อศึกษาองค์ประกอบของเฟส และโครงสร้างผลึกของฟิล์ม เทคนิคการวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอกซ์ (EDS) เพื่อศึกษาองค์ประกอบธาตุบนฟิล์ม ศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาและความหยาบของพื้นผิวของฟิล์มด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และกล้องจุลทรรศน์แบบอะตอมมิกฟอร์ซ (AFM) ตามลำดับ พบเฟสของรูไทล์ โครงสร้างแบบเตตระโกนอล ที่ช่วงอุณหภูมิของการสังเคราะห์ 500 ถึง 600 องศาเซลเซียส และปริมาณของเฟสรูไทล์เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการสังเคราะห์เพิ่มสูงขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS ศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของฟิล์มด้วย SEM พบว่า ฟิล์มดังกล่าวประกอบด้วยอนุภาคที่มีรูปร่างไม่แน่นอนและอนุภาคค่อนข้างหนาแน่น ผิวของฟิล์มที่ได้ค่อนข้างหยาบจากการตรวจสอบด้วย AFM

Abstract:

Titanium dioxide (TiO₂) films were prepared at the temperature in the range 300 to 600°C in air for 160 min prolonged time. So, the influence of the temperature on the structure of titanium dioxide thin films was discussed. Phase compositions and crystal structure were characterized by using XRD technique. EDS were analyzed element compositions on the films. Moreover, films morphology and roughness were studied by SEM and AFM techniques, respectively. It was found that the rutile phase with tetragonal structure at calcinations temperature in the range 500 to 600°C, which detected by XRD. The intensity of rutile TiO₂ increased with increasing calcinations temperature. The phases analyzed by XRD were in accord with the elements analyzed by EDS. The films composed of particle with angular shape and rough surface, which analyzed by SEM and AFM.

Introduction: Titanium dioxide (TiO₂) is widely known to be the best photocatalyst. The temperature is an important parameter that influences the activity of titanium dioxide thin films. TiO₂ is commonly used as coating materials in optical thin films because it is highly transparent and has high refractive index and chemical durability in the visible and near-infrared regions of the spectrum [1]. TiO₂ has attracted considerable attention because of its wide range of applications in the optical filter, photocatalytic, and gas sensing fields [2-4]. TiO₂ as a thin film is able to prepare by various techniques such as sol-gel process [5], chemical vapor deposition [6], evaporation [7] and sputtering method [8]. In general,

crystalline TiO₂ film exists in three phases: anatase (tetragonal), brookite (orthorhombic) and rutile (tetragonal) [9-10]. Rutile being the most stable of the three, and the formation of its phase depends on starting materials, deposition method and calcinations temperature. In particular, TiO₂ thin films can transform from amorphous phase into rutile by calcinations. Therefore, it is necessary to study the effect of calcinations temperature on phase of TiO₂ thin films. The purpose of this research was to study of the influence of temperature on the phase compositions of TiO₂ films. Therefore, TiO₂ thin films were prepared at temperature in the range 300-600°C in air for 160 min. TiO₂ thin films were characterized using XRD, EDS, SEM and AFM techniques. And the influence of temperature on the phase and morphology of prepared TiO₂ thin films was investigated.

Methodology: Rutile titanium dioxide (TiO₂) thin films were prepared on the titanium sheet (99.6 % at Ti) with 1.5 mm thick and cut into 10 mm x 10 mm test coupons. The samples were polished down to 0.3 μm alumina powder and degreased with acetone. They were placed in a furnace, of which the temperature was increased to 300, 400, 500 and 600 °C for 160 min prolong time in air. Finally, the samples were cooled down to room temperature and brought for further characterizations. The structure and crystalline were characterized by X-ray diffraction (PHILLIP X'Pert) with Cu K_α radiation at 40 kV and 30 mA at scanning angles (2θ) from 10° to 100°. The morphological characterization of the films was performed by means of scanning electron microscopy (FE-SEM JSM-6335F) and atomic force microscopy (Nano Scope[®] IIIa by Veeco Digital Instrument).

Results, Discussion and Conclusion: Figure 1 illustrates the XRD patterns of TiO₂ thin films were prepared at various temperatures from 300 to 600°C for 160 min in air. The XRD results showed that the titanium spectra, which indicated the X-ray beam penetrated the film, reflected the substrate underneath and refracted from the films layer. Rutile titanium dioxide (TiO₂) phase was detected at temperature 500 and 600°C, which corresponding with JCPDS number 04-0551 [10]. The strongest intensity is at 2θ = 27.46°, belonging to tetragonal rutile (110) plane of crystalline product. The intensities of rutile peaks were increased when the temperature increased from 500 to 600°C, which agree with Ref [9]. Figure 1, peaks in the XRD patterns become sharper, indicated that the rutile TiO₂ films were further crystallized. EDS patterns as shown in Figure 2, titanium (Ti) and oxygen (O) spectra were detected at various temperatures from 300 to 600°C. Moreover, the intensities of oxygen increased with increasing temperature. So, EDS results confirmed that the formation of rutile TiO₂ in these films.

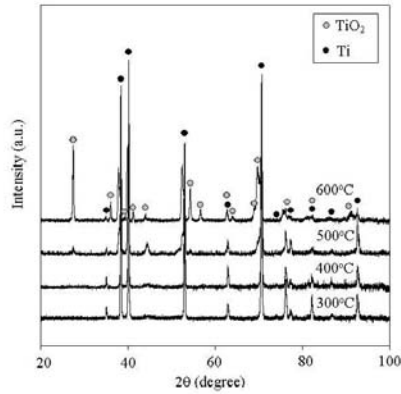


Figure 1. XRD patterns of thin films prepared at various temperatures for 160 min.

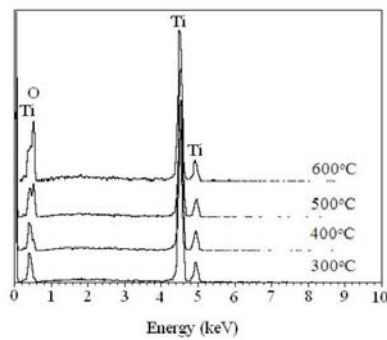


Figure 2. EDS patterns of thin films prepared at various temperatures for 160 min.

The morphologies of thin films were characterized by SEM and AFM techniques are shown in the Figure 3 and Figure 4, respectively. SEM micrograph revealed that the rutile TiO_2 film surface consisted particles with angular shape and densely. The effect of temperature, which was increased to 600°C , the film was grown and shifted into the agglomerate state. Therefore, the surface of films was quite rough. The roughness on the surface was measured by AFM technique. The roughness value was increased with increasing temperature. The value at 600°C was 61.709 nm. It was found that the film prepared at 600°C is the most roughness.

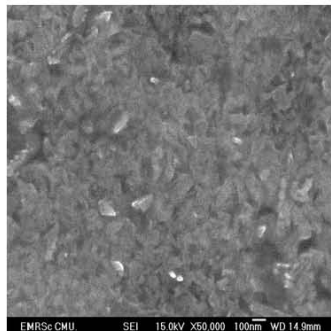


Figure 3. SEM micrograph of thin film prepared at temperature 600°C for 160 min.

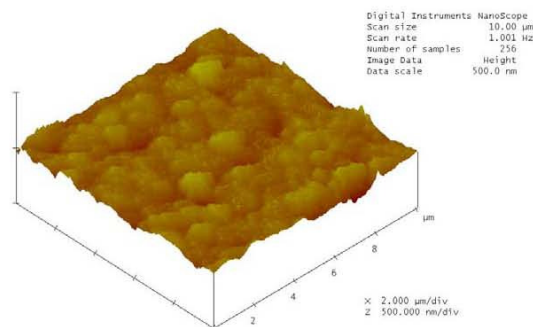


Figure 4. AFM micrograph of thin films prepared at temperature 600°C for 160 min.

In conclusion, tetragonal rutile TiO₂ film was successfully prepared at temperature in the range of 500 to 600°C. The intensities of rutile phase was increased with increasing in the temperature, as well as, the films are higher crystalline. At temperature 600°C, the film has the roughest surface and composed of densely particle with angular shape. The size value of particle was less than 100 nm.

References:

1. Kim, D.J.; Hahn, S.H.; Oh, S. H.; Kim, E. *J. Mater. Lett.* **2002**, *57*, 355-360.
2. Chrysicopoulou, P.; Davazoglou, D.; Trapalis, Chr.; Kordas, G. *Thin Solid Films*, **1998**, *323*, 188-193.
3. Yu, J.; Zhao, X.; Zhao, Q.; *Mater. Chem. Phys.* **2001**, *69*, 25-29.
4. Karunagaran, B.; Uthirakumar, P.; Chung, S.J.; Velumani, S.; Suh, E.-K. *Mater. Charact.* **2007**, *58*, 680-684.
5. Mechiakh, R.; Bensaha, R. *Comptes Rendus Physique* **2006**, *7*, 464-470.

Influence of Oxygen Ions on the Structure of Titanium Oxide (TiO_x) Thin Films Prepared by Plasma Deposition Technique

Suparut Narksitipan¹

¹Materials Science, Faculty of Science, Maejo University, Chiang Mai 50290, Thailand

*Corresponding author, e-mail: n_suparut@yahoo.com

Abstract

Titanium oxide (TiO_x) thin films have been prepared by using plasma immersion ion implantation and deposition (PIIID) technique in oxygen atmosphere was used as a source for oxygen ions, which was deposited onto the titanium surface. Before deposition the chamber was pumped to a base pressure below 2×10^{-5} Torr. The argon gas was fed into the chamber to 1.5×10^{-3} Torr. A radio frequency (RF) generator discharges at 13.56 MHz and 150 W. The -2.5 kV bias voltage was supplied for 10 min to clean the titanium surface and turn off. Then, the argon was evacuated to 10^{-5} Torr and oxygen gas was fed into the chamber. This results in a working pressure of 2×10^{-3} Torr and transferred into oxygen plasma by RF glow discharge at 250 W. The -20 kV bias voltage was supplied and increase the ions density of 3.0×10^{-7} - 6×10^{-7} ions/cm² to prepare the TiO_x thin films. The influences of ion density on the structure properties of TiO_x thin films were investigated. Films deposited phases were analyzed using X-ray diffractometer (XRD) and the K α line from a Cu target in combination with JCPDS software [1]. The phases of TiO₂, TiO and Ti₆ were detected on the surface, which ions density more than as shown in figure 1. During oxygen plasma deposition, titanium reacted with oxygen lead to form TiO_x. The strong diffraction peaks were form the (011) rutile TiO₂ and (101) TiO at 2θ approximately of 40° and 44°, respectively. The intensity of TiO₂ peak shows slight increase with increasing of the oxygen ion densities. The detection of Ti shows that the x-ray beam penetrated the deposited layer and was refracted from the underlying alloy matrix as well as the deposited layer. Figure 2 revealed EDX results of Ti and O spectra on the deposited films at ions density of 6.0×10^{-7} ions/cm². Ti and O spectra generates from TiO_x in the deposited layer. The EDX results confirmed with the phase compositions, which were analyzed by XRD. A scanning electron microscopy image indicates that the films composed of nano-particles and smooth surface as shown in figure 3.

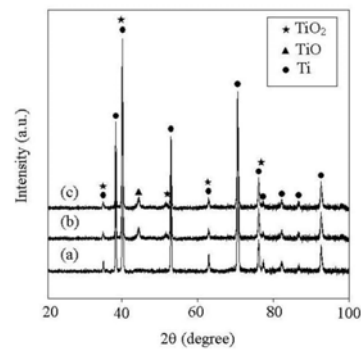


Figure 1 XRD patterns of deposited films with the oxygen ion densities of (a) 3.0×10^{-7} ions/cm², (b) 4.5×10^{-7} ions/cm² and (c) 6.0×10^{-7} ions/cm²

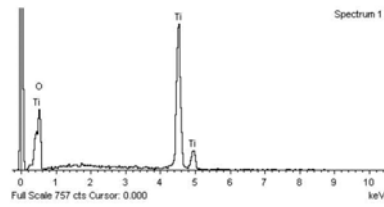


Figure 2 EDX spectra of the deposited film with oxygen ion density of 6×10^{-7} ions / cm^2

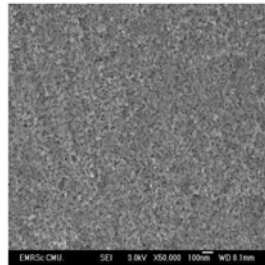


Figure 2 SEM image of the deposited film surface with oxygen ion density of 6×10^{-7} ions / cm^2

Acknowledgements: We would like to give thank to the Thailand Research Fund (TRF), Thailand Toray Science Foundation, Faculty of Science, Maejo University and Assoc. Prof. Dr. Dheerawan Boonyawan, Plasma and Beam Physics Research Facility, Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University for permission to use the plasma deposition equipment.

References

1. Power Diffraction File, JCPDS International Center for Diffraction Data, PA 19073-3273, USA, 2001.