

การศึกษาผลของอนุภาคทองคำต่อแถบช่องว่างพลังงาน
ของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์



เสนอต่อบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์
พฤษภาคม 2557

การศึกษาผลของอนุภาคทองคำต่อแถบช่องว่างพลังงาน
ของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์



เสนอต่อบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์
พฤษภาคม 2557
ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

การศึกษาผลของอนุภาคทองคำต่อแถบช่องว่างพลังงาน
ของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์



เสนอต่อบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์
พฤษภาคม 2557

วรรณ แหล่งหล้า. (2557). การศึกษาผลของอนุภาคทองคำต่อแถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์. ปรินูญานิพนธ์ วท.ม.(ฟิสิกส์). กรุงเทพฯ:บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ. อาจารย์ที่ปรึกษาปรินูญานิพนธ์: อาจารย์ ดร.อารียา เอี่ยมบุญ

ศึกษาผลของอนุภาคทองคำต่อแถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ (TNAs) โดยใช้กระบวนการในการสังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจือ/เคลือบอนุภาคทองคำ (TNAs / Au NPs) 2 กระบวนการ: 1) เจืออนุภาคทองคำใน TNAs ด้วยกระบวนการแอโนไดเซชันที่มีความต่างศักย์ 20 โวลต์ ซึ่งมีแอมโมเนียมฟลูออไรด์ เอทิลีนไกลคอลเป็นส่วนประกอบหลักและมีไฮดรอกซิลของทองคำในรูปต่าง ๆ เป็นส่วนประกอบในอิเล็กโทรไลต์ และ 2) เคลือบอนุภาคทองคำบน TNAs โดยใช้ 2 ขั้นตอนในการสังเคราะห์ ขั้นตอนแรกทำการสังเคราะห์ TNAs ด้วยกระบวนการแอโนไดเซชัน ขั้นตอนที่ 2 ทำการเคลือบอนุภาคทองคำด้วยกระบวนการชุบเคลือบผิวโลหะด้วยไฟฟ้า ใช้โปแตสเซียมโกลด์ไซยาไนด์เป็นอิเล็กโทรไลต์ที่มีความต่างศักย์ 4 โวลต์ ทำการวิเคราะห์คุณลักษณะของ TNAs / Au NPs ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FESEM) เอกซ์เรย์แบบกระจายพลังงาน (EDX) สเปกโทรสโกปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ (XPS) จากการวิเคราะห์ด้วย FESEM พบว่าส่วนประกอบของอิเล็กโทรไลต์ในกระบวนการแอโนไดเซชันส่งผลต่อลักษณะพื้นฐานของ TNAs / Au NPs โดย TNAs / Au NPs มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยในช่วง 47.04 - 60.93 นาโนเมตร อย่างไรก็ตามการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุของ TNAs / Au NPs ด้วยเทคนิค EDX พบปริมาณของอนุภาคทองคำประมาณ 0.04 – 0.28 atomic% ในกระบวนการสังเคราะห์ TNAs / Au NPs ด้วยกระบวนการที่ 2 วิเคราะห์คุณลักษณะของ TNAs / Au NPs ด้วยเทคนิค FESEM EDX และ XPS พบอนุภาคทองคำบน TNAs อย่างชัดเจน แถบช่องว่างพลังงานคำนวณจากทฤษฎี Kubelka Munk และ Tauc plot วิเคราะห์ด้วยเทคนิค ยูวี-วิส สเปกโทรสโกปี (UV-Vis DRS) อนุภาคทองคำเจือ/เคลือบ TNAs ส่งผลทำให้แถบช่องว่างพลังงานของ TNAs / Au NPs แคบลง

The Study of Effect of Gold Particles on Energy Band Gap of
Titanium Dioxide Nanotubes



Presented in Partial Fulfillment of the Requirements for the
Master of Science Degree in Physics
At Srinakharinwirot University

May 2014

Waramon Langlar. (2014). *The Study of Effect of Gold Particles on Energy Band Gap of Titanium Dioxide Nanotubes*. Master Thesis, M.Sc. (Physics). Bangkok: Graduate School, Srinakharinwirot University. Advisor Committee: Dr. Areeya Aeimbhu.

The aim of this research was to study the effect of gold nanoparticles on an energy band gap of the titanium dioxide nanotube arrays (TNAs). The gold-loaded titanium dioxide nanotube arrays (TNAs/ Au NPs) were fabricated by two methods (i) TNA with simultaneous Au nanoparticles (NPs) impregnation during anodisation in ethylene glycol and ammonium fluoride as base materials with various forms of the gold ion electrolytes, 20 volts of the applied potential and (ii) Au NPs decorated TNAs were synthesised using a two-step method based on an anodisation process followed by an electroplating technique using an electrolytic hard gold plating solution containing gold cyanide, 4 volts of the applied potential and 45 seconds of the plating time. The samples were characterised by means of field emission scanning electron microscopy (FESEM), Energy-dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) and X-ray photoelectron Spectroscopy (XPS). FESEM revealed that the composition of electrolytes influenced the morphology of the TNTs. The TNTs with various diameters in the range of 47.04-60.93 nm were obtained by anodisation process. Moreover, EDX element analysis indicated the presence of gold particles ranging from 0.04 to 0.25 atomic%. FESEM, EDX and XPS characterisation showed the gold NPs uniformly incorporated into TNT arrays which prepared via the second process. An energy band gap determination from Kubelka Munk and Tauc plots obtained from diffuse reflectance spectra of prepared samples. Au incorporated into TNAs could result in decreased band gap energy.

ปริญญานิพนธ์

เรื่อง

การศึกษาผลของอนุภาคทองคำต่อแถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์

ของ

วรมน แห่่งหล้า

ได้รับอนุมัติจากบัณฑิตวิทยาลัยให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์

ของมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

.....คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย
(รองศาสตราจารย์ ดร.สมชาย สันติวัฒนกุล)
วันที่.....เดือน.....พ.ศ. 2557

อาจารย์ที่ปรึกษาปริญญานิพนธ์

คณะกรรมการสอบปากเปล่า

.....ที่ปรึกษา

.....ประธาน

(อาจารย์ ดร.อารียา เขียมบุญ)

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วันดี ช่อนรัมย์รัมย์)

..... กรรมการ

(อาจารย์ ดร.อารียา เขียมบุญ)

..... กรรมการ

(อาจารย์ ดร.เข้ม พุ่มสะอาด)

งานวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัย
จาก

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

ประกาศคุณูปการ

ปริญญานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยความกรุณาจาก อาจารย์ ดร.อารียา เขียมบุญ อาจารย์ที่ปรึกษาปริญญานิพนธ์ ที่ได้ให้คำปรึกษาตลอดจนความช่วยเหลือในการทำวิจัย ตรวจสอบและแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆ ทำให้ปริญญานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์

ขอกราบขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วันดี อ่อนเรียมรัมย์ ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการเป็นประธานกรรมการสอบปากเปล่าปริญญานิพนธ์ และได้ให้คำแนะนำ แก้ไขปริญญานิพนธ์ฉบับนี้ให้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอกราบขอบพระคุณ อาจารย์ ดร.เข้ม พุ่มสะอาด ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการเป็นกรรมการสอบปากเปล่าปริญญานิพนธ์ และได้ให้คำแนะนำ แก้ไขปริญญานิพนธ์ฉบับนี้ให้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณ ดร.ณรงค์ จันทร์เล็ก ที่ให้คำแนะนำในการวิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุด้วยเทคนิค XPS และขอขอบคุณเจ้าหน้าที่สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ที่อำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องวิเคราะห์สเปกโทรสโกปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ (X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS)

ขอขอบคุณ ศศิธร ทองย้อย ที่ให้ความช่วยเหลือ และคำแนะนำในการทำวิจัย ขอขอบคุณโรงงานต้นแบบการวิจัยพัฒนาอาวุธ ศูนย์อำนวยการสร้างอาวุธ ศูนย์การอุตสาหกรรมป้องกันประเทศและพลังงานทหาร สนับสนุนการจัดทำเครื่องมือประกอบการวิจัย

สุดท้ายขอกราบขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ สามี และน้องสาวที่ให้กำลังใจ และอยู่เคียงข้างเสมอ พร้อมทั้งให้การสนับสนุนต่อการทำปริญญานิพนธ์มาโดยตลอด

วรมน แห่หล้า

สารบัญ

บทที่

หน้า

1	บทนำ	1
	ภูมิหลัง	1
	ความมุ่งหมายของการวิจัย	2
	ความสำคัญของการวิจัย	2
	ขอบเขตของการวิจัย	2
	ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
2	เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
	ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium Dioxide).....	4
	ทองคำ (Gold)	5
	ทฤษฎีแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ	6
	การดูดกลืนแสง	7
	ทฤษฎี Kubelka และ Munk	9
	แถบช่องว่างพลังงาน	12
	กระบวนการแอนโนไดเซชัน (Anodisation process)	13
	กระบวนการชุบเคลือบผิวโลหะโดยใช้ไฟฟ้า (Electroplating)	18
	หลักการทำงานของเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์ผล	19
	การวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน	
	แบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM)	19
	เทคนิควิเคราะห์ด้วย Energy Dispersive X-ray Spectroscopy: EDX).	21
	การวิเคราะห์ด้วยยูวี-วิส สเปกโตรสโกปี (UV-Vis Spectroscopy)	23
	เครื่องวิเคราะห์สเปกโทรสโกปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อย	
	ด้วยรังสีเอกซ์ (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)	27
	เอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	30

สารบัญ (ต่อ)

บทที่	หน้า
3	31
3	31
3	34
3	34
3	35
3	35
3	35
3	35
3	36
3	36
3	36
3	37
3	37
4	38
4	38
4	39
4	39
4	40
4	42
4	44

สารบัญ (ต่อ)

บทที่

หน้า

4 (ต่อ)

ผลการสังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบอนุภาค ทองคำโดยกระบวนการชุบเคลือบผิวโลหะด้วยไฟฟ้า	45
กลไกการสังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบ อนุภาคทองคำโดยกระบวนการชุบเคลือบผิวโลหะด้วยไฟฟ้า	46
วิเคราะห์ปริมาณของธาตุต่างๆ ในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ เจือ/เคลือบอนุภาคทองคำด้วยเทคนิค EDX	47
ปริมาณของธาตุในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์	47
ปริมาณของธาตุในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจือ อนุภาคทองคำชนิดทองออกไซด์	48
ปริมาณของธาตุในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจือ อนุภาคทองคำชนิดไฮโดรเจนเตตระคลอไรด์	48
ปริมาณของธาตุในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจือ อนุภาคทองคำชนิดทองคอลลอยด์	50
ปริมาณของธาตุในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบ อนุภาคทองคำโดยทำการชุบเคลือบผิวโลหะด้วยไฟฟ้า	51
วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค XPS	52
ผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ ...	52
ผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ เจืออนุภาคทองคำชนิดทองออกไซด์	54
ผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ เจืออนุภาคทองคำชนิดไฮโดรเจนเตตระคลอไรด์	58
ผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ เจืออนุภาคทองคำชนิดทองคอลลอยด์	64
ผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ เคลือบอนุภาคทองคำโดยทำการชุบเคลือบผิวโลหะด้วยไฟฟ้า	66

สารบัญ (ต่อ)

บทที่

หน้า

4 (ต่อ)

ศึกษาผลของการเจือปนภาคทองคำที่มีต่อแถบช่องว่างพลังงาน ด้วยเครื่องยูวี-วิส สเปกโทรสโกปี	68
แถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์	68
แถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ เจือปนภาคทองคำชนิดทองออกไซด์	69
แถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ เจือปนภาคทองคำชนิดไฮโดรเจนเตตระคลอไรด์	72
แถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ เจือปนภาคทองคำชนิดทองคอลลอยด์	79
แถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ เคลือบอนุภาคทองคำโดยทำการชุบเคลือบผิวโลหะด้วยไฟฟ้า	80

5 สรุปผลการวิจัย	85
สรุปผลการวิจัย	85
ข้อเสนอแนะ	86

บรรณานุกรม	87
------------------	----

ภาคผนวก	97
---------------	----

ประวัติย่อผู้วิจัย	106
--------------------------	-----

บัญชีตาราง

ตาราง	หน้า
1 สมบัติต่าง ๆ ของไทเทเนียมไดออกไซด์	5
2 สมบัติต่าง ๆ ของทองคำ	6
3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือ อนุภาคทองคำ (Au/TiO ₂)	30
4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการศึกษาค่าแถบช่องว่างพลังงานของไทเทเนียม ไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำ (Au/TiO ₂)	32
5 แถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาค ทองคำโดยใช้กระบวนการแอนโนไดเซชัน โดยเปรียบเทียบปริมาณของ อนุภาคทองคำ	82
6 แถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบอนุภาค ทองคำโดยทำการชุบเคลือบผิวโลหะด้วยไฟฟ้า	82

บัญชีภาพประกอบ

ภาพประกอบ	หน้า
1 โครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์	4
2 โครงสร้างผลึกแบบ Face center cubic (FCC) ของทองคำ	6
3 โครงสร้างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ	7
4 การนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ ที่ $T > 0\text{ K}$	7
5 การเปลี่ยนแปลงสถานะของอิเล็กตรอน	9
6 ทิศการเคลื่อนที่ของแสงตามทฤษฎี Kubelka and Munk	10
7 ตัวแปรต่างๆ ที่ส่งผลต่อการเกิดฟิล์มออกไซด์ในกระบวนการแอโนไดเซชัน	14
8 เซลล์เคมีไฟฟ้า 2 ขั้ว	15
9 การก่อตัวของชั้นฟิล์มออกไซด์	16
10 เส้นสนามไฟฟ้าที่เคลื่อนที่ภายในฟิล์มออกไซด์	16
11 การเกิดหลุมบนชั้นฟิล์มออกไซด์	17
12 การโตของรูพรุนเกิดจากการสลายตัวของออกไซด์ที่มีสนามไฟฟ้า เข้ามาเกี่ยวข้อง	17
13 การเกิดช่องว่างระหว่างรูพรุน	18
14 การเกิดท่อขนาดนาโนของไทเทเนียมไดออกไซด์	18
15 เซลล์เคมีไฟฟ้าของกระบวนการชุบเคลือบผิวโลหะโดยไฟฟ้า	19
17 การวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุโดยใช้กล้อง SEM-EDX	21
18 การเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานของอิเล็กตรอนภายในอะตอม	22
19 ปรากฏการณ์ของแสงที่เกิดขึ้นบนวัตถุ	22
20 การวัดการสะท้อนและการส่งผ่านของแสงด้วย Integrating sphere	25
21 การวัดการสะท้อนแสงโดยใช้ Integrating sphere	26
22 การทำงานของเครื่อง XPS	27
23 ภาพถ่าย SEM ลักษณะสัญญาณของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์	38

บัญชีภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบ	หน้า
24 ภาพถ่าย SEM ลักษณะสัณฐานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ เจือปนภาคทองคำชนิดทองออกไซด์ ความเข้มข้นของทองออกไซด์ (ก) 0.015 (ข) 0.03 และ (ค) 0.05 กรัม ตามลำดับ (ง) กราฟแสดงความสัมพันธ์ ความเข้มข้นทองคำชนิดทองออกไซด์	40
25 ภาพถ่าย SEM ลักษณะสัณฐานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ เจือปนภาคทองคำชนิดไฮโดรเจนเตตระคลอไรด์ ความเข้มข้นของไฮโดรเจน เตตระคลอไรด์ (ก) 0.015 (ข) 0.03 (ค) 0.05 (ง) 0.1 (จ) 0.3 และ (ฉ) 0.5 กรัม ตามลำดับ (ข) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเส้น ชนิดไฮโดรเจนเตตระคลอไรด์	41
26 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนไทเทเนียมได ออกไซด์ pH และความเข้มข้นทองคำชนิดไฮโดรเจนเตตระคลอไรด์...	42
27 ภาพถ่าย SEM ลักษณะสัณฐานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ เจือปนภาคทองคำชนิดทองคำลอยตัว	42
28 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ เจือปนภาคทองคำ (TiO ₂ / Au NPs) ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการ แอโนไดเซชันในอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วยประจุของทองแบบต่างๆ	43
29 กราฟระหว่างเวลา (mins) กับความหนาแน่นของกระแส (mA/cm ²) ในการสังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์	44
30 ลักษณะสัณฐานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบ อนุภาคทองคำชนิดโปแตสเซียมโกลด์ไซยาไนด์	46
31 วิเคราะห์ปริมาณของธาตุต่างๆ ในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ ด้วยเทคนิค EDX	47
32 วิเคราะห์ปริมาณของธาตุต่างๆ ในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ เจือปนภาคทองคำชนิดทองออกไซด์ ด้วยเทคนิค EDX ความเข้มข้นของ ทองออกไซด์ (ก) 0.015 (ข) 0.03 และ (ค) 0.05 กรัม ตามลำดับ	48

บัญชีภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบ	หน้า
33 วิเคราะห์ปริมาณของธาตุต่างๆ ในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ เจือปนภาคของคาร์บอนไฮโดรเจนเตตระคลอโรอโรเรต ด้วยเทคนิค EDX ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเตตระคลอโรอโรเรต (ก) 0.015 (ข) 0.03 (ค) 0.05 (ง) 0.1 (จ) 0.3 และ (ฉ) 0.5 กรัม ตามลำดับ	49
34 วิเคราะห์ปริมาณของธาตุต่างๆ ในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ เจือปนภาคของคาร์บอนคอลลอยด์ ด้วยเทคนิค EDX	50
35 วิเคราะห์ปริมาณของธาตุต่างๆ ในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ เคลือบอนุภาคทองคำโดยการชุบเคลือบผิวโลหะด้วยไฟฟ้าด้วย เทคนิค EDX	51
36 สเปกตรัม survey ของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์	52
37 สเปกตรัม narrow scan ของธาตุ Ti2p	53
38 สเปกตรัม narrow scan ของธาตุ O1s	53
39 สเปกตรัม narrow scan ของธาตุ C1s	54
40 สเปกตรัม survey ของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจือ ปนภาคของคาร์บอนทงออกไซด์ ความเข้มข้นของทงออกไซด์ (ก) 0.05 (ข) 0.03 และ (ค) 0.015 กรัม ตามลำดับ	55
41 สเปกตรัม narrow scan ของธาตุ Ti2p ในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ เจือปนภาคของคาร์บอนทงออกไซด์ ความเข้มข้นของทงออกไซด์ (ก) 0.015 (ข) 0.03 และ (ค) 0.05 กรัม ตามลำดับ	56
42 สเปกตรัม narrow scan ของธาตุ O1s ในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ เจือปนภาคของคาร์บอนทงออกไซด์ ความเข้มข้นของทงออกไซด์ (ก) 0.015 (ข) 0.03 และ (ค) 0.05 กรัม ตามลำดับ	57
43 สเปกตรัม narrow scan ของธาตุ C1s ในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ เจือปนภาคของคาร์บอนทงออกไซด์ ความเข้มข้นของทงออกไซด์ (ก) 0.015 (ข) 0.03 และ (ค) 0.05 กรัม ตามลำดับ	58

บัญชีภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบ	หน้า
44 สเปกตรัม survey ของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำชนิดไฮโดรเจนเตตระคลอโรออร์เรต ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเตตระคลอโรออร์เรต (ก) 0.5 (ข) 0.3 และ (ค) 0.1 กรัม ตามลำดับ	59
45 สเปกตรัม survey ของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำชนิดไฮโดรเจนเตตระคลอโรออร์เรต ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเตตระคลอโรออร์เรต (ก) 0.05 (ข) 0.03 และ (ค) 0.015 กรัม ตามลำดับ	60
46 สเปกตรัม narrow scan ของธาตุ Ti2p ในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำชนิดไฮโดรเจนเตตระคลอโรออร์เรต ความเข้มข้น (ก) 0.015 (ข) 0.03 (ค) 0.05 (ง) 0.1 (จ) 0.3 และ (ฉ) 0.5 กรัม ตามลำดับ	61
47 สเปกตรัม narrow scan ของธาตุ O1s ในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำชนิดไฮโดรเจนเตตระคลอโรออร์เรต ความเข้มข้น (ก) 0.015 (ข) 0.03 (ค) 0.05 (ง) 0.1 (จ) 0.3 และ (ฉ) 0.5 กรัม ตามลำดับ	62
48 สเปกตรัม narrow scan ของธาตุ C1s ในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำชนิดไฮโดรเจนเตตระคลอโรออร์เรต ความเข้มข้น (ก) 0.015 (ข) 0.03 (ค) 0.05 (ง) 0.1 (จ) 0.3 และ (ฉ) 0.5 กรัม ตามลำดับ	63
49 สเปกตรัม survey ของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำชนิดทองคำลอยตัว	64
50 สเปกตรัม narrow scan ของธาตุ Ti2p ในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำชนิดทองคำลอยตัว	64
51 สเปกตรัม narrow scan ของธาตุ O1s ในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำชนิดทองคำลอยตัว	65
52 สเปกตรัม narrow scan ของธาตุ C1s ในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำชนิดทองคำลอยตัว	65
53 สเปกตรัม survey ของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบอนุภาคทองคำโดยทำการชุบเคลือบผิวโลหะด้วยไฟฟ้า	67
54 สเปกตรัม narrow scan ของธาตุ Au4f ในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบอนุภาคทองคำโดยทำการชุบเคลือบผิวโลหะด้วยไฟฟ้า	67

บัญชีภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบ	หน้า
55 ค่าแถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ (ก) การเปลี่ยนสถานะพลังงานแบบไม่ตรง (ข) การเปลี่ยนสถานะพลังงานแบบตรง	69
56 ค่าแถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจือ อนุภาคทองคำขนาดของออกไซด์ 0.015 กรัม (ก) การเปลี่ยนสถานะ พลังงานแบบไม่ตรง และ (ข) การเปลี่ยนสถานะพลังงานแบบตรง	70
57 ค่าแถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ เจืออนุภาคทองคำขนาดของออกไซด์ 0.03 กรัม (ก) การเปลี่ยน สถานะพลังงานแบบไม่ตรง และ (ข) การเปลี่ยนสถานะพลังงานแบบตรง	71
58 ค่าแถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจือ อนุภาคทองคำขนาดของออกไซด์ 0.05 กรัม (ก) การเปลี่ยน สถานะพลังงานแบบไม่ตรง และ (ข) การเปลี่ยนสถานะพลังงานแบบตรง	72
59 ค่าแถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ เจืออนุภาคทองคำขนาดไฮโดรเจนเตตระคลอไรด์ 0.015 มิลลิเมตร (ก) การเปลี่ยนสถานะพลังงานแบบไม่ตรง และ (ข) การเปลี่ยนสถานะ พลังงานแบบตรง	73
60 ค่าแถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ เจืออนุภาคทองคำขนาดไฮโดรเจนเตตระคลอไรด์ 0.03 มิลลิเมตร (ก) การเปลี่ยนสถานะพลังงานแบบไม่ตรง และ (ข) การเปลี่ยนสถานะ พลังงานแบบตรง	74
61 ค่าแถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ เจืออนุภาคทองคำขนาดไฮโดรเจนเตตระคลอไรด์ 0.05 มิลลิเมตร (ก) การเปลี่ยนสถานะพลังงานแบบไม่ตรง และ (ข) การเปลี่ยนสถานะ พลังงานแบบตรง	75

บัญชีภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบ

หน้า

62	ค่าแถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ เจือปนภาคทองคำชนิดไฮโดรเจนเตตระคลอไรด์ 0.1 มิลลิกรัม (ก) การเปลี่ยนสถานะพลังงานแบบไม่ตรง และ (ข) การเปลี่ยนสถานะ พลังงานแบบตรง	76
63	ค่าแถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ เจือปนภาคทองคำชนิดไฮโดรเจนเตตระคลอไรด์ 0.3 มิลลิกรัม (ก) การเปลี่ยนสถานะพลังงานแบบไม่ตรง และ (ข) การเปลี่ยนสถานะ พลังงานแบบตรง	77
64	ค่าแถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ เจือปนภาคทองคำชนิดไฮโดรเจนเตตระคลอไรด์ 0.5 มิลลิกรัม (ก) การเปลี่ยนสถานะพลังงานแบบไม่ตรง และ (ข) การเปลี่ยนสถานะ พลังงานแบบตรง	78
65	ค่าแถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ เจือปนภาคทองคำชนิดทองคำละลาย 10 มิลลิกรัม (ก) การเปลี่ยน สถานะพลังงานแบบไม่ตรง และ (ข) การเปลี่ยนสถานะพลังงานแบบตรง	79
66	ค่าแถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ เคลือบอนุภาคทองคำโดยกระบวนการชุบเคลือบผิวโลหะด้วยไฟฟ้า (ก) การเปลี่ยนสถานะพลังงานแบบไม่ตรง และ (ข) การเปลี่ยนสถานะ พลังงานแบบตรง	81
67	แถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจือปนภาคทองคำ	84

บทที่ 1

บทนำ

ภูมิหลัง

การสังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ (TNTs) โดยใช้กระบวนการแอโนไดเซชัน ทำให้โครงสร้างของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์มีการจัดเรียงตัวของท่ออย่างเป็นระเบียบ การวางตัวของท่อนาโนตั้งฉากกับฐานรอง ทำให้อัตราส่วนระหว่างพื้นผิวต่อปริมาตรเพิ่มสูงขึ้น โครงสร้างของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์มีลักษณะแบบ 1 มิติ ทำให้มีทิศทางการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนเพียงทิศทางเดียวส่งผลต่อสมบัติการขนถ่ายประจุ และยังช่วยลดอัตราการกลับมารวมตัวกันใหม่ของคู่อิเล็กตรอน-โฮล (e^- - hole pair) [1] จากสมบัติดังกล่าวจึงทำให้ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ได้รับความสนใจอย่างมากและได้นำไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ เช่น เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง (Dye-sensitized solar cells) [2] กระบวนการโฟโตแคตาไลซิส (Photocatalysis) [3] ตัวตรวจจับสนามแม่เหล็ก (Sensors) [4]

อย่างไรก็ตามการนำไทเทเนียมไดออกไซด์ไปใช้งานในกระบวนการโฟโตแคตาไลซิส (Photocatalysis) มีข้อจำกัดคือแถบช่องว่างของไทเทเนียมไดออกไซด์มีความกว้างมาก ทำให้ไทเทเนียมไดออกไซด์ดูดกลืนแสงในช่วงยูวี (Ultraviolet light) ที่มีความยาวคลื่นต่ำกว่า 380 นาโนเมตรเท่านั้น ปริมาณแสงช่วงยูวีมีปริมาณประมาณร้อยละ 5 ของรังสีแสงอาทิตย์ซึ่งมีปริมาณน้อยกว่าแสงในช่วงตามองเห็นได้ (Visible light) โดยเฉพาะการนำไปใช้งานในอาคาร จึงทำให้มีการปรับปรุงไทเทเนียมไดออกไซด์ให้สามารถดูดกลืนแสงในช่วงตามองเห็นได้ เพื่อให้กระบวนการโฟโตแคตาไลซิสมีประสิทธิภาพเพิ่มสูงขึ้น โดยการทำให้แถบช่องว่างพลังงานมีค่าลดลง ซึ่งสามารถทำได้โดยการเจือสารในไทเทเนียมไดออกไซด์ สารเจือที่นำมาเจือในไทเทเนียมไดออกไซด์แบ่งออกเป็น 2 กลุ่มคือ กลุ่มที่ไม่ใช่โลหะ เช่น ไนโตรเจน (N) กำมะถัน (S) โบรอน (B) คาร์บอน (C) และกลุ่มโลหะทรานซิชัน เช่น โครเมียม (Cr) วาเนเดียม (V) เงิน (Ag) เหล็ก (Fe) ทองคำ (Au) [5]

สำหรับทองคำนับว่าเป็นสารเจือที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากว่าทองคำเมื่อทำการสังเคราะห์ให้มีขนาดนาโนจะส่งผลต่อการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดี จากงานวิจัยของ Haruta และคณะ [6] พบว่าอนุภาคนาโนของทองคำที่เจือลงในไทเทเนียมไดออกไซด์จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีสำหรับการออกซิไดซ์คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ที่อุณหภูมิต่ำ 200 เคลวิน และยังพบว่าประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการโฟโตแคตาไลติกของทองคำขึ้นอยู่กับขนาดของอนุภาคทองคำที่เจือลงในโลหะออกไซด์ และวิธีการสังเคราะห์ [7] นอกจากนี้ Loganathan และคณะ [8] ได้ศึกษาผลการเจือทองคำ แพลตินัม และเงินลงในไทเทเนียมไดออกไซด์ พบว่าเมื่อเจือทองคำจะแสดง

ประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการโฟโตแคตาไลติกดีขึ้น และปริมาณของทองคำที่เจือในอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ทำให้แถบช่องว่างพลังงานของอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจือทองคำลดลงเป็น 3.07 อิเล็กตรอนโวลต์

งานวิจัยนี้จะทำการสังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือทองคำโดยใช้กระบวนการแอโนไดเซชัน ศึกษาผลของทองคำที่มีต่อลักษณะพื้นฐานของท่อนาโน จากนั้นจึงศึกษาผลของอนุภาคทองคำที่มีต่อค่าแถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมด้วยกระบวนการแอโนไดเซชัน

ความมุ่งหมายของการวิจัย

1. สังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำโดยใช้กระบวนการแอโนไดเซชันหรือกระบวนการชุบเคลือบผิวโลหะด้วยไฟฟ้า (Electroplating process)
2. ศึกษาลักษณะพื้นฐาน (Morphology) ของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจืออนุภาคทองคำ
3. ศึกษาองค์ประกอบทางเคมี (Chemical composition) ของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำ
4. ศึกษาผลของการเจืออนุภาคทองคำที่มีต่อค่าแถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์

ความสำคัญของการวิจัย

1. สามารถสังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจืออนุภาคทองคำได้ด้วยกระบวนการแอโนไดเซชันหรือกระบวนการชุบเคลือบผิวโลหะด้วยไฟฟ้า
2. ทำให้ทราบถึงผลของอนุภาคทองคำที่เจือในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อค่าแถบช่องว่างพลังงาน

ขอบเขตของการวิจัย

1. สังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำด้วยกระบวนการแอโนไดเซชันหรือกระบวนการชุบเคลือบผิวโลหะด้วยไฟฟ้า
2. ศึกษาลักษณะพื้นฐานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Scanning Electron Microscope: FESEM)

3. วิเคราะห์หาธาตุองค์ประกอบด้วยเครื่องวิเคราะห์สเปกโทรสโกปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)
4. ศึกษาผลของการเจือทองที่มีต่อค่าแถบช่องว่างพลังงานด้วยเครื่องยูวี-วิส สเปกโทรสโกปี (UV-Vis Spectroscopy)

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. สามารถสังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำได้
2. ทำให้ทราบค่าแถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำ

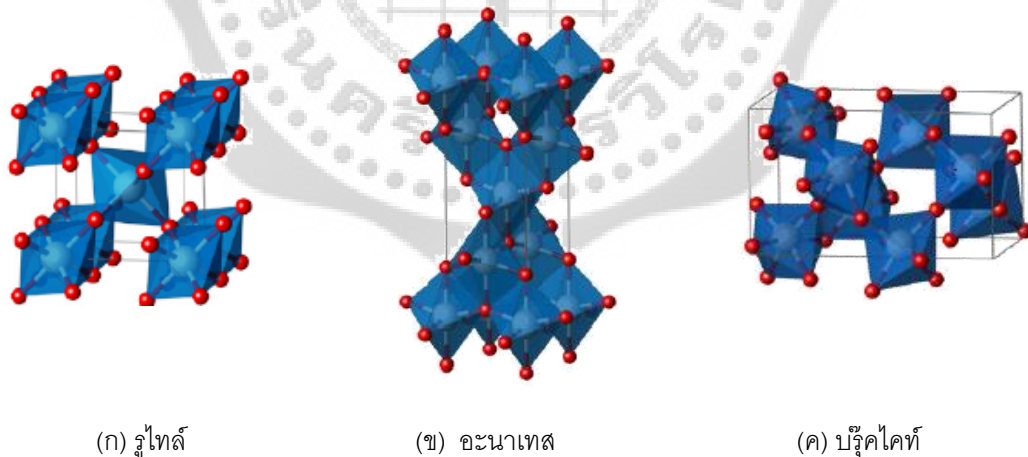


บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

1. ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium Dioxide : TiO_2) [5]

ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) หรือเรียกอีกชื่อว่า ไทเทเนีย (Titania) เป็นสารกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างผลึกอยู่ 3 โครงสร้าง คือ อะนาเทส (Anatase) รูไทล์ (Rutile) และบรูคไคท์ (Brookite) โดยโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ทั้ง 3 โครงสร้าง ซึ่งประกอบด้วยไอออนไทเทเนียม (Ti^{4+}) ถูกล้อมรอบด้วย 6 ไอออนออกซิเจน (O^{2-}) ในรูปออกตะฮีดรอล (Octahedral : TiO_6^{2-}) การจัดเรียงตัวของออกตะฮีดรอล (TiO_6^{2-}) ทั้ง 3 โครงสร้างมีการจัดเรียงตัวที่แตกต่างกัน ส่งผลให้คุณสมบัติต่าง ๆ ของโครงสร้างผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์ทั้งสามแตกต่างกัน พบว่าโครงสร้างผลึกรูไทล์มีการจัดเรียงตัวของออกตะฮีดรอลที่บริเวณขอบกลายเป็นสายโซ่ โดยสายโซ่เหล่านี้เชื่อมต่อกับไอออนออกซิเจนที่มุม จึงมีโครงสร้างแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) (ภาพประกอบ 1(ก)) เช่นเดียวกับโครงสร้างผลึกอะนาเทส แต่โครงสร้างผลึกอะนาเทสเป็นการเชื่อมต่อของออกตะฮีดรอลบริเวณขอบเท่านั้น (ภาพประกอบ 1(ข)) บรูคไคท์มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก (Orthorhombic) เกิดจากการเชื่อมต่อของออกตะฮีดรอลที่บริเวณขอบและมุม (ภาพประกอบ 1(ค)) สมบัติต่างๆ ของไทเทเนียมไดออกไซด์แสดงดังตาราง 1



ภาพประกอบ 1 โครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ [9]

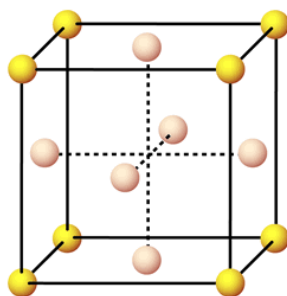
ตาราง 1 สมบัติต่าง ๆ ของไทเทเนียมไดออกไซด์ [10]

	Rutile	Anatase	Brookite
Chemical formula	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂
Crystal system	Tetragonal	Tetragonal	Orthorhombic
Z	2	4	8
Band gap energy (eV)	~3.0	~3.2	~1.9
Moh's hardness	6.5 – 7	5.5 – 6	5.5 – 6
Density (kg/m ³)	4250	3894	4120
Melting point (°C)	1830 – 1850	Transformation to rutile	Transformation to rutile

2. ทองคำ (Gold) [11,12]

ทองคำ คือธาตุเคมีที่สัญลักษณ์ Au มีเลขอะตอม (Atomic number) 79 มีมวลอะตอม (Atomic weight) 196.967 จัดอยู่ในกลุ่มธาตุโลหะมีสกุล ทองคำเป็นธาตุโลหะทรานซิชัน ที่อุณหภูมิห้องทองคำมีสถานะเป็นของแข็ง ทองคำบริสุทธิ์มีสีเหลืองอร่าม ไม่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมีจึงทนต่อการผุกร่อนและไม่เกิดสนิมกับอากาศ แต่ทองคำสามารถละลายได้ดีในกรดกัดทอง (Aqua regia) ซึ่งเป็นกรดเข้มข้น

ทองคำมีโครงสร้างผลึกแบบ Face Centered Cubic (FCC) ดังภาพประกอบ 2 มีความหนาแน่น 19.3 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร จุดหลอมเหลวของทองคำบริสุทธิ์ที่ 1,064 องศาเซลเซียส จุดเดือดของทองคำเมื่อเปลี่ยนสถานะจากของแข็งกลายเป็นของเหลวที่อุณหภูมิ 2,860 องศาเซลเซียส ทองคำมีความวาวแบบโลหะ และเป็นโลหะที่บดแสง สามารถนำความร้อนและนำไฟฟ้าได้ดี สมบัติต่าง ๆ ของทองคำแสดงดังตาราง 2



ภาพประกอบ 2 โครงสร้างผลึกแบบ Face centered cubic (FCC) ของทองคำ

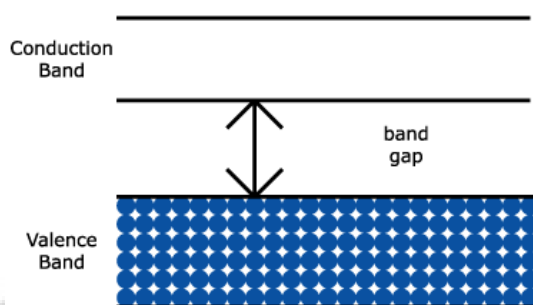
ตาราง 2 สมบัติต่าง ๆ ของทองคำ

สมบัติ	
Atomic weight (amu)	196.97
Atomic number	79
Melting point (°C)	1064
Boiling point (°C)	2860
Crystal structure	FCC
Density (g/cm ³)	19.3
Thermal conductivity (W m ⁻¹ K ⁻¹)	310
Electrical resistivity (micro-ohm m) at 20°C	0.022

3. ทฤษฎีแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ [13,14]

อะตอมที่อยู่อย่างโดดเดี่ยวจะทำให้อิเล็กตรอนในอะตอมนั้นมีค่าระดับพลังงานไม่ต่อเนื่อง แต่เมื่อมีอะตอม N ตัวเข้ามาอยู่ใกล้กันจะเกิดอันตรกิริยาระหว่างอะตอมทำให้เกิดการแยกของระดับพลังงานออกเป็น N ระดับเพื่อให้อิเล็กตรอนของอะตอมสามารถมีระดับพลังงานที่ไม่ซ้ำซ้อนกัน ระดับพลังงานที่แยกออกมาจำนวนมากนี้จะมีค่าใกล้เคียงกันมากและเรียงติดกันอย่างต่อเนื่องเป็นช่วงๆ หรือเป็นแถบๆ เรียกช่วงพลังงานนี้ว่าแถบพลังงานยินยอม หรือแถบยินยอม (Allowed band) โดยแต่ละแถบพลังงานยินยอมจะถูกคั่นแยกออกจากกันด้วยแถบพลังงานต้องห้าม (Forbidden band) หรือแถบช่องว่าง (Band gap: E_g) ซึ่งเป็นแถบที่ไม่สามารถมีอิเล็กตรอนอยู่ได้ ดังนั้นอิเล็กตรอนในของแข็งจะเคลื่อนที่ในแถบยินยอมเท่านั้น

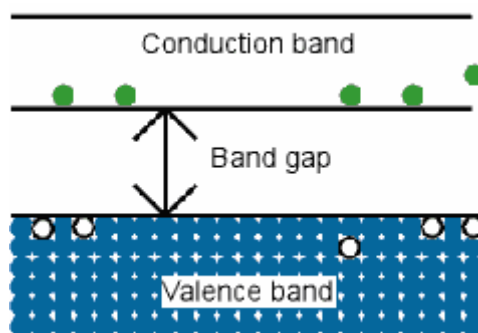
แถบนิยมนที่อยู่อ้านบนสุดเรียกว่าแถบนำไฟฟ้า (Conduction band: CB) ซึ่งเป็นแถบที่ไม่มีอิเล็กตรอนอยู่เลย (Empty band) แถบนิยมนชั้นถัดมาเป็นแถบพลังงานที่เต็มไปด้วยอิเล็กตรอน (Filled band) เรียกว่าแถบเวเลนซ์ (Valence band: VB) โดยทั้งสองแถบพลังงานถูกคั่นด้วยแถบพลังงานต้องห้าม ดังภาพประกอบ 3



ภาพประกอบ 3 โครงสร้างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ [15]

พิจารณาแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำที่อุณหภูมิศูนย์องศาสัมบูรณ์ ($T = 0$ เคลวิน) อิเล็กตรอนจะอยู่ในแถบเวเลนซ์เท่านั้น ส่งผลให้ในแถบนำไฟฟ้าไม่มีอิเล็กตรอนอยู่ จึงทำให้สารกึ่งตัวนำอยู่สถานะที่เป็นฉนวนไฟฟ้า

เมื่ออุณหภูมิสูงกว่าศูนย์องศาสัมบูรณ์ ($T > 0$ เคลวิน) อิเล็กตรอนในแถบเวเลนซ์ได้รับพลังงานความร้อน หรือพลังงานจากโฟตอนแล้วถูกกระตุ้นให้กระโดดขึ้นไปยังแถบนำไฟฟ้า กลายเป็นอิเล็กตรอนอิสระ (Free electron) ในเวลาเดียวกันแถบเวเลนซ์เกิดช่องว่างขึ้น เรียกว่าโฮล (Hole) โดยจำนวนโฮลจะเท่ากับจำนวนของอิเล็กตรอนที่กระโดดขึ้นไป ดังภาพประกอบ 4 ส่งผลให้สารกึ่งตัวนำนำไฟฟ้าได้



ภาพประกอบ 4 การนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ ที่ $T > 0$ K [15]

4. การดูดกลืนแสง [13,16]

การดูดกลืนแสงที่เกิดจากการเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอนจากระดับพลังงานสูงสุดของแถบวาเลนซ์ขึ้นไปสู่จุดต่ำสุดของแถบนำไฟฟ้าในกรณีฉนวนและสารกึ่งตัวนำเรียกว่า การดูดกลืนแสงพื้นฐาน (Fundamental absorption) และเรียกตำแหน่งหรือความยาวคลื่นแสงของสเปกตรัมที่มีการดูดกลืนแสงนี้ว่า ขอบของการดูดกลืนแสงพื้นฐาน (Absorption edge) การดูดกลืนแสงชนิดนี้มีความสัมพันธ์กับลักษณะโครงสร้างของแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำมาก จึงจำเป็นต้องแสดงลักษณะแถบพลังงานโดยให้เป็นฟังก์ชันของเลขคลื่น (Wave number: k) ของอิเล็กตรอน (โดยโมเมนตัมของอิเล็กตรอนมีค่าเท่ากับ $p = \hbar k$)

ในการเปลี่ยนแปลงสถานะพลังงานของอิเล็กตรอนจะก่อให้เกิดการดูดกลืนแสง เนื่องจากการเปลี่ยนสถานะพลังงานจากแถบพลังงานหนึ่งไปสู่อีกแถบพลังงานหนึ่งในลักษณะมีค่าพลังงานเพิ่มขึ้น และค่าความแตกต่างของระดับพลังงานก่อนและหลังการเปลี่ยนสถานะนั้นจะต้องเท่ากับพลังงานโฟตอนของแสงที่ดูดกลืน ซึ่งเป็นไปตามกฎอนุรักษ์พลังงาน ในขณะเดียวกันเมื่อมีการเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอน ฟังก์ชันของเลขคลื่น k (Wave number) ก่อนและหลังการเปลี่ยนสถานะจะต้องไม่มีการเปลี่ยนแปลง กล่าวคือในกระบวนการเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอนอันเนื่องจากการดูดกลืนแสงค่าโมเมนตัม $\hbar k$ ของอิเล็กตรอนทั้งก่อนและหลังการเปลี่ยนสถานะจะต้องคงที่เสมอ เรียกกฎนี้ว่ากฎอนุรักษ์โมเมนตัม

การดูดกลืนแสงในสารกึ่งตัวนำเกิดจากการที่อิเล็กตรอนได้รับพลังงานจากแสงที่มีพลังงานโฟตอนสูงกว่าค่าแถบช่องว่างพลังงาน ทำให้อิเล็กตรอนถูกกระตุ้นให้เกิดการเปลี่ยนสถานะพลังงานจากแถบวาเลนซ์ขึ้นไปสู่แถบนำไฟฟ้าได้ 2 ลักษณะดังภาพประกอบ 5 ดังนี้

1. การดูดกลืนแสงแบบไม่ตรง (Indirect absorption) เป็นการเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอนระหว่างจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์กับจุดต่ำสุดของแถบนำไฟฟ้าโดยที่มีฟังก์ชันของเลขคลื่น k เปลี่ยนแปลง (ภาพประกอบ 5(ก)) การดูดกลืนแสงลักษณะนี้เป็นไปได้โดยให้อิเล็กตรอนรับหรือคายพลังงานโฟนอนเพื่อช่วยให้เป็นไปตามกฎการอนุรักษ์พลังงานและกฎอนุรักษ์โมเมนตัม

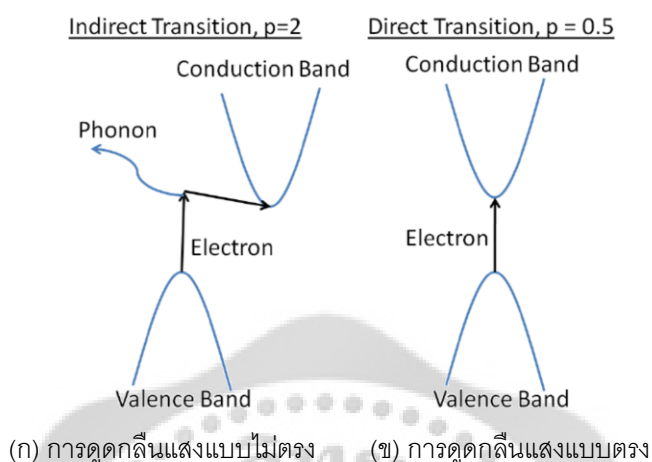
$$k_{CB} = k_{VB} \pm K_{\text{phonon}} \quad : \text{กฎอนุรักษ์โมเมนตัม}$$

$$\hbar\omega = E_g \pm \hbar\Omega \quad : \text{กฎอนุรักษ์พลังงาน}$$

โดยที่ Ω เป็นความถี่ของโฟนอน

2. การดูดกลืนแสงแบบตรง (Direct absorption) เป็นการดูดกลืนแสงที่เกิดจากการเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอนในสารกึ่งตัวนำที่โมเมนตัมของอิเล็กตรอนก่อนและหลังการเปลี่ยนสถานะไม่มีการเปลี่ยนแปลง นั่นคือไม่มีเปลี่ยนแปลงฟังก์ชันของเลขคลื่น k ของอิเล็กตรอน เป็น

การเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอนระหว่างจุดสูงสุดของแถบเวเลนซ์ที่ตำแหน่ง $k = 0$ และจุดต่ำสุดของแถบนำไฟฟ้าที่ตำแหน่ง $k = 0$ (ภาพประกอบ 5(ข))



ภาพประกอบ 5 การเปลี่ยนแปลงสถานะของอิเล็กตรอน [17]

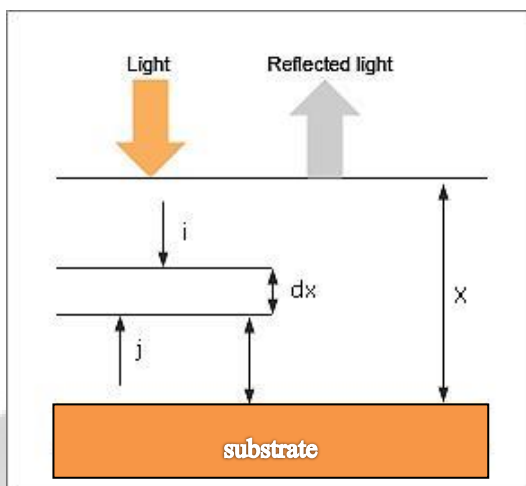
5. ทฤษฎี Kubelka และ Munk [18,19]

Kubelka และ Munk ได้เสนอระบบสมการเชิงอนุพันธ์โดยอ้างจากรูปแบบของการกระจายแสงภายในชั้นของผิวเคลือบ โดยแสงจะแผ่กระจายในชั้นของตัวกลางซึ่งขนานกับฐานรองรับ (Substrate) โดยได้กำหนดให้

1. ตัวกลางมีลักษณะเป็นระนาบที่มีความหนาจำกัด แต่ความกว้างและความยาวมีขนาดอนันต์
2. แสงที่ตกกระทบกับพื้นผิวเป็นแสงกระจายอย่างสมบูรณ์ (Perfectly diffuse light)
3. อันตรกิริยาของแสงเมื่อกระทำกับตัวกลางจะเกิดเฉพาะการกระเจิงและการดูดกลืนแสงเท่านั้น
4. ตัวกลางมีสมบัติแบบไอโซโทรปิก (Isotropic) และโฮโมจีเนียส (Homogeneous) ซึ่งประกอบด้วยแสงที่มีลักษณะแบบเฮเทอโรจีเนียส (Heterogeneities) แต่มีปริมาณน้อยจึงมีโอกาสทำให้เกิดการกระจายแสงภายในตัวกลาง
5. ไม่เกิดการสะท้อนที่พื้นผิวทั้งภายในและภายนอก

จากข้อกำหนดระบบสมการจะพิจารณาเฉพาะความหนาของชั้นผิวเคลือบวัสดุ และความเข้มแสงที่ตกกระทบ สะท้อนและส่องผ่าน สมมติให้แสงมีลักษณะแบบแสงกระจายสมบูรณ์ โดย

มีทิศทางการเคลื่อนที่ของแสง 2 ทิศทาง คือ ทิศขึ้น และทิศลง กำหนดให้ i คือ ฟลักซ์แสง ที่เคลื่อนที่ในทิศลง j คือ ฟลักซ์แสง ที่เคลื่อนที่ในทิศขึ้นผ่านชั้นบางที่มีความหนา dx ดังภาพประกอบ 6



ภาพประกอบ 6 ทิศการเคลื่อนที่ของแสงตามทฤษฎี Kubelka and Munk [20]

พิจารณาชั้นบาง dx เมื่อแสงส่องผ่านฟลักซ์ของแสงจะมีค่าลดลงเนื่องจากการดูดกลืนแสง sdx และการกระเจิงของแสง rdx โดย s คือ สัมประสิทธิ์การดูดกลืน และ r คือ สัมประสิทธิ์การกระเจิง ดังนั้นเมื่อแสงเคลื่อนที่ลงผ่านชั้นบาง dx ฟลักซ์ i มีค่าลดลง $(s + r)idx$ โดยแสงบางส่วนที่สูญหายเนื่องจากการดูดกลืนและการกระเจิงแสงของชั้นบาง เมื่อพิจารณาฟลักซ์ j บางส่วนของ ฟลักซ์ j ที่เคลื่อนที่ขึ้นจะกระเจิงกลับไปในทิศทางเดียวกับการเคลื่อนที่ของฟลักซ์ i ดังนั้นฟลักซ์ i เป็นไปตามสมการเชิงอนุพันธ์

$$-di = -(s + r)idx + rjdx \quad (1)$$

เมื่อพิจารณาฟลักซ์ j เคลื่อนที่ในทิศขึ้นผ่านชั้นบาง

$$dj = -(s + r)jdx + ridx \quad (2)$$

เครื่องหมายลบ (-) ฝั่งซ้ายมือของสมการที่ 1 เนื่องจากการเคลื่อนที่ของฟลักซ์ i ตรงกันข้ามกับทิศการเคลื่อนที่ของฟลักซ์ j

กำหนดให้อัตราการสะท้อนแสง h เป็นสัดส่วนระหว่างฟลักซ์ j กับฟลักซ์ i

$$h = \frac{j}{i} \quad (3)$$

ผลรวมของสมการที่ 1 และสมการที่ 2 จะได้

$$dh = [rh^2 - 2(r + s)h + r]dx \quad (4)$$

โดยกำหนดเงื่อนไขขอบเขต:

$$x = X, h = R \text{ (ค่าการสะท้อนที่บนผิวเคลือบ)}$$

และ $x = 0, h = R_g \text{ (ค่าการสะท้อนที่ฐานรอง)}$

$$X \text{ คือ ความหนาของผิวเคลือบ}$$

ให้ $a = 1 + \frac{s}{r}$

ผลเฉลยของสมการที่ 4 คือ

$$\ln \frac{(R - a - \sqrt{a^2 - 1})(R_g - a + \sqrt{a^2 - 1})}{(R_g - a - \sqrt{a^2 - 1})(R - a + \sqrt{a^2 - 1})} = 2rx\sqrt{a^2 - 1} \quad (5)$$

สมมติให้ผิวเคลือบวัสดุมีความหนาอนันต์ ($X \rightarrow \infty$) ดังนั้นค่าการสะท้อนที่ฐานรอง (substrate)

$R_g \rightarrow 0$ จากสมการที่ 5 ให้ค่าการสะท้อน R ที่ $X \rightarrow \infty$ ในรูป R_∞ จะได้

$$(R_\infty - a + \sqrt{a^2 - 1})(R_g - a - \sqrt{a^2 - 1}) = 0 \quad (6)$$

$$R_\infty = a - \sqrt{a^2 - 1} \quad (7)$$

แทน $a = 1 + \frac{s}{r}$ ลงในสมการที่ 7 ซึ่งนำไปสู่สมการในการคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืน $F(R_\infty)$ ดังสมการที่ 8

$$\frac{s}{r} = F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (8)$$

เรียกสมการที่ 8 ว่าฟังก์ชัน Kubelka และ Munk

6. แถบช่องว่างพลังงาน [17]

ฟังก์ชัน Kubelka and Munk หรือสัมประสิทธิ์การดูดกลืน $F(R_\infty)$ จากสมการที่ 8 อยู่ในเทอมค่าการสะท้อนแบบกระจาย (diffuse reflection : R_∞) ในการคำนวณหาค่าแถบช่องว่างพลังงาน (Band gap energy : E_g) พบว่าค่าการสะท้อนแบบกระจาย (R_∞) สัมพันธ์กับค่าแถบช่องว่างพลังงาน เริ่มต้นจากการพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมเชิงซ้อน (Complex permittivity : ϵ) และดัชนีหักเหเชิงซ้อน (N)

$$\epsilon = N^2 \quad (9)$$

โดยที่

$$N_i = n_i + ik_i \quad (10)$$

ซึ่ง n_i คือดัชนีหักเหส่วนจริง และ k_i คือดัชนีหักเหส่วนจินตภาพ จากนิยามค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (Absorption Coefficient: α) ในเทอมความยาวคลื่น (λ) และดัชนีหักเหส่วนจินตภาพ (k_i)

$$\alpha = \frac{2\omega k_i}{c} = \frac{4\pi k_i}{\lambda} \quad (11)$$

โดย c คือความเร็วของแสงในสุญญากาศ จะได้ความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์การดูดกลืนกับสภาพยอมส่วนจินตภาพ (Imaginary permittivity: ϵ_i)

$$k_i = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} = \frac{\epsilon_i}{n_i} \quad (12)$$

$$\alpha = \frac{\omega\epsilon_i}{cn_i} \quad (13)$$

ซึ่ง n และ k เป็นไปตามสมการที่ 10

สภาพยอมส่วนจินตภาพสัมพันธ์กับความหนาแน่นรวมของสถานะ (Joint density of states) ดังสมการ

$$\epsilon_i = C_1 \frac{1}{\omega^2} |P_{cv}|^2 D_j \quad (14)$$

โดย D_j คือ ความหนาแน่นร่วมของสถานะ และ P_{cv} คือ Transition matrix element ซึ่ง

$$D_j = \frac{1}{4\pi^3} \int \frac{dS_k}{|\nabla_k(E_c - E_v)|} \quad (15)$$

$$P_{cv} = \langle \psi_c | -e\vec{E} \cdot \vec{r} | \psi_v \rangle \quad (16)$$

ให้ S_k คือ ค่าคงที่พลังงานพื้นผิว (Constant energy surface) สำหรับพลังงาน $E_c - E_v$

คำนวณความหนาแน่นร่วมของสถานะ พบว่าสภาพยอมจินตภาพอยู่ในเทอมของแถบช่องว่างพลังงาน (E_g)

$$\varepsilon_i = C_2 \frac{1}{(\omega\hbar)^2} (\omega\hbar - E_g)^p \quad (17)$$

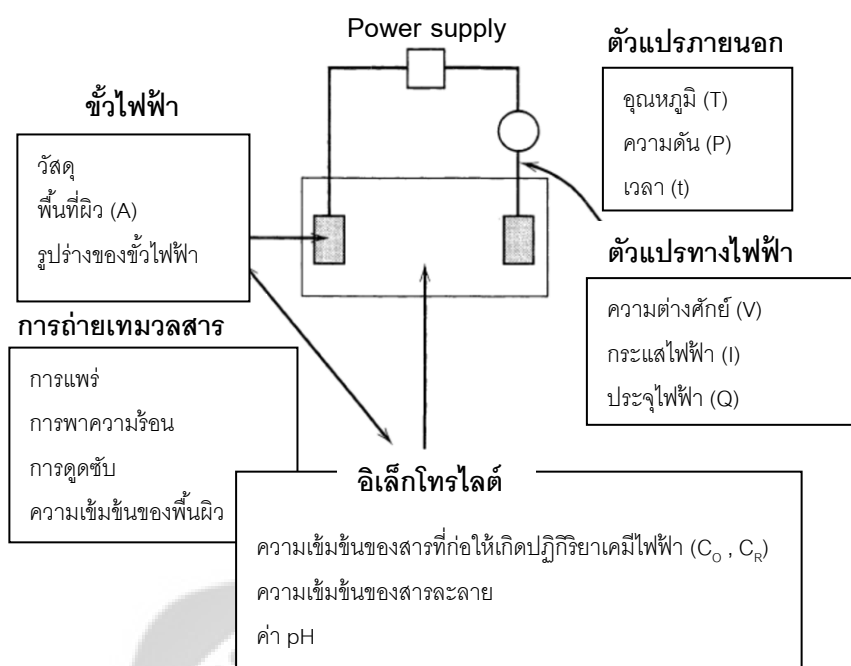
$$\alpha\omega\hbar = C(\omega\hbar - E_g)^p \quad (18)$$

โดย $\omega\hbar$ คือ พลังงานโฟตอน
 E_g คือ แถบช่องว่างพลังงาน
 p คือ band gap transition
 C คือ ค่าคงที่

สมการที่ 18 จะถูกต้องเมื่อพลังงานโฟตอนมีค่ามากกว่าแถบช่องว่างพลังงาน โดย p ขึ้นอยู่กับการเปลี่ยนสถานะของแถบพลังงาน สำหรับ $p = \frac{1}{2}$ เป็นการเปลี่ยนสถานะแถบพลังงานแบบตรง (Direct transition) และการเปลี่ยนสถานะพลังงานแบบไม่ตรง (Indirect transition) มีค่า $p = 2$

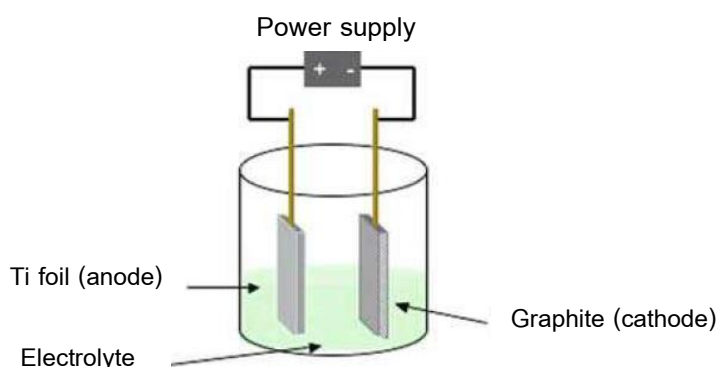
7. กระบวนการแอโนไดเซชัน (Anodisation process) [21]

กระบวนการแอโนไดเซชัน (Anodisation process) เป็นกระบวนการทางเคมีไฟฟ้า ที่ใช้ในการสังเคราะห์ฟิล์มออกไซด์ (Oxide film) ของโลหะ เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) อะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) เพื่อป้องกันและปรับปรุงสภาพพื้นผิวโลหะ โดยชั้นฟิล์มออกไซด์จะมีความหนาแน่นมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับตัวแปรของกระบวนการแอโนไดเซชัน ได้แก่ ความต่างศักย์ไฟฟ้า สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) เวลา และอุณหภูมิ ดังภาพประกอบ 7



ภาพประกอบ 7 ตัวแปรต่าง ๆ ที่ส่งผลต่อการเกิดฟิล์มออกไซด์ในกระบวนการแอโนไดเซชัน [22]

เซลล์ไฟฟ้าเคมีที่ใช้ในกระบวนการแอโนไดเซชันประกอบด้วยแหล่งกำเนิดไฟฟ้ากระแสตรง (dc power supply) โดยมีขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว ได้แก่ ขั้วบวกเชื่อมกับโลหะไทเทเนียม (Ti) กระทำตัวเป็นขั้วแอโนด (Anode) ส่วนขั้วลบเชื่อมกับแกรไฟต์ (Graphite) กระทำตัวเป็นขั้วแคโทด (Cathode) ดังภาพประกอบ 8 โดยทั้ง 2 ขั้วแช่ในอิเล็คโทรไลต์ โดยให้ความต่างศักย์ที่เหมาะสม ส่งผลให้เกิดสนามไฟฟ้าเกิดขึ้นในอิเล็คโทรไลต์ จึงทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของไอออนบวกและไอออนลบ โดยที่ไอออนบวก (H^+) เคลื่อนที่ไปยังขั้วแคโทด ไอออนลบ (O^-) เคลื่อนที่ไปยังขั้วแอโนด ที่ผิวโลหะพบว่าไอออนของออกซิเจน (O^-) สูญเสียอิเล็กตรอนให้กับอะตอมโลหะส่งผลให้เกิดการสร้างพันธะกับโลหะกลายเป็นชั้นฟิล์มออกไซด์ อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ผ่านแหล่งกำเนิดไฟฟ้ากระแสตรงไปยังขั้วลบทำปฏิกิริยากับไอออนของไฮโดรเจน (H^+) ที่เคลื่อนที่จากอิเล็คโทรไลต์ ก่อให้เกิดฟองก๊าซไฮโดรเจนบริเวณขั้วแคโทด



ภาพประกอบ 8 เซลล์เคมีไฟฟ้า 2 ขั้ว

ลักษณะของฟิล์มออกไซด์ที่เกิดขึ้นอาจมีลักษณะเป็นรูพรุนหรือชั้นฟิล์มบาง (Barrier layer) เป็นผลมาจากองค์ประกอบของอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ในกระบวนการแอโนไดซ์ขึ้น ถ้าอิเล็กโทรไลต์มีสมบัติเป็นกลาง ชั้นฟิล์มออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จะมีลักษณะเป็นชั้นฟิล์มบาง แต่ถ้าใช้อิเล็กโทรไลต์ที่มีความเป็นกรด ฟิล์มออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จะมีลักษณะเป็นรูพรุนหรือท่อนาโน โดยเฉพาะอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วยไอออนของฟลูออไรด์ (F^-) หรือคลอไรด์ (Cl^-) โดยไอออนเหล่านี้ส่งผลให้ชั้นฟิล์มออกไซด์เกิดเป็นโครงสร้างของท่อนาโนที่จัดเรียงเป็นแถว

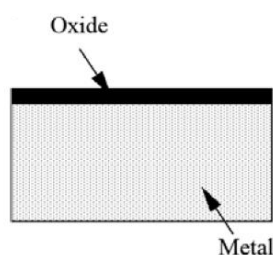
กลไกการเกิดท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2 Nanotube) [23]

1. การโตของชั้นฟิล์มออกไซด์ที่พื้นผิวโลหะเนื่องจากโลหะทำปฏิกิริยากับไอออนของออกซิเจน (O^{2-}) หรือ ไอออนของไฮดรอกไซด์ (OH^-) หลังจากชั้นฟิล์มออกไซด์ชั้นแรกก่อตัวขึ้นแล้ว ไอออนเหล่านี้จะเคลื่อนจากชั้นออกไซด์ไปยังรอยต่อระหว่างโลหะ/ออกไซด์เพื่อที่จะทำปฏิกิริยากับโลหะ ขั้นตอนของการเกิดชั้นฟิล์มออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นฟิล์มติดแน่นบนผิว (Compact film) ดังภาพประกอบ 9 เป็นไปตามสมการ



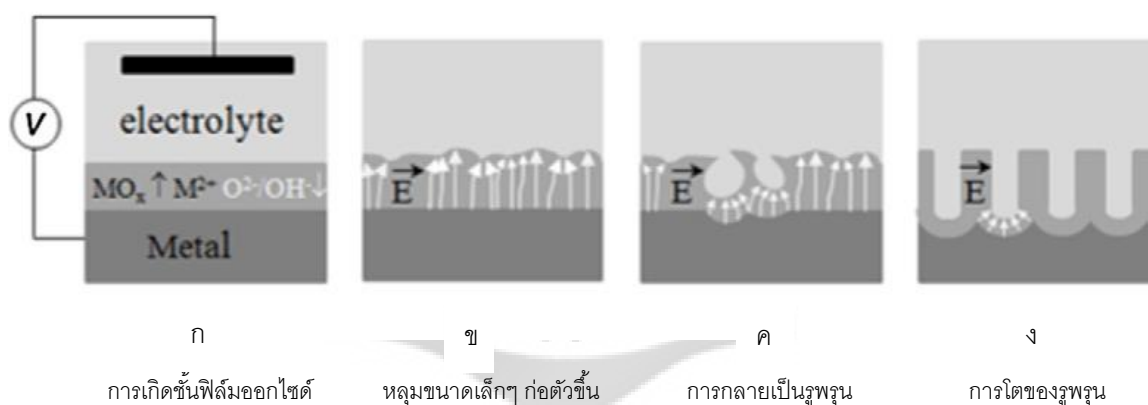
ดังนั้นปฏิกิริยาทั้งหมดที่ก่อตัวเป็นฟิล์มออกไซด์ ตามสมการที่ 22



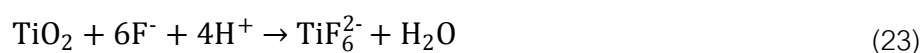


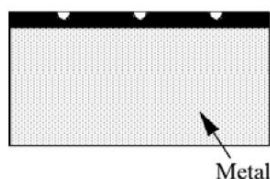
ภาพประกอบ 9 การก่อตัวของชั้นฟิล์มออกไซด์

2. ภายใต้สนามไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในชั้นฟิล์มออกไซด์ ไอออนของฟลูออไรด์ (F^-) เริ่มมีการเคลื่อนที่ภายในชั้นฟิล์มออกไซด์ โดยไอออนของฟลูออไรด์จะทำปฏิกิริยากับไอออนของโลหะ (Ti^{4+}) ดังสมการที่ 23 ในขั้นตอนนี้การสลายตัวเนื่องจากสนามไฟฟ้าส่งผลต่อการสลายตัวของฟิล์มออกไซด์มากกว่าการสลายตัวทางเคมีเนื่องจากมีสนามไฟฟ้าเคลื่อนที่ภายในฟิล์มออกไซด์ ดังภาพประกอบ 10 หลุมขนาดเล็กเริ่มก่อตัวขึ้นเนื่องจากการสลายตัวเฉพาะที่ของฟิล์ม ดังภาพประกอบ 11



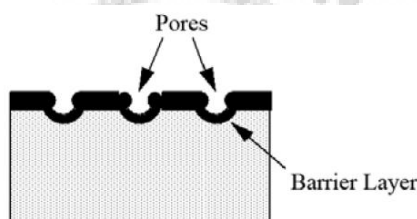
ภาพประกอบ 10 เส้นสนามไฟฟ้าที่เคลื่อนที่ภายในฟิล์มออกไซด์ [24]





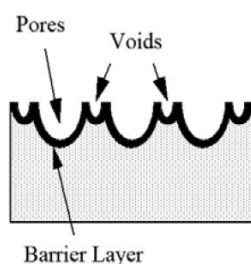
ภาพประกอบ 11 การเกิดหลุมบนชั้นฟิล์มออกไซด์

3. สนามไฟฟ้าที่เกิดขึ้นนี้จะช่วยให้เกิดการสลายตัวของออกไซด์ที่รอยต่อออกไซด์/อิเล็กโทรไลต์ ไอออนของออกซิเจนอิสระ (O^{2-}) เคลื่อนที่ไปยังรอยต่อโลหะ/ออกไซด์เพื่อทำปฏิกิริยากับโลหะทำให้หลุมขนาดเล็กเกิดการเพิ่มขนาดขึ้นกลายเป็นรูพรุนขนาดใหญ่และความหนาแน่นของรูพรุนเพิ่มขึ้น ผลจากการที่มีสนามไฟฟ้าเคลื่อนที่บริเวณกันของรูพรุนนั้นทำให้ความหนาของชั้นฟิล์มบางลดลง ดังภาพประกอบ 12



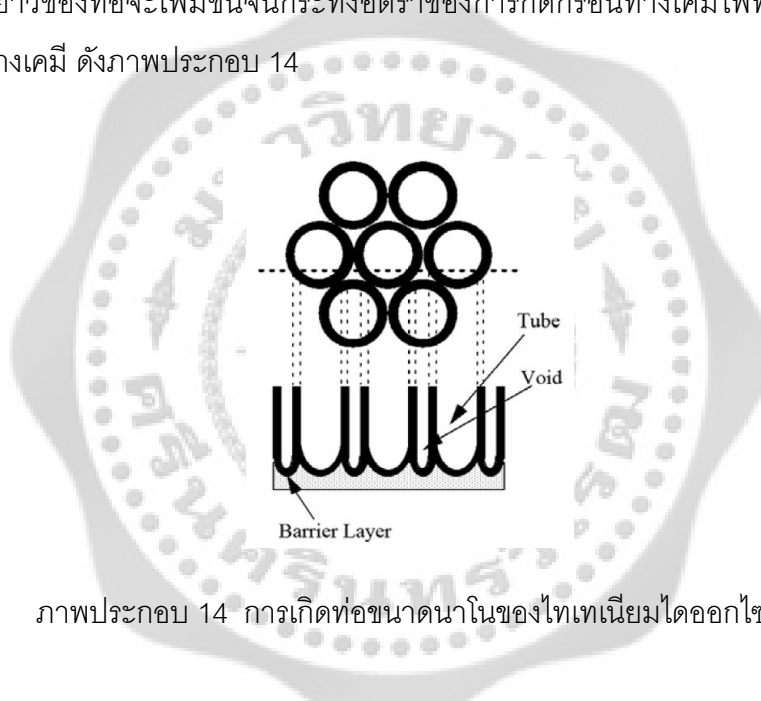
ภาพประกอบ 12 การโตของรูพรุนเกิดจากการสลายตัวของออกไซด์ที่มีสนามไฟฟ้าเข้ามาเกี่ยวข้อง

4. การสลายตัวทางเคมีของโลหะหรือออกไซด์โดยอิเล็กโทรไลต์ชนิดกรด ซึ่งการสลายตัวทางเคมีของไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ในกรดไฮโดรฟลูออริก (HF) ส่งผลให้ฟิล์มออกไซด์เกิดเป็นพอลิเมอร์นาโนได้ดีกว่าการเกิดเป็นโครงสร้างรูพรุนขนาดนาโน เมื่ออัตราการโตของออกไซด์ที่รอยต่อโลหะ/ออกไซด์ และอัตราการสลายตัวของออกไซด์ที่รอยต่อบริเวณกันของรูพรุน/อิเล็กโทรไลต์มีอัตราที่เท่ากัน ภายหลังจากนั้นความหนาของชั้นฟิล์มบาง จะไม่มีการเปลี่ยนแปลงใดๆ เกิดขึ้น ถึงแม้ว่าไอออนอิสระจะเคลื่อนที่เข้าไปยังโลหะทำให้ความลึกของรูพรุนเพิ่มขึ้นก็ตาม บริเวณโลหะที่นูนออกมา นั้น จะมีสนามไฟฟ้าเพิ่มสูงขึ้น ส่งผลให้การสลายตัวของออกไซด์และการโตของออกไซด์เพิ่มขึ้น ในเวลาเดียวกันบริเวณรอบๆ รูพรุนจะเกิดช่องว่างขึ้นมา ดังภาพประกอบ 13



ภาพประกอบ 13 การเกิดช่องว่างระหว่างรูพรุน

5. ภายหลังจากนั้นเมื่อช่องว่างและท่อเกิดขึ้นอย่างสมดุลจนกลายเป็นโครงสร้างท่อขนาดนาโน ความยาวของท่อจะเพิ่มขึ้นจนกระทั่งอัตราของการกัดกร่อนทางเคมีไฟฟ้ามีค่าเท่ากับอัตรา การสลายตัวทางเคมี ดังภาพประกอบ 14



ภาพประกอบ 14 การเกิดท่อขนาดนาโนของไทเทเนียมไดออกไซด์

8. กระบวนการชุบเคลือบผิวโลหะโดยใช้ไฟฟ้า (Electroplating Technique) [25]

กระบวนการชุบเคลือบผิวโลหะโดยใช้ไฟฟ้า (Electroplating Technique) เป็นกระบวนการที่ทำให้เกิดฟิล์มโลหะบนผิวรองรับโดยอาศัยกระแสไฟฟ้า ซึ่งผิวรองรับในที่นี้อาจจะเป็นโลหะ หรือพลาสติกที่ดัดรูปประสงค์ในการชุบเคลือบผิวโลหะ ได้แก่ เพื่อความสวยงาม เพื่อป้องกันการกัดกร่อน และเพิ่มคุณสมบัติเฉพาะของพื้นผิว (การนำไฟฟ้า การสะท้อนแสง เพิ่มความแข็งที่ผิวชิ้นงาน เป็นต้น)

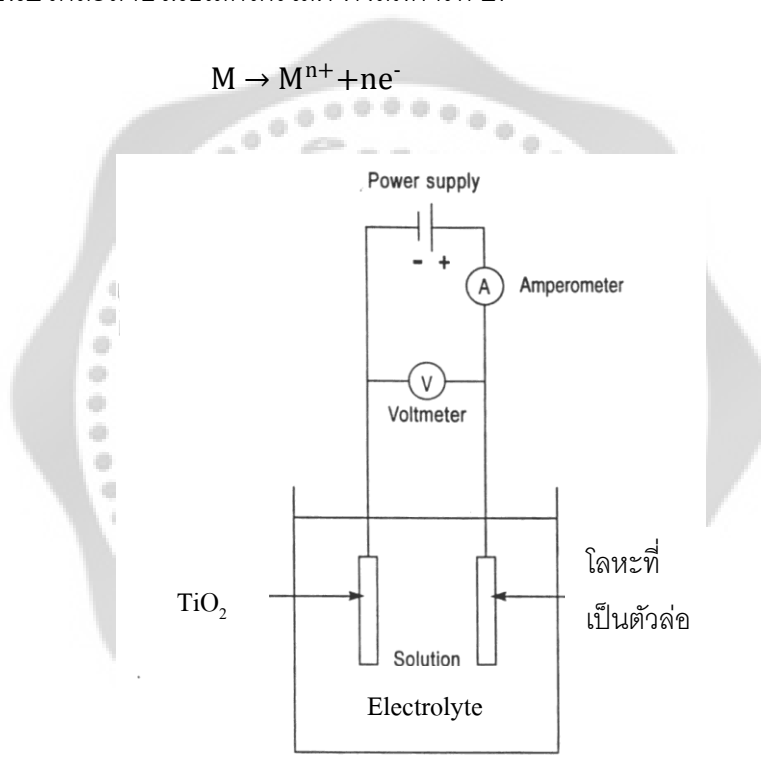
เซลล์ไฟฟ้าเคมีที่ใช้ในกระบวนการชุบเคลือบผิวโลหะโดยใช้ไฟฟ้าประกอบด้วยแหล่งกำเนิดไฟฟ้ากระแสตรง (dc power supply) โดยมีขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว ได้แก่ ขั้วลบ (Cathode) เชื่อมกับไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เป็นโลหะที่ต้องการชุบ ส่วนขั้วบวก (Anode) เชื่อมกับโลหะที่เป็นตัวล่อ ดังภาพประกอบ 15 โดยนำทั้ง 2 ขั้วจุ่มลงในอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วยสารละลายเกลือของโลหะที่จะใช้

ชุบ โดยปรับกระแสไฟฟ้าให้มีความเหมาะสม ส่งผลให้เกิดการเคลื่อนที่ของไอออนบวกและไอออนลบ ที่เกิดจากการแตกตัวของอิเล็กโทรไลต์

ที่ขั้วแคโทด: แคทไอออน (Cations) หรือไอออนบวกซึ่งเคลื่อนที่จากขั้วแอโนดมารับอิเล็กตรอนที่ขั้วแคโทด ทำให้เกิดชั้นฟิล์มโลหะบางบนผิวรองรับ ดังสมการที่ 26



ที่ขั้วแอโนด: จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) ทำให้เกิดการละลายออกของโลหะ กลายเป็นไอออนบวกละลายในอิเล็กโทรไลต์ ดังสมการที่ 27



ภาพประกอบ 15 เซลล์เคมีไฟฟ้าของกระบวนการชุบเคลือบผิวโลหะโดยไฟฟ้า [26]

9. หลักการทำงานของเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์ผล

9.1 การวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM) [27]

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM) เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายประมาณ 10 เท่าจนถึง 500,000 เท่า การสร้างภาพทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่สะท้อนจากผิวหน้าของตัวอย่างที่ทำการวิเคราะห์ ซึ่งภาพที่ได้จากกล้อง

จุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดนี้จะเป็นภาพลักษณะของ 3 มิติ ดังนั้นจึงถูกนำมาใช้ในการศึกษา ลักษณะพื้นฐานและรายละเอียดของพื้นผิว เช่น ลักษณะของผิวด้านนอกของเนื้อเยื่อ และเซลล์หน้า ตัดของโลหะและวัสดุ เป็นต้น

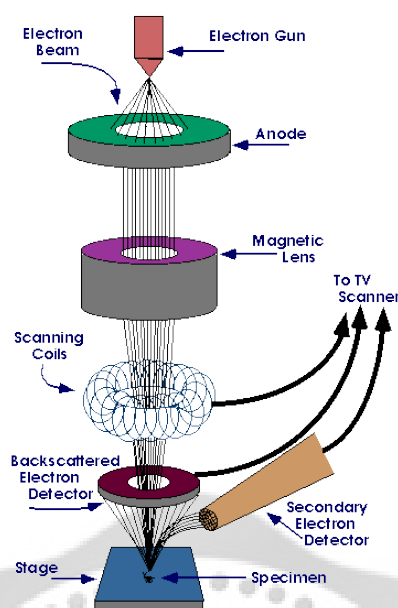
หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงดังภาพประกอบ 15 แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนที่เรียกว่าปืนอิเล็กตรอน (Electron gun) สแกนลงบนตัวอย่างที่บรรจุอยู่ภายใน ห้องสุญญากาศ โดยลำอิเล็กตรอนนี้เกิดขึ้นจากการกระทำที่แคโทดทั้งสแตนด์ร่อนจนสามารถปล่อย อิเล็กตรอนให้หลุดออกมา จากนั้นอิเล็กตรอนถูกเร่งด้วยพลังงานค่าสูงและถูกโฟกัสให้เป็นลำ อิเล็กตรอนที่เล็กโดยทิศทางการเคลื่อนที่จะถูกควบคุมด้วยเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic lens) 2 ชุด

เลนส์แม่เหล็กไฟฟ้าชุดแรกที่เรียกว่าเลนส์คอนเดนเซอร์ (Condenser lens) เป็นเลนส์ที่ ทำหน้าที่บีบอัดอิเล็กตรอนที่วิ่งลงมาจากแหล่งกำเนิดให้เป็นลำที่มีขนาดพื้นที่หน้าตัดเล็กลง ส่วนเลนส์ วัตถุ (Objective lens) ซึ่งเป็นเลนส์ชุดสุดท้ายจะทำหน้าที่โฟกัสลำอิเล็กตรอน (Electron beam) ให้ไป ตกบนผิวของตัวอย่าง โดยมีสแกนคอยล์ (Scan coil) ทำหน้าที่กวาดลำอิเล็กตรอนให้ไปบนผิวของ ตัวอย่าง ซึ่งลำอิเล็กตรอนนี้เราเรียกว่าอิเล็กตรอนปฐมภูมิ อิเล็กตรอนปฐมภูมิเหล่านี้จะไปตกกระทบที่ บริเวณพื้นผิวนำของตัวอย่าง โดยทำให้อิเล็กตรอนของสารตัวอย่างหลุดออกจากวงโคจร และเรียก อิเล็กตรอนที่หลุดจากวงโคจรนี้ว่าอิเล็กตรอนทุติยภูมิ โดยสามารถศึกษาลักษณะของพื้นผิวตัวอย่างได้ จากการใช้หัววัดสัญญาณ (Detector) รับอิเล็กตรอนทุติยภูมิเหล่านี้และนำไปประมวลผลเป็นภาพ แสดงบนจอภาพต่อไป ตัวอย่างสัญญาณที่เกิดขึ้นนั้น ได้แก่

1. สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron Image: SEI) เป็นกลุ่ม อิเล็กตรอนที่มีระดับพลังงานต่ำ 3 ถึง 5 อิเล็กตรอนโวลต์ เกิดที่พื้นผิวระดับไมลิกไม่เกิน 10 นาโนเมตร โดยเกิดกับธาตุที่มีแรงยึดเหนี่ยวอิเล็กตรอนที่ผิวต่ำ

2. สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนที่กระเจิงกลับ (Backscattered Electron Image: BEI) หรือกลุ่มอิเล็กตรอนที่สูญเสียพลังงานให้กับอะตอมในชิ้นงานเพียงบางส่วน และการกระเจิงกลับ ออกมาซึ่งมีพลังงานสูงกว่าอิเล็กตรอนทุติยภูมิ เกิดที่พื้นผิวระดับลึกกว่า 10 นาโนเมตร โดยเกิดได้ดีกับ ธาตุที่มีเลขอะตอมสูง

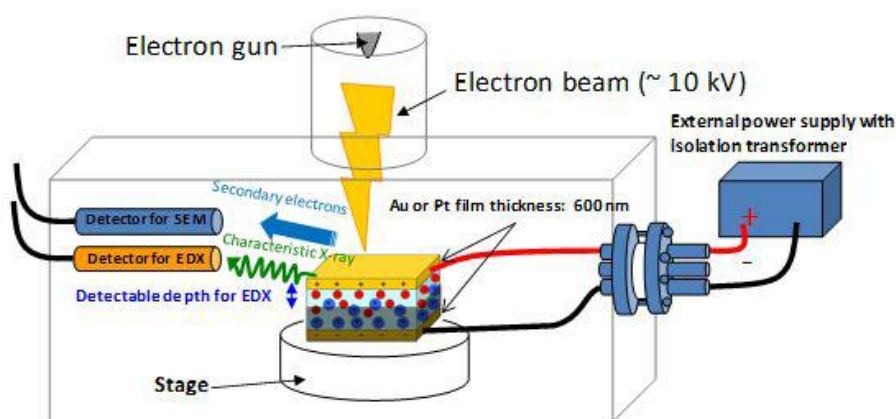


ภาพประกอบ 16 ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [28]

สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนเหล่านี้ถูกเปลี่ยนมาเป็นสัญญาณภาพปรากฏบนจอรับภาพได้โดยต้องเลือกใช้อุปกรณ์ในการตรวจวัดให้เหมาะสมกับสัญญาณแต่ละชนิด โดยทั่วไปสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิใช้ตัวตรวจวัดชนิดพลาสติกเรืองแสง (Plastic scintillation detector) สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนกระเจิงกลับใช้ตัวตรวจวัดที่เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดรอยต่อพีเอ็น (PN junction detector) หรือตัวตรวจวัดโรบินสัน (Robinson detector)

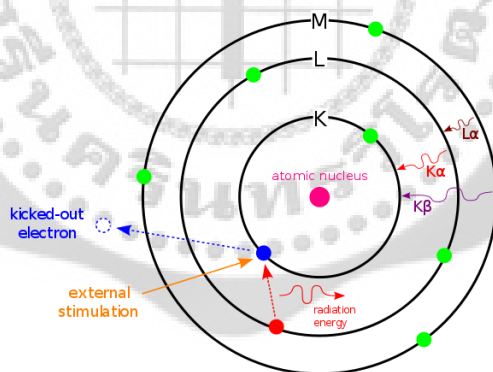
9.2 เทคนิคการวิเคราะห์ด้วย Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) [29]

เครื่องเอกซเรย์แบบกระจายพลังงาน โดยทั่วไปแล้วติดตั้งคู่กับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด หรือกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ที่ใช้วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของตัวอย่าง โดย EDS เป็นเทคนิคในระดับจุลภาค ที่มีพื้นฐานมาจากลักษณะเฉพาะของเอกซเรย์ ซึ่งก่อให้เกิดยอตกคลื่นเมื่อลำอิเล็กตรอนพลังงานสูงกระทบกับตัวอย่างเนื่องจากธาตุแต่ละชนิดจะให้ลายพิมพ์ของสเปกตรัมที่มีลักษณะเฉพาะจึงใช้ระบุชนิดของธาตุที่มีอยู่ในตัวอย่างได้ ความหนาแน่นของยอตกสเปกตรัมอาจใช้หาความเข้มข้นของธาตุแต่ละชนิดในตัวอย่าง สัญญาณเอกซเรย์จะถูกตรวจจับโดยหัววัด Silicon-lithium ในการสร้างให้มีประสิทธิภาพต้องตั้งค่าหัววัดในระดับต่ำกว่าเลขอะตอมของธาตุที่จะนำมาวัด โดยทั่วไปธาตุที่หนักกว่าคาร์บอน ($Z=5$) จะสามารถตรวจวัดได้ ภาพประกอบ 17 แสดงผลจากการที่อิเล็กตรอนพลังงานสูงตกกระทบพื้นผิวของสารตัวอย่าง



ภาพประกอบ 17 การวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุโดยใช้กล้อง SEM-EDX [30]

หลักการทำงานของเครื่องนี้ คือเมื่ออิเล็กตรอนชนกับตัวอย่างจะเกิดการถ่ายเทพลังงาน ทำให้อิเล็กตรอนในอะตอมมีพลังงานสูงขึ้น หากพลังงานนั้นมากพอจนสามารถเอาชนะแรงยึดเหนี่ยวของนิวเคลียสได้ อิเล็กตรอนจะหลุดออกจากอะตอมกลายเป็นอิเล็กตรอนอิสระ อิเล็กตรอนในระดับพลังงานที่สูงกว่าจะเข้ามาแทนที่และปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า เรียกว่า รังสีเอ็กซ์ ดังภาพประกอบ 18



ภาพประกอบ 18 การเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานของอิเล็กตรอนภายในอะตอม [31]

ดังนั้นเมื่อนำห้วงวัดความเข้มและพลังงานของรังสีเอ็กซ์ที่เกิดขึ้น แล้วเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอ็กซ์และพลังงานของรังสีเอ็กซ์ ก็ได้สเปกตรัมการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ การแยกแยะชนิดของธาตุต่างๆ ทำได้โดยการพิจารณาค่าพลังงานของพีคการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ แล้วระบุว่าค่าพลังงานของรังสีเอ็กซ์ที่เกิดขึ้นเป็นของธาตุอะไร เพราะว่าในแต่ละค่าพลังงานของรังสีเอ็กซ์ในแต่ละธาตุมีค่าที่แน่นอน

9.3 การวิเคราะห์ด้วยยูวี-วิส สเปกโทรสโกปี (UV-Vis Spectroscopy) [32]

เครื่องยูวี-วิส สเปกโทรสโกปี (UV-Vis Spectroscopy) ใช้หลักการดูดกลืนแสงของสารประกอบในช่วงความยาวคลื่น 200–800 นาโนเมตร หรือครอบคลุมสเปกตรัมในช่วงอัลตราไวโอเล็ต (Ultraviolet : UV) และช่วงที่ตามองเห็น (Visible) เทคนิคนี้ถูกนำมาใช้วิเคราะห์ในเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ

เมื่อแสงเคลื่อนที่ผ่านไปยังตัวอย่าง ตัวอย่างจะมีการดูดกลืนแสงบางส่วนไว้และแสงที่ไม่ถูกดูดกลืนก็จะสามารถผ่านตัวอย่างออกไปได้ โดยแสงที่ถูกดูดกลืนนั้นจะไปกระตุ้นให้เกิดการเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอนจากสถานะพื้น (Ground state) ไปยังสถานะถูกกระตุ้น (Excited state) ในการวัดปริมาณแสงที่ถูกดูดกลืนอาศัยหลักการวิเคราะห์ตามกฎของเบียร์และแลมเบิร์ต (Beer-Lambert's law) มีใจความว่า รังสีที่เป็นรังสีชนิดลำแสงขนาน (Parallel beam) และความยาวคลื่นเดียว (Monochromatic radiation) ที่ผ่านตัวอย่างที่เป็นสารละลายเนื้อเดียว (Homogeneous solution) ที่มีความเข้มข้นเท่ากัน ค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance) จะแปรผันตรงกับความเข้มข้นของตัวอย่าง (Concentration) และระยะทางที่แสงส่องผ่านตัวอย่าง (Pathlength) และเขียนเป็นรูปสมการดังนี้

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon b C \quad (28)$$

เมื่อ A คือ ค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance)

I_0 คือ ความเข้มของรังสีที่กระทบตัวกลาง (Intensity of Incident Light)

I คือ ความเข้มของรังสีที่ผ่านตัวกลางแล้ว (Intensity of Transmitted Light)

b คือ ความหนาของสารละลาย หรือระยะทางที่แสงผ่านตัวอย่าง (cm)

C คือ ความเข้มข้นของตัวอย่าง (mol/L)

ϵ คือ Molar absorptivity เป็นสมบัติอย่างหนึ่งของสารที่ดูดกลืนและวัดที่ความยาวค่าหนึ่ง

ส่วนประกอบของเครื่องยูวี-วิส ดิฟฟิวรีแฟกแตนซ์

เครื่องยูวี-วิสสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ประกอบด้วยส่วนต่างๆ ดังนี้

1. แหล่งกำเนิดรังสี (Source) เครื่องยูวี-วิส สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ ที่นิยมใช้กันแพร่หลายมีดังนี้

ก. หลอดไฮโดรเจนและหลอดดิวทีเรียมความดันต่ำ เป็นแหล่งกำเนิดรังสีต่อเนื่องที่ดีที่สุดตั้งแต่ช่วงความยาวคลื่นประมาณ 160-360 nm มีทั้งประเภทใช้ศักดาไฟฟ้าสูง (2,200-6,600 โวลต์) และประเภทใช้ศักดาไฟฟ้าต่ำ (ประมาณ 40 โวลต์) หลอดชนิดนี้ให้รังสีที่มี

ความเข้มสูงจนถึงความยาวคลื่นประมาณ 360 nm หลังจากนั้นความเข้มของรังสีจะลดลงอย่างรวดเร็ว

ข. หลอดทั้งสแตน ประกอบด้วยหลอดทั้งสแตนอยู่ในหลอดสุญญากาศซึ่งให้รังสีที่มีความยาว คลื่นตั้งแต่ช่วงอัลตราไวโอเลตใกล้ช่วงที่ตามองเห็นจนถึงช่วงอินฟราเรด (Infared)

2. โมโนโครเมเตอร์ (Monochromator) เป็นชิ้นส่วนสำคัญในการกำหนดคุณภาพของยูวี-วิส สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ ทำหน้าที่แยกลำรังสีที่มีความยาวคลื่นต่อเนื่องออกเป็นลำรังสีความยาวคลื่นเดียว ในช่วงที่ตามองเห็นอาจใช้ปริซึมแก้ว ส่วนในช่วงอัลตราไวโอเลตจำเป็นต้องใช้ปริซึมที่ทำด้วยควอตซ์ สำหรับสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ที่มีราคาแพง มักใช้โมโนโครเมเตอร์แบบ diffraction grating ซึ่งเป็นอุปกรณ์ที่มีร่องเป็นจำนวนมากและความกว้างของร่องใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของรังสี

3. อุปกรณ์บันทึกสัญญาณ (Recorder) หลังจากทีลำรังสีความยาวคลื่นเดียวผ่านสารที่ต้องการวัดการดูดกลืนแล้ว จะไปตกที่อุปกรณ์รับสัญญาณซึ่งให้ข้อมูลการดูดกลืนแก่เรา สำหรับยูวี-วิส สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ราคาถูก ข้อมูลนี้จะปรากฏออกมาในรูปการเบนของเข็มบนหน้าปัดมิเตอร์หรือปรากฏเป็นตัวเลขก็ได้ ในกรณีเช่นนี้ ต้องบันทึกข้อมูลเหล่านี้สำหรับแต่ละความยาวคลื่นในกระดาศกราฟ เส้นที่เชื่อมจุดต่างๆ ก็คือสเปกตรัมนั่นเอง สำหรับสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ที่สามารถเปลี่ยนความยาวคลื่นเองโดยอัตโนมัติจะมีอุปกรณ์บันทึกสัญญาณอยู่ด้วย สามารถบันทึกออกมาเป็นสเปกตรัมได้โดยตรง สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ชนิดนี้มีราคาแพง

4. เซลล์บรรจุสารตัวอย่าง (Cell compartment) เนื่องจากแก้วธรรมดาดูดกลืนรังสีในช่วงอัลตราไวโอเลต จึงจำเป็นต้องใช้เซลล์ที่ทำด้วยควอตซ์แทน เซลล์ที่นิยมใช้มีความหนา 1.00 เซนติเมตร เซลล์เป็นวัสดุที่ทำจากวัสดุ Optical glass ใช้ได้ในช่วงความยาวคลื่นมากกว่า 300 นาโนเมตร ส่วนเซลล์ที่ทำจากพลาสติกใช้ได้ในช่วงความยาวคลื่นตั้งแต่ 350 นาโนเมตร ขึ้นไป และเซลล์ที่ทำจากควอตซ์ (Quartz) จะสามารถใช้ได้ตลอดช่วงยูวี-วิสิเบิล

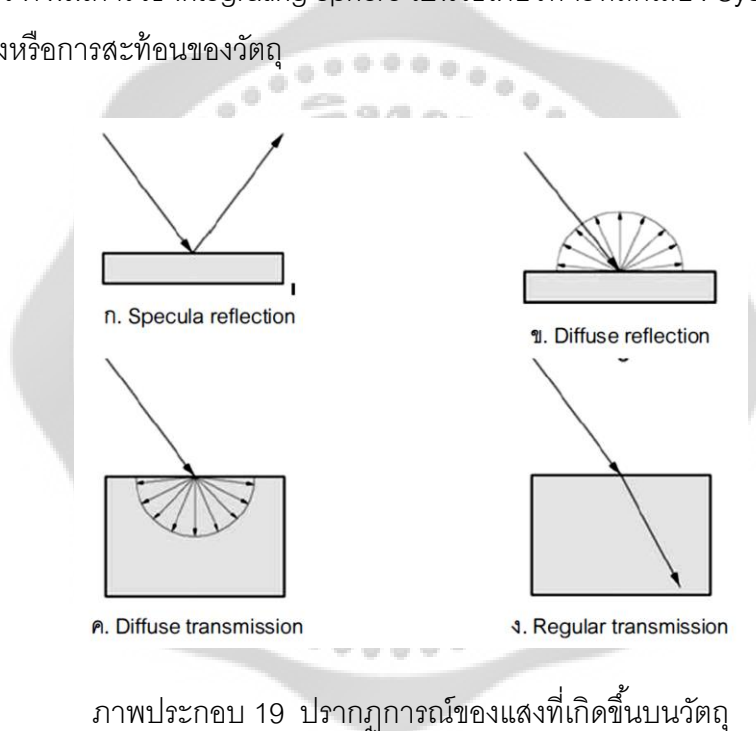
5. เครื่องวัดแสง (Detector) ทำหน้าที่แปลงสัญญาณแสงที่ตกกระทบผิวหน้าที่มีคุณสมบัติเป็น Semi-Conductive ออกมาเป็นสัญญาณไฟฟ้า เป็นส่วนที่ทำการวัดแสงที่ส่งผ่านออกมาจากสารตัวอย่าง

การใช้งาน Integrating sphere ร่วมกับเครื่องยูวี-วิส สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ [33]

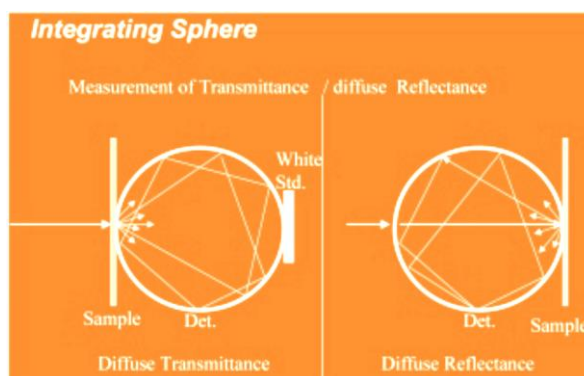
ในวัตถุที่มีสีและลักษณะพื้นผิวที่ต่างกันย่อมเกิดการสะท้อน การดูดกลืนและการส่งผ่านของแสงที่ต่างกันไป โดยวัตถุที่ทึบแสงที่ผิวมีความเงามันจะมีการสะท้อนของแสงเสมือนจริง (Specular reflection) ซึ่งเป็นการสะท้อนแสงที่มีมุมสะท้อนเท่ากับมุมตกกระทบเมื่อเทียบกับเส้นตั้งฉากที่ผิวของวัตถุ แต่ถ้าพื้นผิวของวัตถุไม่เรียบ ไม่มีความเงามันเมื่อแสงส่องผ่านเข้าไปกระทบวัตถุนั้น

จะเกิดการกระเจิงของแสง เรียกการสะท้อนแสงนี้ว่า การสะท้อนแสงกระจาย (Diffuse reflection) ส่วนวัตถุโปร่งแสงจะเกิดการกระเจิงของแสงที่ส่งผ่านเรียกว่า การส่งผ่านแสงกระจาย (Diffuse transmission) แต่ถ้าเป็นวัตถุที่มีความโปร่งใส เช่น กระดาษใส จะเกิดการส่งผ่านทะลุวัตถุโปร่งใสที่เรียกว่า การส่งผ่านปกติ (Regular transmission) ดังภาพประกอบ 19

ลักษณะของแสงดังกล่าวสามารถวัดออกมาเป็นร้อยละของการสะท้อนหรือการส่งผ่าน ด้วยเครื่องยูวี-วิส สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ แต่ผลของการวัดมักจะคลาดเคลื่อนเล็กน้อยเนื่องจากตัวของวัตถุเอง จะทำให้เกิดการหักเหและเบี่ยงเบนลำแสงที่ตกลงบนตัวรับสัญญาณในตำแหน่งที่ต่างกันและเพิ่มจำนวนหักเหของแสงในระบบ ทำให้สัญญาณที่ได้ไม่ใช่ค่าการสะท้อนหรือการส่งผ่านที่แท้จริงเพียงอย่างเดียว ดังนั้นการใช้ Integrating sphere เป็นวิธีเดียวที่จะหลีกเลี่ยง Systematic error ที่เกิดจากการกระเจิงหรือการสะท้อนของวัตถุ



Integrating sphere เป็นอุปกรณ์ที่ใช้ประกอบการวัดการสะท้อนหรือการส่งผ่านของแสงภายในมีลักษณะเป็นทรงกลมถูกเคลือบด้วยวัสดุที่มีสีขาวเพื่อให้เกิดการกระจายของแสงที่สูง มีช่องเปิดสำหรับให้แสงเข้าและออก สามารถใช้วัดได้ทั้งการสะท้อนและการส่งผ่านของแสง โดยทำหน้าที่เป็นตัวรวบรวมแสงที่กระทบกับวัตถุให้เข้าสู่ดีเทคเตอร์ ดังภาพประกอบ 20



ภาพประกอบ 20 การวัดการสะท้อนและการส่งผ่านของแสงด้วย Integrating sphere [34]

การวัดการสะท้อนแสงโดยใช้ Integrating sphere

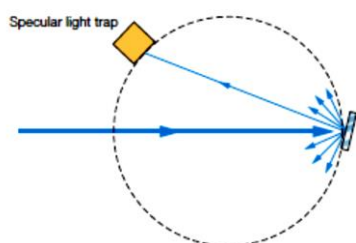
การวัดการสะท้อนแสงของวัตถุโดยปราศจากผลของความมันวาวและลักษณะของพื้นผิวเข้ามาเกี่ยวข้อง ค่าการสะท้อนแสงที่ได้จะวัดออกมาในรูปร้อยละของการสะท้อน (% reflectance) วิธีการใช้ Integrating sphere ในการวัดการสะท้อนของแสงมี 2 แบบ คือ

1. การวัดแบบ Specular excluded mode เป็นการวัดการสะท้อนแบบกระจาย (diffuse) เพียงอย่างเดียว ดังนั้นการสะท้อนแบบเสมือนจริง (Specular) จะถูกแยกออกด้วย Specular light trap (หรือ Gloss trap) ซึ่งเป็นช่อง (Port) สำหรับให้แสงเสมือนจริงออก ดังภาพประกอบ 21 ก.

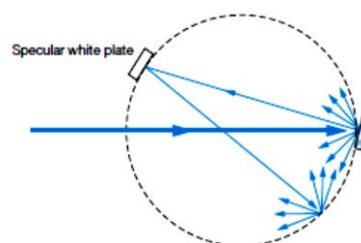
เนื่องจากขนาดของช่องถูกจำกัดด้วยรูปแบบของเครื่องมือ ถ้าทำการวัดพื้นผิวที่มีความมันวาวสูง (คล้ายกระจก) แสง Specular จะออกไปทางช่องได้ทั้งหมด แต่ถ้าวัดพื้นผิวที่มีความมันปานกลาง ความมันต่ำ หรือพื้นผิวที่มีความหยาบ จะทำให้แสง Specular มีมุมโตกว่าตำแหน่งของช่อง ดังนั้นจึงมีแสง Specular เล็กน้อยเข้ามารวมอยู่ด้วยอย่างหลีกเลี่ยงไม่ได้

2. การวัดแบบ Specular included mode เป็นการวัดการสะท้อนแสงทั้งหมด ซึ่งประกอบด้วยการสะท้อนแบบกระจาย และการสะท้อนแบบเสมือนจริง ดังนั้นการวัดการสะท้อนแสงแบบนี้ไม่ต้องใช้ Specular light trap ดังภาพประกอบ 21 ข.

การวัดแบบนี้จะเป็นการวัดเพื่อหาลักษณะของพื้นผิวของวัตถุ เช่น ความมัน ความหยาบและลวดลาย เป็นต้น และใช้ในการวัดสี



ก. Specular excluded mode



ข. Specular included mode

ภาพประกอบ 21 การวัดการสะท้อนแสงโดยใช้ Integrating sphere [35]

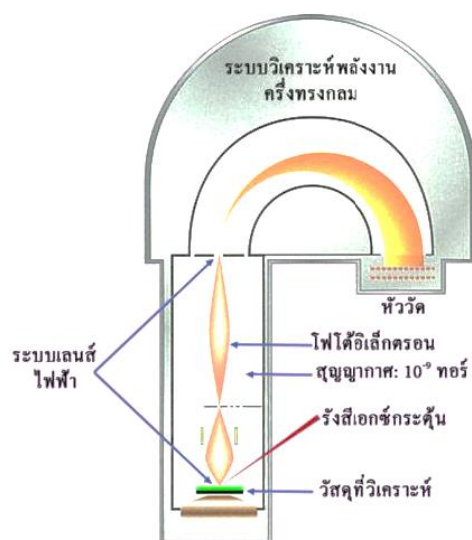
9.4 เครื่องวิเคราะห์สเปกโทรสโกปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ (X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS) [36]

เครื่องวิเคราะห์สเปกโทรสโกปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ (XPS) จัดเป็นเทคนิคทางอิเล็กทรอนิกส์สเปกโทรสโกปีที่ใช้รังสีเอกซ์ไปทำให้อิเล็กตรอนจากออร์บิทัล (Orbital) ของระดับพลังงานชั้นใน (Inner-shell orbital) หลุดออกมา

เทคนิค XPS เป็นเทคนิควิเคราะห์ทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ ที่สามารถให้ข้อมูลสมบัติทางเคมีที่ระดับผิวของวัสดุ เช่น ชนิดและจำนวนของธาตุองค์ประกอบ โครงสร้างทางเคมี ชนิดพันธะทางเคมี และสถานะออกซิเดชันของอะตอมเป็นต้น นอกจากนี้ยังรวมถึงความสม่ำเสมอของธาตุองค์ประกอบ สภาพทางเคมีของผิวที่เปลี่ยนไปหลังถูกกระทบด้วยความร้อน สารเคมี ลำโคมไอออน พลาสมา หรือรังสีอัลตราไวโอเล็ต (UV) เป็นต้น

หลักการทำงานของเครื่องสเปกโทรสโกปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์

การทำงานหลัก ๆ ของเครื่อง XPS ดังภาพประกอบ 22 เริ่มต้นจากการยิงรังสีเอกซ์พลังงานเดี่ยวไว้วัสดุที่ต้องการวิเคราะห์ รังสีเอกซ์นี้จะทราบค่าพลังงานอย่างแน่นอนเพราะผลิตจากหลอดที่เป่าแอโนดที่ทำด้วยโลหะเบา เช่น ถ้าเป็นอลูมิเนียมจะให้รังสีเอกซ์ที่มีพลังงาน 1486.6 อิเล็กตรอนโวลต์ แต่ถ้าเป็นแมกนีเซียมจะให้พลังงาน 1253.6 อิเล็กตรอนโวลต์ รังสีเอกซ์กลุ่มนี้มีพลังงานโฟตอนในย่าน 200-2000 อิเล็กตรอนโวลต์ เรียกว่า Soft X-rays



ภาพประกอบ 22 ส่วนประกอบของเครื่อง XPS [37]

รังสีเอกซ์ปลดปล่อยให้อิเล็กตรอนในอะตอมหลุดเป็นอิสระ เรียกว่าโฟโตอิเล็กตรอน (Photoelectron) ซึ่งมีพลังงานจลน์ (E_k) เป็นไปตามสมการดังนี้

$$E_k = h\nu - E_B - \phi \quad (29)$$

ϕ เป็นค่า work function ของเครื่องสเปกโทรมิเตอร์หรือเป็นพลังงานที่อิเล็กตรอนจะต้องเสียให้กับอะตอมเพื่อหลุดจากอะตอมเป็นค่าคงที่ของแต่ละอะตอม

การเกิดโฟโตไอออไนเซชันของธาตุ เมื่ออิเล็กตรอนที่ระดับพลังงานชั้น K หลุดออกไป เรียกว่า K หรือ 1s โฟโตอิเล็กตรอนหรือโฟโตอิเล็กตรอนปฐมภูมิ (Primary photoelectron) และทำให้เกิดช่องว่างในระดับพลังงานชั้น K

อิเล็กตรอนในระดับพลังงานชั้น K บางที่เรียกว่าแกนอิเล็กตรอน (Core electron) มีค่าพลังงานไอออไนเซชันที่เป็นสมบัติเฉพาะของแต่ละธาตุมากกว่าค่าพลังงานไอออไนเซชันรวมในโมเลกุล ดังนั้นเทคนิค XPS จึงให้เส้นสเปกตรัมเฉพาะตัวของแต่ละธาตุที่มีในสารประกอบหรือในโลหะที่เจือ เช่น ถ้ามีการตรวจวัดพลังงานไอออไนเซชันที่พอดีกับการหลุดของอิเล็กตรอนในระดับพลังงานชั้น K แสดงว่ามีธาตุนั้นเป็นองค์ประกอบในสารตัวอย่าง

อิเล็กตรอนในระดับพลังงานชั้น K ที่หลุดออกมาจากธาตุเดียวกันแต่มีเลขออกซิเดชันต่างกันจะทำให้ได้โฟโตอิเล็กตรอนสเปกตรัมในตำแหน่งที่มี E_B (พลังงานยึดเหนี่ยว) ต่างกันเรียกว่า

เกิด Chemical shift หรือ Energy resolution ดังนั้นธาตุที่ไปสร้างพันธะกับธาตุที่มีอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูงจะให้โฟโต-อิเล็กตรอนสเปกตรัมในตำแหน่งที่มี E_B สูง



10. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ตาราง 3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจืออนุภาคทองคำ (Au/TiO₂)

เอกสารอ้างอิง	โครงสร้าง ผลึก	กระบวนการ สังเคราะห์	อิเล็กโทรไลต์	ผลของท่อนาโน TiO ₂			สารเจือ	กระบวนการ เจือทอง	ผลที่ได้
				ความยาวท่อ	เส้นผ่านศูนย์กลาง (นาโนเมตร)				
					ภายใน	ภายนอก			
Feil, Adriano F. และคณะ., 2010 [38]	TiO ₂	แอโนไดเซชัน 20 โวลต์ 2 ชม.	ETG ร้อยละ 0.25 โดยน้ำหนัก NH ₄ F ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก	1.5 ไมโครเมตร	40	60	Au: HAuCl ₄ (โมลต่อ ลูกบาศก์ลิตร) : 2.5 × 10 ⁻¹⁴ : 13 × 10 ⁻¹⁴ : 25 × 10 ⁻¹⁴	แอโนไดเซชัน	- อนุภาคของทองไม่ส่งผลต่อ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง และ ความยาวของท่อนาโน ไทเทเนียมไดออกไซด์ - พบว่าด้านบนของท่อนาโน จะมีปริมาณความเข้มข้นของ ทองมากกว่าบริเวณตามความ ยาวของท่อนาโน ซึ่งอนุภาคของ ทองจะมีขนาดเส้นผ่าน ศูนย์กลางเฉลี่ย 12.2±2.8 nm

ตาราง 3 (ต่อ)

เอกสารอ้างอิง	โครงสร้างผลึก	กระบวนการสังเคราะห์	อิเล็กโทรไลต์	ผลของทองคำนาโน TiO ₂		สารเจือ	กระบวนการเจือทอง	ผลที่ได้
				ความยาวท่อ	เส้นผ่านศูนย์กลาง			
					(นาโนเมตร)			
				ภายใน	ภายนอก			
Hosseini, Mir Ghasem. และคณะ., 2011 [39]	TiO ₂	แอนโนไดเซชัน 40 โวลต์ 12 ชม.	DMSO ที่มี HF ร้อยละ 2 โดยปริมาตร	100-140 นาโนเมตร	40-80	Au: KAu(CN) ₂ 8 กรัมต่อลิตร	พอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า (Electrodeposition)	- อนุภาคของทองจะตกตะกอนอยู่บนทองคำนาโน ซึ่งอนุภาคของทองมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 80-100 nm
Paramasivam, I. และคณะ., 2008 [40]	TiO ₂	แอนโนไดเซชัน 20 โวลต์ 5 นาที	Na ₂ SO ₄ 1 โมลาร์ NaF 0.14 โมลาร์	ประมาณ 2 ไมโครเมตร	- 100	Au: HAuCl ₄	สปัตเตอร์ริง (Sputtering)	- อนุภาคของทองมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง ประมาณ 28 nm กระจายทั่วบนทองคำนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์
Zhijuan, Zhang. และคณะ., 2011 [41]	TiO ₂	แอนโนไดเซชัน 30 โวลต์ 2 ชั่วโมง	H ₃ PO ₄ 0.5 โมลาร์ HF 0.15 โมลาร์		120 200-210	Au: HAuCl ₄ 1×10 ⁻⁵ โมลาร์	วิธีการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าเป็นช่วง (Pulsed electrodeposition)	- อนุภาคของทองมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 8-12 nm โดยที่ปากท่อและตามความยาวท่อทองคำนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกเคลือบด้วยอนุภาคทอง

ตาราง 4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการศึกษาค่าแถบช่องว่างพลังงานของไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำ (Au/TiO₂)

เอกสารอ้างอิง	ลักษณะของฟิล์ม	สารเจือ	กระบวนการสังเคราะห์	ผลที่ได้
Debeila, Mahlaba A. และคณะ., 2005 [42]	-	Au	โซล – เจล	เมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์เพิ่มขึ้น ค่าแถบช่องว่างพลังงานของไทเทเนียมไดออกไซด์ และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือทองจะมีค่าลดลง แต่พบว่าค่าแถบช่องว่างพลังงานของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือทองจะมีค่าลดลงมากกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ที่อุณหภูมิเดียวกัน
Melinte, G. และคณะ., 2012 [43]	รูพรุน (Porous)	Au: HAuCl ₄ ขนาดของอนุภาค - 22 นาโนเมตร - 5 นาโนเมตร	โซล – เจล	พบว่าเมื่อเจืออนุภาคทอง (Au) ในไทเทเนียมไดออกไซด์ทำให้ได้โครงสร้างผลึกแบบอะนาเทส (Anatase) และเมื่อขนาดของอนุภาคทองลดลง ค่าแถบช่องว่างพลังงานและพื้นที่ผิวจำเพาะของไทเทเนียมไดออกไซด์มีค่าลดลงตามไปด้วย โดยที่ขนาดของอนุภาคทองลดลงนั้นทำให้ประสิทธิภาพความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงของ TiO ₂ – Au ที่มีโครงสร้างแบบรูพรุนให้ดีขึ้นได้

ตาราง 4 (ต่อ)

เอกสารอ้างอิง	ลักษณะของฟิล์ม	สารเจือ	กระบวนการสังเคราะห์	ผลที่ได้
Khan, Mohammad Mansoob. และคณะ., 2013 [44]	-	Au: HAuCl_4	โซล – เจล	เมื่อนำนาโนคอมโพสิต Au@TiO_2 เทียบกับไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ พบว่าค่าแถบช่องว่างพลังงานนาโนคอมโพสิตของ Au@TiO_2 มีค่า 2.4 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งลดลงเมื่อเทียบกับไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ที่มีค่าแถบช่องว่างบริสุทธิ์ 3.1 อิเล็กตรอนโวลต์

บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ที่เจือด้วยอนุภาคทองคำ (Au) เพื่อศึกษาหาค่าแถบช่องว่างพลังงาน โดยใช้วิธีแอนโนไดเซชัน โดยมีรายละเอียดและขั้นตอนการดำเนินงานดังนี้

3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

1. น้ำปราศจากไอออน (Deionised water : DW)
2. อะซิโตน (Acetone : $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) โดยบริษัท Italmar ประเทศไทย
3. Colloidal gold โดยบริษัท Kestrel ประเทศไทย
4. ทองออกไซด์ (Gold Oxide : Au_2O_3)
5. ไฮโดรเจนเตตระคลอโรอูเรต (HAuCl_4)
6. Potassium gold Cyanide ($\text{KAu}(\text{CN})_2$)
7. แอมโมเนียมฟลูออไรด์ (NH_4F) โดยบริษัท Italmar ประเทศไทย
8. เอทิลีนไกลคอล ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) โดยบริษัท Italmar ประเทศไทย
9. ผงซัดอะลูมินา (Al_2O_3) ขนาด 5 1 0.3 และ 0.5 ไมครอน
10. อีพอกซีเรซิน (Epoxy)
11. กาวเงิน (Silver paint)

3.2 วัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

1. แผ่นไทเทเนียมบริสุทธิ์ทางการค้าเกรด 2 (Commercially pure titanium grade 2)
ขนาด 1×1 ตารางเซนติเมตรหนา 1 มิลลิเมตร
2. แท่งแกรไฟต์ขนาด 1 ตารางเซนติเมตร
3. บีกเกอร์
4. ถังมืออย่างไม่มีแป้น (ไร้ฝุ่น)
5. กระดาษทรายเบอร์ 100 600 800 1000 1200 และ 2000
6. มัลติมิเตอร์ (Multimeter)
7. เครื่องกำเนิดกระแสไฟฟ้า (High power supply)
8. สายไฟ

9. เครื่องชั่งสารเคมี
10. กล่องใส่ชิ้นตัวอย่างแบบสุญญากาศ (Desiccator)
11. เครื่องวัดค่า pH
12. เครื่องเป่าลม
13. เครื่องอัลตราโซนิก
14. แบบหล่อเรซิน
15. แท่งแก้วคนสาร

3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ในงานวิจัย

1. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Scanning Electron Microscope : FESEM) รุ่น JEOL 6301F
2. เครื่องสเปกโทรสโกปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ (X-ray Photoelectron spectroscopy : XPS) รุ่น AXIS Ultra DLD
3. เครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรสโกปี (UV-VIS Spectroscopy)

3.4 สถานที่ดำเนินงานวิจัย

1. ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ
2. ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC)
3. ศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์ (THEP center) มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
4. สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
5. ศูนย์เทคโนโลยีไมโครอิเล็กทรอนิกส์ (TMEC)

3.5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

1. การเตรียมพื้นผิว

นำแผ่นไทเทเนียม มีขนาด 1×1 ตารางเซนติเมตร หนา 1 มิลลิเมตร มาขัดด้วยกระดาษทรายเบอร์ 100 600 800 1000 1200 และ 2000 ตามลำดับ จนผิวหน้าชิ้นงานมีลักษณะเรียบและเป็นระนาบเดียวกัน

จากนั้นขัดผิวหน้าชิ้นงานด้วยผงขัดอะลูมินาขนาด 5 1 0.3 และ 0.05 ไมครอน ตามลำดับ จนผิวหน้าชิ้นงานมีลักษณะมันวาว เมื่อได้ชิ้นงานที่ต้องการนำชิ้นงานที่ได้มาทำความสะอาดด้วยน้ำ

ปราศจากไอออนและเป่าให้แห้ง หลังจากนั้นเก็บชิ้นงานเข้ากล่องสุญญากาศเพื่อป้องกันการเกิดออกไซด์

2. การสังเคราะห์ทองคำนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำ

การสังเคราะห์ทองคำนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำด้วยกระบวนการแอโนไดเซชันที่ความต่างศักย์ไฟฟ้า 20 โวลต์ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 45 นาที โดยมีรายละเอียดในการสังเคราะห์ดังนี้

2.1 ทำความสะอาดชิ้นงานด้วยอะซิโตน แล้วล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนเพื่อกำจัดชั้นออกไซด์ที่เกิดขึ้นเองโดยธรรมชาติ จากนั้นทำการเป่าให้แห้ง

2.2 ทำการแอโนไดซ์ชิ้นงานโดยให้ไทเทเนียมต่อเข้ากับขั้วบวก (Anode) และต่อแกรไฟต์เข้ากับขั้วลบ (Cathode) ของแหล่งกำเนิดไฟฟ้ากระแสตรงที่ความต่างศักย์ไฟฟ้า 20 โวลต์ แขนสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เจือด้วยทองคำที่มีอัตราส่วนต่างๆ กัน

2.3 นำชิ้นงานออกจากบีกเกอร์ ทำความสะอาดด้วยน้ำปราศจากไอออน แล้วเป่าให้แห้ง หลังจากนั้นนำมาทำการวิเคราะห์พื้นผิวชิ้นงาน

3. การสังเคราะห์ทองคำนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์

การสังเคราะห์ทองคำนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยกระบวนการแอโนไดเซชันที่ความต่างศักย์ไฟฟ้า 20 โวลต์ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 45 นาที โดยมีรายละเอียดในการสังเคราะห์ดังนี้

3.1 ทำความสะอาดชิ้นงานด้วยอะซิโตน แล้วล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนเพื่อกำจัดชั้นออกไซด์ที่เกิดขึ้นเองโดยธรรมชาติ หลังจากนั้นทำการเป่าให้แห้ง

3.2 ทำการแอโนไดซ์ชิ้นงานโดยต่อไทเทเนียมเข้ากับขั้วบวก (Anode) และต่อแกรไฟต์เข้ากับขั้วลบ (Cathode) ของแหล่งกำเนิดไฟฟ้ากระแสตรงที่ความต่างศักย์ไฟฟ้า 20 โวลต์ แขนสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีอัตราส่วนต่างๆ กัน

3.3 นำชิ้นงานออกจากบีกเกอร์ ทำความสะอาดด้วยน้ำปราศจากไอออน แล้วเป่าให้แห้ง จากนั้นนำทองคำนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์มาทำการชุบทองด้วยกระบวนการชุบเคลือบผิวโลหะด้วยไฟฟ้า

4. การชุบเคลือบผิวโลหะด้วยทองคำโดยใช้ไฟฟ้า

นำชิ้นงานที่ได้ผ่านกระบวนการแอโนไดเซชัน มาทำความสะอาดโดยล้างด้วยน้ำกลั่นเป็นเวลา 10 – 20 นาที เพื่อกำจัดสิ่งสกปรกที่ติดอยู่บนพื้นผิวของชิ้นงาน จากนั้นนำชิ้นงานมาชุบเคลือบผิวโลหะด้วยทองคำในอิเล็กโทรไลต์ที่มีโปแตสเซียมโกลด์ไซยาไนด์ (KAu(CN)_2) กำหนดให้ความหนาแน่นกระแส 0.02 mA/cm^2

5. การวิเคราะห์พื้นผิวไทเทเนียมไดออกไซด์เจือทองคำ

5.1 นำชิ้นงานมาวิเคราะห์ลักษณะพื้นฐานของพื้นผิวและหาความหนาของชั้นฟิล์มออกไซด์ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด

5.2 วิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุโดยใช้เครื่องสเปกโทรสโกปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์

6. วิเคราะห์หาค่าแถบช่องว่างพลังงาน (Band gap Energy : E_g)

เตรียมชิ้นงานที่ได้จากการแอนโนไดซ์มาวิเคราะห์หาค่าแถบช่องว่างพลังงานโดยใช้เครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรสโกปี (UV-VIS Spectroscopy) วัดที่อุณหภูมิห้องที่ความยาวคลื่น 200 ถึง 600 นาโนเมตร



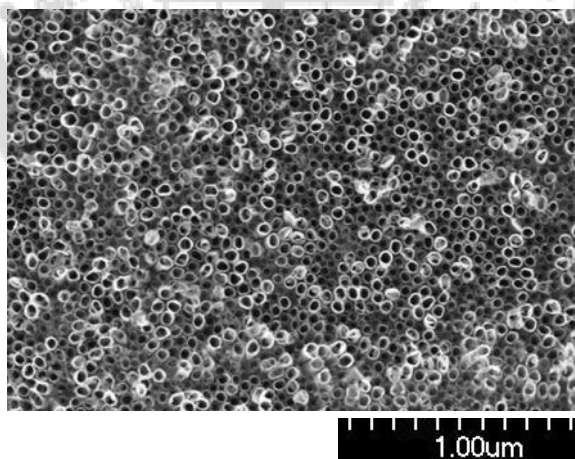
บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจือ/เคลือบอนุภาคทองคำ โดยกระบวนการ 2 กระบวนการ คือ 1. กระบวนการแอโนไดเซชัน 2. กระบวนการชุบเคลือบผิวโลหะ ด้วยไฟฟ้า นำมาวิเคราะห์ลักษณะพื้นฐานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจือ/เคลือบอนุภาคทองคำด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (Field Scanning Electron Microscope : FESEM) แล้วนำมาวิเคราะห์ค่าการสะท้อนของแสงโดยใช้เครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรสโกปี (UV-VIS Spectroscopy) เพื่อดำเนินการหาค่าแถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจือ/เคลือบอนุภาคทองคำ

4.1 การสังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์

ลักษณะพื้นฐานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการแอโนไดเซชันที่ความต่างศักย์ 20 โวลต์ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 45 นาที โดยมีขนาดพื้นที่ 1 ตารางเซนติเมตร ภาพประกอบ 23 จากผลการทดลองแสดงว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์มีขนาด 60.93 นาโนเมตร



ภาพประกอบ 23 ภาพถ่าย SEM ลักษณะพื้นฐานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์

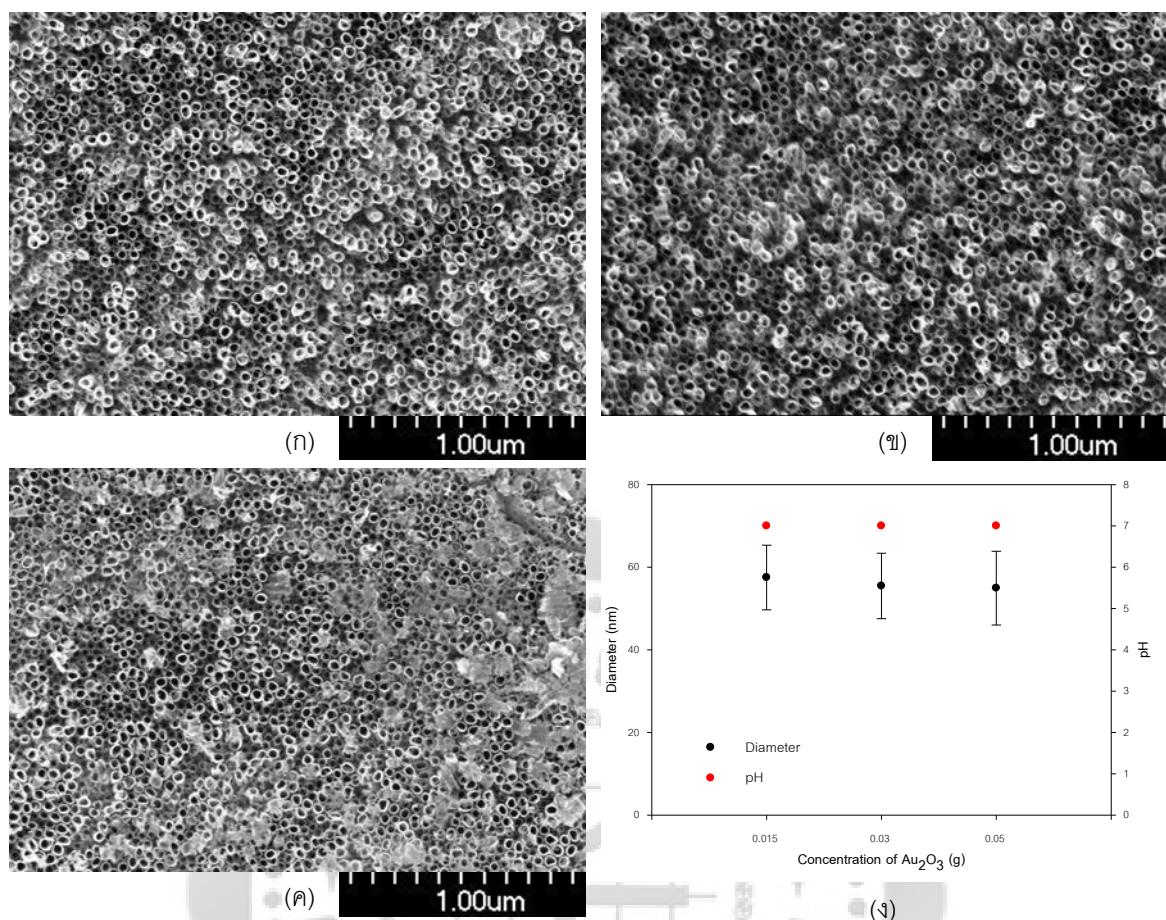
4.2 ผลการสังเคราะห์ทองคำนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำโดยใช้กระบวนการแอโนไดเซชัน

การศึกษาลักษณะพื้นฐานของทองคำนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำที่ได้จากการสังเคราะห์ทองคำนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำด้วยกระบวนการแอโนไดเซชันที่ความต่างศักย์ไฟฟ้า 20 โวลต์ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 45 นาที โดยใช้ทองคำในการทดลอง 3 ชนิด คือทองคำออกไซด์ (Au_2O_3) ไฮโดรเจนเตตระคลอไรด์ (HAuCl₄) และทองคำคอลลอยด์ (Gold colloidal) ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดภาพประกอบ 24 ถึงภาพประกอบ 27

4.2.1 ลักษณะพื้นฐานของทองคำนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำชนิดทองคำออกไซด์

ภาพที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด แสดงภาพด้านบนของทองคำนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำชนิดทองคำออกไซด์ที่ความเข้มข้น 0.015 0.03 และ 0.05 กรัม

ภาพประกอบ 24 (ง) จากผลการทดลองแสดงว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของอนุภาคทองคำออกไซด์ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางจะมีขนาดลดลง

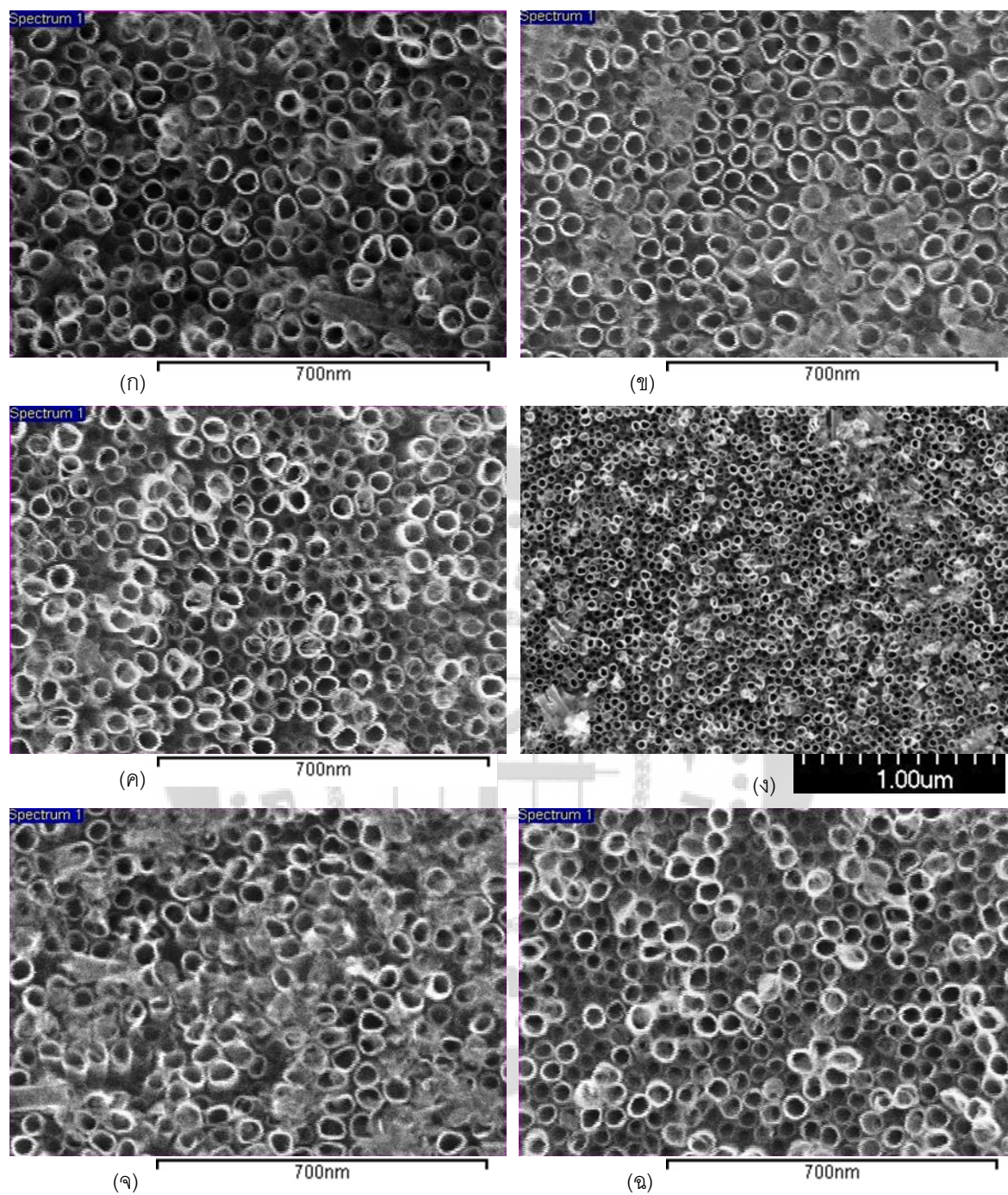


ภาพประกอบ 24 ภาพถ่าย SEM ลักษณะสัณฐานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำชนิดทองคำชนิด (ก) ความเข้มข้นของทองคำชนิด 0.015 (ข) 0.03 และ (ค) 0.05 กรัม ตามลำดับ (ง) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ pH และความเข้มข้นทองคำชนิดทองคำชนิด

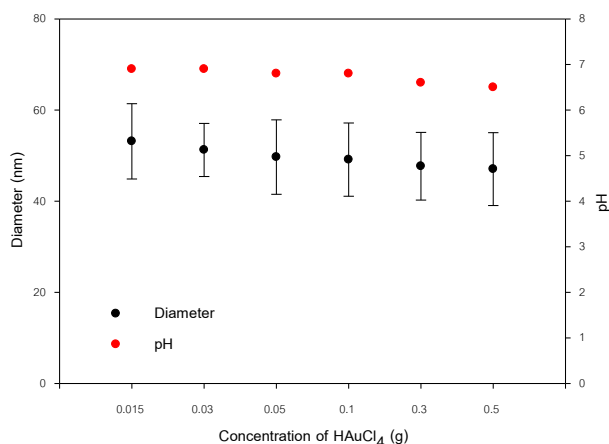
4.2.2 ลักษณะสัณฐานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำชนิดไฮโดรเจนเตตระคลอไรด์

ภาพประกอบ 25 แสดงลักษณะสัณฐานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำชนิดไฮโดรเจนเตตระคลอไรด์ ที่ความเข้มข้น 0.015 0.03 0.05 0.1 0.3 และ 0.5 กรัม

จากผลการทดลอง พบว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำชนิดไฮโดรเจนเตตระคลอไรด์ มีขนาดลดลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของไฮโดรเจนเตตระคลอไรด์



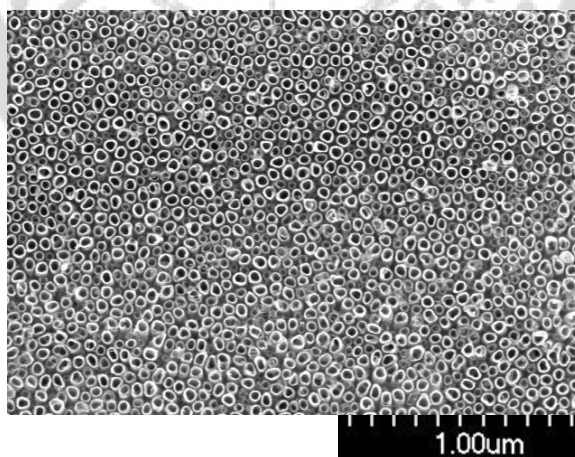
ภาพประกอบ 25 ภาพถ่าย SEM ลักษณะสัณฐานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำชนิดไฮโดรเจนเตตระคลอไรด์ (ก) ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเตตระคลอไรด์ 0.015 (ข) 0.03 (ค) 0.05 (ง) 0.1 (จ) 0.3 และ (ฉ) 0.5 กรัม ตามลำดับ



ภาพประกอบ 26 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ pH และความเข้มข้นของค่าชนิดชนิดไฮโดรเจนเตตระคลอไรด์

4.2.3 ลักษณะพื้นฐานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำชนิดทองคำคอลลอยด์

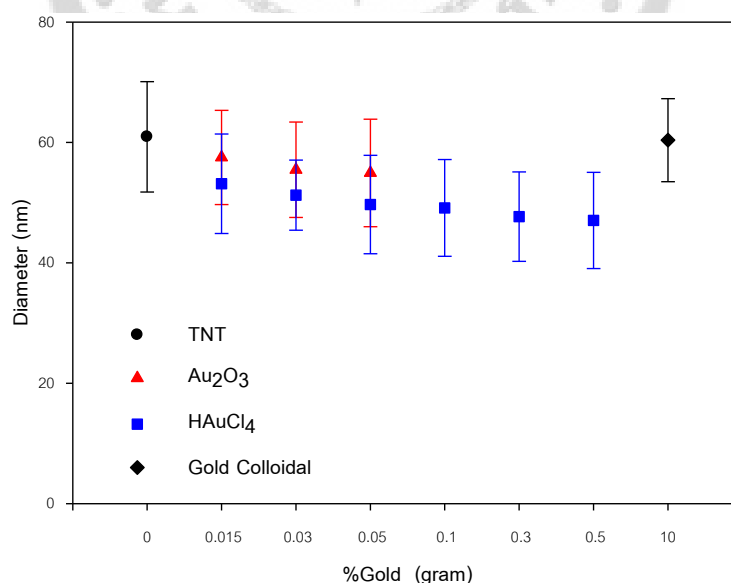
ภาพประกอบ 27 แสดงลักษณะพื้นฐานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำคอลลอยด์ พบว่าอนุภาคทองคำคอลลอยด์ไม่ส่งผลต่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำคอลลอยด์มีขนาด 60.38 นาโนเมตร



ภาพประกอบ 27 ภาพถ่าย SEM ลักษณะพื้นฐานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำคอลลอยด์

ภาพประกอบ 28 แสดงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำ ($\text{TiO}_2 / \text{Au NPs}$) ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชันในอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วยประจุของทองแบบต่าง ๆ จากการทดลองพบว่าชนิดของทองคำส่งผลต่อลักษณะพื้นฐานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ เมื่อพิจารณาทองไอออนพบว่าไอออนเชิงซ้อนที่มีประจุเป็นลบ โดยมีทองอะตอมเป็นกลาง และมีอะตอมคลอไรด์ล้อมรอบ (AuCl_4^-) ทำให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำมีขนาดเล็กลงกว่าทองไอออนบวก (Au^{3+}) สำหรับทองคอลลอยด์ (Gold Colloidal) ซึ่งเป็นอนุภาคทองคำขนาดนาโนไม่ส่งผลต่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์

อิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วยไอออนเชิงซ้อนของทองที่มีประจุลบมีค่า pH อยู่ระหว่าง 6.4 – 6.9 โดยที่ความเข้มข้นของไอออนเชิงซ้อนของทองที่มีประจุลบ (AuCl_4^-) มากที่สุด 0.5 กรัม จะมีค่า pH เท่ากับ 6.4 ส่วนทองไอออนบวกมีค่า pH ประมาณ 7 ซึ่งค่า pH ของอิเล็กโทรไลต์ส่งผลต่ออัตราการสลายตัวทางเคมีที่รอยต่อระหว่างฟิล์มออกไซด์/อิเล็กโทรไลต์ โดยที่ค่า pH ของอิเล็กโทรไลต์ต่ำกว่า 7 อิเล็กโทรไลต์มีสภาพเป็นกรด ทำให้อัตราการสลายตัวทางเคมีที่บริเวณรอยต่อระหว่างฟิล์มออกไซด์/อิเล็กโทรไลต์เกิดขึ้นได้เร็ว นั่นคือหากค่า pH มีค่าลดลงมากเท่าใด อัตราการสลายตัวทางเคมียิ่งเกิดขึ้นได้เร็วมากเช่นกัน จึงทำให้ฟิล์มออกไซด์เกิดการกัดกร่อนได้มากขึ้น [47-48] ดังนั้นค่า pH ของทองไอออนเชิงซ้อนที่มีประจุลบในอิเล็กโทรไลต์มีความเป็นกรดสูงกว่าทองไอออนบวก ส่งผลให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำมีค่าลดลง

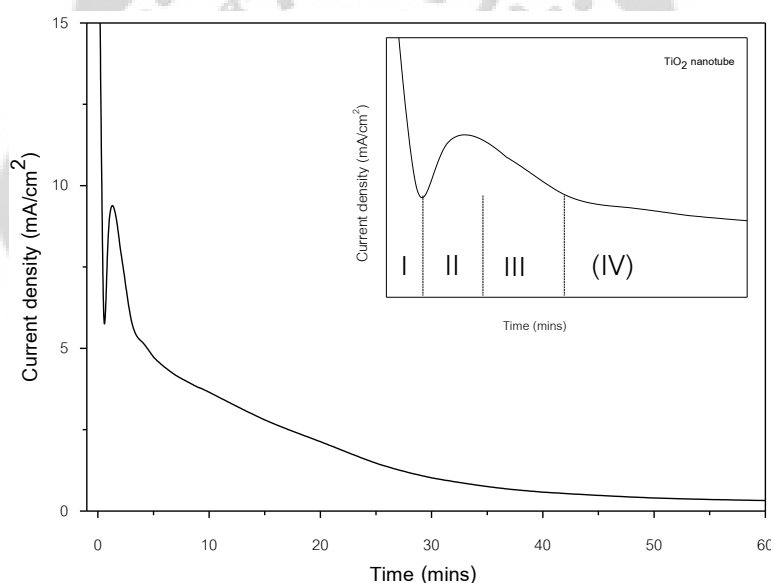


ภาพประกอบ 28 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชันในอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วยประจุของทองแบบต่าง ๆ

4.3 กลไกการสังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำโดยใช้กระบวนการแอโนไดเซชัน

กลไกการสังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์โดยใช้กระบวนการแอโนไดเซชันได้อธิบายไว้ในบทที่ 2 ในหัวข้อกระบวนการแอโนไดเซชัน ซึ่งในบทที่ 4 จะอธิบายการเกิดท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์โดยใช้ความสัมพันธ์ของความหนาแน่นกระแสและเวลา ดังภาพประกอบ 29

นำไทเทเนียม (ขั้วบวก) แซ่พร้อมกับแกรไฟต์ (ขั้วลบ) ลงในอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วย แอมโมเนียมฟลูออไรด์ (NH_4F) เอทิลีนไกลคอล ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) และน้ำปราศจากไอออน (Deionised water) ส่งผลให้เกิดสนามไฟฟ้าเกิดขึ้นในอิเล็กโทรไลต์ จึงทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของไอออนบวกและไอออนลบ โดยที่ไอออนบวก (H^+) เคลื่อนที่ไปยังขั้วแคโทด ไอออนลบ (O^-) เคลื่อนที่ไปยังขั้วแอโนด โดยไอออนลบ (O^-) เคลื่อนที่มาทำปฏิกิริยากับไทเทเนียม จึงเกิดการก่อตัวของชั้นฟิล์มออกไซด์บนชิ้นงาน ดังสมการ 22 ในช่วงเวลานี้กระแสจะมีค่าลดลง ในช่วง (I)



ภาพประกอบ 29 กราฟระหว่างเวลา (mins) กับความหนาแน่นของกระแส (mA/cm^2) ในการสังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์

ไอออนของฟลูออไรด์ (F^-) เริ่มมีการเคลื่อนที่ภายในชั้นฟิล์มออกไซด์ โดยไอออนของฟลูออไรด์จะทำปฏิกิริยากับไอออนของโลหะ (Ti^{4+}) ที่บริเวณรอยต่อฟิล์มออกไซด์/อิเล็กโทรไลต์ ส่งผลให้เกิดสนามไฟฟ้าขึ้น ดังภาพประกอบ 29 ผลจากการเคลื่อนที่ของไอออนบวกและไอออนลบทำให้กระแสในช่วง (II) มีค่าเพิ่มสูงขึ้น ดังนั้นในช่วงนี้จึงเกิดการสลายตัวของชั้นฟิล์มออกไซด์ เนื่องจาก

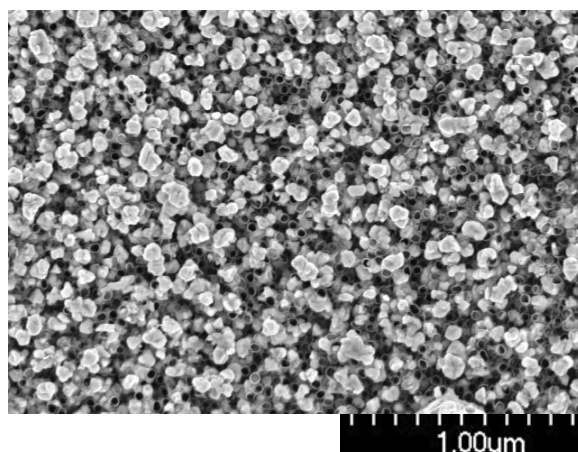
สนามไฟฟ้า ดังสมการ 25 โดยลักษณะของชั้นฟิล์มจะมีลักษณะเป็นรูพรุน การเคลื่อนที่ของสนามไฟฟ้าบริเวณด้านล่างของรูพรุนนั้นทำให้ความหนาของชั้นฟิล์มบางลดลง

ในขณะที่เดียวกันการสลายตัวของฟิล์มออกไซด์ที่เกิดจากอิเล็กโทรไลต์ชนิดกรด ซึ่งเป็นการสลายตัวทางเคมีนั้นจะทำให้รูพรุนกลายเป็นท่อขนาดนาโน ในช่วง (III) ฟิล์มเกิดการสลายตัวเป็นท่อขนาดนาโน ซึ่งในช่วงนี้การสลายตัวของฟิล์มจะเริ่มช้าลง โดยยังคงมีการสร้างชั้นฟิล์มออกไซด์ แต่ความหนาของชั้นฟิล์มบางลง จนถึงช่วง (IV) อัตราการโตของฟิล์มออกไซด์ที่บริเวณรอยต่อโลหะ/ออกไซด์ และอัตราการสลายตัวของออกไซด์ที่รอยต่อบริเวณกันของรูพรุน/อิเล็กโทรไลต์มีอัตราที่เท่ากัน ดังนั้นในช่วง (IV) จะไม่มีการเปลี่ยนแปลงใดๆ เกิดขึ้น ถึงแม้ว่าไอออนอิสระจะเคลื่อนที่เข้าไปยังโลหะทำให้ความลึกของรูพรุนเพิ่มขึ้นก็ตาม

4.4 ผลการสังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบอนุภาคทองคำโดยกระบวนการชุบเคลือบผิวโลหะด้วยไฟฟ้า

ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการแอโนไดเซชัน ดังภาพประกอบ 23 นำมาทำการชุบเคลือบผิวโลหะด้วยไฟฟ้าเป็นเวลา 45 วินาที ที่ความต่างศักย์ 4 โวลต์ ในสารละลายโปแตสเซียมโกลด์ไซยาไนด์ (KAu(CN)_2) ลักษณะพื้นฐานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบอนุภาคทองคำชนิดโปแตสเซียมโกลด์ไซยาไนด์ โดยกระบวนการชุบเคลือบผิวโลหะด้วยไฟฟ้า แสดงดังภาพประกอบ 30

ภาพประกอบ 30 แสดงอนุภาคทองคำอยู่บนท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ และบางตัวของอนุภาคทองคำฝังตัวอยู่ระหว่างและในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ จะเห็นว่าอนุภาคทองคำกระจายอยู่บนท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ ฝังตัวอยู่ในช่องว่างระหว่างท่อ (Void) ไทเทเนียมไดออกไซด์และฝังอยู่ในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยอนุภาคทองคำมีลักษณะคล้ายท่อขนาดนาโน (nanorod) นอกจากนี้ผลการทดลองยังแสดงว่าอนุภาคทองคำที่กระจายอยู่บนท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์นั้นมีลักษณะเป็นก้อนหลายเหลี่ยมขนาดเล็ก ลักษณะของอนุภาคทองคำที่ฝังตัวและกระจายอยู่ตามท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นไปตามรูปร่างของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ สอดคล้องกับงานวิจัยของ Zhao และคณะ [49]



ภาพประกอบ 30 ภาพถ่าย SEM ลักษณะพื้นฐานของทองคำนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบอนุภาคทองคำชนิด โปแตสเซียมโกลด์ไซยาไนด์

4.5 กลไกการสังเคราะห์ทองคำนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบอนุภาคทองคำโดยกระบวนการชุบเคลือบผิวโลหะด้วยไฟฟ้า [50]

นำไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชันมาเคลือบอนุภาคทองคำ โดยกระบวนการชุบเคลือบผิวโลหะด้วยไฟฟ้าในอิเล็กโทรไลต์ที่มีโปแตสเซียมโกลด์ไซยาไนด์ เป็นเวลา 45 วินาที ที่ความต่างศักย์ 4 โวลต์

กระบวนการชุบเคลือบทองคำโดยใช้ไฟฟ้า เกลือโลหะที่ใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์คือโปแตสเซียมโกลด์ไซยาไนด์ โดยใช้เหล็กกล้าไร้สนิม (Stainless Steel) เป็นตัวล่อ หรือทองคำเป็นขั้วบวก ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นขั้วลบ เมื่อป้อนกระแสไฟฟ้า อิเล็กโทรไลต์จะเกิดการแตกตัวดังสมการ (30)



ทองไอออน (Au^+) เคลื่อนที่ไปยังทองคำนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ และรับอิเล็กตรอนบนผิวทองคำนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ขั้วลบมีอนุภาคทองคำเคลือบอยู่ที่ผิว ดังสมการ (31)



ขณะเดียวกันน้ำอาจถูกรีดิวซ์และเกิดก๊าซไฮโดรเจนที่ขั้วลบดังสมการ (32) ก๊าซไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นนี้ทำให้ประสิทธิภาพที่ขั้วลบต่ำลง



ที่ขั้วบวก ไฮยาไนด์ไอออน (CN)⁻ จะถ่ายเทอิเล็กตรอนให้กับแผ่นทองเพื่อรวมกันเป็น AuCN แล้วทองจะแตกตัวเป็นไอออนลงสู่อิเล็กโทรไลต์ เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ขั้วบวก ดังสมการ (33)



ในกรณีที่ขั้วบวกเป็นสแตนเลสสตีล ขั้วบวกจะไม่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเพื่อกลายเป็นโลหะไอออน น้ำจึงเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแทน ดังสมการ (34)

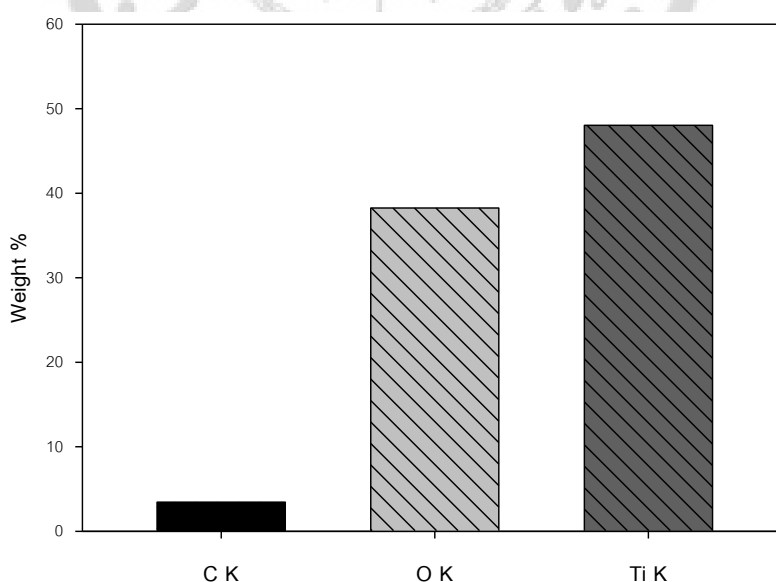


เมื่อดำเนินการชุบไปเรื่อยๆ ปริมาณทองไอออนในอิเล็กโทรไลต์จะลดลงจึงต้องเติม KAu(CN)₂ ลงในอิเล็กโทรไลต์

4.6 วิเคราะห์ปริมาณของธาตุต่างๆ ในท่อนานาโทเทเนียมไดออกไซด์เจือ/เคลือบอนุภาคทองคำด้วยเทคนิค EDX

4.6.1 ปริมาณของธาตุในท่อนานาโทเทเนียมไดออกไซด์

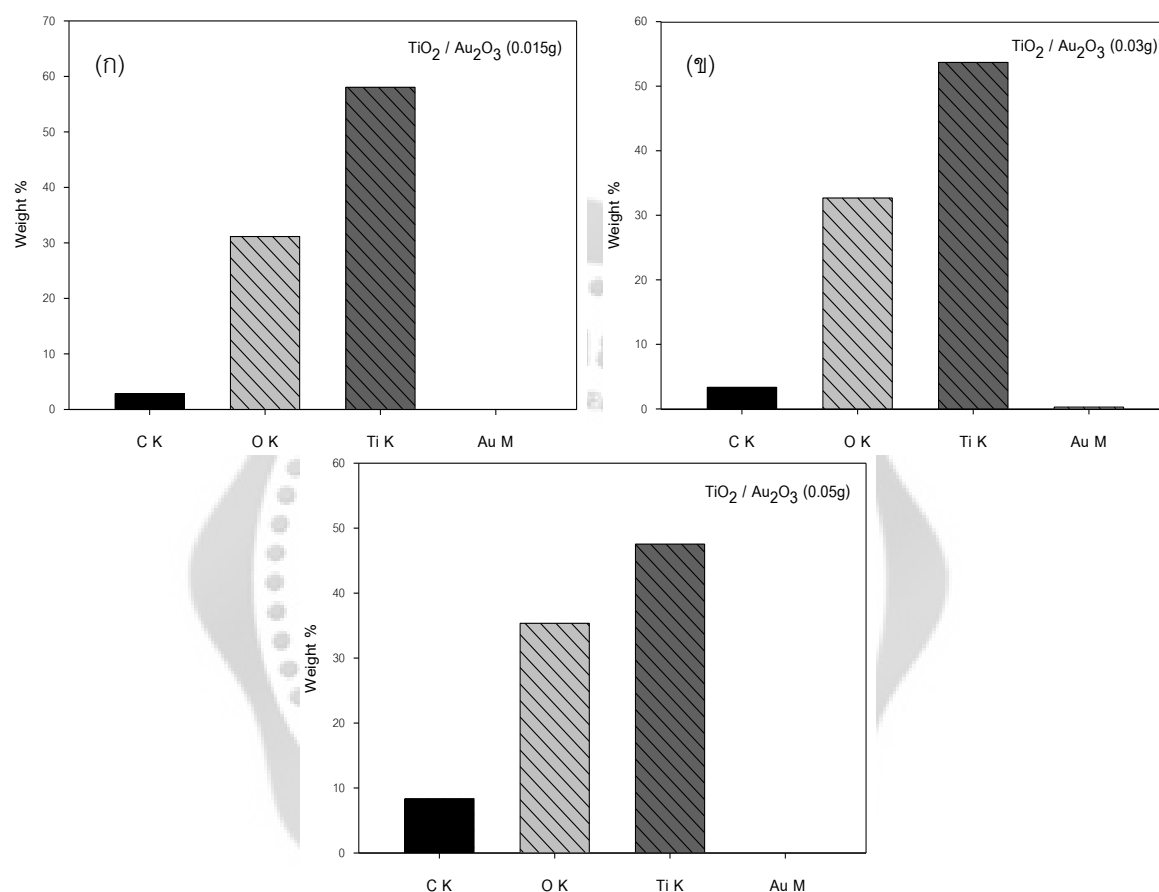
ภาพประกอบ 31 วิเคราะห์ปริมาณของธาตุที่พบในท่อนานาโทเทเนียมไดออกไซด์ และปริมาณของธาตุในท่อนานาโทเทเนียมไดออกไซด์ประกอบด้วย ไทเทเนียม ออกซิเจน และคาร์บอน พบว่าระดับพลังงานของธาตุที่พบในท่อนานาโทเทเนียมไดออกไซด์อยู่ระดับพลังงานชั้น K



ภาพประกอบ 31 วิเคราะห์ปริมาณของธาตุต่าง ๆ ในท่อนานาโทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยเทคนิค EDX

4.6.2 ปริมาณของธาตุในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำชนิด ทองออกไซด์

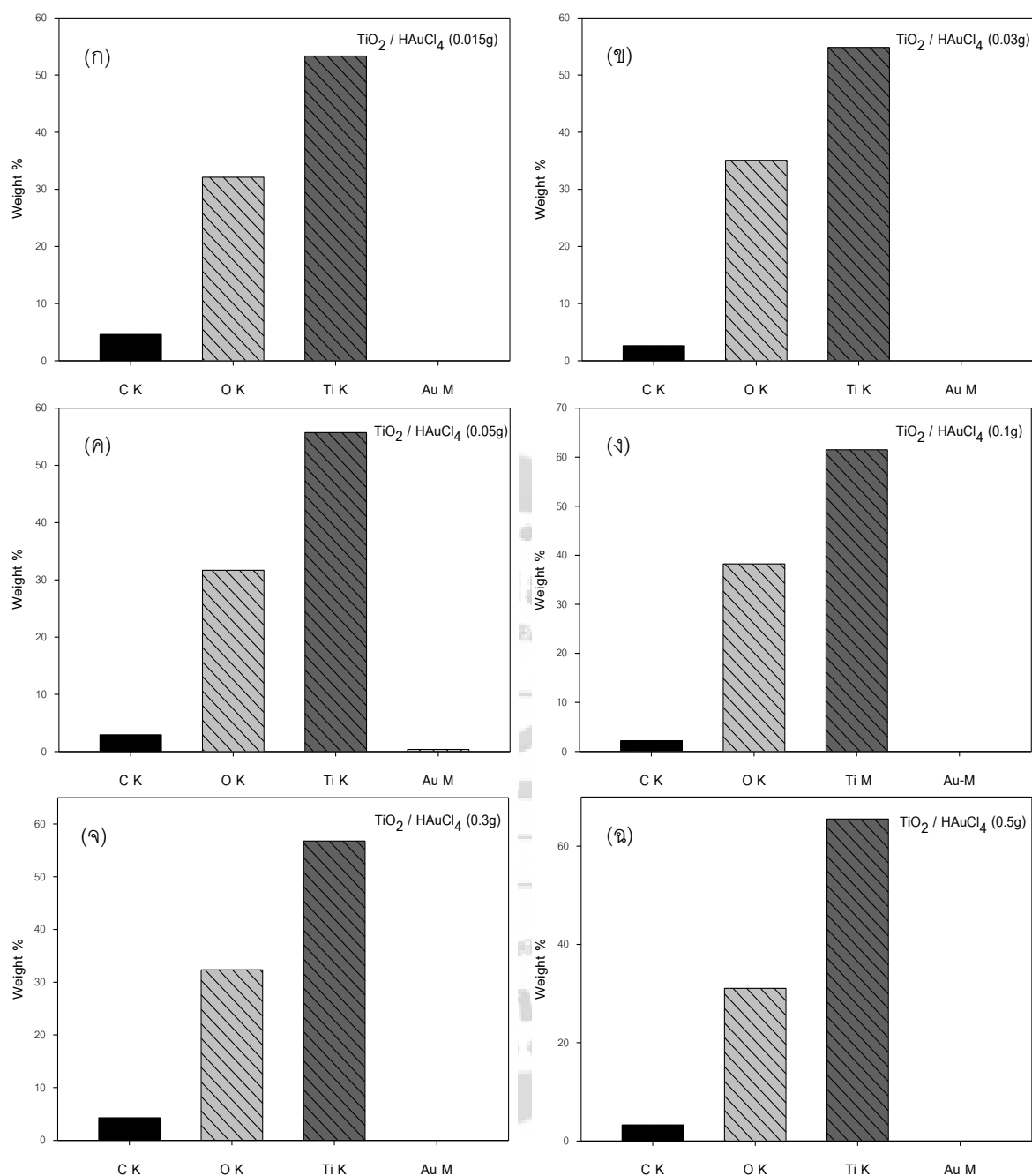
การวิเคราะห์ปริมาณของธาตุในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำชนิด ทองออกไซด์ ภาพประกอบ 32(ข) พบปริมาณของทองคำในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำที่มีปริมาณทองออกไซด์ 0.03 กรัม



ภาพประกอบ 32 วิเคราะห์ปริมาณ (ค) ธาตุต่าง ๆ ในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำชนิดทองออกไซด์ ด้วยเทคนิค EDX (ก) ความเข้มข้นของทองออกไซด์ 0.015 (ข) 0.03 และ (ค) 0.05 กรัม ตามลำดับ

4.6.3 ปริมาณของธาตุในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำชนิด ไฮโดรเจนเตตระคลอโรอโรเรต

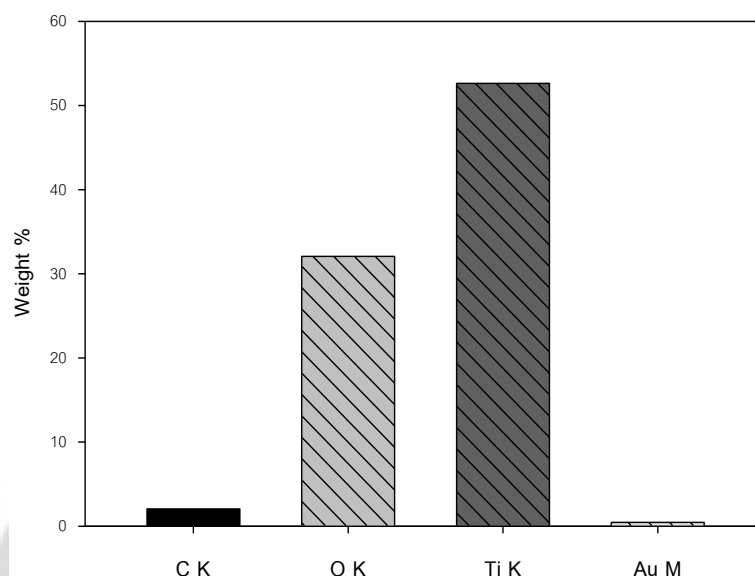
การวิเคราะห์ปริมาณของธาตุต่าง ๆ ในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำชนิดไฮโดรเจนเตตระคลอโรอโรเรต ภาพประกอบ 33 พบปริมาณของทองคำในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำที่มีปริมาณทองไฮโดรอโรคลอริก 0.05 กรัม



ภาพประกอบ 33 วิเคราะห์ปริมาณของธาตุต่าง ๆ ในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำ ชนิดไฮโดรเจนเตตระคลอไรด์ โดยเทคนิค EDX (ก) ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเตตระคลอไรด์ 0.015 (ข) 0.03 (ค) 0.05 (ง) 0.1 (จ) 0.3 และ (ฉ) 0.5 กรัม ตามลำดับ

4.6.4 ปริมาณของธาตุในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำชนิดทองคอลลอยด์

การวิเคราะห์ปริมาณของธาตุต่าง ๆ ในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำชนิดทองคอลลอยด์ พบปริมาณของทองคอลลอยด์ในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำ ดังภาพประกอบ 34



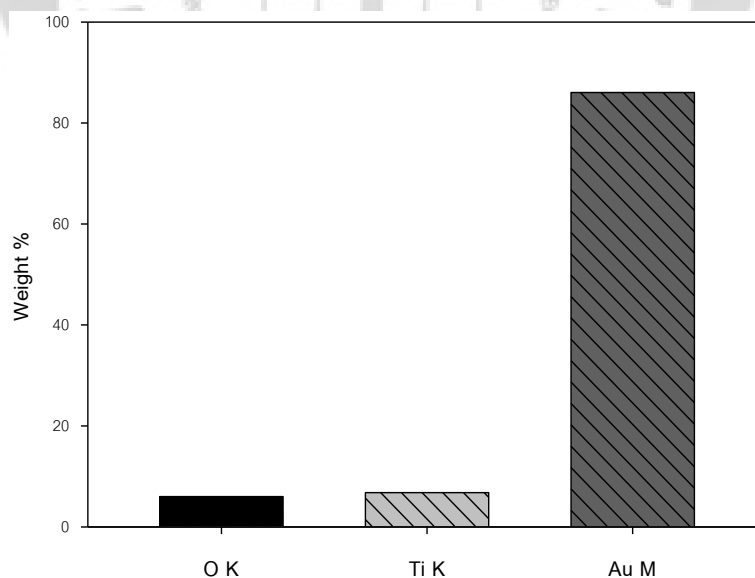
ภาพประกอบ 34 วิเคราะห์ปริมาณของธาตุต่าง ๆ ในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำชนิดทองคอลลอยด์ ด้วยเทคนิค EDX

ภาพประกอบ 32-34 วิเคราะห์ปริมาณของธาตุต่าง ๆ ในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำโดยใช้กระบวนการแอดิโชนด้วยเทคนิค EDX พบอะตอมของธาตุไทเทเนียม (Ti) และออกซิเจน (O) ในระดับพลังงานชั้น K ซึ่งเป็นธาตุองค์ประกอบหลักของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ และพบอะตอมของธาตุทองคำ (Au) ในระดับพลังงานชั้น M โดยระดับพลังงานของธาตุเกิดจากอิเล็กตรอนชนกับแผ่นตัวอย่างเกิดการถ่ายเทพลังงานทำให้อิเล็กตรอนในอะตอมมีพลังงานสูงขึ้น หากพลังงานนั้นมากพอจนสามารถเอาชนะแรงยึดเหนี่ยวของนิวเคลียสได้ อิเล็กตรอนจะหลุดออกจากอะตอมกลายเป็นอิเล็กตรอนอิสระ อิเล็กตรอนในชั้นระดับพลังงานที่สูงกว่าจะเข้ามาแทนที่และปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า เรียกว่า รังสีเอกซ์ ซึ่งค่าพลังงานของรังสีเอกซ์ในแต่ละธาตุมีค่าที่แน่นอน จึงสามารถระบุองค์ประกอบทางเคมีของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำได้

การเจือปนของทองคำทั้ง 3 ชนิด ได้แก่ ทองออกไซด์ ทองไฮดรอกไซด์ และทองคอลลอยด์ พบว่าการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX อะตอมของทองคำปรากฏขึ้นเฉพาะบางความเข้มข้น โดยทองออกไซด์ พบที่ความเข้มข้น 0.03 กรัม ทองไฮดรอกไซด์ 0.05 กรัม และทองคอลลอยด์ 10 กรัม ผลที่เกิดขึ้นเกิดจากการวิเคราะห์ปริมาณของธาตุด้วยเทคนิค EDX นั้นจะสัมพันธ์กับการวิเคราะห์หาปริมาณของธาตุทำให้บางพื้นที่ปรากฏอะตอมของอนุภาคทองคำ และบางพื้นที่ไม่ปรากฏอะตอมของอนุภาคทองคำ ซึ่งสอดคล้องกับ Lee และคณะ [51] ที่แสดงว่าทองคำจะถูกแอโนไดซ์ได้ยากเมื่อทำการสังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจือปนอนุภาคทองคำด้วยกระบวนการแอโนไดเซชัน

4.6.5 ปริมาณของธาตุในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบอนุภาคทองคำโดยทำการชุบเคลือบผิวโลหะด้วยไฟฟ้า

ภาพประกอบ 35 แสดงสเปกตรัมที่ได้จากเทคนิค EDX ของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบอนุภาคทองคำ โดยพบอะตอมของธาตุทองคำ (Au) ในระดับพลังงานชั้น M มีปริมาณของอนุภาคทองคำ 86.03 atomic% อะตอมของไทเทเนียม (Ti) ที่ระดับพลังงานชั้น K และอะตอมของออกซิเจน (O) ที่ระดับพลังงานชั้น K



ภาพประกอบ 35 วิเคราะห์ปริมาณของธาตุต่าง ๆ ในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบอนุภาคทองคำโดยการชุบเคลือบผิวโลหะด้วยไฟฟ้าด้วยเทคนิค EDX

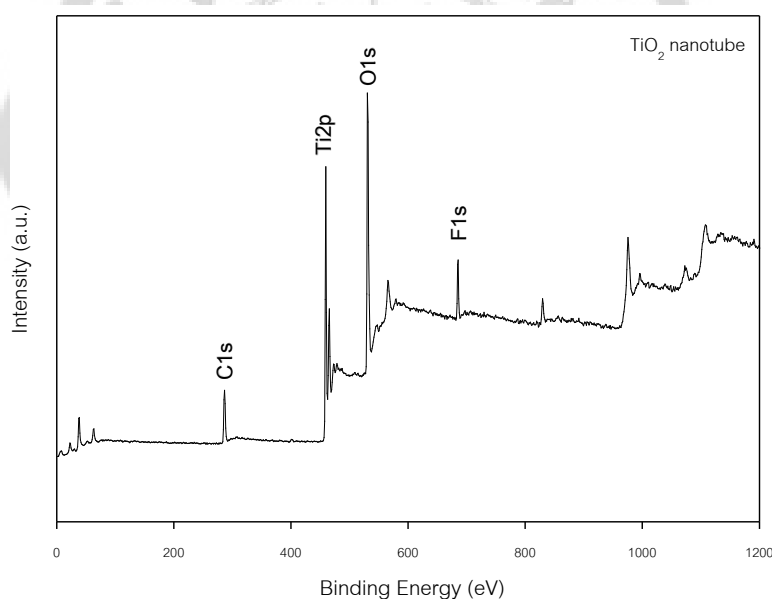
ปริมาณของอนุภาคทองคำที่พบในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบอนุภาคทองคำ โดยทำการชุบเคลือบผิวโดยใช้ไฟฟ้ามีปริมาณมากกว่าอนุภาคทองคำในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจือ

อนุภาคทองคำด้วยกระบวนการแอโนไดเซชัน เกิดจากอนุภาคทองคำไปเคลือบอยู่บนท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ และฝังอยู่ระหว่างช่องว่างระหว่างท่อและภายในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ ในกระบวนการชุบเคลือบผิวโลหะด้วยไฟฟ้าดังภาพประกอบ 29 ส่งผลให้เมื่อทำการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบอนุภาคทองคำด้วยเทคนิค EDX พบอะตอมของทองคำ (Au) สูงกว่าอะตอมของไทเทเนียม (Ti) และออกซิเจน (O)

4.7 วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค XPS

4.7.1 ผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์

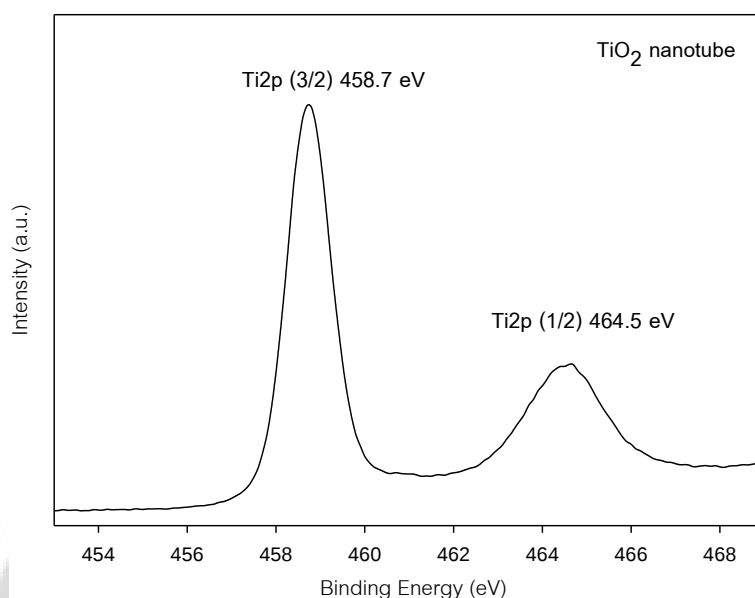
ภาพประกอบ 36 แสดงสเปกตรัมแบบ survey ของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ซึ่งสังเคราะห์ด้วยกระบวนการแอโนไดเซชันโดยใช้เอทิลีนไกลคอล ($C_2H_6O_2$) และแอมโมเนียมฟลูออไรด์ (NH_4F) เป็นอิเล็กโทรไลต์ พบพีคของ คาร์บอน (C1s) ไทเทเนียม (Ti2p) ออกซิเจน (O1s) และฟลูออรีน (F1s)



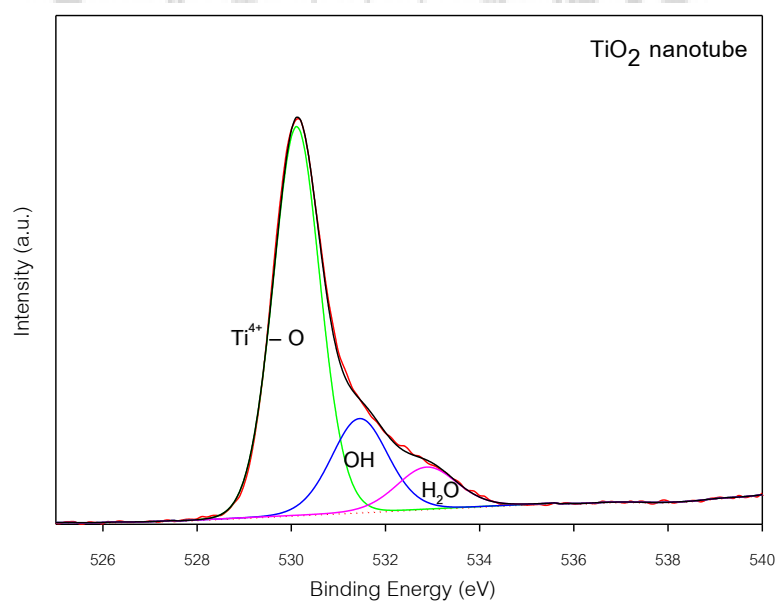
ภาพประกอบ 36 สเปกตรัม survey ของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์

ภาพประกอบ 37 แสดงสเปกตรัมแบบ narrow scan ของไทเทเนียม (Ti) พีคของไทเทเนียม Ti2p (3/2) และ Ti2p (1/2) ที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยว 458.7 eV และ 464.5 eV ตามลำดับ มีผลต่างของพลังงานยึดเหนี่ยว 5.8 eV โดยที่ระดับแกนพลังงาน (core level) ทั้งสองระบุสถานะออกซิเดชันของ Ti^{4+} [52-54] และหากพิจารณาสเปกตรัมแบบ narrow scan ของออกซิเจน (O1s) ดังภาพประกอบ 38 พบว่าสเปกตรัมของ O1s ไม่สมมาตรเนื่องจากมีออกซิเจนที่มีองค์ประกอบที่ต่างกัน

อยู่ 3 องค์ประกอบ เมื่อพิจารณาค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของ O1s ที่ 530.1 eV ออกซิเจนสร้างพันธะกับ Ti ($\text{Ti}^{4+} - \text{O}$) [54-55] ในส่วนค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของ O1s ที่ 531.5 eV เป็นส่วนหนึ่งของออกซิเจนที่เกิดจากสิ่งเจือปนในรูปของไฮดรอกซิล (OH) และที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยว 532.9 eV ออกซิเจนในรูปของน้ำ H_2O

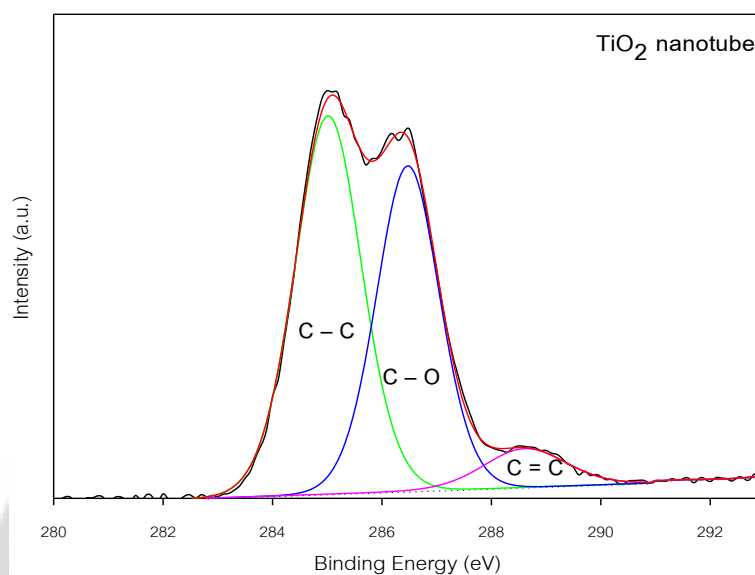


ภาพประกอบ 37 สเปกตรัม narrow scan ของธาตุ Ti2p



ภาพประกอบ 38 สเปกตรัม narrow scan ของธาตุ O1s

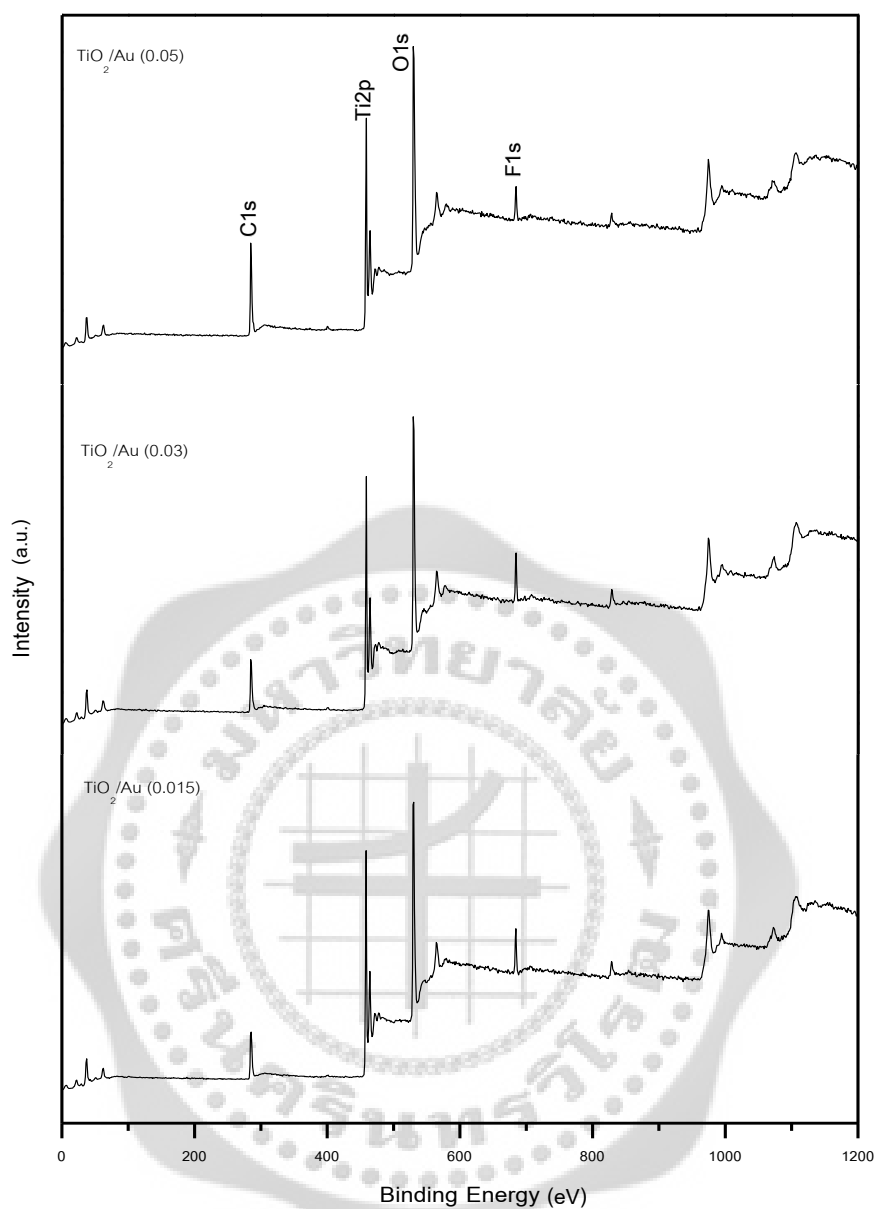
ฟีดคาร์บอน (C1s) ที่พบในสเปกตรัม survey ซึ่งอาจเกิดจากสิ่งแปลกปลอมที่ปะปนมาจากการสังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ จึงได้ทำการศึกษาสเปกตรัมแบบ narrow scan ดังภาพประกอบ 39 จะเห็นว่าฟีดของคาร์บอนปรากฏ 3 ฟีดที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยว 285.1 eV 286.6 eV และ 288.9 eV โดยพลังงานยึดเหนี่ยวของคาร์บอน C1s จะแสดงถึงการสร้างพันธะระหว่าง C – C C – O และ C = O ตามลำดับ



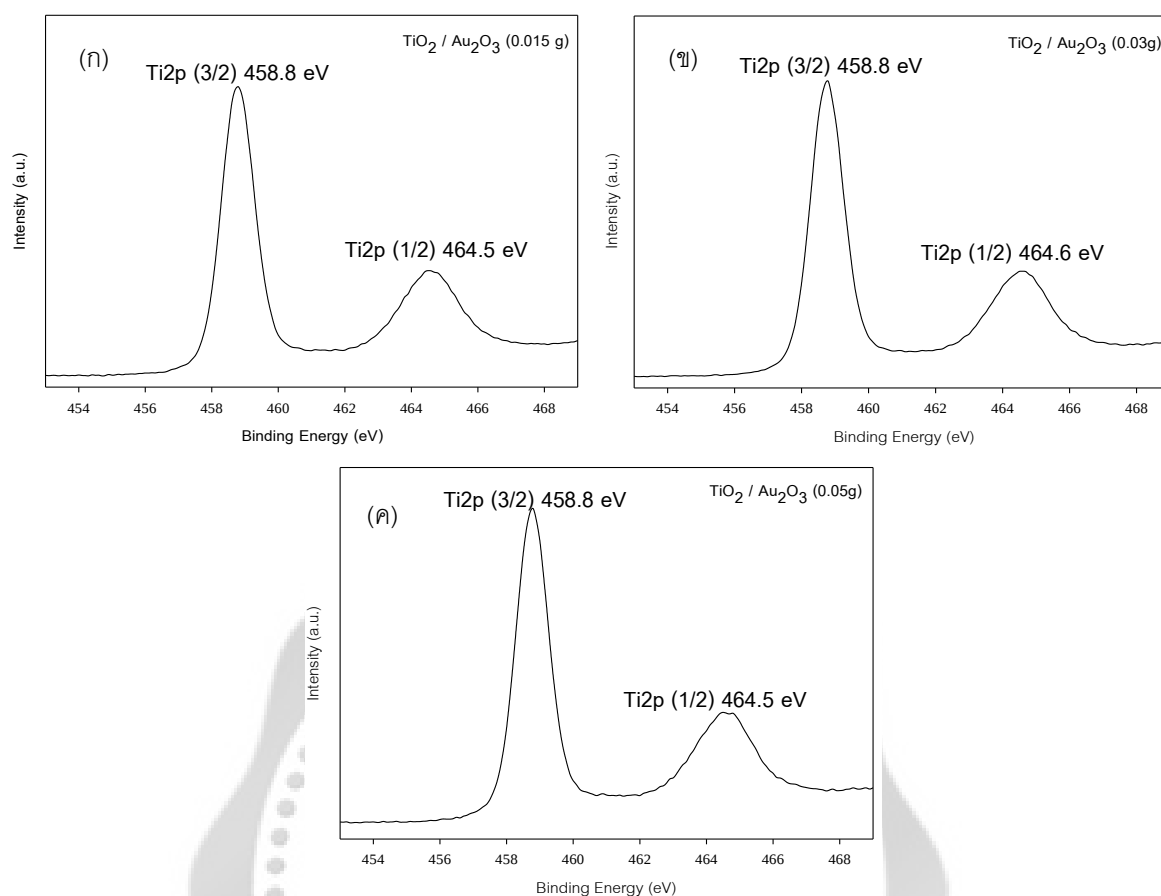
ภาพประกอบ 39 สเปกตรัม narrow scan ของธาตุ C1s

4.7.2 ผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำชนิดทองออกไซด์

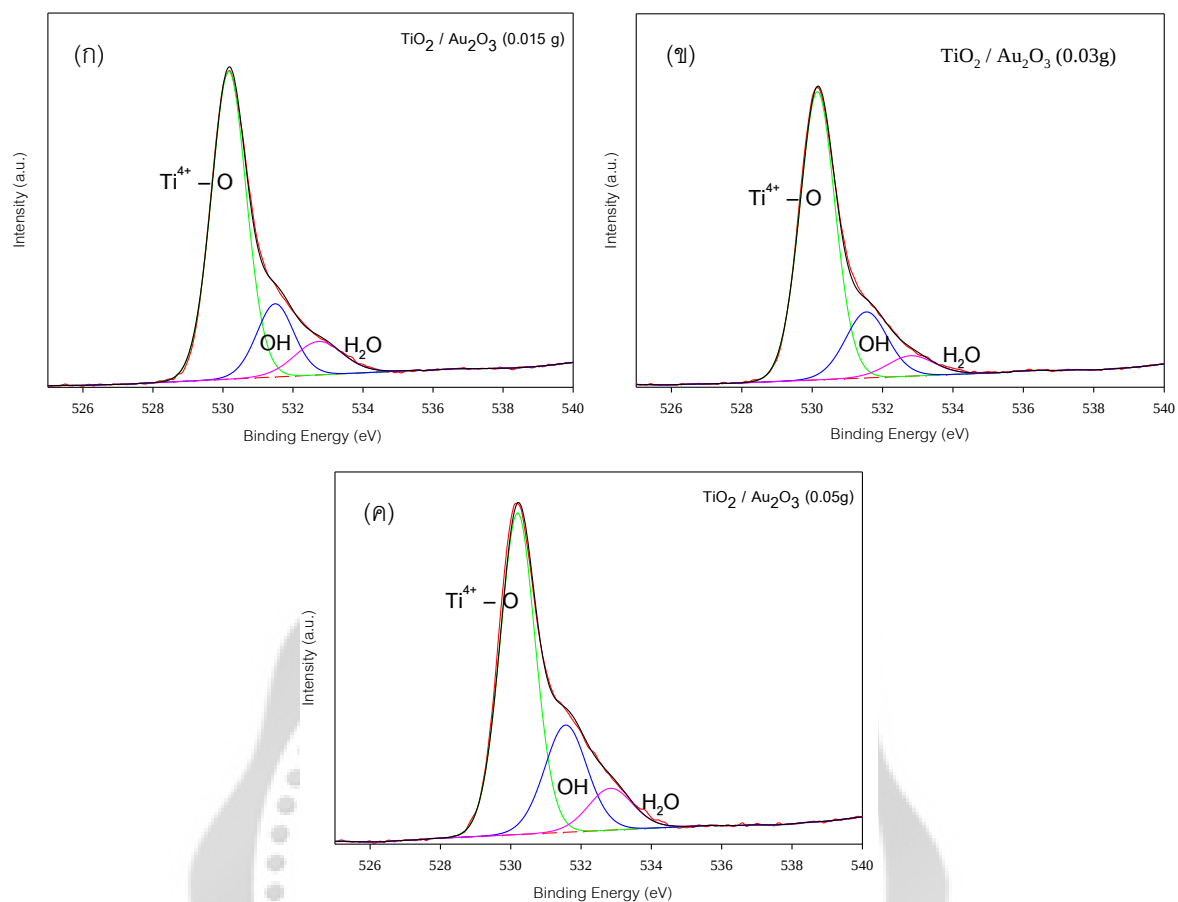
ภาพประกอบ 40 แสดงสเปกตรัมแบบ survey ของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำชนิดทองออกไซด์ พบฟีดของ คาร์บอน (C1s) ไทเทเนียม (Ti2p) ออกซิเจน (O1s) และฟลูออรีน (F1s) แต่ไม่พบฟีดทองคำ (Au4f) ในทุกกรณี



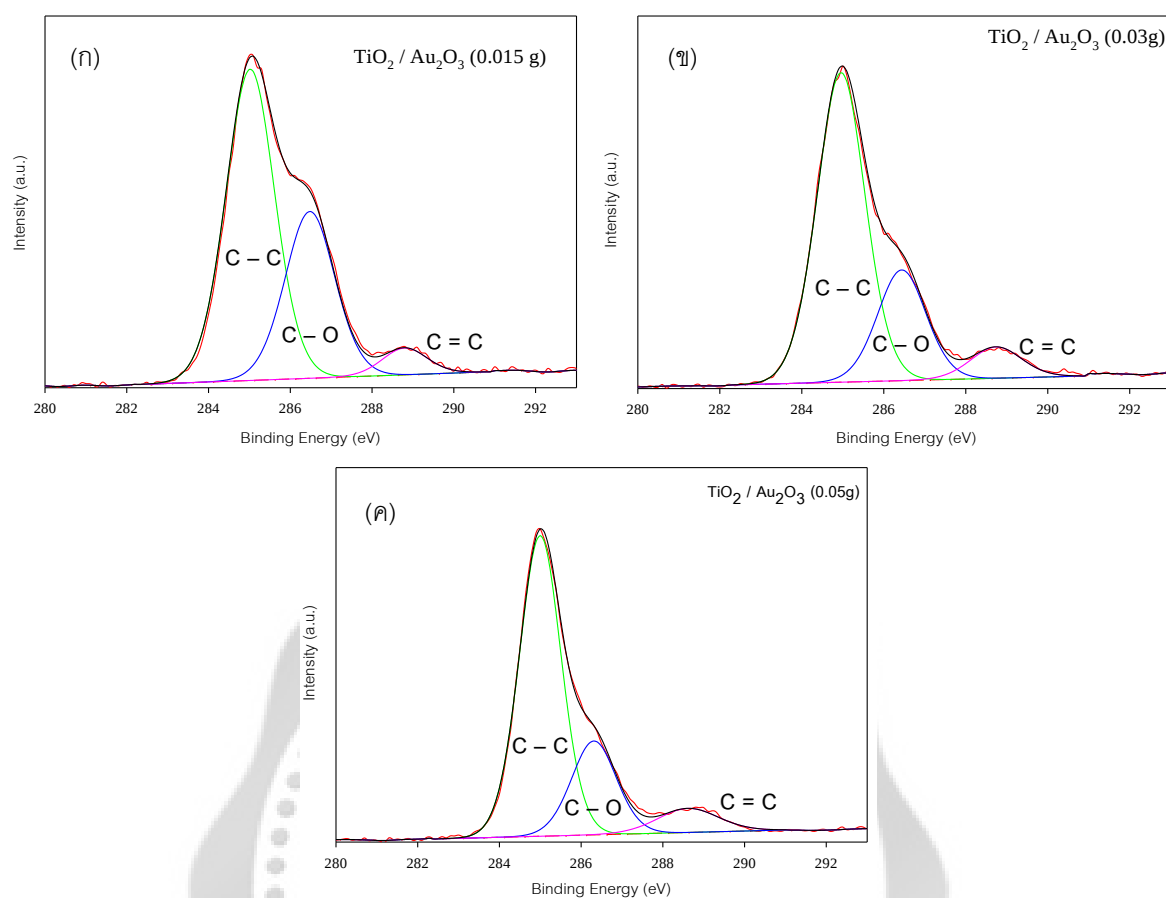
ภาพประกอบ 40 สเปกตรัม survey ของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำชนิดทองออกไซด์ ความเข้มข้นของทองออกไซด์ (ก) 0.05 (ข) 0.03 และ (ค) 0.015 กรัม ตามลำดับ



ภาพประกอบ 41 สเปกตรัม narrow scan ของธาตุ Ti2p ในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำชนิดทองออกไซด์ ความเข้มข้นของทองออกไซด์ (ก) 0.015 (ข) 0.03 และ (ค) 0.05 กรัมตามลำดับ



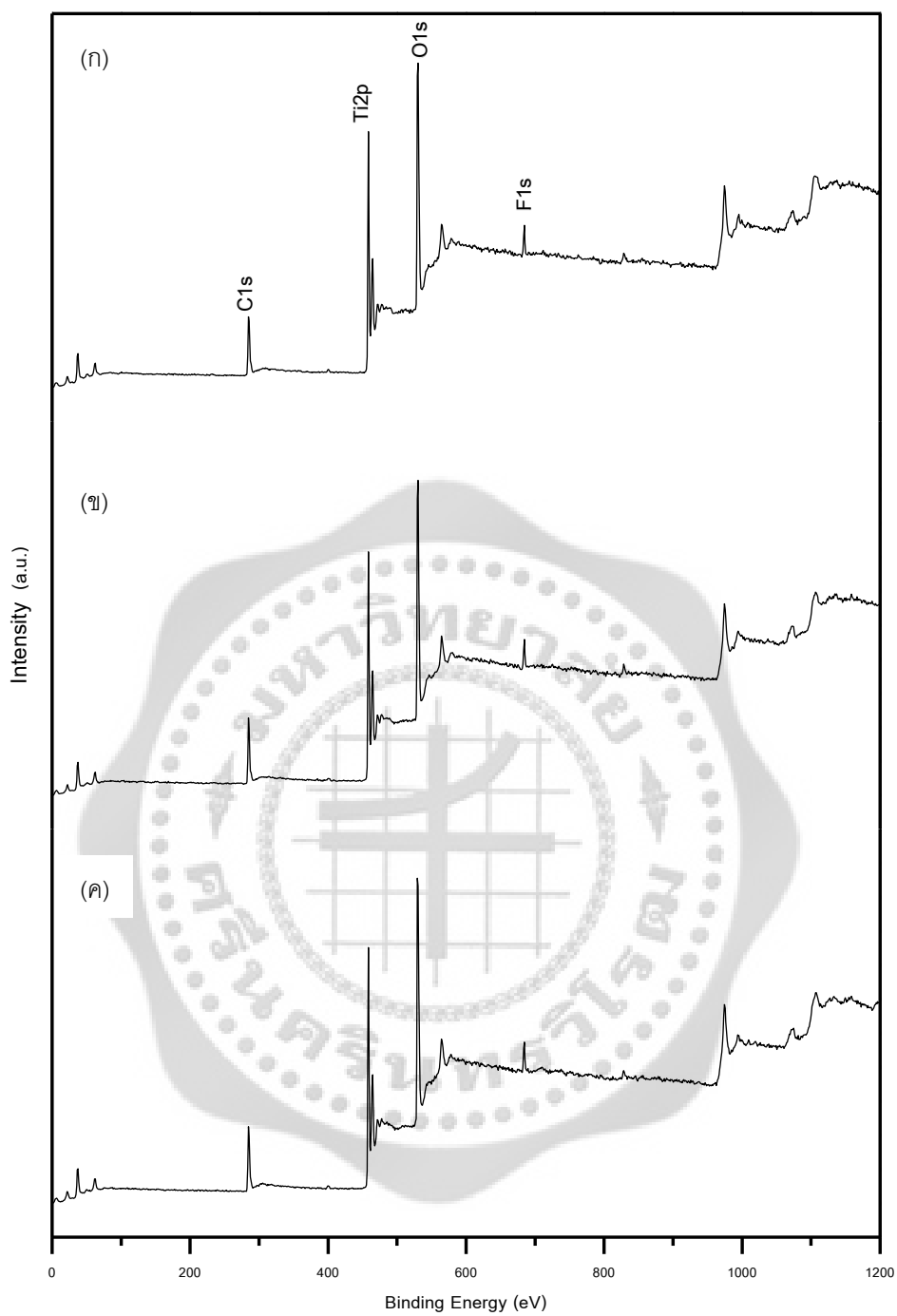
ภาพประกอบ 42 สเปกตรัม narrow scan ของธาตุ O1s ในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำชนิดทองออกไซด์ ความเข้มข้นของทองออกไซด์ (ก) 0.015 (ข) 0.03 และ (ค) 0.05 กรัมตามลำดับ



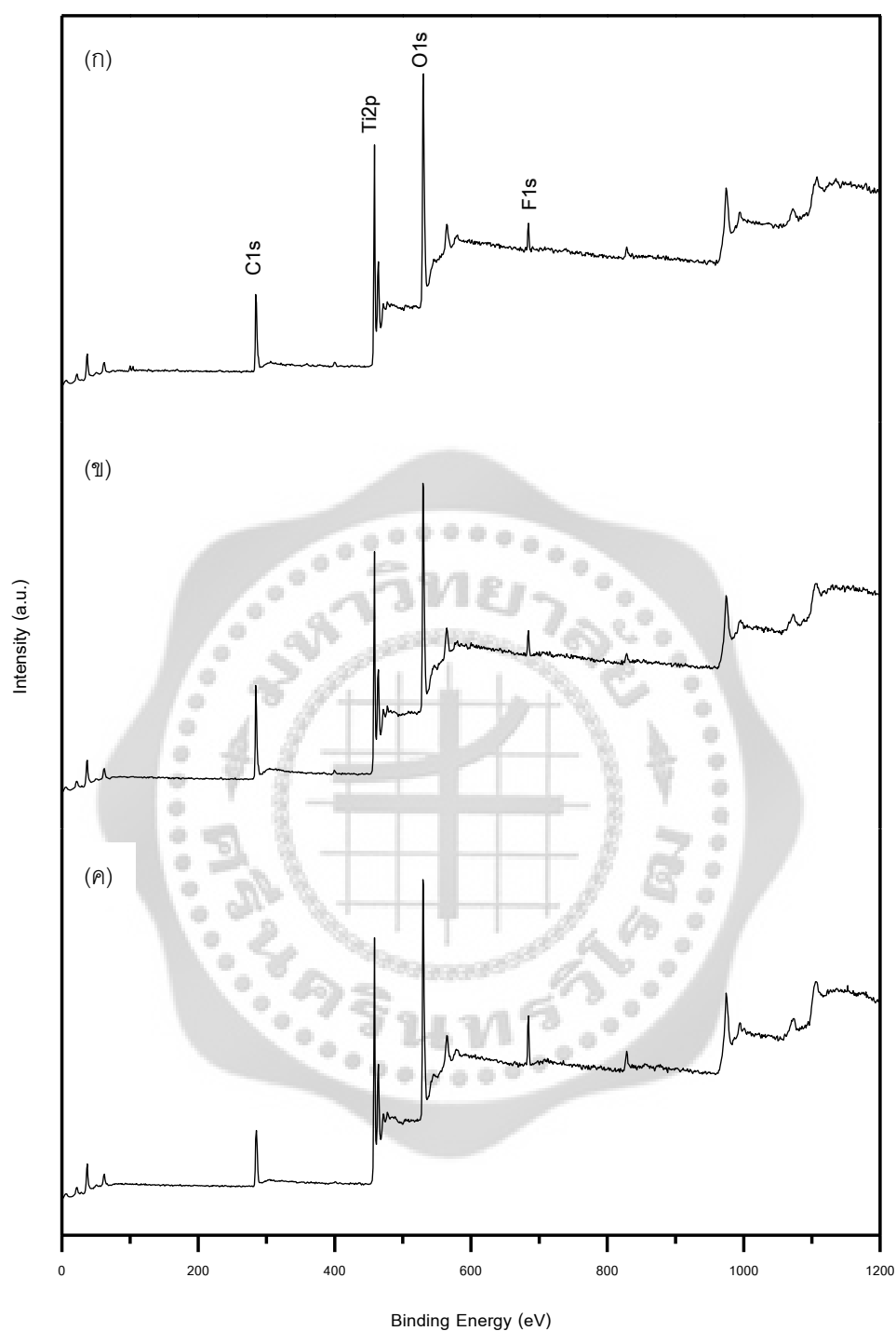
ภาพประกอบ 43 สเปกตรัม narrow scan ของธาตุ C ในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำชนิดทองคำออกไซด์ ความเข้มข้นของทองคำออกไซด์ (ก) 0.015 (ข) 0.03 และ (ค) 0.05 กรัมตามลำดับ

4.7.3 ผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำชนิดไฮโดรเจนเตตระคลอไรด์

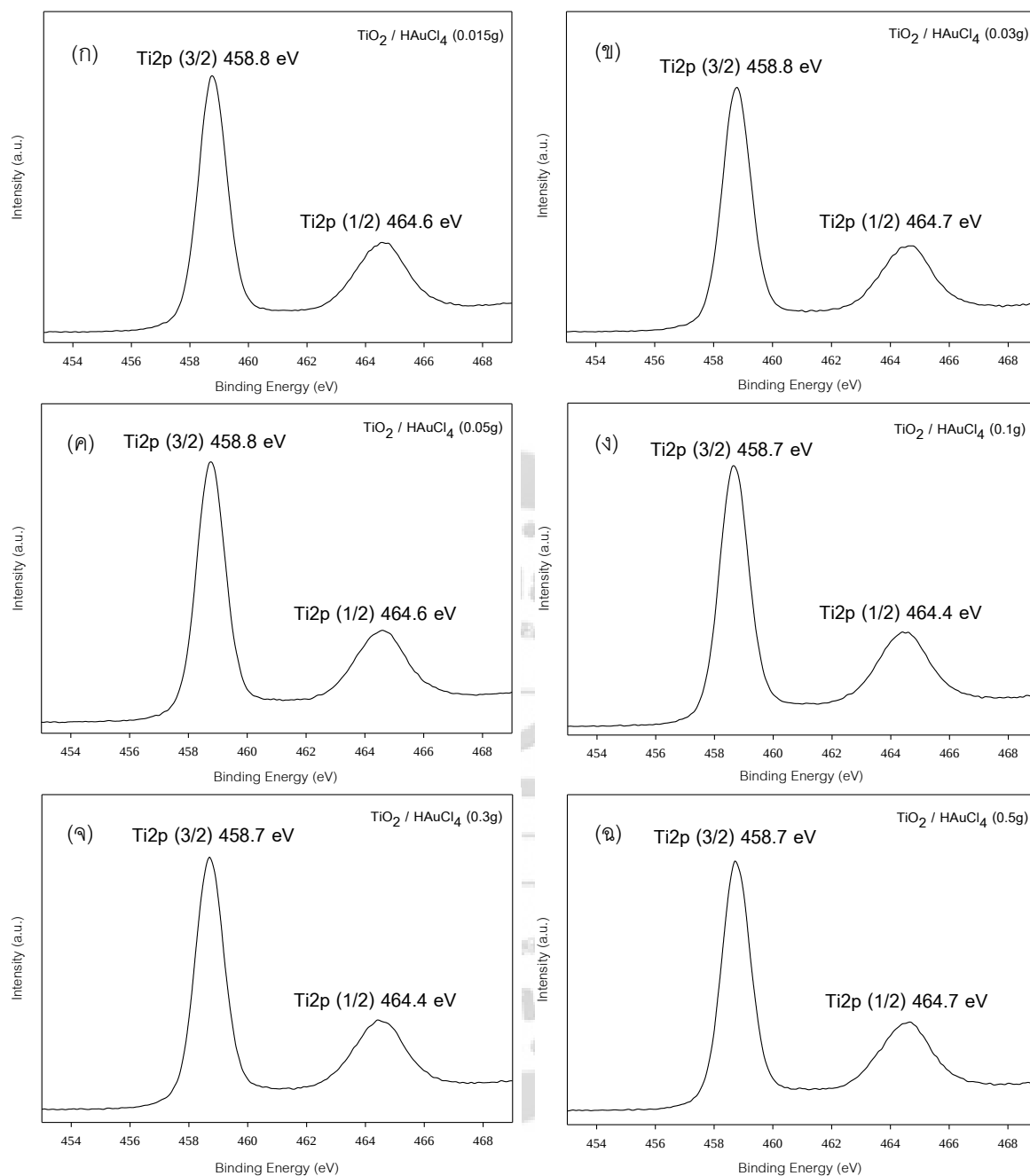
ภาพประกอบ 44 แสดงสเปกตรัมแบบ survey ของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำชนิดไฮโดรเจนเตตระคลอไรด์ พบพีคของ คาร์บอน (C1s) ไทเทเนียม (Ti2p) ออกซิเจน (O1s) และฟลูออรีน (F1s) แต่ไม่พบพีคทองคำ (Au4f) ในทุกกรณี



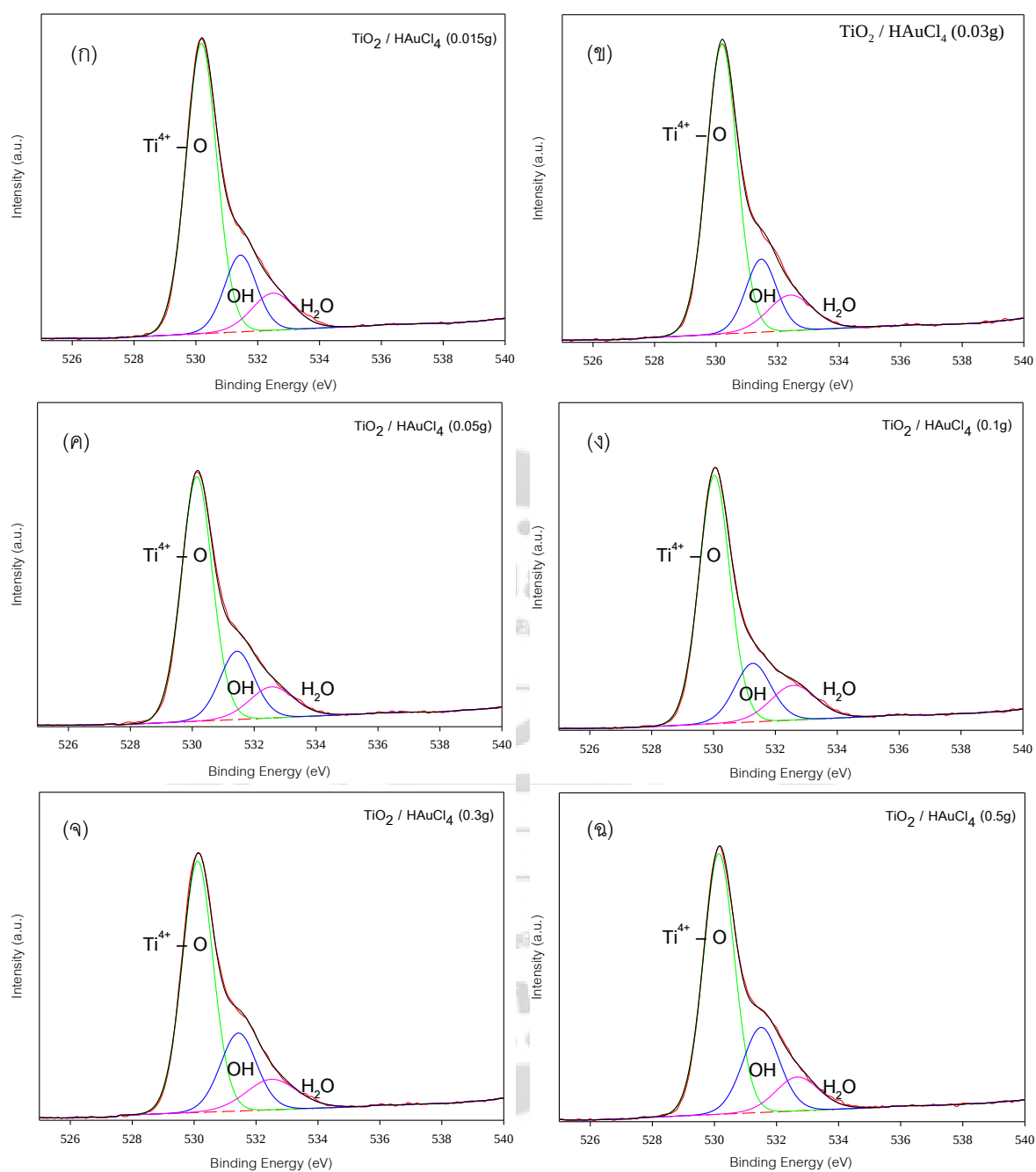
ภาพประกอบ 44 สเปกตรัม survey ของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำชนิดไฮโดรเจนเตตระคลอไรด์ ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเตตระคลอไรด์ (ก) 0.5 (ข) 0.3 และ (ค) 0.1 กรัม ตามลำดับ



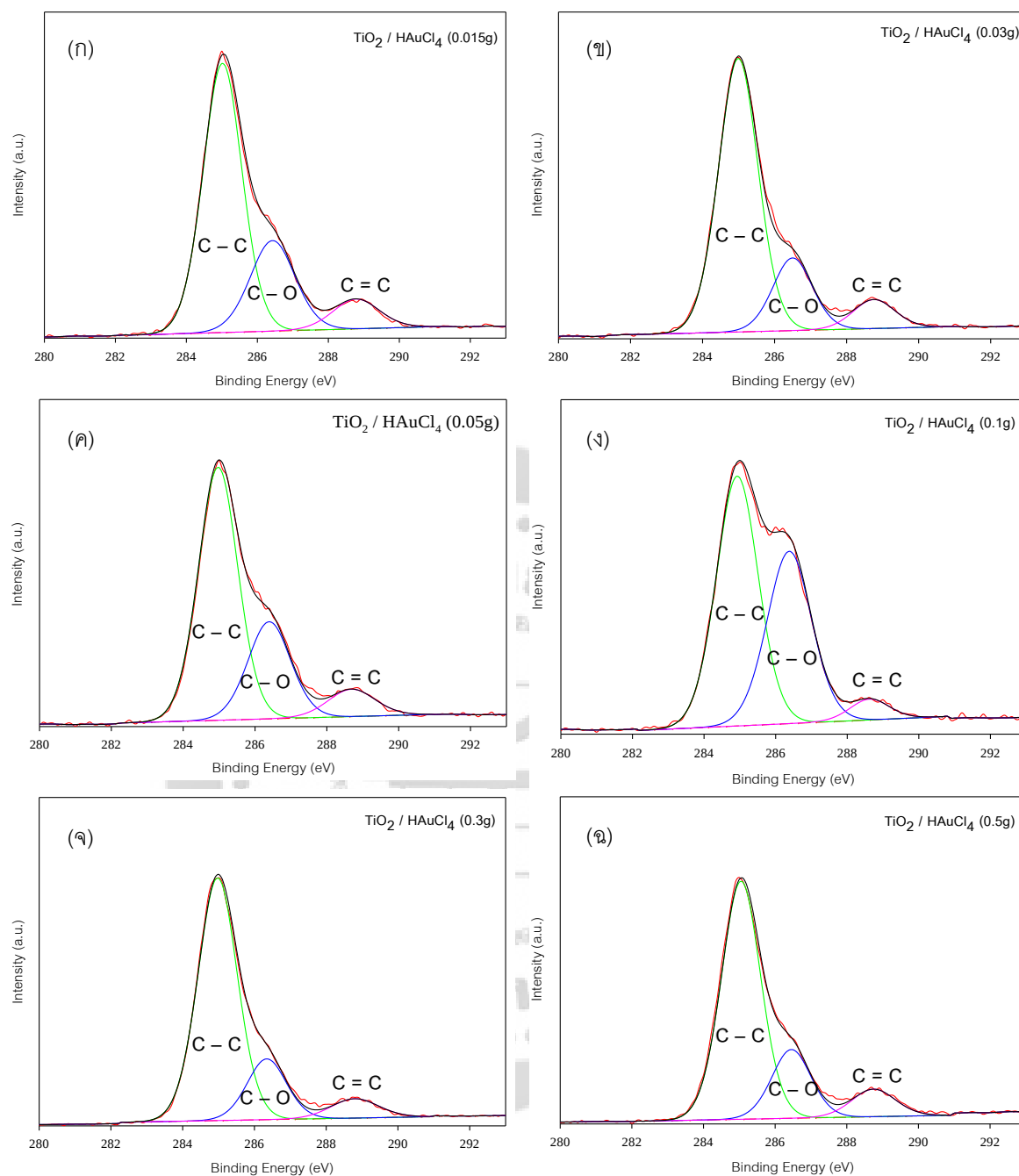
ภาพประกอบ 45 สเปกตรัม survey ของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำชนิดไฮโดรเจนเตตระคลอไรด์ ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเตตระคลอไรด์ (ก) 0.05 (ข) 0.03 และ (ค) 0.015 กรัม ตามลำดับ



ภาพประกอบ 46 สเปกตรัม narrow scan ของธาตุ Ti2p ในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำชนิดไฮโดรเจนเตตระคลอไรด์ ความเข้มข้น (ก) 0.015 (ข) 0.03 (ค) 0.05 (ง) 0.1 (จ) 0.3 และ (ฉ) 0.5 กรัม ตามลำดับ



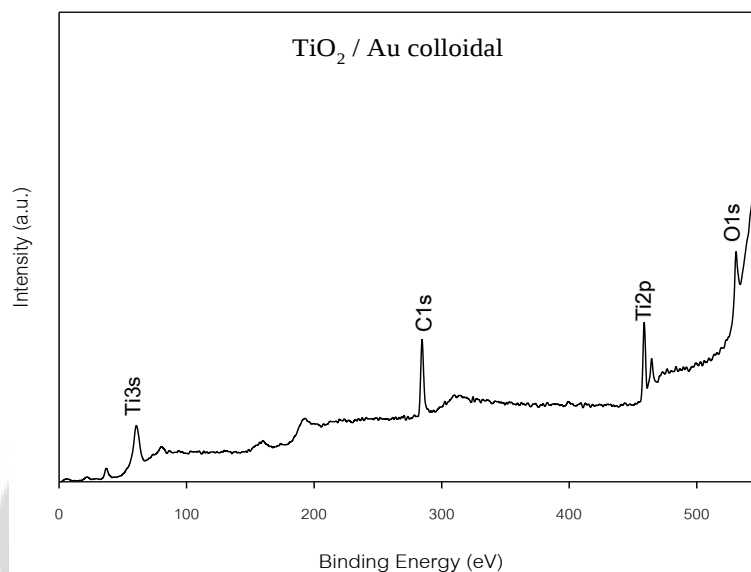
ภาพประกอบ 46 สเปกตรัม narrow scan ของธาตุ O1s ในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจือปนภาคทองคำชนิดไฮโดรเจนเตตระคลอไรด์ ความเข้มข้น (ก) 0.015 (ข) 0.03 (ค) 0.05 (ง) 0.1 (จ) 0.3 และ (ฉ) 0.5 กรัม ตามลำดับ



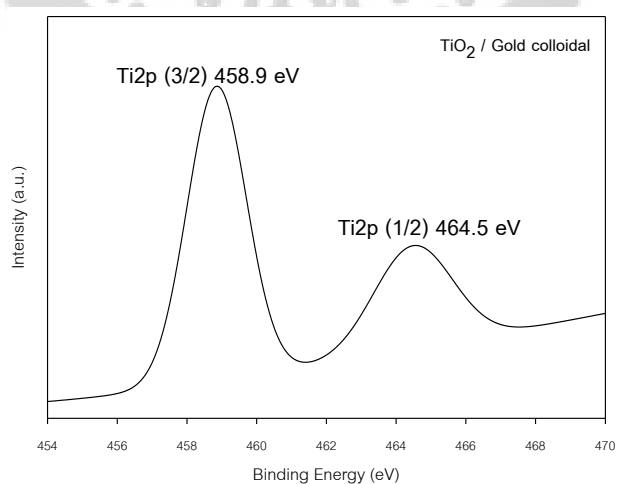
ภาพประกอบ 48 สเปกตรัม narrow scan ของธาตุ C ในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจือปนภาคทองคำชนิดไฮโดรเจนเตตระคลอโรออร์เต ความเข้มข้น (ก) 0.015 (ข) 0.03 (ค) 0.05 (ง) 0.1 (จ) 0.3 และ (ฉ) 0.5 กรัม ตามลำดับ

4.7.4 ผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำทองคอลลอยด์

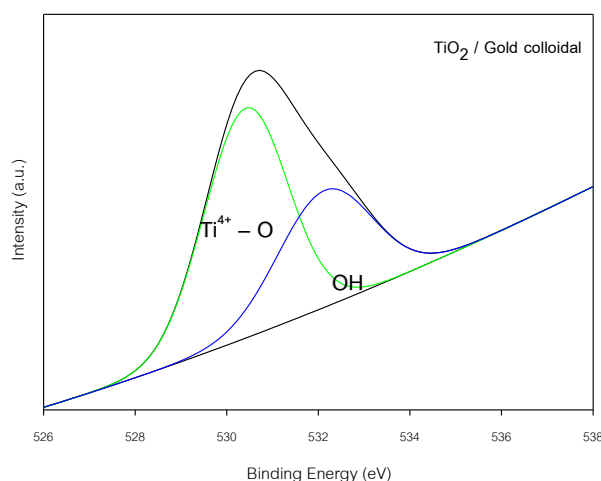
ภาพประกอบ 49 แสดงสเปกตรัมแบบ survey ของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำชนิดทองคอลลอยด์ พบพีคของ คาร์บอน (C1s) ไทเทเนียม (Ti2p) ออกซิเจน (O1s) และฟลูออรีน (F1s) แต่ไม่พบพีคทองคำ (Au4f)



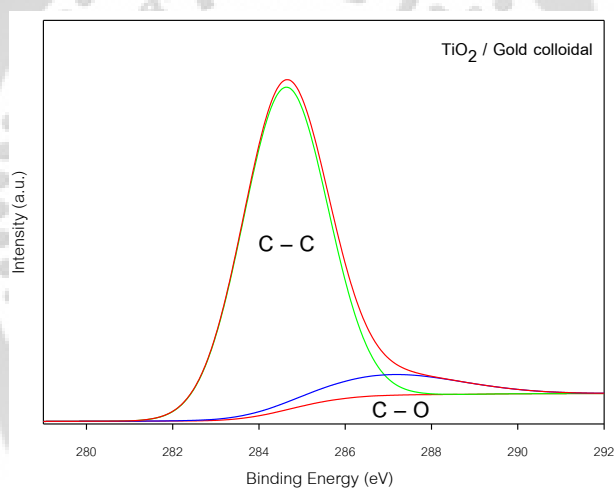
ภาพประกอบ 49 สเปกตรัม survey ของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำชนิดทองคอลลอยด์



ภาพประกอบ 50 สเปกตรัม narrow scan ของธาตุ Ti2p ในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำชนิดทองคอลลอยด์



ภาพประกอบ 51 สเปกตรัม narrow scan ของธาตุ O1s ในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำชนิดทองคำคอลลอยด์



ภาพประกอบ 52 สเปกตรัม narrow scan ของธาตุ C1s ในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำชนิดทองคำคอลลอยด์

ภาพประกอบ 40 และภาพประกอบ 44-45 แสดงสเปกตรัม survey ของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำ ซึ่งสังเคราะห์ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชัน พบว่าฟิล์มของท่อนาโน TiO_2/Au NPs ประกอบด้วยไทเทเนียม ($\text{Ti}2p$) ออกซิเจน ($\text{O}1s$) คาร์บอน ($\text{C}1s$) และฟลูออไรด์ ($\text{F}1s$) โดยฟลูออไรด์ ($\text{F}1s$) ที่ปรากฏขึ้นบนพื้นผิวของชิ้นงาน เนื่องจากในอิเล็กโตรไลต์ที่มีสารประกอบของแอมโมเนียมฟลูออไรด์ (NH_4F) แต่เนื่องจากชิ้นงานมีการเจืออนุภาคทองคำ จากสเปกตรัม survey ของท่อนาโน TiO_2/Au NP ไม่ปรากฏพีคของทองคำ ($\text{Au}4f$) อาจเป็นเพราะว่าในการวิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุด้วยเทคนิค XPS นั้นเป็นการศึกษาเฉพาะพื้นที่ผิวของชิ้นงาน และการยิง

อิเล็กตรอนไปยังชิ้นงานอิเล็กตรอนจะสามารถทะลุเข้าไปยังพื้นผิวชิ้นงานได้ประมาณ 10 นาโนเมตร เท่านั้น จึงมีโอกาสทำให้ไม่สามารถพบพิกของค่า (Au4f) ได้

จากสเปกตรัม survey พบพิกคาร์บอน (C1s) ปรากฏอยู่จึงทำการศึกษาสเปกตรัมแบบ narrow scan เพื่อศึกษาดูว่าฟิล์มทองคำที่เกิดขึ้นเป็นฟิล์มคาร์ไบด์หรือออกไซด์ ภาพประกอบ 43 48 และ 52 แสดงสเปกตรัมแบบ narrow scan ของ C1s ของทองคำใน TiO_2/Au NPs พบว่าที่ระดับพลังงานประมาณ 285 eV มีความเข้มสูงสุดเมื่อเทียบกับที่ระดับพลังงานประมาณ 286.0 และ 288.8 eV ระดับพลังงานของ C1s ทั้ง 3 ระดับสร้างพันธะ C-C C-O และ C=C ดังนั้นชิ้นงานไม่ได้เกิดฟิล์มคาร์ไบด์ แต่คาร์บอนที่ปรากฏขึ้นมานั้นอาจเกิดจากสิ่งแปลกปลอมจากอากาศ หรือเกิดจากคาร์บอนทำปฏิกิริยากับออกซิเจนเกิดเป็นคาร์บอนออกไซด์บนผิวหน้าชิ้นงาน การเกิดคาร์บอนออกไซด์บนผิวชิ้นงานอาจจะเกิดขึ้นหลังจากทำการสังเคราะห์ทองคำใน TiO_2/Au NPs และวางชิ้นงานทิ้งไว้ในอากาศ [56]

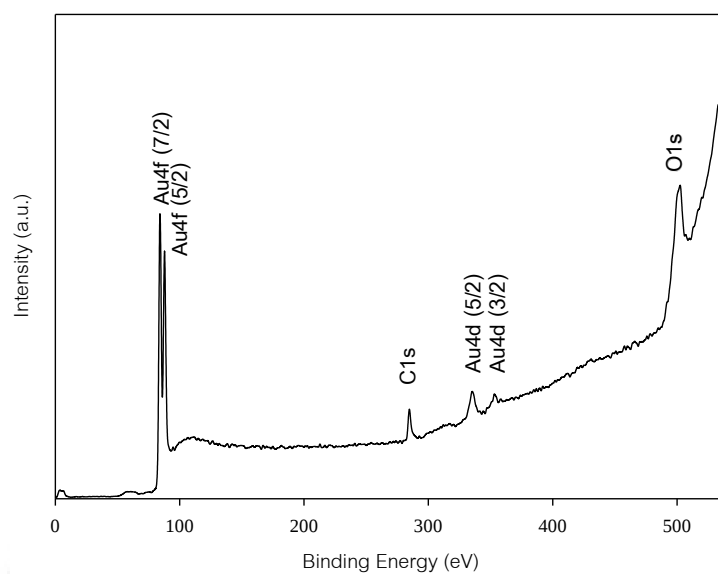
เมื่อพิจารณาพิกไทเทเนียม (Ti2p) ของทองคำใน TiO_2/Au NPs จากสเปกตรัม narrow scan พิก Ti2p (3/2) สำหรับทองออกไซด์และไฮโดรเจนเตตระคลอไรด์พบพิกที่ตำแหน่งระดับพลังงาน 458.7 eV ทองคอลลอยด์ พบพิก Ti2p (3/2) ที่ระดับพลังงาน 458.8 eV ในส่วนพิก Ti2p (1/2) ของทองออกไซด์และไฮโดรเจนเตตระคลอไรด์พบที่ระดับพลังงาน 464.4 eV ทองคอลลอยด์พบที่ 464.6 eV โดย Ti2p (3/2) และ Ti2p (1/2) แสดงลักษณะของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) และเมื่อพิจารณาสเปกตรัม narrow scan ของ O1s ของทองคำใน TiO_2/Au NPs ปรากฏว่าพิก O1s ที่ระดับพลังงาน 530.1-530.2 eV แสดงพันธะระหว่าง Ti^{4+} - O ซึ่งสอดคล้องพิก Ti2p (3/2) และ Ti2p (1/2) ดังนั้นฟิล์มทองคำของชิ้นงานจึงมีลักษณะเป็นฟิล์มทองคำในไทเทเนียมไดออกไซด์ออกไซด์

4.7.5 ผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของทองคำในไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบอนุภาคทองคำโดยทำการชุบเคลือบผิวโลหะด้วยไฟฟ้า

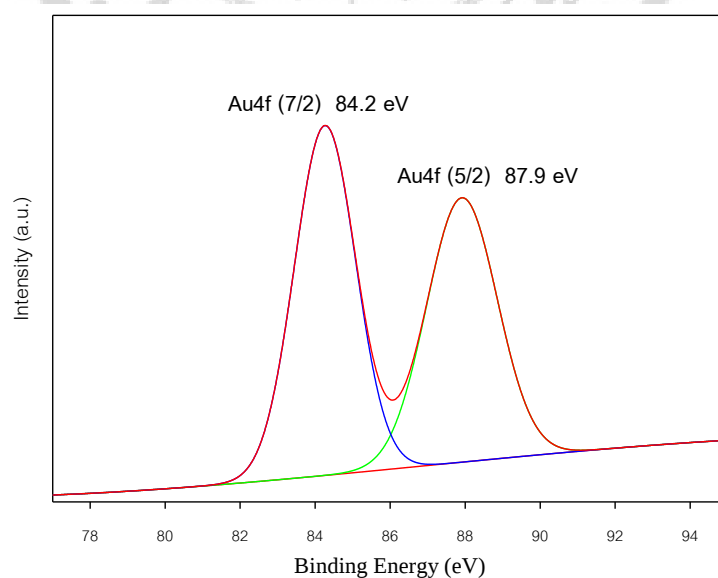
ภาพประกอบ 53 แสดงสเปกตรัมแบบ survey ของทองคำในไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบอนุภาคทองคำโดยทำการชุบเคลือบผิวโลหะด้วยไฟฟ้า ใช้โปแตสเซียมโกลด์ไธยาไนด์เป็นอิเล็กโทรไลต์ พบพิกทองคำ (Au4f) คาร์บอน (C1s) และออกซิเจน (O1s) แต่ไม่ปรากฏพิกไทเทเนียม (Ti2p)

สเปกตรัม survey พบว่าไม่ปรากฏพิก Ti2p ของทองคำใน TiO_2/Au NPs เกิดจากกระบวนการสังเคราะห์ทองคำใน TiO_2/Au NPs การเจืออนุภาคทองคำโดยทำการชุบเคลือบผิวโลหะด้วยไฟฟ้าต่างจากกระบวนการแอโนไดเซชัน ตรงที่กระบวนการชุบเคลือบผิวโลหะด้วยไฟฟ้า ทั้งนี้อาจเกิดจากอนุภาคทองคำที่เคลือบลงบนทองคำในไทเทเนียมไดออกไซด์ดังภาพประกอบ 30 อนุภาคทองคำบางรูปร่างมีลักษณะใหญ่กว่าขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของทองคำในไทเทเนียมไดออกไซด์

จึงบดบังท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ และความสามารถในการทะลุของอิเล็กตรอนมายังชั้นฟิล์มสามารถทะลุผ่านได้ประมาณ 10 นาโนเมตรเท่านั้น จึงทำให้การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS ไม่ปรากฏพีค Ti2p



ภาพประกอบ 53 สเปกตรัม survey ของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบอนุภาคทองคำโดยทำการชุบเคลือบผิวโลหะด้วยไฟฟ้า



ภาพประกอบ 54 สเปกตรัม narrow scan ของธาตุ Au ในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบอนุภาคทองคำโดยทำการชุบเคลือบผิวโลหะด้วยไฟฟ้า

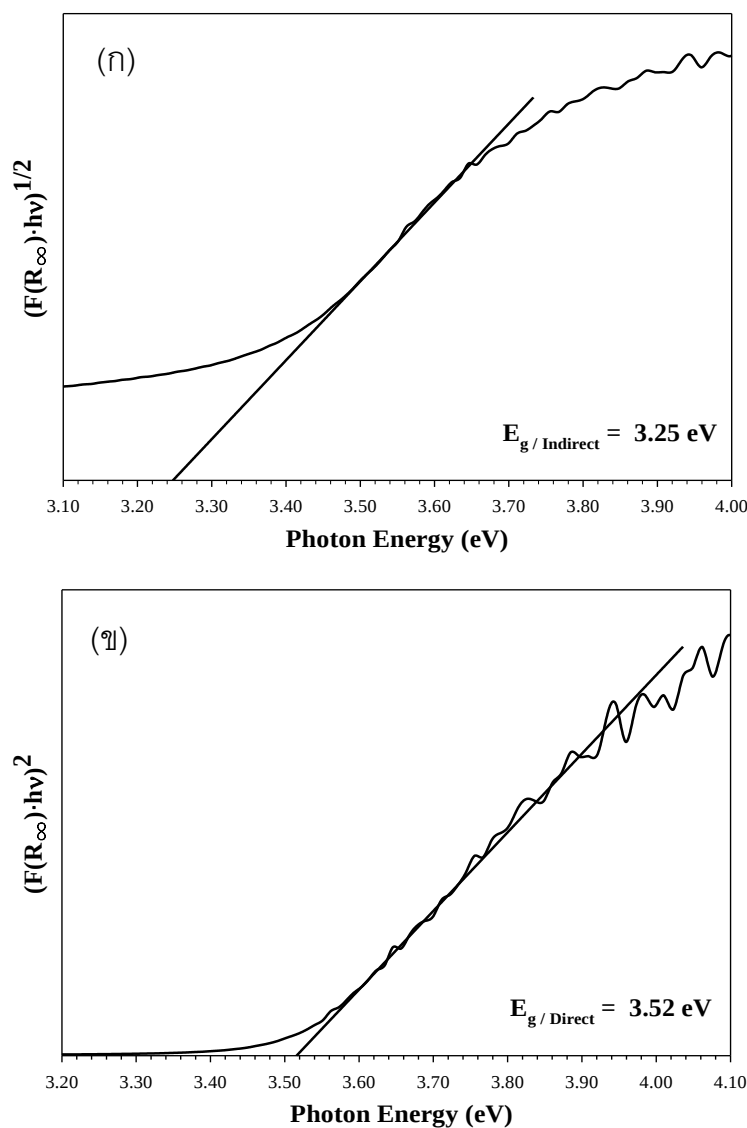
ภาพประกอบ 54 แสดงสเปกตรัมแบบ narrow scan ของ Au4f ของท่อนาโน TiO_2/Au NPs โดยทำการชุบเคลือบผิวโลหะด้วยไฟฟ้า ปรากฏพีกทองคำ Au4f 2 พีกที่ระดับพลังงาน 84.2 eV และ 87.9 eV เป็นระดับพลังงานยึดเหนี่ยวของ Au4f (7/2) และ Au4f (5/2) ตามลำดับ ที่ระดับพลังงานยึดเหนี่ยวของ Au4f นี้ทองคำมีสถานะออกซิเดชัน Au^0 [57-59]

4.8 ศึกษาผลของการเจือทองที่มีต่อค่าแถบช่องว่างพลังงานด้วยเครื่องยวี่-วิสสเปกโทรสโกปี

การคำนวณค่าแถบช่องว่างพลังงานใช้ความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^{1/p}$ กับพลังงานโฟตอน ($h\nu$) ดังสมการที่ 18 โดยในการเปลี่ยนสถานะแถบพลังงานแบบตรง (Direct transition) และแบบไม่ตรง (Indirect transition) จะใช้ค่า $p = \frac{1}{2}$ และ $p = 2$ ตามลำดับ โดยทำการวาดกราฟตามความสัมพันธ์ดังกล่าว และทำการลากเส้นตรงตัดกับแกนพลังงานโฟตอน ($h\nu$) ทำให้ได้ค่าประมาณของแถบช่องว่างพลังงาน

4.8.1 แถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์

พิจารณาแถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ในกรณีการเปลี่ยนสถานะพลังงานแบบไม่ตรงมีค่าประมาณ 3.25 eV ส่วนกรณีการเปลี่ยนสถานะพลังงานแบบตรงมีค่าประมาณ 3.52 eV ดังภาพประกอบ 55

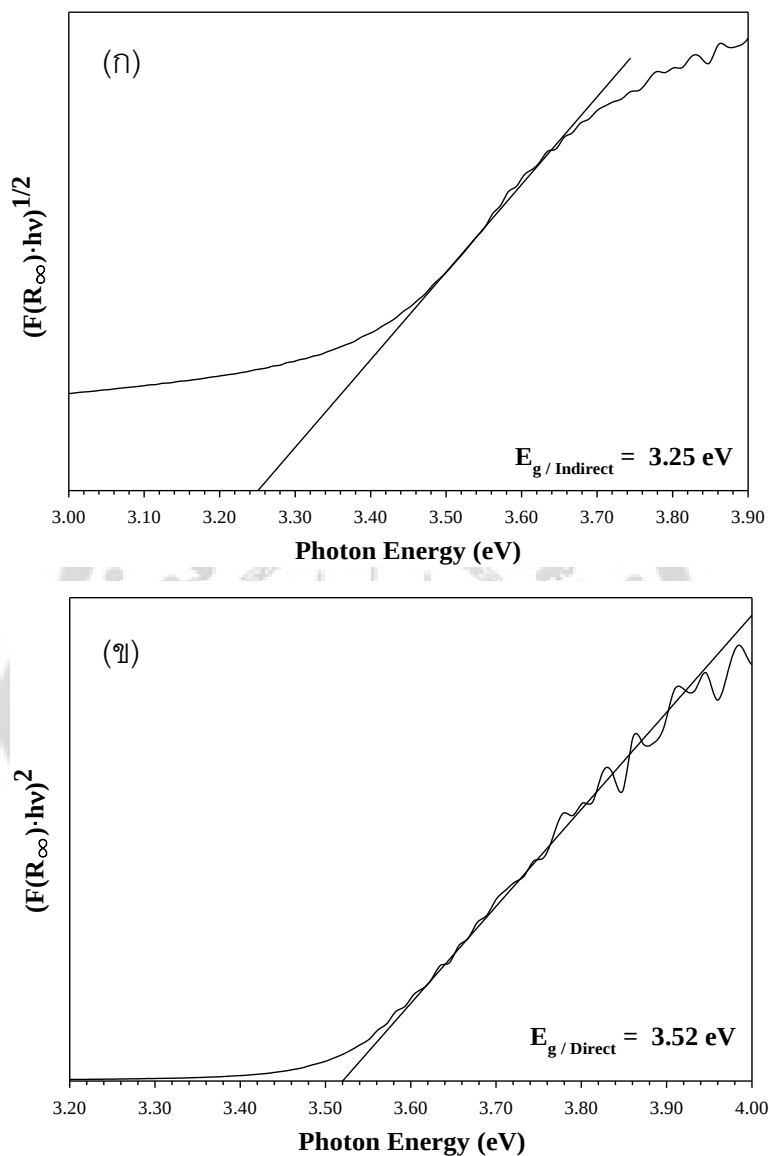


ภาพประกอบ 55 ค่าแถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ (ก) การเปลี่ยนสถานะพลังงานแบบ ไม่ตรง และ (ข) การเปลี่ยนสถานะพลังงานแบบตรง

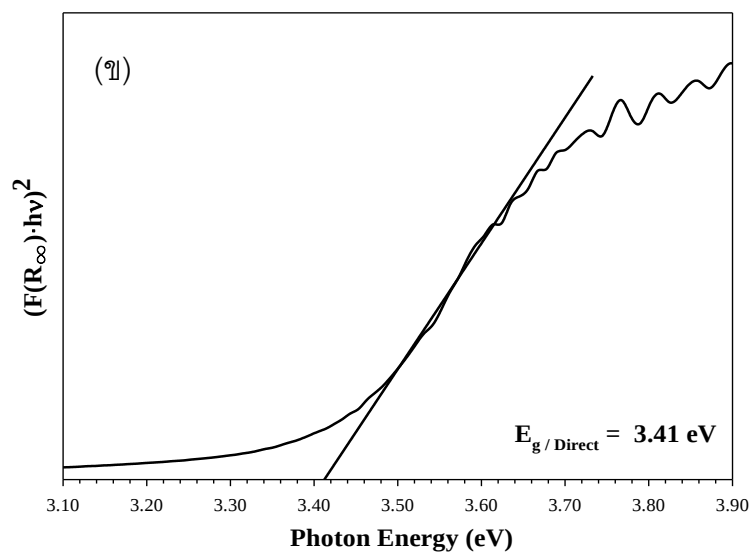
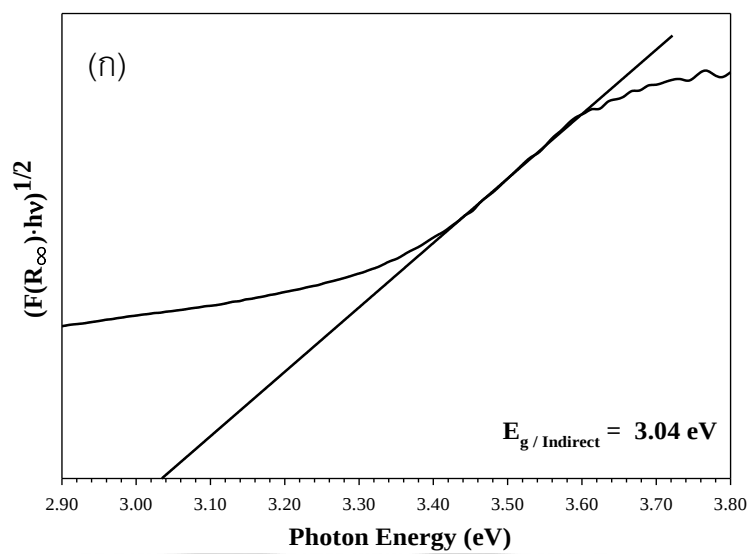
4.8.2 แถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำชนิดทองออกไซด์

พิจารณาค่าแถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำชนิดทองออกไซด์ ที่ความเข้มข้น 0.015 0.03 และ 0.05 กรัม ในกรณีการเปลี่ยนสถานะพลังงานแบบ ไม่ตรงและกรณีการเปลี่ยนสถานะพลังงานแบบตรง พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของอนุภาคทองคำ ค่าแถบช่องว่างพลังงานมีค่าลดลงทั้ง 2 กรณี เมื่อเทียบกับค่าแถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยค่าแถบช่องว่างพลังงานอยู่ระหว่าง 3.01 – 3.25 eV ในกรณีการเปลี่ยน

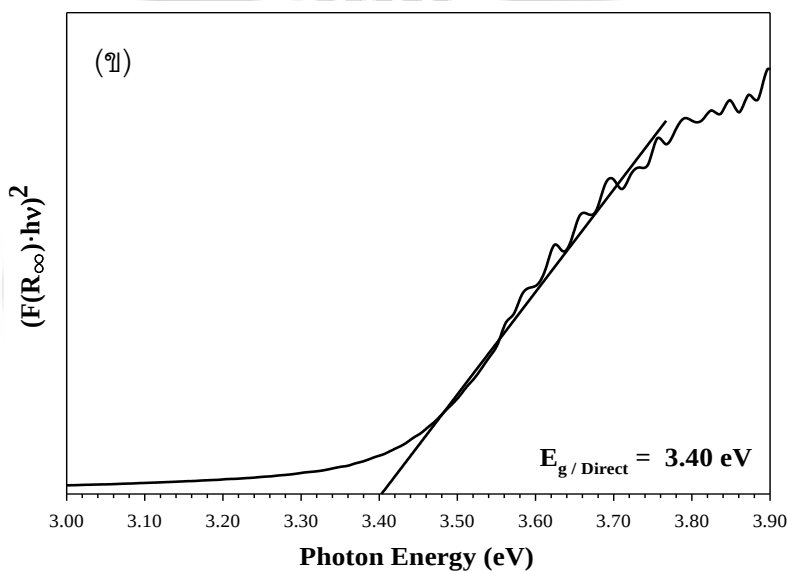
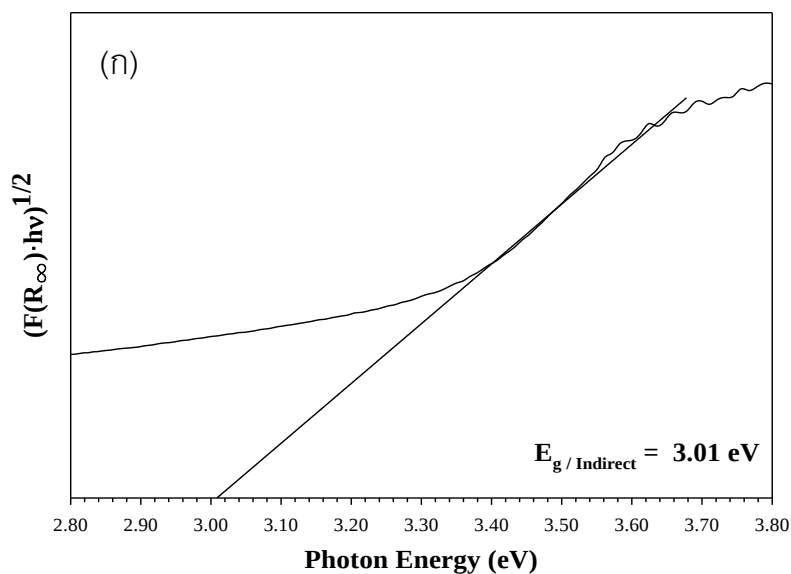
สถานะพลังงานแบบไม่ตรง และกรณีการเปลี่ยนสถานะพลังงานแบบตรงมีค่าแถบช่องว่างพลังงานอยู่ระหว่าง 3.40 – 3.52 eV ดังภาพประกอบ 56-57



ภาพประกอบ 56 ค่าแถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำชนิดทองออกไซด์ 0.015 กรัม (ก) การเปลี่ยนสถานะพลังงานแบบไม่ตรง และ (ข) การเปลี่ยนสถานะพลังงานแบบตรง



ภาพประกอบ 57 ค่าแถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำชนิดทองออกไซด์ 0.03 กรัม (ก) การเปลี่ยนสถานะพลังงานแบบไม่ตรง และ (ข) การเปลี่ยนสถานะพลังงานแบบตรง

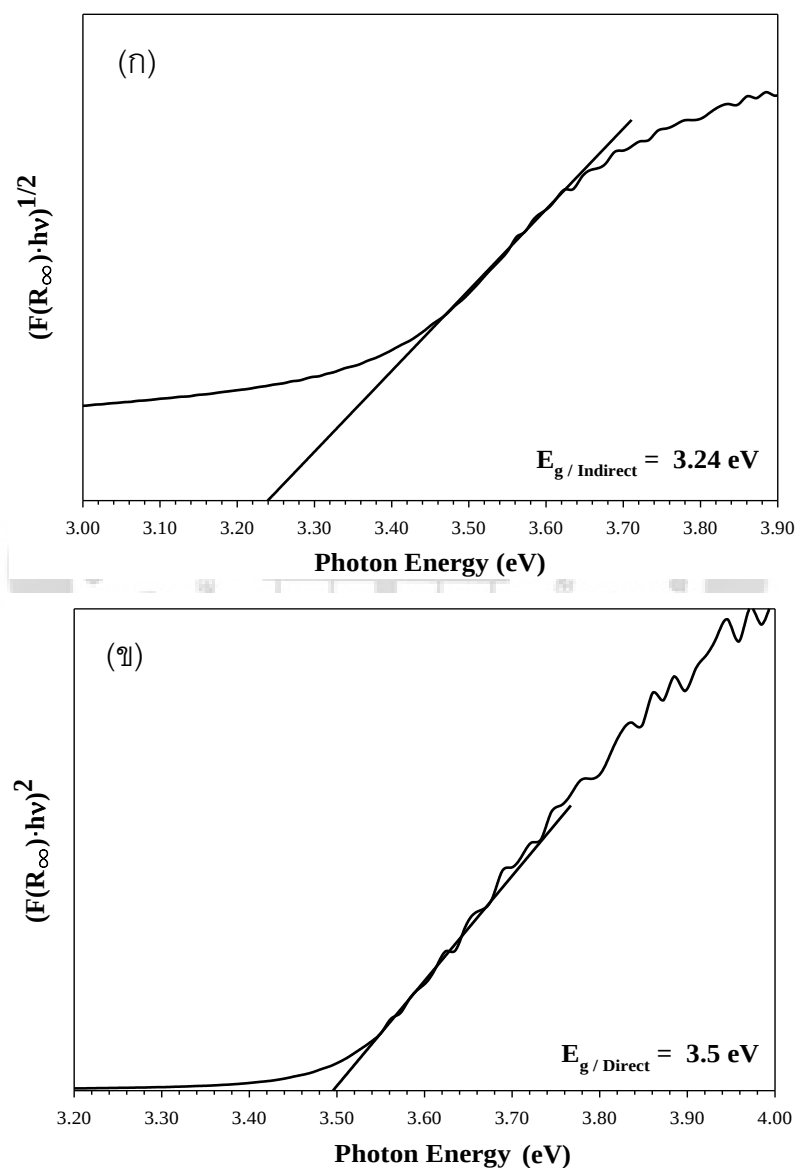


ภาพประกอบ 58 ค่าแถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำชนิดทองคำ 0.05 กรัม (ก) การเปลี่ยนสถานะพลังงานแบบไม่ตรง และ (ข) การเปลี่ยนสถานะพลังงานแบบตรง

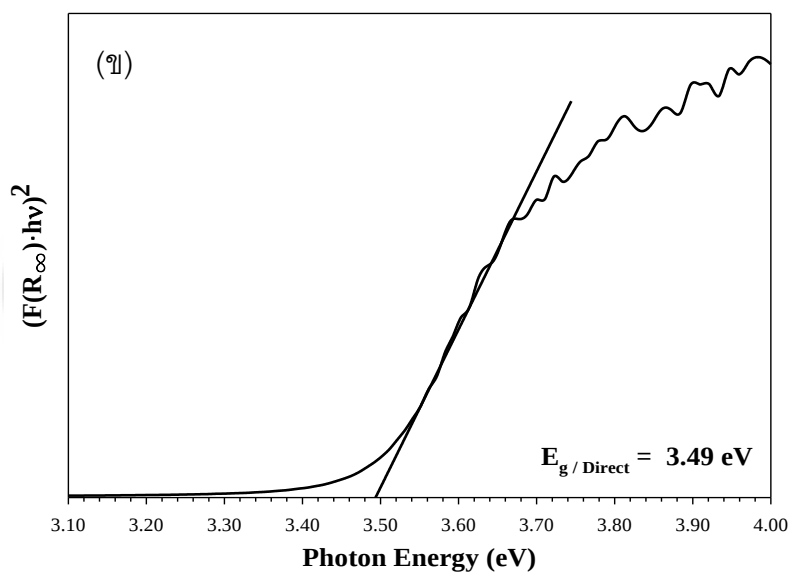
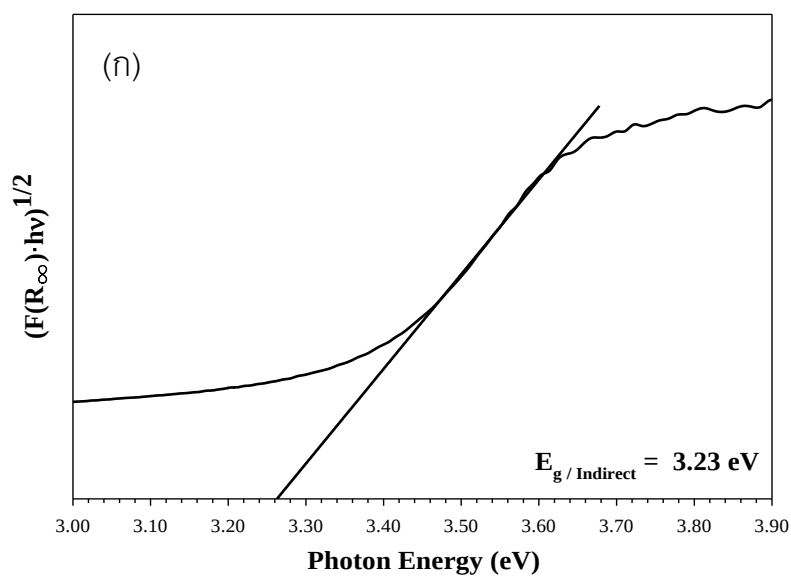
4.8.3 แถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำชนิดไฮโดรเจนเตตระคลอไรด์

พิจารณาแถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำชนิดไฮโดรเจนเตตระคลอไรด์ ที่ความเข้มข้น 0.015 0.03 0.05 0.1 0.3 และ 0.5 มิลลิกรัม ในกรณีการเปลี่ยนสถานะพลังงานแบบไม่ตรงและกรณีการเปลี่ยนสถานะพลังงานแบบตรง พบว่าเมื่อเพิ่ม

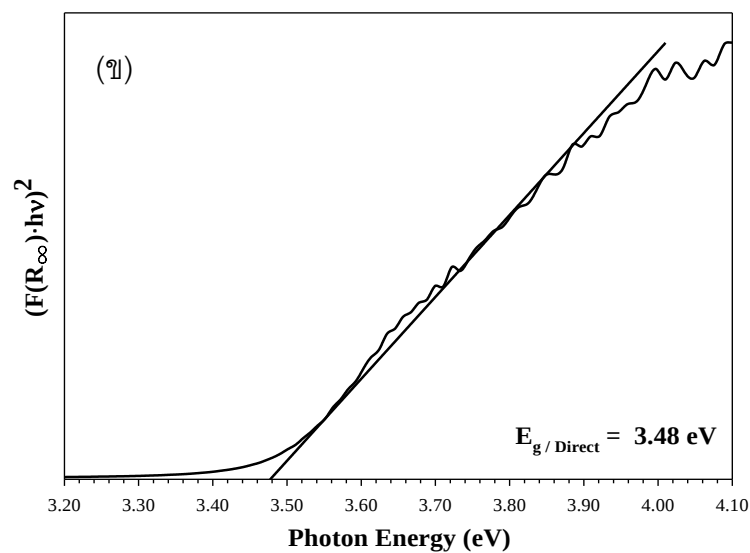
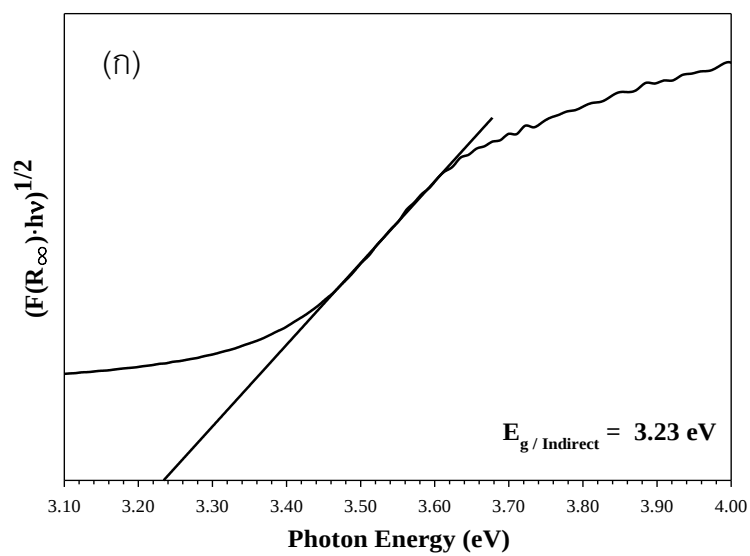
ความเข้มข้นของอนุภาคทองคำแถบช่องว่างพลังงานมีค่าลดลงทั้ง 2 กรณี เมื่อเทียบกับแถบช่องว่างพลังงานของทองคำนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยแถบช่องว่างพลังงานมีค่าอยู่ระหว่าง 3.12 – 3.24 eV ในกรณีการเปลี่ยนสถานะพลังงานแบบไม่ตรง และกรณีการเปลี่ยนสถานะพลังงานแบบตรงมีแถบช่องว่างพลังงานมีค่าอยู่ระหว่าง 3.47 – 3.50 eV ดังภาพประกอบ 59-64



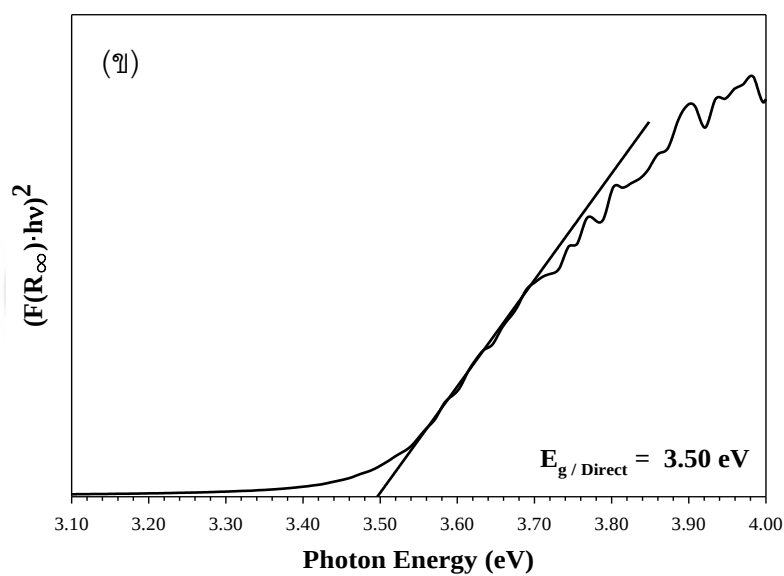
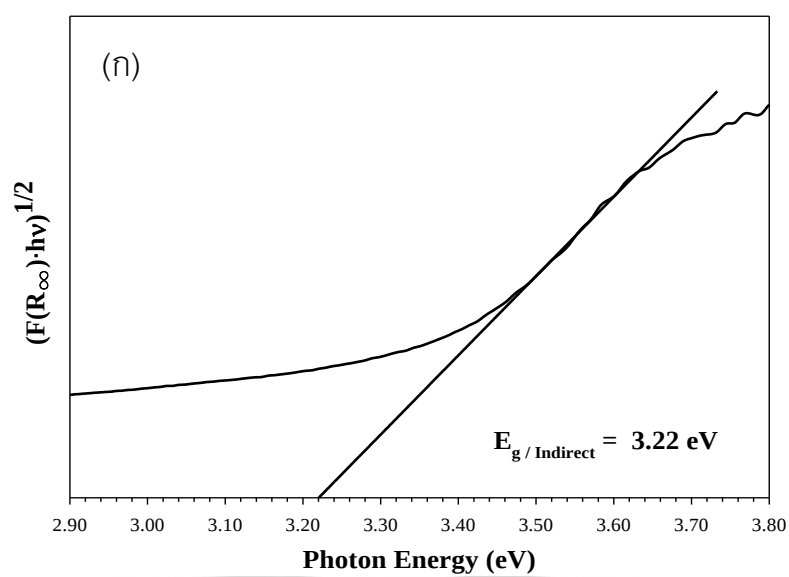
ภาพประกอบ 59 ค่าแถบช่องว่างพลังงานของทองคำนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำชนิดไฮโดรเจนเตตระคลอไรด์ 0.015 มิลลิกรัม (ก) การเปลี่ยนสถานะพลังงานแบบไม่ตรง และ (ข) การเปลี่ยนสถานะพลังงานแบบตรง



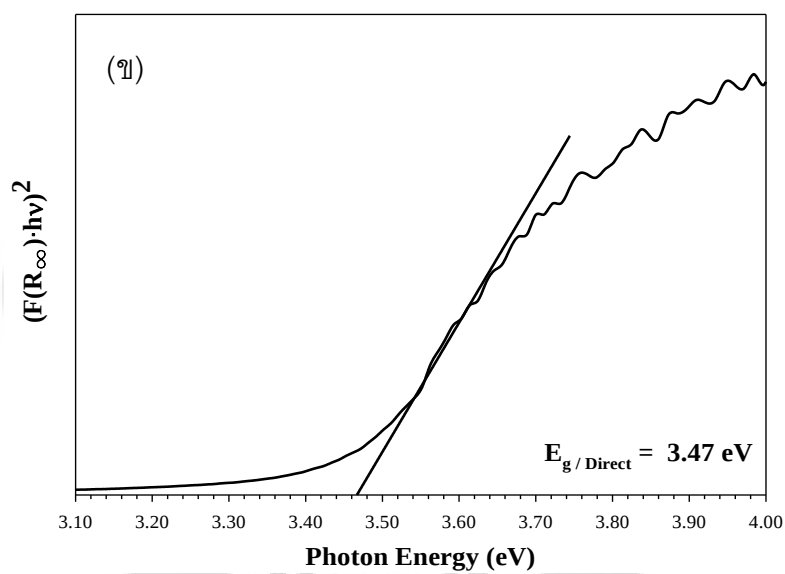
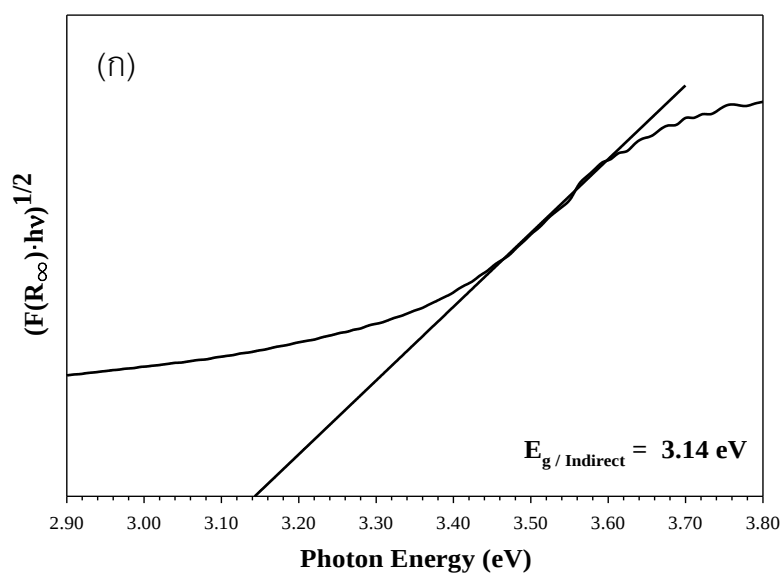
ภาพประกอบ 60 ค่าแถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำชนิดไฮโดรเจนเตตระคลอไรด์ 0.03 มิลลิกรัม (ก) การเปลี่ยนสถานะพลังงานแบบไม่ตรง และ (ข) การเปลี่ยนสถานะพลังงานแบบตรง



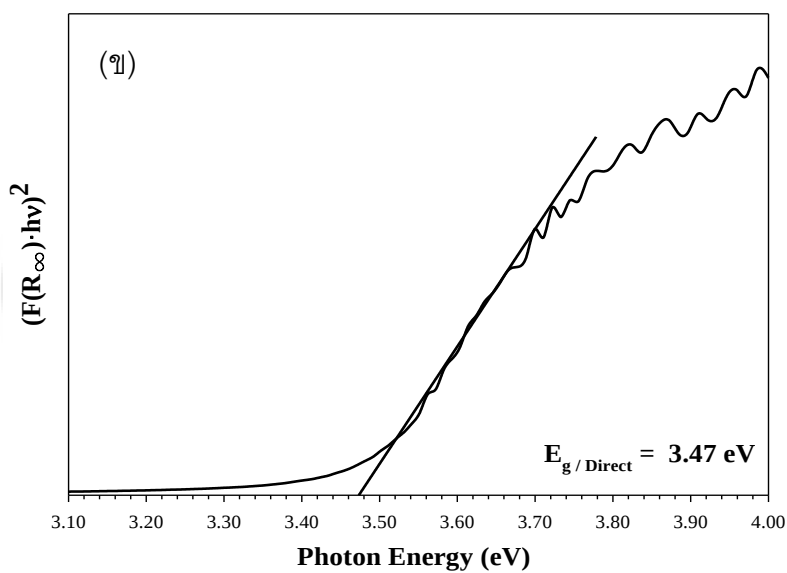
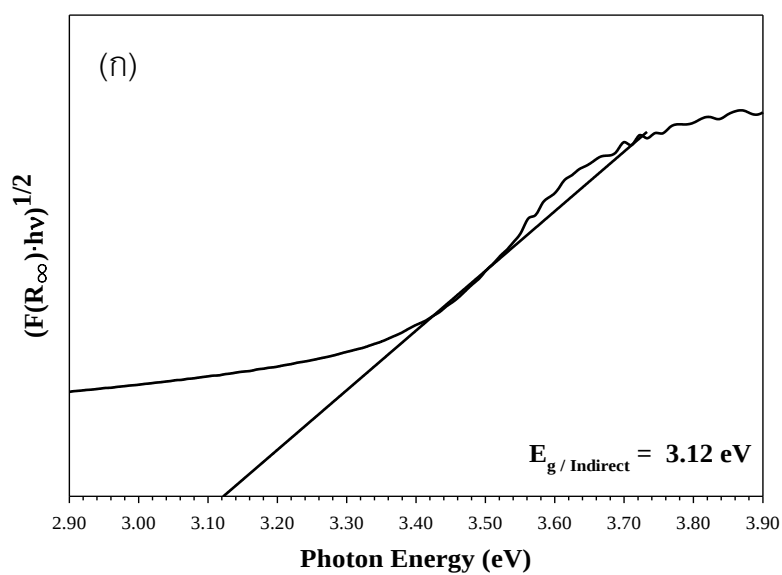
ภาพประกอบ 61 ค่าแถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำชนิดไฮโดรเจนเตตระคลอไรด์ 0.05 มิลลิกรัม (ก) การเปลี่ยนสถานะพลังงานแบบไม่ตรง และ (ข) การเปลี่ยนสถานะพลังงานแบบตรง



ภาพประกอบ 62 ค่าแถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำชนิดไฮโดรเจนเตตระคลอไรด์ 0.1 มิลลิกรัม (ก) การเปลี่ยนสถานะพลังงานแบบไม่ตรง และ (ข) การเปลี่ยนสถานะพลังงานแบบตรง



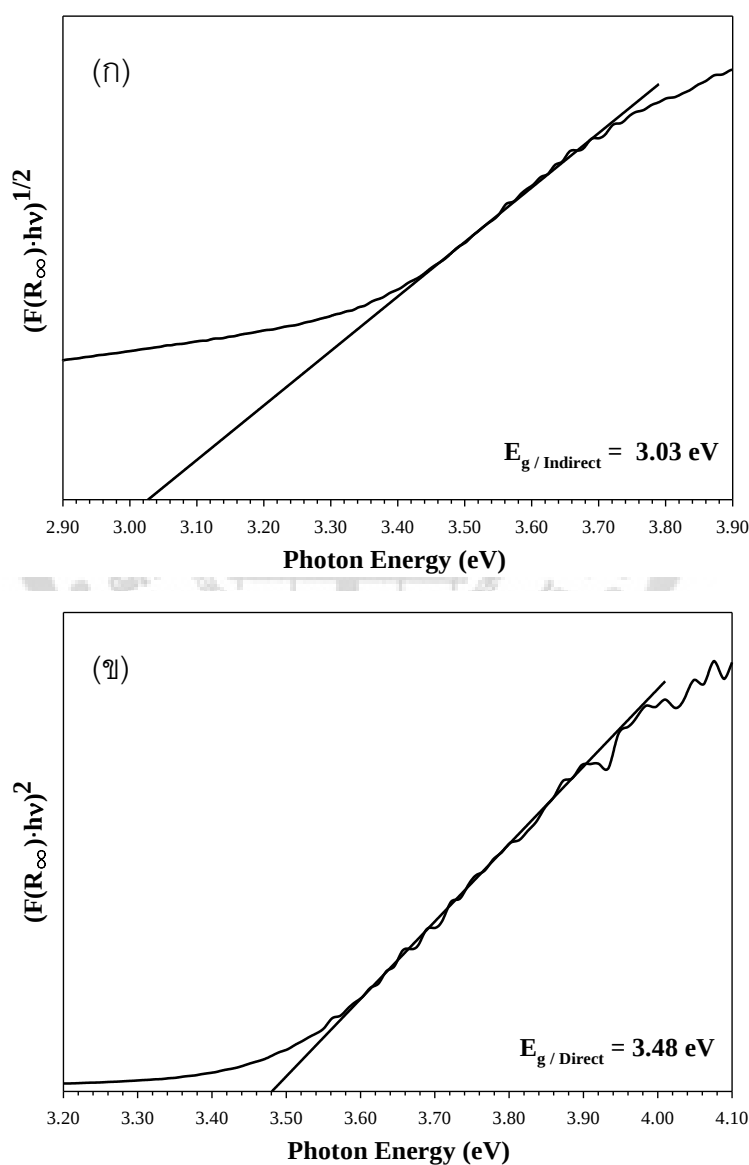
ภาพประกอบ 63 ค่าแถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำชนิดไฮโดรเจนเตตระคลอโรอเวต 0.3 มิลลิเมตร (ก) การเปลี่ยนสถานะพลังงานแบบไม่ตรง และ (ข) การเปลี่ยนสถานะพลังงานแบบตรง



ภาพประกอบ 64 ค่าแถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำชนิดไฮโดรเจนเตตระคลอไรด์ 0.5 มิลลิเมตร (ก) การเปลี่ยนสถานะพลังงานแบบไม่ตรง และ (ข) การเปลี่ยนสถานะพลังงานแบบตรง

4.8.4 แถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำชนิดคอลลอยด์

พิจารณาแถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำชนิดคอลลอยด์ ที่ความเข้มข้น 10 มิลลิกรัม ในกรณีการเปลี่ยนสถานะพลังงานแบบไม่ตรงมีค่าประมาณ 3.03 eV ส่วนกรณีการเปลี่ยนสถานะพลังงานแบบตรงมีค่าประมาณ 3.48 eV เมื่อเทียบกับแถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ ดังภาพประกอบ 65



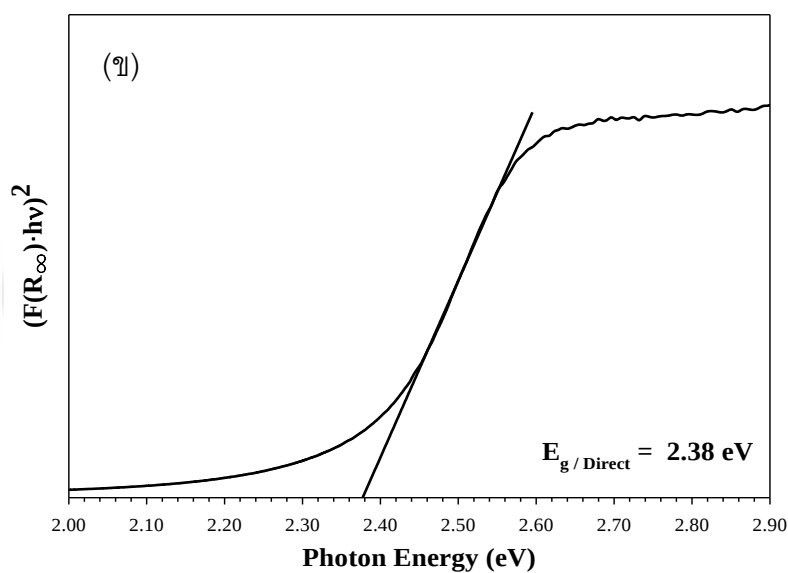
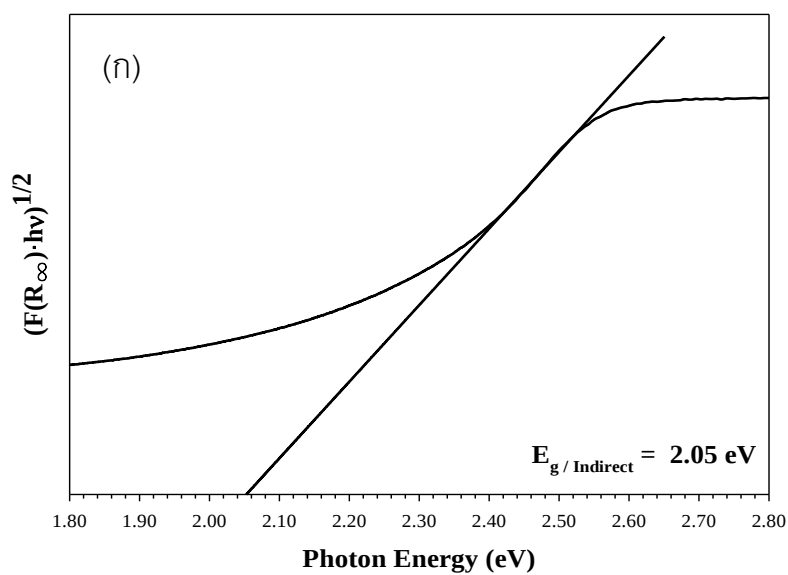
ภาพประกอบ 65 ค่าแถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำชนิดคอลลอยด์ 10 มิลลิกรัม (ก) การเปลี่ยนสถานะพลังงานแบบไม่ตรง และ (ข) การเปลี่ยนสถานะพลังงานแบบตรง

แถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำทั้ง 3 ชนิด ได้แก่ ทองออกไซด์ ไฮโดรเจนเตตระคลอไรด์ และทองคำคอลลอยด์ ซึ่งสังเคราะห์ด้วยกระบวนการแอโนไดเซชัน พบว่าแถบช่องว่างพลังงานมีค่าลดลงเมื่อเทียบกับท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ และเมื่อพิจารณาระหว่างอนุภาคทองคำทั้ง 3 ชนิดที่เจือในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ พบว่าแถบช่องว่างพลังงานมีค่าลดลงมากที่สุดถึง 3.01 eV ที่ความเข้มข้นของทองออกไซด์ (Au_2O_3) 0.05 กรัม

4.8.5 แถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบอนุภาคทองคำโดยทำการชุบเคลือบผิวโลหะด้วยไฟฟ้า

แถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบอนุภาคทองคำโดยกระบวนการชุบเคลือบผิวโลหะด้วยไฟฟ้า พบว่าแถบช่องว่างพลังงานในกรณีการเปลี่ยนสถานะพลังงานแบบไม่ตรงและแบบตรงมีค่า 2.05 eV และ 2.38 eV ตามลำดับ





ภาพประกอบ 66 แถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบอนุภาคทองคำโดยกระบวนการชุบเคลือบผิวโลหะด้วยไฟฟ้า (ก) การเปลี่ยนสถานะพลังงานแบบไม่ตรง และ (ข) การเปลี่ยนสถานะพลังงานแบบตรง

ตาราง 5 แถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำโดยใช้กระบวนการแอโนไดเซชัน โดยเปรียบเทียบปริมาณของอนุภาคทองคำ

ชนิดของ อนุภาคทองคำ	ปริมาณของ อนุภาคทองคำ (g)	ปริมาณของธาตุที่วิเคราะห์ ด้วยเทคนิค EDX (atomic %)			แถบช่องว่างพลังงาน Eg (eV)		
		O	Ti	Au	Indirect transition	Direct transition	
-	-	56.65	23.76	-	3.25	3.52	
TiO ₂ / Au NPs	0.015	51.03	31.77	-	3.25	3.52	
	Au ₂ O ₃	0.03	51.43	28.23	0.04	3.04	3.41
		0.05	50.69	22.77	-	3.01	3.40
		0.015	49.86	27.66	-	3.24	3.50
		0.03	55.53	29.00	-	3.23	3.49
	HAuCl ₄	0.05	51.16	30.06	0.05	3.23	3.48
		0.1	64.93	34.88	-	3.22	3.50
		0.3	51.78	30.35	-	3.14	3.47
		0.5	54.12	38.15	-	3.12	3.47
Gold colloidal	10	55.07	19.62	0.25	3.03	3.48	

ตาราง 6 แถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบอนุภาคทองคำโดยทำการชุบเคลือบผิวโลหะด้วยไฟฟ้า

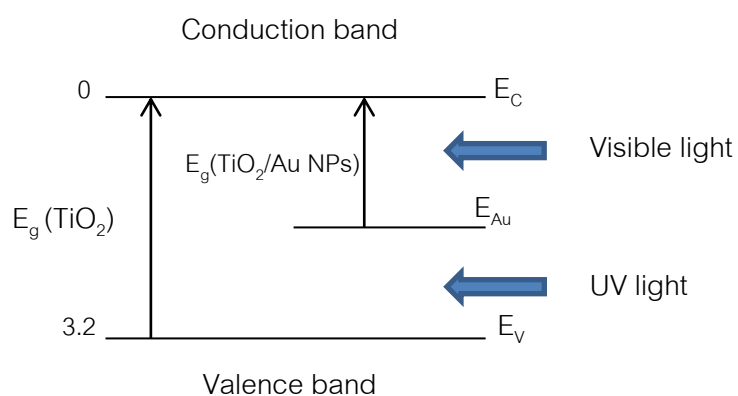
TiO ₂ / Au NPs	ปริมาณของธาตุที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX (atomic %)			แถบช่องว่างพลังงาน Eg (eV)	
	O	Ti	Au	Indirect transition	Direct transition
	6.00	6.78	86.03	2.05	2.38

ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์มีการเปลี่ยนสถานะพลังงานแบบไม่ตรง [60] ซึ่งเป็นการเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอนระหว่างจุดสูงสุดของแถบเวเลนซ์กับจุดต่ำสุดของแถบนำไฟฟ้า โดยที่มีฟังก์ชันของเลขคลื่น k เปลี่ยนแปลง การดูดกลืนแสงลักษณะนี้เป็นไปได้โดยให้อิเล็กตรอนรับหรือ

คายพลังงานโฟนอน เพื่อช่วยให้เป็นไปตามกฎการอนุรักษ์พลังงานและกฎอนุรักษ์โมเมนตัม ดังนั้น แถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีการเปลี่ยนสถานะพลังงานแบบไม่ตรง มีค่า 3.25 eV [61]

เมื่อทำการเจือทองคำในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยกระบวนการแอโนไดเซชัน และกระบวนการชุบเคลือบผิวโลหะด้วยทองคำโดยใช้ไฟฟ้า ดังตาราง 5 และ 6 พบว่าแถบช่องว่างพลังงานแคบลง และเมื่อทำการสังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบอนุภาคทองคำ โดยกระบวนการชุบเคลือบผิวโลหะด้วยไฟฟ้า พบว่าแถบช่องว่างพลังงานแคบลงมากที่สุด เนื่องจากกระบวนการชุบเคลือบผิวโลหะด้วยไฟฟ้านั้น อนุภาคทองคำจะเคลือบบนท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ เมื่อแสงตกกระทบชิ้นงาน แสงจะกระทบที่ผิวของอนุภาคทองคำ เป็นผลให้อนุภาคทองคำ ดูดกลืนพลังงานโฟตอน ทำให้อิเล็กตรอนถูกกระตุ้น เกิดการเปลี่ยนสถานะพลังงานจากแถบเวเลนซ์ขึ้นไปสู่แถบนำไฟฟ้า โดยพลังงานโฟตอนต้องมากพอที่จะทำให้อิเล็กตรอนสามารถกระโดดข้ามแถบช่องว่างพลังงานได้ จากผลการทดลองแสดงว่าแถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบอนุภาคทองคำ E_g มีค่าเท่ากับ 2.05 eV ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับแถบช่องว่างพลังงานของอนุภาคทองคำของ Yang และ Chen [62] ที่แสดงว่าแถบช่องว่างพลังงานของกลุ่มก้อนทองคำ (gold cluster) มีค่าประมาณ 1.8 eV

การเจืออนุภาคทองคำในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยกระบวนการแอโนไดเซชัน พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณของอนุภาคทองคำ แถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโน $\text{TiO}_2 / \text{Au NPs}$ มีค่าลดลง [8,58] จากภาพประกอบ 66 พลังงานโฟตอน $h\nu$ ในช่วงแสงที่มองเห็นได้ด้วยตาเปล่าตกกระทบบนท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำ โดยที่แถบช่องว่างพลังงาน ($E_C - E_V$) ของไทเทเนียมไดออกไซด์ $\geq$ พลังงานโฟตอน ($h\nu$) $\geq$ แถบช่องว่างพลังงาน ($E_C - E_V$) ของ $\text{TiO}_2 / \text{Au NPs}$ อิเล็กตรอนจะถูกกระตุ้นในแถบเวเลนซ์ของ $\text{TiO}_2 / \text{Au NPs}$ ไปยังแถบนำไฟฟ้า [63] จึงทำให้แถบช่องว่างพลังงานของ $\text{TiO}_2 / \text{Au NPs}$ แคบลงกว่าท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์



ภาพประกอบ 67 แถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำ [63]



บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย

5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาผลของอนุภาคทองคำที่มีต่อแถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำ 3 ชนิด ได้แก่ ทองออกไซด์ไฮโดรเจนเตตระคลอโรออร์เรต และทองคอลลอยด์โดยใช้กระบวนการแอนโนไดเซชัน พบว่าอนุภาคทองคำส่งผลต่อลักษณะพื้นฐาน และแถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโน TiO_2 / Au NPs รวมถึงศึกษาผลของแถบช่องว่างพลังงานของ TiO_2 / Au NPs โดยกระบวนการชุบเคลือบผิวโลหะด้วยไฟฟ้า จากผลการวิจัยพบว่า

1. ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจืออนุภาคทองคำ 3 ชนิด พบว่าไฮโดรเจนเตตระคลอโรออร์เรต (ไอออนเชิงซ้อนที่มีประจุลบ) ส่งผลให้ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของท่อนาโน TiO_2 / Au NPs มีขนาดเล็กลงเมื่อเทียบกับทองออกไซด์ (ไอออนบวก) และทองคอลลอยด์ จากการพิจารณาทองคำแต่ละชนิด เมื่อเพิ่มปริมาณของทองคำไฮโดรเจนเตตระคลอโรออร์เรต 0.015 0.03 0.05 0.1 0.3 และ 0.5 กรัม ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของท่อนาโน TiO_2 / Au NPs มีค่าลดลงตามลำดับ ในกรณีของทองออกไซด์ปริมาณทองคำ 0.015 0.03 และ 0.05 กรัม ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของท่อนาโน TiO_2 / Au NPs มีค่าลดลงตามลำดับเช่นกัน

2. เมื่อศึกษาค่า pH ของอิเล็กโทรไลต์ ทองคำชนิดไฮโดรเจนเตตระคลอโรออร์เรตมีค่า pH ต่ำกว่า 7 ทำให้อิเล็กโทรไลต์มีสภาพเป็นกรด เมื่อเทียบกับทองออกไซด์และทองคอลลอยด์ที่มีค่า pH 7 อิเล็กโทรไลต์มีสภาพเป็นกลาง พบว่าอิเล็กโทรไลต์ที่มีสภาพเป็นกรดทำให้ท่อนาโน TiO_2 / Au NPs มีขนาดเล็กลง

3. ปริมาณของอนุภาคทองคำเจือในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยกระบวนการแอนโนไดเซชัน พบอนุภาคทองคำบนพื้นผิวท่อนาโน TiO_2 / Au NPs สำหรับทองออกไซด์ปริมาณ 0.03 กรัม มีอนุภาคทองคำปริมาณ 0.04 atomic % ไฮโดรเจนเตตระคลอโรออร์เรตปริมาณ 0.05 กรัม มีอนุภาคทองคำ 0.05 atomic % และทองคอลลอยด์ปริมาณ 10 กรัม มีอนุภาคทองคำ 0.25 atomic % ในกรณีของการเคลือบอนุภาคทองคำบนท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์โดยใช้กระบวนการชุบเคลือบผิวโลหะด้วยไฟฟ้า พบว่าปริมาณของอนุภาคทองคำ 86.03 atomic % ซึ่งมากกว่ากระบวนการแอนโนไดเซชัน

4. วิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยเทคนิค XPS ทำการสังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชัน พบว่า

การสังเคราะห์ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชัน สเปกตรัมของอนุภาคทองคำไม่ปรากฏ แต่กระบวนการเคลือบผิวโลหะด้วยไฟฟ้า พบว่าสเปกตรัมของอนุภาคทองคำปรากฏอย่างชัดเจน

5. การเจืออนุภาคทองคำในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชัน อนุภาคทองคำส่งผลให้แถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโน TiO_2 / Au NPs มีค่าลดลง เมื่อพิจารณาของไอออน พบว่าทองไอออนบวก (ทองออกไซด์) ส่งผลให้แถบช่องว่างพลังงานมีค่าลดลงมากกว่าทองไอออนเชิงซ้อนที่มีประจุลบ (ไฮโดรเจนเตตระคลอโรออร์เต) ดังนั้นอนุภาคทองคำที่เจือในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ ได้แก่ ทองออกไซด์ ทองคอลลอยด์ และ ไฮโดรเจนเตตระคลอโรออร์เต พบว่าแถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโน TiO_2 / Au NPs มีค่า 3.01 3.03 และ 3.12 eV ตามลำดับ ในกรณีท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบอนุภาคทองคำโดยกระบวนการเคลือบโลหะด้วยไฟฟ้า แถบช่องว่างพลังงาน 2.05 eV

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. การสังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำได้ทำการศึกษาลักษณะพื้นฐานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคทองคำเฉพาะขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของท่อเท่านั้น ดังนั้นจึงควรหาความยาวของท่อเพื่อศึกษาอนุภาคทองคำที่มีต่อความยาวท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์
2. ศึกษาประสิทธิภาพของอนุภาคทองคำเจือในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชันต่อกระบวนการโฟโตแคตาไลติก



บรรณานุกรม

1. Wang Xiaoxu, He Guangfei, Fong Hao, Zhu Zhengtao. *Electron Transport and Recombination in Photoanode of Electrospun TiO₂ Nanotubes for Dye-Sensitized Solar Cells*. J.Phys.Chem.C [serial online] 2013;117(4):1641-6. Retrieved June 29, 2013, from URL:[http://www.researchgate.net/publication/235901987_Electron_Transport_and_Recombination_in_Photoanode_of_Electrospun_TiO₂_Nanotubes_for_DyeSensitized_Solar_Cells/file/e0b4951548d06753b4.pdf](http://www.researchgate.net/publication/235901987_Electron_Transport_and_Recombination_in_Photoanode_of_Electrospun_TiO2_Nanotubes_for_DyeSensitized_Solar_Cells/file/e0b4951548d06753b4.pdf).
2. Lee Jiwon, Hong Ki Sang, Shin Kyusoon, Jho Jae Young. et *Fabrication of Dye-Sensitized Solar Cells using Ordered and Vertically Oriented TiO₂ Nanotube Arrays with Open and Closed Ends*. J Ind Eng Chem [serial online] 2012;18(1):19-3. Retrieved June 29, 2013, from URL:<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X11003029>.
3. Li Hailei, Cao Lixin, Liu Wei, Su Ge, Dong Bohua. *Synthesis and Investigation of TiO₂ Nanotube Arrays Prepared by Anodization and their Photocatalytic Activity*. Ceram Int [serial online] 2012;38(7):5791-7. Retrieved June 29, 2013, from URL:<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S027288421200332X>.
4. Lin Shiwei, Li Dongrong. *Selective Room Temperature Formaldehyde Gas Sensor using TiO₂ Nanotube Arrays*. Sens Actuators B [serial online] 2011;156(2):505-9. Retrieved June 29, 2013, from URL:<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400511001675>.
5. Khatee Alireza, Mansoori G Ali. *Nanostructured Titanium Dioxide Materials*. Singapore: World Scientific; 2012.
6. Haruta Masatake, Date Masakazu. *Advances in Catalysis of Au Nanoparticles*. Appl Catal A [serial online] 2001;222(1-2):427-7. Retrieved July 2, 2013, from URL:<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X0100847X>.
7. Haruta Masatake. *Size- and Support-Dependency in the Catalysis of Gold*. Catal Today [serial online] 1997;36(1):153-6. Retrieved June 28, 2013, from URL:<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586196002088>.

8. Loganathan Kumaresan, Bommusamy Palanisamy, Muthaiahpillai Palanichamy, Velayutham Murugesan. *The Syntheses, Characterizations, and Photocatalytic Activities of Silver, Platinum, and Gold Doped TiO₂ Nanoparticles*. Environ Eng Res [serial online] 2011;16(2):81-90. Retrieved April 24, 2013, from URL:http://www.ceric.net/ksee/05_EER462_FINAL_20110624.pdf.
9. Landmann M, Rauls E, Schmidt WG. *The Electronic Structure and Optical Respond of Rutile, Anatase and Brookite TiO₂*. J Phys Condens Matter [serial online] 2012;24(19). Retrieved April 16, 2013, from URL:http://iopscience.iop.org/0953-8984/24/19/195503/pdf/0953-8984_24_19_195503.pdf.
10. AbdElmoula Mohamed. *Optical, Electrical and Catalytic Properties of Titania Nanotube* [Dissertation, Ph.D. Physics]. Boston: Graduate School of Arts and Sciences Northeastern University; 2011.
11. พิรพนธ์ บัวแก้ว. *ปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยแสงของเอทิลีนบนตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียม-ไดออกไซด์ที่เติมทอง* [วิทยานิพนธ์ วศ.ม. สาขาวิศวกรรมเคมี]. กรุงเทพฯ: คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย; 2548.
12. The A to Z of Materials. Gold – Physical, Mechanical, Thermal and Electrical Properties of Gold. Retrieved April 16, 2013, from URL:<http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=5147>.
13. ดุสิต เครื่องาม. *โซลิดสเตทฟิสิกส์*. กรุงเทพฯ: ซีเอ็ดดูเคชั่น; 2535.
14. สมเกียรติ ศุภเดช. *บทที่ 5 ทฤษฎีแถบพลังงานและอิเล็กทรอนิกส์ในสารของแข็ง*. สืบค้นเมื่อ 23 กุมภาพันธ์ 2556, จาก <http://www.kmitl.ac.th/~kssomkia/semi1/5.pdf>.
15. Rensselaer Polytechnic Institute. *Conduction in Solids- 30*. Retrieved June 4, 2013, from URL:http://www.rpi.edu/dept/phys/ScIT/InformationProcessing/semicond/sc_content/semi_30.html; 2004a.
- Glossary for Semiconductors. Retrieved June 4, 2013, from URL:http://www.rpi.edu/dept/phys/ScIT/InformationProcessing/semicond/sc_glossary/scglossary.htm; 2004b.
16. Charles, Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. 5th ed. New York: Wiley; 1976.

17. Russell Joshua A. *Measurement of Optical Bandgap Energies of Semiconductors* [Thesis M.Sc. Physics]. Corvallis: Graduate School Oregon State University; 2011. Retrieved April 14, 2013, from <http://ir.library.oregonstate.edu/xmlui/bitstream/handle/1957/20605/ThesisFormatted.pdf?sequence=1>.
18. Dzimbeg Malcic Vesna, Barbaric Mikocevic Zeljka, Itric Katarin. *Kubelka-Munk Theory in Describing Optical Properties of Paper (I)*. Technical Gazette [serial online] 2011;18(1):117-124. Retrieved February 17, 2013, from URL:http://hrcak.srce.hr/index.php?show=clanak&id_clanak_jezik=98650&lang=en.
19. Kubelka, Paul; & Munk, Franz. *An Article on Optics of Paint Layers*. Retrieved February 13, 2013, from <http://www.graphics.cornell.edu/~westin/pubs/kubelka.pdf>; 1931.
20. Kurabo Electronics Division. *Formulating Colors*. Room of Knowledge [Internet] 2010. Retrieved May 29, 2013, from URL:<http://www.kurabo.co.jp/e.be.hp.transer.com/el/world/en/room/color/page4.html>
21. Grimes Craig A, Mor Gopal K. *TiO₂ Nanotube Arrays: Synthesis, Properties, and Application*. New York: Springer; 2009.
22. Bard Allen J, Faulkner Larry R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2nd ed. New York: Wiley; 2011.
23. Wilaiwan Chammanee. *Fabrication of TiO₂ Nanotube Arrays by Anodization and Its Applications in Photoreduction of Chromium(VI)* [Dissertation Ph.D. Environmental Management]. Bangkok: Graduate School Chulalongkorn University; 2007.
24. Jani Abdul Mutalib Md, Losic Dusan, Voelcker Nicolas H. *Nanoporous Anodic Aluminium Oxide: Advances in Surface Engineering and Emerging Applications*. Prog Mater Sci [serial online] 2013;58(5):636-704. Retrieved July 10, 2013, from URL:<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609011001167>.

25. Lou Helen H, Huang Yinlun. *Electroplating*. Encyclopedia of Chemical Processing [Internet] 2007. Retrieved September 26, 2013, from URL:http://chem1.eng.wayne.edu/~yhuang/Papers/Book_Plating_ECHP.pdf.
26. Schlesinger Mordechai. *Electroplating*. Electrochemistry Encyclopedia [Internet] 2002. Retrieved September 26, 2013, from URL:<http://electrochem.cwru.edu/encycl/art-e01-electroplat.htm>.
27. แม้น อมรสิทธิ์ และคนอื่น ๆ. *หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ*. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ: ห้างหุ้นส่วนจำกัด โรงพิมพ์ชวนพิมพ์; 2534.
28. Purdue University. *Scanning Electron Microscope*. REM [Internet] 2010. Retrieved May 8, 2013, from URL:<http://www.purdue.edu/rem/rs/sem.htm>.
29. ภาณุพัฒน์ ชัยวร. *การเตรียมผิวสเกอริงก์ออกไซด์ด้วยวิธีการปลูกจากไอเพื่อใช้เป็น เซนเซอร์เอทานอล* [วิทยานิพนธ์ วท.ม. สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์]. เชียงใหม่: บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเชียงใหม่; 2550.
30. Kuwabata Susumu, Torimoto Tsukasa, Imanishi Akihito, Tsuda Tetsuya. *Use of Ionic Liquid Under Vacuum Conditions*. Ionic Liquids-New Aspects for the Future, Dr. Jun-ichi Kadokawa (Ed.); 2013. Retrieved September 2, 2013, from URL:<http://www.intechopen.com/books/ionic-liquids-new-aspects-for-the-future/use-of-ionic-liquid-under-vacuum-conditions>.
31. Wikipedia, the free encyclopedia [Internet]. *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*. Retrieved September 2, 2013, from URL:http://en.wikipedia.org/wiki/Energy-dispersive_X-ray_spectroscopy; 2013.
32. ศุภชัย จันทรงาม. *ผลของตัวกระตุ้นซิงก์ซัลฟทาไลโซยานินต่อประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง* [วิทยานิพนธ์ วท.ม. สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์]. เชียงใหม่: บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเชียงใหม่; 2552.
33. อุสุมา นาคนิคาม. *การใช้งาน [อินทีเกรติง สเฟียร์] Integrating sphere ร่วมกับ [ยูวี-วิสสเปกโตรโฟโตมิเตอร์] UV-Vis Spectrophotometer*. สืบค้นเมื่อ 1 มิถุนายน 2556, จาก URL:<http://glass.dss.go.th/publication/country/ArtC-2.pdf>; 2553.
34. *Diffuse Reflectance and Transmittance, The Lambda Series* Retrieved May 13, 2013, from URL:http://shop.perkinelmer.com/content/RelatedMaterials/ProductNotes/PRD_DiffuseReflectanceTransmittance.pdf.

35. *Applications and Use of Integrating Spheres With the LAMBDA 650 and 850 UV/Vis and LAMBDA 950 UV/Vis/NIR Spectrophotometers*. Retrieved May 13, 2013, from URL:http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/4474191APP_LAMBDA650IntegratingSpheres.pdf.
36. นิพนธ์ ตั้งคณานุรักษ์; และ คณิตา ตั้งคณานุรักษ์. *สเปกโทรสโกปีด้านการวิเคราะห์*. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์; 2547.
37. มหาวิทยาลัยเชียงใหม่. *เครื่องวิเคราะห์ผิววัสดุ*. ศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์ [Internet] 2556. สืบค้น เมื่อ 7 มิถุนายน 2556, จาก URL:http://www.thep-center.org/uploadfile/servicemachine/xps_machine.pdf.
38. Feil Adriano F, Migowski P, Pezzi R, G Machado, L Amaral, Teixeira SL, et al. *Growth of TiO₂ Nanotube Arrays with Simultaneous Au Nanoparticles Impregnation: Photocatalysts for Hydrogen Production*. J Braz Chem Soc [serial online] 2010;21(7):1359-65. Retrieved May 5, 2012, from URL:<http://www.scielo.br/pdf/jbchs/v21n7/a23v21n7.pdf>.
39. Hosseini Mir Ghasem, Faraji Masoud, Momeni Mohamad Mohsen. *Appliccation of Titanium Oxide Nanotube Films Containing Gold Nanoparticles for the Electroanalytical Determination of Ascorbic Acid*. Thin Solid Films [serial online] 2011;519:3457-61. Retrieved May 5, 2012, from URL:<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609011001167>.
40. Paramasivam I, Macak JM, Schmuki P. *Photocatalytic Activity of TiO₂ Nanotube Layers Loaded with Ag and Au Nanoparticles*. Electrochem Commun [serial online] 2008;10(1):71-5. Retrieved May 5, 2012, from URL:<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1388248107004250>.
41. Zhijuan Zhang, Xie Yibing, Liu Zao, Wang Young, Fu Degang. *Covalently Immobilized Biosensor Based on Gold Nanoparticles Modified TiO₂ Nanotube Arrays*. J Electroanal Chem [serial online] 2011;650(2): 241-7. Retrieved June 13, 2013, from URL:<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1572665710004169>.

42. Debeila Mahlaba A, Raphulu Mpfuzeni C, Mokoena Emma, Avalos Miguel, Petranovskii Vitalii, Coville Neil j, et al. *The Influence of Gold on the Optical Properties of Sol-Gel Derived Titania*. Mater Sci Eng A [serial online] 2005;396(1-2):70-6. Retrieved March 19, 2013, from URL:<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509305000225>.
43. Melinte G, Baia M, Georgescu D, Baia L, Iancu v, Diamandescu L, et al. *Influence of the Au Nanoparticles Dimension on the Photocatalytic Performances of TiO₂-Au Porous Coposites*. Acta Phys Pol A [serial online] 2012;121(1):208-10. Retrieved February 12, 2013, from URL:<http://przyrbwn.icm.edu.pl/APP/PDF/121/a121z1p64.pdf>.
44. Khan Mohammad Mansoob, Ansari Sajid Ali, Lee Jintae, Cho Moo Hwan. *Enhanced Optical, Visible Light Catalytic and Electrochemical Properties of Au@TiO₂ Nanocomposites*. JIEC [serial online] 2013;19(6):1845-50. Retrieved May 18, 2013, from URL:<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X13000932>.
45. Oros-Ruiz S, Zanella R, Lopez R, Hernandez-Gordilo A, Gomez R. *Photocatalytic Hydrogen Production by Water/Methanol Decomposition using Au/TiO₂ Prepared by Deposition-Precipitation with Urea*. J Hazard Mater [serial online] 2013;263p1:2-10. Retrieved June 20, 2013, from URL:<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389413002446>.
46. Zaleska Adriana. *Doped-TiO₂: A Review*. Recent Patens on Engineering [serial online] 2008;2(3):157-64. Retrieved January 7, 2013, from URL:<http://www.benthamscience.com/eng/samples/eng2-3/0002ENG.pdf>.
47. Neupane Madhav P, Park Il Song, Bae Tae Sung, Yi Ho Keun, Watari Fumio, Lee Min Ho. *Synthesis and Morphology of TiO₂ Nanotubes by Anodic Oxidation Using Surfactant Based Fluorinated Electrolyte*. J Electrochem Soc [serial online] 2011;158(8):C242-5. Retrieved April 10, 2014, from URL:https://www.academia.edu/1441643/Synthesis_and_Morphology_of_TiO2_Nanotubes_by_Anodic_Oxidation_Using_Surfactant_Based_Fluorinated_Electrolyte.

48. Joseph Shibu, David Manovah T, Ramesh C, Sagayara P. *The Role of Electrolyte pH in Enhancing the Surface Morphology of TiO₂ Nanotube Arrays Grown on Ti Substrate*. International Journal of Scientific & Engineering Research. IJSER [serial online] 2014;5(3):85-91. Retrieved April 10, 2014, from URL:<http://www.ijser.org/researchpaper%5CThe-Role-of-Electrolyte-pH-in-Enhancing-the-Surface-Morphology.pdf>.
49. Zhao Guohua, Lei Yanzhu, Zhang Yonggang, Li Hongxu, Liu Meichuan. *Growth and favorable bioelectrocatalysis of multishaped nanocrystal Au in vertically aligned TiO₂ nanotubes for hemoprotein*. J Phys Chem C [serial online] 2008;112(38):14786-95. Retrieved October 1, 2013, from URL:<http://www.lib.ctgu.edu.cn:8080/wxcd/qw/1467.pdf>.
50. สัมฤทธิ์ หลวงวังโพธิ์. *การผลิตแผ่นฟิล์มทองคำโดยวิธีชุบทางไฟฟ้า* [วิทยานิพนธ์ วท.ม. สาขาวิชาการสอนฟิสิกส์]. เชียงใหม่: คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่; 2525.
51. Lee Kiyong, Hahn Robert, Altomare Marco, Selli Elena, Schmuki Patric. *Intrinsic Au Decoration of Growing TiO₂ Nanotubes and Formation of High-Efficiency Photocatalyst for H₂ Production*. Adv Mater [serial online] 2013;25(4): 6133-37. Retrieved October 1, 2013, from URL:<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201302581/pdf>.
52. Xiao Peng, Fang Honglin, Cao Guozhong, Zhang Yunhuai, Zhang Xiaoxing. *Effect of Tin⁺ Defects on Electrochemical Properties of Highly - Ordered Titania Nanotube Arrays*. Thin Solid Films [serial online] 2010;518(23):7152-55. Retrieved January 15, 2014, from URL:<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609010010060>.
53. Zhang Xiaobo, Tian Hanmin, Wang Xiangyan, Xue Guogang, Tian Zhipeng, Zhang Jiuyan, et.al. *The Role of Oxygen Vacancy-Ti³⁺ States on TiO₂ Nanotubes Surface in Dye-Sensitized Solar Cells*. Materials Letters [serial online] 2013;100(1):51-3. Retrieved January 15, 2014, From URL:<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X13003169>.

54. Antony Rajinia P, Mathews Tom, Dash Sitaram, Tyagi Ashok K, Raj Baldev. *X-ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Anodically Synthesized Self Aligned TiO₂ Nanotube Arrays and The Effect of Electrochemical Parameters on Tube Morphology*. Mater Chem Phys [serial online] 2012;132(2-3):957-66. Retrieved January 15, 2014, from URL:<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058411010698>.
55. Liang Hai-Chao, Li Xiang-Zhong. *Effects of Structure of Anodic TiO₂ Nanotube Arrays on Photocatalytic Activity for the Degradation of 2,3-Dichlorophenol in Aqueous Solution*. J Hazard Mater [serial online] 2009;62(2-3):1415-22. Retrieved January 15, 2014, from URL:<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389408009138>.
56. ดาราวรรณ เพ็ชรช้าง. ผลของความดันก๊าซในโตรเจนต่อสมบัติของฟิล์มไทเทเนียมไนไตรด์ที่เตรียมด้วยเทคนิคการอาร์คของแคโทดในสุญญากาศสำหรับไบโพลาร์เพลตในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตรอน [วิทยานิพนธ์ วท.ม. สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์]. เชียงใหม่: คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่; 2554.
57. Bumajdad Ali, Madkour Metwally, Abdel-Moneam Yasser, El-Kemary Maged. *Nanostructured Mesoporous Au/TiO₂ for Photocatalytic Degradation of a Textil Dye: The Effect of Size Similarity of the Deposited Au with that of TiO₂ Pores*. J Mater Sci [serial online] 2013;49(4):1743-54. Retrieved April 5, 2014, from URL:<http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10853-013-7861-0>.
58. Jovic Vedran, Chen Wan-Ting, Sun-Warterhouse Dongxiao, Blackford Marh G, Idriss Hicham, Waterhouse Geoffrey IN. *Effect of Gold Loading and TiO₂ Support Composition on the Activity of Au/TiO₂ Photocatalysts for H₂ Production from Ethanol-Water Mixtures*. Journal of Catalysis [serial online] 2013;305:307-17. Retrieved April 5, 2014, from URL:<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002195171300211X>

59. Mrowetz Marta, Villa Alberto, Prati Laura, Selli Elena. *Effects of Au Nanoparticles on TiO_2 in the Photocatalytic Degradation of an Azo Dye*. Gold Bulletin [serial online] 2007;40(2):154-60. Retrieved April 5, 2014, from URL:<http://www.link.springer.com/article/10.1007%2F03215573#page-1>.
60. Rashad MM, Elsayed EM, Al-Kotb MS, Shalan AE. *The Structural, Optical, Magnetic and Photocatalytic Properties of Transition Metal Ions Doped TiO_2 Nanoparticles*. J Alloy Compd [serial online] 2013;581:71-8. Retrieved March 12, 2014, from URL:<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092583881301654X>.
61. Valencia Sergio, Marin Juan Miguel Marin, Restrepo Gloria. *Study of the Bandgap of Synthesized Titanium Dioxide Nanoparticles Using the Sol-Gel Method and a Hydrothermal Treatment*. The Open Materials Science Journal [serial online] 2010;4:9-14. Retrieved May 15, 2013, from URL:<http://benthamscience.com/open/tomsj/articles/V004/SI0001TOMSJ/9TOMSJ.pdf>
62. Yang Yiyun, Chen Shaowei. *Surface Manipulation of the Electronic Energy of Subnanometer-Sized Gold Cluster: An Electrochemical and Spectroscopic Investigation*. Nano Letters [serial online] 2002;3(1):75-9. Retrieved April 3, 2014, from URL:<http://chen.chemistry.ucsc.edu/Au11-C12.pdf>
63. Li XZ, Li FB. *Study of Au/Au^{3+} - TiO_2 Photocatalysts toward Visible Photooxidation for Water and Wastewater Treatment*. Environ Sci Technol [serial online] 2001; 35(11): 2381-87. Retrieved April 9, 2014, from URL:<http://pubs.acs.org/doi/pdf/101021/es001752w>.



ภาคผนวก ก

ทฤษฎี Kubelka และ Munk

ทฤษฎี Kubelka และ Munk ได้เสนอระบบสมการเชิงอนุพันธ์โดยอ้างจากรูปแบบของการกระจายแสงภายในชั้นของผิวเคลือบ ซึ่งได้กล่าวไว้ในบทที่ 2

กำหนดให้ i คือฟลักซ์แสง ที่เคลื่อนที่ในทิศลง j คือ ฟลักซ์แสง ที่เคลื่อนที่ในทิศขึ้นผ่านชั้นบางที่มีความหนา dx

$$-di = -(s + r)idx + rjdx \quad (ก1)$$

$$dj = -(s + r)jdx + ridx \quad (ก2)$$

โดย s คือ สัมประสิทธิ์การดูดกลืน

k คือ สัมประสิทธิ์การกระเจิง

นำสมการที่ ก1 คูณด้วย $\frac{1}{i}$

$$-\frac{1}{i}di = -(s + r)dx + rhdx \quad (ก3)$$

นำสมการที่ ก2 คูณด้วย $\frac{1}{j}$

$$\frac{1}{j}dj = -(s + r)dx + \frac{r}{h}dx \quad (ก4)$$

$$\text{โดย } h = \frac{j}{i}$$

ผลรวมของสมการที่ ก3 และ สมการที่ ก4 จะได้

$$-\frac{1}{i}di + \frac{1}{j}dj = -2(s + r)dx + \left(\frac{r}{h} + rh\right)dx$$

$$d\ln\left(\frac{j}{i}\right) = \left[-2(s + r) + \frac{r}{h} + \frac{rh^2}{h}\right]dx$$

$$d\ln h = \frac{1}{h}[rh^2 - 2(s + r)h + r]dx$$

$$\frac{1}{h} dh = \frac{1}{h} [rh^2 - 2(s+r)h + r] dx$$

$$dh = [rh^2 - 2(s+r)h + r] dx \quad (n5)$$

ทำการ Integrate สมการที่ n5

โดยกำหนดเงื่อนไขขอบเขต:

$$x = X, h = R \text{ (ค่าการสะท้อนที่บนผิวเคลือบ)}$$

และ $x = 0, h = R_g \text{ (ค่าการสะท้อนที่ฐานรอง)}$

X คือ ความหนาของผิวเคลือบ

$$\int_{R_g}^R \frac{dh}{rh^2 - 2(s+r)h + r} = \int_0^X dx$$

$$\int_{R_g}^R \frac{dh}{r \left[h^2 - 2 \left(\frac{s}{r} + 1 \right) h + 1 \right]} = \int_0^X dx \quad (n6)$$

ให้ $a = 1 + \frac{s}{r}$

จากสมการที่ n6 จะได้

$$\int_{R_g}^R \frac{dh}{h^2 - 2ah + 1} = r \int_0^X dx \quad (n7)$$

จาก

$$\int \frac{dx}{ax^2 + bx + c} = \frac{1}{\sqrt{b^2 - 4ac}} \ln \left| \frac{2ax + b - \sqrt{b^2 - 4ac}}{2ax + b + \sqrt{b^2 - 4ac}} \right| \quad (n8)$$

รูปสมการที่ n8 จะได้ผลเฉลยของสมการที่ n7 เป็นไปตามสมการที่ n9

$$\frac{1}{\sqrt{(-2a)^2 - 4}} \left[\ln \left| \frac{2h - 2a - \sqrt{(-2a)^2 - 4}}{2h - 2a + \sqrt{(-2a)^2 - 4}} \right| \right]_{R_g}^R = rx \Big|_0^X$$

$$\ln \left| \frac{h - a - \sqrt{a^2 - 1}}{h - a + \sqrt{a^2 - 1}} \right|_{R_g}^R = (2\sqrt{a^2 - 1}) r X$$

$$\ln \left| \frac{R - a - \sqrt{a^2 - 1}}{R - a + \sqrt{a^2 - 1}} \right| - \ln \left| \frac{R_g - a - \sqrt{a^2 - 1}}{R_g - a + \sqrt{a^2 - 1}} \right| = (2\sqrt{a^2 - 1}) rX$$

$$\ln \left| \frac{R - a - \sqrt{a^2 - 1}}{R - a + \sqrt{a^2 - 1}} \cdot \frac{R_g - a + \sqrt{a^2 - 1}}{R_g - a - \sqrt{a^2 - 1}} \right| = (2\sqrt{a^2 - 1}) rX \quad (ก9)$$

พิจารณา ชั้นผิวเคลือบที่มีความหนานันต์: $X = \infty$ ดังนั้น $R = R_\infty$ จากสมการที่ ก9 จะได้

$$\ln \left| \frac{R_\infty - a - \sqrt{a^2 - 1}}{R_\infty - a + \sqrt{a^2 - 1}} \cdot \frac{R_g - a + \sqrt{a^2 - 1}}{R_g - a - \sqrt{a^2 - 1}} \right| = \infty$$

$$\frac{R_\infty - a - \sqrt{a^2 - 1}}{R_\infty - a + \sqrt{a^2 - 1}} \cdot \frac{R_g - a + \sqrt{a^2 - 1}}{R_g - a - \sqrt{a^2 - 1}} = \exp(\infty) = \infty \quad (ก10)$$

ดังนั้น จากสมการที่ ก10 จะได้

$$(R_\infty - a + \sqrt{a^2 - 1})(R_g - a - \sqrt{a^2 - 1}) = 0$$

$$R_\infty = a - \sqrt{a^2 - 1} \quad (ก11)$$

ผลเฉลยสมการที่ ก11 เป็นไปตามสมการที่ ก12

$$a^2 - 2aR_\infty + R_\infty^2 = a^2 - 1$$

$$R_\infty^2 + 1 = 2aR_\infty$$

$$a = \frac{R_\infty^2 + 1}{2R_\infty} \quad (ก12)$$

จาก $a = 1 + \frac{s}{r}$ สมการที่ ก12 จะได้

$$1 + \frac{s}{r} = \frac{R_\infty^2 + 1}{2R_\infty}$$

$$\frac{s}{r} = \frac{R_\infty^2 + 1 - 2R_\infty}{2R_\infty}$$

$$\frac{s}{r} = \frac{(R_\infty - 1)^2}{2R_\infty} \quad (ก13)$$

สมการที่ ก13 เรียกว่า ฟังก์ชันของ Kubelka และ Munk $[F(R_\infty)]$

ภาคผนวก ข

แถบช่องว่างพลังงาน

สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง

สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (α) คือ อัตราการลดลงของความเข้มของแสงต่อหนึ่งหน่วยระยะทาง

$$\alpha = - \left(\frac{dI}{dz} \right) \cdot \left(\frac{1}{I} \right) \quad (ข1)$$

เมื่อแสงที่มีความเข้ม I_0 เคลื่อนที่เข้าไปในตัวกลางตามแกน z ความเข้มของแสง ณ ตำแหน่ง z ลดลงเนื่องจากแสงถูกดูดกลืน

$$I = I_0 \exp(-\alpha z) \quad (ข2)$$

เนื่องจากความเข้มของแสง I คือพลังงานของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่เคลื่อนที่ผ่านระนาบ xy หนึ่งหน่วยพื้นที่ในหนึ่งหน่วยเวลา ซึ่งมีค่าเท่ากับ Poynting vector $\mathbf{E} \times \mathbf{H}$ ในทิศ z ดังนั้น ความเข้มของสนามไฟฟ้าแปรตามกำลังสองของสนามไฟฟ้า

$$I \propto E_x^2 \quad (ข3)$$

แสงเป็นระนาบคลื่นเคลื่อนที่ไปตามแนวแกน z ดังนั้นสนามไฟฟ้า E_x เป็นไปตามสมการที่ ข4

$$E_x = E_0 \exp\left(-\frac{\omega k_i}{c} z\right) \exp\left[i\omega\left(\frac{n_i}{c} z - t\right)\right] \quad (ข4)$$

จากสมการที่ ข2 ข3 และ ข4 จะได้สัมประสิทธิ์การดูดกลืน

$$\alpha = \frac{2\omega k_i}{c} = \frac{4\pi k_i}{\lambda} \quad (ข5)$$

พิจารณาสภาพยอมทางไฟฟ้า (ϵ_i) จากสมการที่ ข5 จะได้

$$\alpha = \frac{\omega \epsilon_i}{cn_i} \quad (ข6)$$

ความสัมพันธ์ระหว่างสภาพยอมส่วนจินตภาพกับความหนาแน่นร่วมสถานะ

พิจารณา Fermi Golden's Rule แสดงความเป็นไปได้ของการเปลี่ยนสถานะพลังงานจากแถบเวเลนซ์ไปยังแถบนำไฟฟ้า ดังสมการ

$$w_{cv} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{e}{mc} \right)^2 A_0^2 |P_{cv}|^2 D_j \quad (17)$$

พิจารณา พลังงานโฟตอนเคลื่อนที่เข้าไปในตัวกลาง จะถูกดูดกลืนในตัวกลางต่อหนึ่งหน่วยเวลาและหนึ่งปริมาตร ($w_{cv}\hbar\omega$) ดังนั้น

$$w_{cv}\hbar\omega = \frac{1}{2} \omega \epsilon_i \epsilon_0 E_0^2 \quad (18)$$

จากความสัมพันธ์ระหว่างสนามไฟฟ้ากับ vector potential (A) นั่นคือ $E_0 = \omega A_0$

จากสมการ 17 และ 18 จะได้

$$\epsilon_i = C_1 \frac{1}{\omega^2} |P_{cv}|^2 D_j \quad (19)$$

โดย P_{cv} คือ Transition matrix element

D_j คือ ความหนาแน่นร่วมสถานะ

ความหนาแน่นร่วมสถานะ

ความหนาแน่นร่วมสถานะ คือ จำนวนสถานะของอิเล็กตรอนที่อยู่ในแถบนำไฟฟ้าและแถบเวเลนซ์ซึ่งถูกแยกโดยแถบช่องว่างพลังงาน

$$D_j = \frac{2}{(2\pi)^3} \int \frac{ds}{|\nabla_k(E_c - E_v)|} \quad (110)$$

พิจารณาพลังงานแถบนำไฟฟ้า (E_c)

$$E_c = E_g + \frac{\hbar^2 k_c^2}{2m_e^*} \quad (111)$$

พิจารณาพลังงานแถบเวเลนซ์ (E_v)

$$E_v = -\frac{\hbar^2 k_v^2}{2m_h^*} \quad (112)$$

จากกฎอนุรักษ์โมเมนตัม จะได้ว่า

$$k_c = k_v \quad (113)$$

จากกฎอนุรักษ์พลังงาน

$$E_v + \hbar\omega = E_c \quad (114)$$

ดังนั้น

$$E_c - E_v - \hbar\omega = 0 \quad (115)$$

แทนสมการที่ 111 และ 112 ในสมการที่ 115

$$E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} - \hbar\omega = 0 \quad (116)$$

จาก reduced effective mass (m^*) จะได้

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \quad (117)$$

จากสมการที่ 116 และ 117 จะได้

$$E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} = \hbar\omega \quad (118)$$

จำนวนของสถานะพลังงานในช่วงความถี่ $\omega \rightarrow \omega + d\omega$ ถูกกำหนดค่าโดย $\rho(\omega)d\omega$ ดังนั้นจำนวนของสถานะพลังงาน คือ ฟังก์ชันของความหนาแน่นของสถานะใน k space ดังนั้น

$$\rho(\omega)d\omega = \rho_k \Delta k \quad (119)$$

โดย $\Delta k = 4\pi k^2 dk$ และ $dk = k_1 - k$

เมื่อพิจารณาสถานะพลังงานในช่วง $\omega \rightarrow \omega + d\omega$ ดังนั้น $k = k_1$ จะได้สมการที่ 120

$$E_g + \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m^*} = \hbar\omega + \hbar d\omega \quad (120)$$

สมการที่ 120 ลบด้วยสมการที่ 118 จะได้

$$k_1^2 - k^2 = \frac{2m^*}{\hbar} d\omega \quad (121)$$

จาก $dk = k_1 - k$ และพบว่าค่า $(dk)^2$ มีค่าน้อยมาก ดังนั้น

$$(k + dk)^2 = k^2 + \frac{2m^*}{\hbar} d\omega \quad (122)$$

$$dk = \frac{m^*}{\hbar k} d\omega \quad (123)$$

และจาก

$$\Delta k = 4\pi k^2 dk = \frac{4\pi k m^*}{\hbar} d\omega$$

จากสมการที่ 110 และ 119 จะได้

$$D_j = \rho(\omega) = \frac{2}{(2\pi)^3} \cdot \frac{4\pi m^*}{\hbar} \left[\frac{2m^*}{\hbar^2} (\hbar\omega - E_g) \right]^{1/2} d\omega \quad (124)$$

$$D_j = \frac{1}{2\pi^2 \hbar^2} (2m^*)^{3/2} (\hbar\omega - E_g)^{1/2} \quad (125)$$

ความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงและแถบช่องว่างพลังงาน

พิจารณาสมการที่ ๒๑ และ ๒๕ จะได้ความสัมพันธ์เป็นไปตามสมการที่ ๒

$$\epsilon_i = C_2 \cdot \frac{1}{(\hbar\omega)^2} (\hbar\omega - E_g)^{1/2} \quad (๒๖)$$

กำหนดให้ C_2 เป็นค่าคงที่
 $|P_{cv}|^2$ ในสมการที่ ๒๑ เป็นค่าคงที่

นำสมการที่ ๒๖ แทนลงในสมการที่ ๒๖ จะได้ ดังสมการที่ ๒๗

$$\alpha(\hbar\omega) = C(\hbar\omega - E_g)^{1/2} \quad (๒๗)$$

โดย C คือค่าคงที่
 สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงสัมพันธ์กับแถบช่องว่างพลังงาน ดังสมการที่ ๒๓๐

$$\alpha(\hbar\omega) = C(\hbar\omega - E_g)^p \quad (๒๘)$$

โดย p คือ Band gap transition



ประวัติย่อผู้วิจัย

ชื่อ ชื่อสกุล	นางสาววรมน แห่หงษ์
วัน เดือน ปีเกิด	31 ธันวาคม 2523
สถานที่เกิด	สุรินทร์
สถานที่อยู่ปัจจุบัน	7 แยก 3-10-3 ซ.นวมินทร์ 74 ถ.นวมินทร์ แขวงคันนายาว เขตคันนายาว กรุงเทพฯ 10230

ประวัติการศึกษา

พ.ศ.2541	ระดับมัธยมศึกษาตอนปลาย จาก โรงเรียนสิรินธร จ.สุรินทร์
พ.ศ.2545	วิทยาศาสตร์บัณฑิต (ฟิสิกส์) จาก มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
พ.ศ.2557	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (สาขาวิชาฟิสิกส์) จาก มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ