



การศึกษาสมบัติทางโครงสร้างและทางแสงของฟิล์มซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยการออกซิเดชันทางความร้อนของฟิล์มซิงค์ที่เคลือบโดยวิธีสปัตเตอร์

Study of Structural and Optical Properties of ZnO Films Prepared by Thermal Oxidation of Sputtered Zn Films

ฉันทนา เอี่ยมพานัก¹, ชันนธร ชนนนวรร² และ กมล เอี่ยมพานัก^{2*}

Chantana Aiempanakit¹, Chanunthorn Chananonwathorn² and Kamon Aiempanakit^{2*}

¹สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

²สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ศูนย์รังสิต

¹Division of Physics, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi

²Department of Physics, Faculty of Science and Technology, Thammasat University, Rangsit Center

Received : 3 September 2020

Revised : 9 February 2021

Accepted : 26 March 2021

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ ฟิล์มซิงค์ออกไซด์ถูกเตรียมโดยการออกซิเดชันทางความร้อนของฟิล์มซิงค์ที่เตรียมโดยวิธีสปัตเตอร์ อธิบายของอุณหภูมิออกซิเดชันและความหนาของฟิล์มซิงค์ต่อการเกิดโครงสร้างนาโนซึ่งรวมถึงโครงสร้างผลึกและลักษณะทางสัณฐานวิทยาของฟิล์มซิงค์ออกไซด์ถูกทำการตรวจสอบ ทั้งนี้ โครงสร้างผลึก ลักษณะทางสัณฐานวิทยาพื้นผิว และการส่องผ่านทางแสงของฟิล์มซิงค์ออกไซด์ถูกทำการศึกษาโดยใช้การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ ตามลำดับ ผลที่ได้พบว่าการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างนาโน และโครงสร้างผลึกของฟิล์มซิงค์ออกไซด์ขึ้นกับอุณหภูมิออกซิเดชัน ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพื้นผิวฟิล์มซิงค์ออกไซด์เปลี่ยนแปลงจากเกล็ดนาโนเป็นทรงกลมนาโนด้วยการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิออกซิเดชันจาก 200°C เป็น 400°C และช่องว่างนาโนเกิดเพิ่มขึ้นด้วยการเพิ่มความหนาของฟิล์มซิงค์ที่อุณหภูมิออกซิเดชัน 800°C การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างนาโนของฟิล์มซิงค์ออกไซด์จากอุณหภูมิออกซิเดชันอธิบายได้ด้วยกลไกการเติบโตจากการเปลี่ยนแปลงเฟสสถานะไอ-ของเหลว-ของแข็ง ในท้ายที่สุด ฟิล์มซิงค์ออกไซด์ถูกนำไปทดสอบสภาพพื้นผิวความไม่ชอบน้ำ พบว่ามีค่ามุมสัมผัสหยดน้ำสูงสุดถึง 133.1° สำหรับอุณหภูมิออกซิเดชัน 800°C และความหนาฟิล์มซิงค์ 500 nm

คำสำคัญ : ฟิล์มซิงค์ออกไซด์ ; โครงสร้างนาโน ; ออกซิเดชันทางความร้อน ; อุณหภูมิออกซิเดชัน



Abstract

In this work, ZnO films were prepared by thermal oxidation of sputtered Zn films. Influences of oxidation temperature and thickness of Zn films on nanostructure, including crystal structure and surface morphology of ZnO films were investigated. The crystal structure, surface morphology, and optical transmittance of ZnO films were studied via X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), and UV-Vis spectrophotometer, respectively. It is clearly seen that the changing of nanostructure and crystal structure of ZnO films depended on the oxidation temperature. Surface morphology of ZnO films changed from nanoflakes to nanosphere with increasing the oxidation temperature from 200°C to 400°C. Furthermore, nanopore is enhanced when increasing the thickness of Zn films at oxidation temperature of 800°C. Changing of nanostructured ZnO films from the oxidation temperature is described with growth mechanism from vapor-liquid-solid (VLS) process. Moreover, optical transmittance of ZnO films exhibited transparency at oxidation temperature of 300°C and above. Finally, nanostructured ZnO films are tested for surface of hydrophobic property which showed the highest water contact angle at 133.1° for oxidation temperature of 800°C and 500 nm thick of Zn film.

Keywords : ZnO films ; nanostructure ; thermal oxidation ; oxidation temperature

บทนำ

ซิงค์ออกไซด์ (Zinc Oxide :ZnO) เป็นหนึ่งในวัสดุกึ่งตัวนำที่ได้รับความสนใจศึกษากันอย่างกว้างขวาง เนื่องจากซิงค์ออกไซด์ แสดงสมบัติเฉพาะตัวที่โดดเด่นโดยมีค่าช่องว่างแถบพลังงานกว้างประมาณ 3.34 eV (Wang *et al.*, 2013) ส่งผลให้มีความโปร่งใสสูงในช่วงตามองเห็น ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้อย่างหลากหลาย เช่น อุปกรณ์ทางแสง ได้แก่ เซลล์แสงอาทิตย์ และไฟโตไดโอด (Katayama *et al.*, 2004) นอกจากนี้ ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ยังสามารถเตรียมเป็นอุปกรณ์ตรวจจับแก๊ส (Ahn *et al.*, 2008) และใช้ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (Tian *et al.*, 2012) เป็นต้น การพัฒนาอุปกรณ์เหล่านี้ทำให้เกิดการแข่งขันกันอย่างมากทั้งด้านวิธีการเตรียม การพัฒนาโครงสร้าง และการปรับเปลี่ยนสมบัติของฟิล์ม ทั้งนี้ การพัฒนาและเพิ่มประสิทธิภาพของฟิล์มซิงค์ออกไซด์สามารถทำได้โดยการเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสของการทำงานด้วยการทำให้มีโครงสร้างในระดับนาโนเมตร เช่น แท่งนาโน (nanorod) ลวดนาโน (nanowire) ท่อนาโน (nanotube) แผ่นนาโน (nanosheet) ช่องว่างนาโน (nanopore) และอนุภาคนาโน (nanoparticle) เป็นต้น ซึ่งแต่ละโครงสร้างมีลักษณะเฉพาะตัวที่โดดเด่นและมีการนำไปประยุกต์ใช้งานที่แตกต่างกัน ดังนั้นถ้าเข้าใจและสามารถทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างนาโนได้จะเป็นประโยชน์ในการพัฒนาต่อไป

ปัจจุบันการเตรียมซิงค์ออกไซด์โครงสร้างนาโนสามารถทำได้หลายวิธี เช่น ลิโทกราฟี (lithography) (Yang *et al.*, 2009) โซลเจล (sol-gel) (Wahab *et al.* 2013) ไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal) (Kim *et al.*, 2011; Polsongkram *et al.*, 2008 ; He *et al.*, 2013 ; Ashraf *et al.*, 2016) และสเปตเตอริง (sputtering) (Flores-García *et al.*, 2018) แต่ละวิธีมีข้อดีและข้อเสียที่แตกต่างกันออกไป เช่น วิธีลิโทกราฟีสามารถควบคุมพารามิเตอร์ต่าง ๆ ได้ดี ได้โครงสร้างนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีความเป็นระเบียบสูง และยังสามารถควบคุมตำแหน่งในการสร้างได้ดี ทำให้ฟิล์มที่เตรียมมีประสิทธิภาพสูง แต่มีข้อเสียคือมีขั้นตอนที่ซับซ้อน ยุ่งยาก และมีต้นทุนในการเตรียมฟิล์มที่สูง ส่วนวิธีโซลเจลและไฮโดรเทอร์มอล ถึงแม้มีต้นทุนที่ใช้ในการเตรียมต่ำแต่มีข้อเสียคือการควบคุมตำแหน่งโครงสร้างในการเตรียมทำได้ยากและมีการใช้สารเคมีหลายชนิดซึ่งจะมีสารเคมีเหลือในกระบวนการผลิต นอกจากนี้วิธีเหล่านี้แล้ว ยังมีนักวิจัยจำนวนมากสนใจศึกษาการเตรียมโครงสร้างนาโนของฟิล์มชนิดออกไซด์โดยวิธีออกซิเดชันทางความร้อน (thermal oxidation) (Aida *et al.*, 2006 ; Sheini *et al.*, 2011) ทั้งนี้ มีรายงานการศึกษาผลกระทบของอิทธิพลตัวแปรต่าง ๆ ต่อการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างจากแผ่นพอลิซิงค์เป็นโครงสร้างนาโนซิงค์ออกไซด์ โดยศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิออกซิเดชันและอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาทองคำ (Sheini *et al.*, 2011) การเกิดออกซิเดชันทางความร้อนของฟิล์มซิงค์ที่ความหนา 300 - 400 nm ด้วยอุณหภูมิ 600°C (Li *et al.*, 2005) ที่ความหนา 200 nm ในช่วงอุณหภูมิ 100 - 400°C (Aida *et al.*, 2006) และที่ความหนา 250 nm ในช่วงอุณหภูมิ 450 - 650°C (Khanlary *et al.*, 2012) อย่างไรก็ตาม ยังมีกรรายงานเพียงเล็กน้อยสำหรับการเตรียมโครงสร้างนาโนซิงค์ออกไซด์จากการเคลือบฟิล์มซิงค์ที่แสดงถึงความสัมพันธ์ของอุณหภูมิออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูง และความหนาฟิล์มซิงค์ต่อลักษณะสมบัติทางกายภาพและทางแสง ในงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยได้สนใจศึกษาฟิล์มโครงสร้างนาโนซิงค์ออกไซด์ในช่วงอุณหภูมิ 200-800°C จากฟิล์มซิงค์โดยอาศัยการออกซิเดชันทางความร้อนซึ่งเป็นวิธีที่ง่าย ให้ผลแน่นอน และเพื่อหลีกเลี่ยงการใช้สารเคมีระหว่างเตรียมโครงสร้างนาโน เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงลักษณะทางโครงสร้างซึ่งรวมถึงลักษณะทางสัณฐานวิทยาและโครงสร้างผลึกจากฟิล์มซิงค์เปลี่ยนเป็นฟิล์มซิงค์ออกไซด์โดยไม่อาศัยสารเร่งปฏิกิริยาของการเกิดโครงสร้างนาโนซิงค์ออกไซด์ซึ่งการเปลี่ยนแปลง



ดังกล่าวจะเกี่ยวข้องกับกระบวนการเติบโต และการเปลี่ยนแปลงเฟสของสถานะไอ-ของเหลว-ของแข็ง (vapor-liquid-solid, VLS) และศึกษาความสัมพันธ์ของผลการเปลี่ยนแปลงลักษณะโครงสร้างต่อสมบัติทางแสงพร้อมทั้งอิทธิพลของความหนาฟิล์มซิงค์ในช่วง 100-1000 nm ต่อการเปลี่ยนแปลงลักษณะทางสัณฐานวิทยาพื้นผิวและสมบัติความไม่ชอบน้ำบนพื้นผิวฟิล์มซิงค์ออกไซด์

วิธีดำเนินการวิจัย

ฟิล์มโครงสร้างนาโนซิงค์ออกไซด์ถูกเตรียมโดยวิธีออกซิเดชันทางความร้อนจากฟิล์มซิงค์ที่เตรียมด้วยเทคนิค ดีซี แมกนีตรอนสปัตเตอริง โดยใช้เป้าซิงค์ที่มีความบริสุทธิ์ 99.99 % เคลือบลงบนแผ่นซิลิกอนระนาบ (100) และกระจกสไลด์ ขนาด $2 \times 2 \text{ cm}^2$ เงื่อนไขการเตรียมฟิล์มแสดงดังตารางที่ 1 โดยกระบวนการสปัตเตอริงฟิล์มซิงค์เริ่มจากภายในห้องเคลือบถูกทำให้เป็นสุญญากาศด้วยปั๊มกลโรตารีและเทอร์โบโมเลกุลาร์จนมีความดันเท่ากับ $3.6 \times 10^{-6} \text{ mTorr}$ หลังจากนั้น ทำการปั๊มแก๊สอาร์กอนด้วยอัตรา 20 sccm (standard cubic centimeters per minute) มีความดันขณะเคลือบฟิล์มอยู่ที่ 10 mTorr ก่อนการเคลือบแผ่นซิลิกอนและกระจกถูกทำความสะอาดด้วยพลาสมาที่เงื่อนไขกำลังไฟฟ้า 30 W อัตราการปั๊มแก๊สอาร์กอน 50 sccm ที่ความดัน 10 mTorr เป็นเวลา 9 min การเคลือบฟิล์มซิงค์ใช้กำลังไฟฟ้า 50 W เวลาในการเคลือบอยู่ระหว่าง 5 – 50 min สอดคล้องกับความหนาของฟิล์มซิงค์ในช่วง 100 nm – 1,000 nm ตามลำดับ ที่ทำการวิเคราะห์จากภาพถ่ายภาคตัดขวางด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field emission scanning electron microscope: FE-SEM บริษัท Hitachi รุ่น S4700) ฟิล์มซิงค์ที่เตรียมได้ถูกนำมาให้ความร้อนที่อุณหภูมิในช่วง 200 - 800°C ภายใต้ความดันบรรยากาศเป็นเวลา 1 hr ตัวอย่างฟิล์มทั้งหมดถูกนำมาวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer รุ่น TTRAXIII ของบริษัท Rigaku) โดยใช้ทองแดง (Cu) เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ที่ค่าความยาวคลื่น 1.5406 Å และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ตามลำดับ ส่วนสมบัติทางแสงและมุมสัมผัสหยดน้ำของฟิล์มถูกตรวจสอบด้วยเครื่องยูวี-วิซิเบิล สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-VIS Spectrophotometer รุ่น G10S บริษัท Thermo scientific) ความยาวคลื่นช่วง 190 – 1,100 nm และเครื่องวัดค่ามุมสัมผัสหยดน้ำ (Contact angle goniometer, rame-hart instrument co. model no. 250-F1) ด้วยน้ำปราศจากไอออน ปริมาณ 2 μL /หยด ตรวจวัดจำนวน 5 ซี่งาน ตามลำดับ

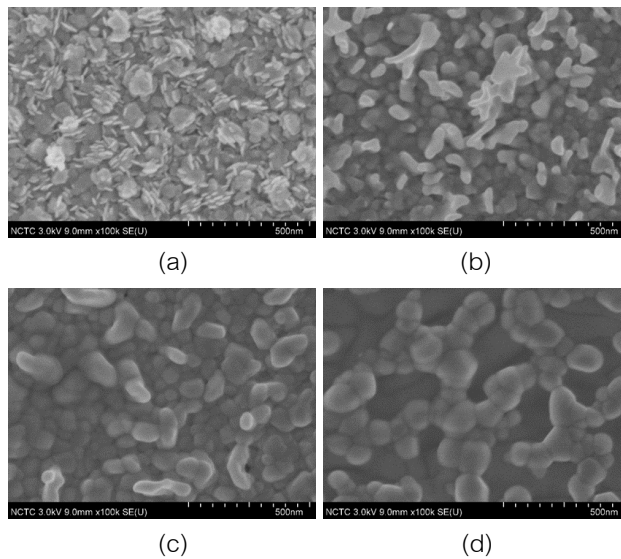
ตารางที่ 1 เงื่อนไขการเตรียมฟิล์มซิงค์จากการสปัตเตอริงและฟิล์มซิงค์ออกไซด์

ด้วยการออกซิเดชันทางความร้อน

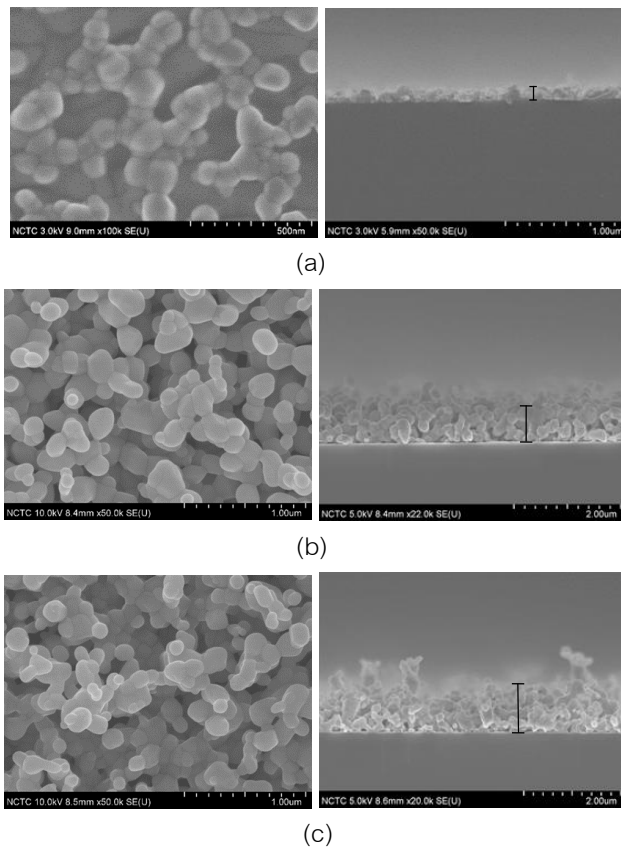
ตัวแปร	เงื่อนไขที่ใช้
อัตราการไหลแก๊สอาร์กอน	20 sccm
กำลังไฟฟ้า	50 W
เวลาที่ใช้เคลือบฟิล์ม	5-50 min (หนา 100-1,000 nm)
อุณหภูมิออกซิเดชัน	200-800°C
เวลาออกซิเดชัน	1 hr

ผลการวิจัย

ฟิล์มบางที่เตรียมได้ถูกนำมาวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาแสดงดังภาพที่ 1 ภายหลังจากซีเดชันทางความร้อนที่อุณหภูมิในช่วง 200 - 800°C เป็นเวลา 1 hr พบว่าอุณหภูมิมีอิทธิพลต่อลักษณะทางโครงสร้างของฟิล์มอย่างชัดเจนโดยที่อุณหภูมิ 200°C ในภาพที่ 1 (a) พื้นผิวฟิล์มมีลักษณะเป็นเกล็ด (flakes) ขนาดประมาณ 100 nm วางเรียงตัวหลายทิศทางกระจายอยู่ทั่วพื้นผิว เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น 400°C เนื้อฟิล์มจากที่เป็นเกล็ดได้หายไปและก่อตัวเป็นก้อนเกรนลักษณะกลมรีขึ้นมีขนาดอยู่ในช่วงประมาณ 50-100 nm แต่เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น 600°C และ 800°C ดังภาพที่ 1 (c) และ (d) ตามลำดับฟิล์มมีขนาดของเกรนที่โตขึ้นอย่างชัดเจนลักษณะค่อนข้างกลมโดยเฉพาะที่ 800°C พบขนาดเกรนส่วนใหญ่มีขนาดมากกว่า 100 nm และรวมกลุ่มก้อนกันส่งผลให้พบช่องว่างระหว่างเกรนเพิ่มมากขึ้น



ภาพที่ 1 ภาพถ่ายจาก FE-SEM ของลักษณะสัณฐานวิทยาของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เงื่อนไขการเคลือบ 5 min ผ่านการออกซีเดชันทางความร้อนที่อุณหภูมิ (a) 200 (b) 400 (c) 600 และ (d) 800°C

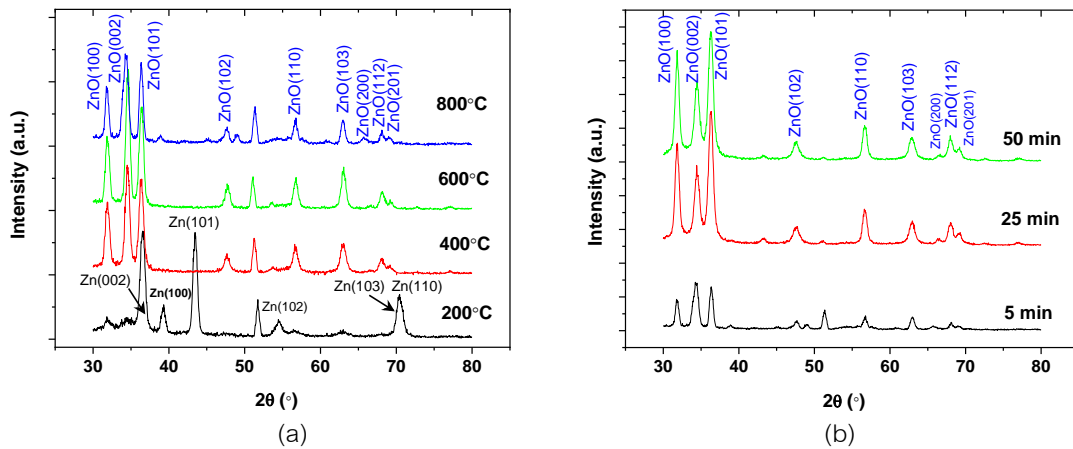


ภาพที่ 2 ภาพด้านบนและภาคตัดขวางของฟิล์มโครงสร้างนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือไนไตรด์เคลือบ (a) 5 (b) 25 และ (c) 50 min ผ่านการออกซิเดชันทางความร้อนที่อุณหภูมิ 800°C

ภาพที่ 2 แสดงภาพด้านบนและภาคตัดขวางของฟิล์มซิงค์ออกไซด์ที่ออกซิเดชันทางความร้อนด้วยอุณหภูมิ 800°C จากฟิล์มซิงค์ที่เคลือบด้วยเวลาที่แตกต่างกันที่ 5 25 และ 50 min ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าความหนาของฟิล์มซิงค์ในระยะเวลาเคลือบดังกล่าวไม่ได้ส่งผลต่อลักษณะการก่อตัวของโครงสร้างจุลภาค ฟิล์มมีขนาดและรูปร่างของเกรนที่คล้ายกัน แต่เมื่อพิจารณาจากภาพภาคตัดขวาง ความหนาของฟิล์มส่งผลต่อการก่อตัวในแนวตั้งฉากกับพื้นผิววัสดุรองเคลือบ มีลักษณะคล้ายการก่อตัวเป็นแบบแท่งนาโนเกิดขึ้นเมื่อความหนาเพิ่มขึ้นซึ่งจะส่งผลต่อลักษณะความพรุนในเนื้อฟิล์มทำให้มีค่าสูงขึ้น

ภาพที่ 3 แสดงผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มซิงค์ที่ผ่านการออกซิเดชันทางความร้อนโดยภาพที่ 3 (a) พิจารณากรณีฟิล์มซิงค์เคลือบที่เวลา 5 min อุณหภูมิออกซิเดชันที่ 200 400 600 และ 800°C ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าฟิล์มซิงค์ที่เตรียมได้ที่อุณหภูมิ 200°C ยังคงมีโครงสร้างผลึกของฟิล์มซิงค์โดยแสดงพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เด่นชัดที่ระนาบ (002) (100) (101) (102) (103) และ (110) และเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น 400 600 และ 800°C พีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มซิงค์ได้หายไปแต่ปรากฏเป็นพีคการเลี้ยวเบนของโครงสร้างผลึกซิงค์ออกไซด์แทนโดยเกิดขึ้นในทุกเงื่อนไขไม่มีพีคหลักที่ระนาบ (002) และพีครองเป็น (101) (100) (102) (110) (103) และ (200) เป็นโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล (#00-065-0726(RDB))

ส่วนในภาพที่ 3 (b) เมื่อพิจารณาการเพิ่มความหนาของฟิล์มซิงค์ออกไซด์โดยการเคลือบที่เวลา 5 ถึง 50 min สอดคล้องกับความหนาจาก 100 ถึง 1,000 nm ตามลำดับ ภายหลังจากการออกซิเดชันทางความร้อนที่อุณหภูมิ 800°C พบเกิดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ระนาบต่าง ๆ ของฟิล์มซิงค์ออกไซด์เช่นเดียวกันโดยความเข้มพีกมีค่าสูงขึ้นตามความหนาที่เพิ่มขึ้นและมีการเปลี่ยนระนาบพีกสูงสุดจากระนาบ (002) ไปเป็นระนาบ (101) รองลงมาเป็นระนาบ (100) แสดงให้เห็นถึงการเติบโตทางด้านข้างเพิ่มขึ้นตามความหนาของฟิล์ม



ภาพที่ 3 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ (a) เคลือบที่เวลา 5 min ผ่านการออกซิเดชันทางความร้อนที่อุณหภูมิ 200 400 600 และ 800°C และ (b) เคลือบที่เวลา 5 25 และ 50 min ผ่านการออกซิเดชันทางความร้อนที่อุณหภูมิ 800°C

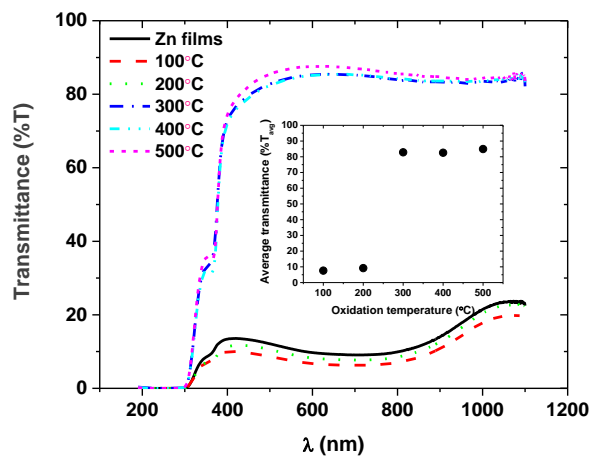
การตรวจสอบสมบัติทางแสงของฟิล์มซิงค์ออกไซด์จะใช้เงื่อนไขเวลาในการเคลือบฟิล์มซิงค์ที่ 5 min เคลือบบนแผ่นกระจกผ่านการออกซิเดชันทางความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 100 – 500 °C ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่กระจกยังไม่หลอมเหลว ผลที่ได้แสดงดังภาพที่ 4 โดยพบว่าฟิล์มซิงค์ที่เตรียมด้วยความหนา 100 nm นี้มีค่าการส่งผ่านแสงประมาณ 10% และเมื่อนำฟิล์มไปออกซิเดชันทางความร้อนที่อุณหภูมิ 100 – 200°C ฟิล์มที่ได้มีค่าการส่งผ่านลดลงเล็กน้อยซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ยังไม่สูงพอในการทำให้เกิดออกไซด์ที่สมบูรณ์ของชั้นฟิล์มซิงค์สอดคล้องกับพื้นผิวฟิล์มมีลักษณะเป็นเกล็ดขนาดนาโนส่งผลให้เกิดความขรุขระบนพื้นผิวฟิล์มเพิ่มขึ้นและสามารถกระเจิงแสงได้มากขึ้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นในช่วง 300 – 500°C ค่าการส่งผ่านแสงมีค่าสูงขึ้นอย่างมากซึ่งสูงมากกว่า 80% โดยพิจารณาจากภาพแทรกที่แสดงค่าข้อมูลของการส่งผ่านแสงเฉลี่ยในช่วงตามองเห็นโดยคำนวณจาสมการที่ (1) ที่บริเวณขอบการส่งผ่านแสงในช่วงความยาวคลื่น 300 – 350 nm แสดงถึงการดูดกลืนโดยช่องว่างพลังงานของฟิล์มซิงค์ออกไซด์ที่สอดคล้องกับค่า 3.34 eV (Wang et al., 2013) ตรงกับความยาวคลื่นแสง 371 nm มีความสัมพันธ์ดังสมการที่ (2)

$$\% T_{\infty} = \frac{\sum_{\lambda_s} T(\lambda) E(\lambda)}{\sum_{\lambda_s} E(\lambda)} \quad (1)$$

เมื่อ $T(\lambda)$ คือ เปอร์เซ็นต์การส่องผ่านแสงที่วัดได้ซึ่งขึ้นกับความยาวคลื่นแสง
 $E(\lambda)$ คือ ค่าพลังงานสัมพัทธ์ (Relative energy)

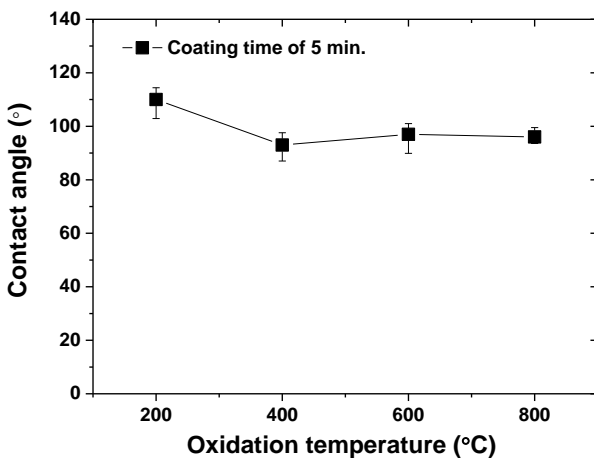
$$\lambda_s (\mu m) = \frac{hc}{E_s} = \frac{1.24}{E_s (eV)} \quad (2)$$

เมื่อ λ_s คือ ความยาวคลื่นแสงที่จุดเปลี่ยนสภาวะ (μm)
 E_s คือ ค่าช่องว่างพลังงาน (eV)
 h คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's constant) = 6.626×10^{-34} J.s = 4.135×10^{-15} eV.s
 c คือ ค่าความเร็วแสงเดินทางในสุญญากาศ = 3×10^8 m/s

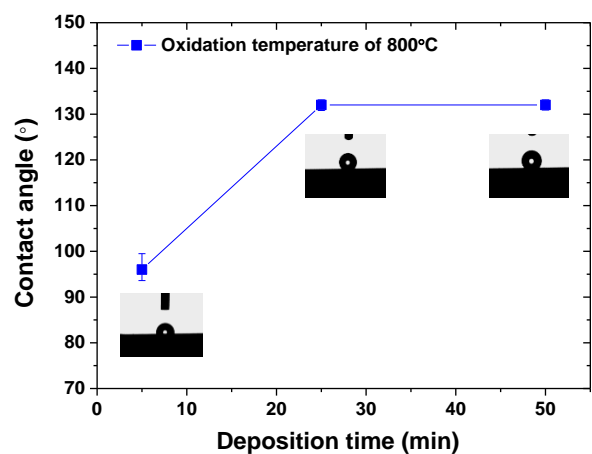


ภาพที่ 4 เปอร์เซ็นต์การส่องผ่านแสงของฟิล์ม Zn และ ZnO ที่เงื่อนไขเวลาการเคลือบ 5 min และผ่านการออกซิเดชันทางความร้อนที่อุณหภูมิ 100 – 500°C (ภาพแทรกแสดงค่าเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านแสงเฉลี่ยในช่วงตามมองเห็น)

เมื่อนำฟิล์มซิงค์ออกไซด์ในเงื่อนไขการเคลือบ 5 min และออกซิเดชันทางความร้อนที่อุณหภูมิ 200 400 600 และ 800°C ไปวัดค่ามุมสัมผัสหยดน้ำผลแสดงดังภาพที่ 5 พบว่าฟิล์มซิงค์ออกไซด์มีค่ามุมสัมผัสที่ใกล้เคียงกันโดยอุณหภูมิ 200°C ให้ค่ามุมสัมผัสสูงสุดเท่ากับ 110° ดังภาพที่ 5 (a) เมื่อวัดค่ามุมสัมผัสเพื่อศึกษาเปรียบเทียบในเงื่อนไขที่ใช้เวลาเคลือบแตกต่างกันคือ 5 25 และ 50 min ออกซิเดชันทางความร้อนที่อุณหภูมิเดียวกันคือ 800°C ผลที่ได้แสดงในภาพที่ 5 (b) พบว่าในเงื่อนไขที่ใช้เวลาในการเคลือบ 25 และ 50 min มุมสัมผัสของหยดน้ำมีค่าสูงขึ้นมากจากเงื่อนไขเวลาในการเคลือบ 5 min โดยมีค่ามุมสัมผัสเฉลี่ยที่ 133.1° และ 132.3° ตามลำดับ ซึ่งใกล้เคียงกันของทั้งสองความหนา ผลที่ได้นี้สอดคล้องกับลักษณะพื้นผิวฟิล์มที่มีลักษณะทางสัณฐานคล้ายกัน



(a)



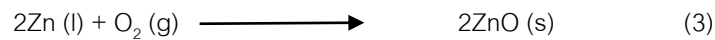
(b)

ภาพที่ 5 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่ามุมสัมผัสของหยดน้ำบนฟิล์มซิงค์ออกไซด์ (a) ที่เงื่อนไขการเคลือบ 5 min ผ่านการออกซิเดชันทางความร้อนที่อุณหภูมิ 200 – 800°C และ (b) เงื่อนไขในการเคลือบ 5 25 และ 50 min ผ่านการออกซิเดชันทางความร้อนที่อุณหภูมิ 800°C

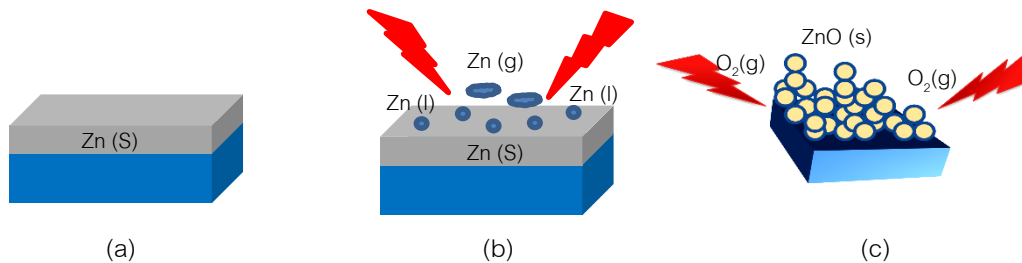
วิจารณ์ผลการวิจัย

การเปลี่ยนแปลงลักษณะทางสัณฐานของฟิล์มซิงค์ออกไซด์ภายหลังการออกซิเดชันทางความร้อนฟิล์มซิงค์ที่อุณหภูมิ 200 - 800°C เกิดจากกลไกการเติบโตเป็นโครงสร้างโมเลกุลของซิงค์ออกไซด์ โดยสามารถอธิบายกลไกของการเกิดนิวเคลียสและการเติบโตซึ่งอาศัยเทคนิคการเร่งตัวเองในสภาวะไอ-ของเหลว-ของแข็ง (self-catalyzed VLS technique) (Khanlary *et al.*, 2012) เมื่อพิจารณาฟิล์มซิงค์ภายหลังการออกซิเดชันทางความร้อนที่อุณหภูมิ 200°C ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ต่ำกว่าจุดหลอมเหลวของซิงค์ (419.5°C) สถานะซิงค์ที่เป็นของแข็งนี้ทำให้เกิดการฟอร์มตัวของออกไซด์ได้แค่บนพื้นผิวและเมื่อมีการฟอร์มโครงสร้างทำให้เกิดการเติบโตของผิวฟิล์มโดยมีลักษณะเป็นเกล็ดนาโนเกิดขึ้นและฟิล์มโดยรวมยังคงค่อนข้างทึบแสงอยู่ตามผลการทดลองที่ได้ แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 400 600 และ 800°C ซึ่งอยู่ในช่วงใกล้เคียงและสูงกว่าจุดหลอมเหลวของซิงค์ ทำให้ซิงค์สามารถหลอมละลายอยู่ในสถานะของเหลวรวมตัวกันเป็นหยดซิงค์ขนาดนาโนบนพื้นผิวหรือกลายเป็นไอและจับตัวกับ

ออกซิเจนในอากาศได้ง่ายเสมือนเป็นอนุภาคเร่งปฏิกิริยาเกิดเป็นนิวคลีไอ (nuclei) ของซิงค์ออกไซด์ในสถานะของแข็งก่อตัวกันขึ้นในแนวตั้งดังภาพไดอะแกรมในภาพที่ 6 ซึ่งมีปฏิกิริยาเคมีเป็นดังสมการที่ (3)



ซึ่งสังเกตได้จากภาพที่ 1 และ 2 ผลที่ได้เหล่านี้สอดคล้องกับผลของการวิเคราะห์ด้วย XRD พบโครงสร้างผลึกและผลค่าการส่องผ่านทางแสงที่สูงขึ้นอย่างมากตั้งแต่อุณหภูมิ 300 °C ซึ่งสอดคล้องกับรายงานวิจัยของ Aida และคณะ โดยพบสัดส่วนของเปอร์เซ็นต์อะตอมออกซิเจนใกล้เคียงกับซิงค์ที่อุณหภูมิดังกล่าว (Aida *et al.*, 2006) ส่วนค่ามุมสัมผัสผิวน้ำเมื่อพิจารณาถึงลักษณะพื้นผิวที่มีความขรุขระมากขึ้นพร้อมทั้งมีช่องว่างอากาศภายในเนื้อฟิล์มซิงค์ออกไซด์สูงขึ้นไป ทำให้มีค่ามุมสัมผัสของผิวน้ำมากขึ้นและเห็นได้ชัดเจนตามผลที่ได้ในภาพที่ 5 (b) การอธิบายลักษณะรูปร่างของหยดน้ำเหล่านี้จะขึ้นอยู่กับพื้นผิวที่รองรับซึ่งเกี่ยวข้องกับแรงระหว่างพื้นผิวสัมผัส ได้แก่ พื้นผิวฟิล์มกับหยดน้ำ พื้นผิวฟิล์มกับอากาศ และหยดน้ำกับอากาศ อธิบายได้ด้วยสมการของยัง (Young's equation) (Seveno *et al.*, 2013)



ภาพที่ 6 กลไกการเกิดซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการออกซิเดชันทางความร้อน (a) ฟิล์มซิงค์ที่เคลือบด้วยวิธีสปีดเตอริงเนื้อฟิล์มแพ็คตัวกันหนาแน่น (b) การเกิดนิวคลีไอของซิงค์ที่หลอมเหลวรวมตัวกันเป็นหยดซิงค์ขนาดนาโนและไอของซิงค์ที่อุณหภูมิสูงและ (c) การรวมตัวของหยดซิงค์และไอของซิงค์กับออกซิเจนในบรรยากาศเกิดเป็นโครงสร้างนาโนซิงค์ออกไซด์

สรุปผลการวิจัย

การเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างของฟิล์มซิงค์ออกไซด์ถูกทำการศึกษาโดยดูผลกระทบของอุณหภูมิและความหนาฟิล์มด้วยวิธีออกซิเดชันทางความร้อนจากฟิล์มซิงค์ที่เตรียมด้วยเทคนิคสปีดเตอริง ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิออกซิเดชันส่งผลต่อลักษณะการก่อตัวของโครงสร้างนาโนซิงค์ออกไซด์ จากโครงสร้างที่เป็นเกล็ดขนาดนาโนที่อุณหภูมิ 200 °C เปลี่ยนเป็นลักษณะทรงกลมรีขนาดนาโนที่อุณหภูมิ 400 °C และเกรนมีลักษณะทรงกลมมากขึ้นและเริ่มรวมตัวเกาะกลุ่มกันที่อุณหภูมิ 600-800 °C โดยตรวจพบโครงสร้างผลึกซิงค์เปลี่ยนเป็นซิงค์ออกไซด์ที่อุณหภูมิ 400 °C ขึ้นไปสอดคล้องกับผลของค่าการส่องผ่านแสงที่สูงขึ้น ที่เวลาในการเคลือบฟิล์มเพิ่มขึ้นด้วยความหนาของฟิล์มซิงค์เท่ากับ 100 500 และ 1000 nm และอุณหภูมิ



ออกซิเดชัน 800 °C พบลักษณะทางโครงสร้างฟิล์มซึ่งคือออกไซด์มีการก่อตัวในแนวตั้งฉากกับพื้นผิวมากขึ้นส่งผลให้เกิดช่องว่างหรือความพรุนในเนื้อฟิล์มสูงขึ้น ทำให้ค่ามุมสัมผัสของหยดน้ำเพิ่มขึ้นจาก 96 เป็น 133.1 และ 132.3° ตามลำดับ

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (NECTEC) ที่ให้อุปกรณ์เครื่องมือต่าง ๆ ได้แก่ เครื่องสเปกโตร กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และเครื่องมือสำหรับการบันทึกภาพมุมสัมผัสของหยดน้ำ งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนงบประมาณทุนวิจัยจากงบประมาณรายได้กลางมหาวิทยาลัย ปี พ.ศ. 2562 คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

เอกสารอ้างอิง

- Ashraf, M., Champagne, P., Campagne, C., Perwuelz, A., Dumont, F., & Leriche, A. (2016) Study the Multi Self Cleaning Characteristics of ZnO Nanorods Functionalized Polyester Fabric. *J. Ind. Text.*, 45(6), 1440-1456.
- Aida, M.S., Tomasella, E., Cellier, J., Jacquet, M., Bouhssira, N., Abed, S. & Mosbah, A. (2006). Annealing and oxidation mechanism of evaporated zinc thin films from zinc oxide powder. *Thin Solid Films*, 515, 1494–1499.
- Ahn, M.-W., Park, K.-S., Heo, J.-H., Park, J.-G., Kim, D.-W., Choi, K. J., Lee, J.-H. & Hong, S.-H. (2008). Gas sensing properties of defect-controlled ZnO-nanowire gas sensor. *Appl. Phys. Lett.*, 93, 263103.
- Flores-García, E., González-García P., González-Hernández, J. & Ramírez-Bon, R. (2018). Statistical Analysis of Sputter Parameters on the Properties of ZnO Thin Films Deposited by RF Sputtering. *J. of Elec. Mat.*, 47(9), 5537-5547.
- He Y., Yanagida T., Nagashima K., Zhuge F., Meng G., Xu B., Klamchuen A., Rahong S., Kanai M., Li X., Suzuki M., Kai S., & Kawai T. (2013). Crystal-plane dependence of critical concentration for nucleation on hydrothermal ZnO nanowires. *J. Phys. Chem.*, 117(2), 1197–1203.
- Khanlary, M. R., Vahedi, V. & Reyhani, A. (2012). Synthesis and Characterization of ZnO Nanowires by Thermal Oxidation of Zn Thin Films at Various Temperatures. *Molecules*, 17, 5021-5029.



- Katayama, J., Ito, K., Matsuoka, M. & Tamaki, J. (2004). Performance of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ Solar Cell Prepared by Two-Step Electrodeposition. *Journal of Applied Electrochemistry*, 34, 687-692.
- Kim M.S., Yim K.G., Choi H.Y., Cho M.Y., Kim G.S., Jeon S.M., Lee D.-Y., Kim J.S., Kim J.S., Son J.-S., Lee J.L., & Leem J.-Y. (2011). Thermal annealing effects of MBE-seed-layers on properties of ZnO nanorods grown by hydrothermal method. *J. Cryst. Growth.*, 326(1), 195-199.
- Li, Z.W., Gao, W. & Reeves, R. J. (2005). Zinc oxide films by thermal oxidation of zinc thin films. *Surface & Coatings Technology*, 198, 319– 323.
- Polsongkram D., Chamninok P., Pukird S., Chow L., Lupan O., Chai G. & Schulte A. (2008). Effect of synthesis conditions on the growth of ZnO nanorods via hydrothermal method. *Physica B: Condensed Matter.*, 403(19-20), 3713-3717.
- Sheini, F. J., Joag, D. S. & More. M. A. (2011). Patterned Growth of ZnO Nanowire Arrays on Zinc Foil by Thermal Oxidation. *International Scholarly and Scientific Research & Innovation*, 5(2), 109-113.
- Seveno, D., Blake, T. D. & Coninck J. D. (2013). Young's Equation at the Nanoscale, *Phys. Rev. Lett.*, PRL 111, 096101.
- Tian, C., Zhang, Q., Wu, A., Jiang, M., Liang, Z., Jiang, B. & Fu, H. (2012). Cost-effective Large-scale Synthesis of ZnO Photocatalyst with Excellent Performance for Dye Photodegradation. *Chem. Commun.*, 48, 2858-2860.
- Wahab, H.A., Salama, A.A., El-Saeid, A.A., Nur, O., Willander, M. & Battisha, I.K. (2013) Optical, structural and morphological studies of (ZnO) nano-rod thin films for biosensor applications using sol gel technique. *Results in Physics.*, 3, 46–51.



Wang, H., Ma, Q., Nui, H., Mao, X., Wan, L., Xu, J. & Miao, S. (2013). Hydrothermal Growth of Aligned ZnO Nanorods along the Seeds Prepared by Magnetron Sputtering and its Applications in Quantum Dots Sensitized Photovoltaic Cells. *Journal Nanomater. Mol. Nanotechnol.*, 2, 678-689.

Yang, K.-Y., Yoon, K.-M., Choi, K.-W & Lee, H. (2009). The Direct Nano-patterning of ZnO using Nanoimprint Lithography with ZnO-sol and Thermal Annealing. *Microelectron. Eng.*, 86, 2228-2231.