

ผลกระทบของศักย์ไฟฟ้าที่มีต่อขนาดของรูพรุนระดับนาโนในการสร้างแม่แบบ
อะลูมิเนียมออกไซด์ด้วยกระบวนการแอโนไดซ์เซชัน



ปริญญาานิพนธ์
ของ
อรรณวิทย์ สุปัติ

เสนอต่อบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาการศึกษามหาบัณฑิต สาขาฟิสิกส์

เมษายน 2558

ผลกระทบของศักย์ไฟฟ้าที่มีต่อขนาดของรูพรุนระดับนาโนในการสร้างแม่แบบ
อะลูมิเนียมออกไซด์ด้วยกระบวนการแอโนไดซ์เซชัน



ปริญญานิพนธ์
ของ
อรรณวิทย์ สุปัตติ

เสนอต่อบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาการศึกษามหาบัณฑิต สาขาฟิสิกส์

เมษายน 2558

ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

ผลกระทบของศักย์ไฟฟ้าที่มีต่อขนาดของรูพรุนระดับนาโนในการสร้างแม่แบบ
อะลูมิเนียมออกไซด์ด้วยกระบวนการแอโนไดซ์เซชัน



เสนอต่อบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาการศึกษามหาบัณฑิต สาขาฟิสิกส์

เมษายน 2558

EFFECT OF APPLIED VOLTAGE ON PORE SIZE FOR FABICATION NANOPOROUS
TEMPLATE BY ANODIZATION PROCESS



Presented in Partial Fulfillment of the Requirement for the
Master Degree in Physics
at Srinakharinwirot University
April 2015

อรรถวิทย์ สุปัติ. (2558). ผลกระทบของศักย์ไฟฟ้าที่มีต่อขนาดของรูพรุนระดับนาโนในการสร้างแม่แบบ อะลูมิเนียมออกไซด์ด้วยกระบวนการแอโนไดซ์เซชัน. ปริญญาานิพนธ์ กศ.ม (ฟิสิกส์) กรุงเทพฯ: บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ. อาจารย์ที่ปรึกษาปริญญาานิพนธ์: ดร. ภูณิศรา ลิ้มนนทกุล.

ในงานวิจัยนี้ ทำการเตรียมโครงสร้างรูพรุนระดับนาโนด้วยกระบวนการแอโนไดซ์เซชันแบบ 2 ขั้นตอนภายใต้สภาวะ 0 องศาเซลเซียส โดยใช้กรดออกซาลิกความเข้มข้น 0.3 โมลาร์เป็นสายละลายอิเล็กโทรไลต์ ทำการศึกษาผลกระทบของศักย์ไฟฟ้าที่มีผลต่อโครงสร้างรูพรุนโดยปรับค่าศักย์ไฟฟ้าในกระบวนการเป็น 30 35 40 45 และ 50 โวลต์ จากกาวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวและลักษณะของรูพรุนระดับนาโนด้วยเทคนิคการวัดโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning Electron Microscopy: FE-SEM) พบว่าขนาดของรูพรุนและระยะห่างระหว่างรูพรุนจะมีค่าที่เพิ่มขึ้น เมื่อศักย์ไฟฟ้าในกระบวนการแอโนไดซ์เซชันเพิ่มขึ้น

ในส่วนของการนำไปใช้ แม่แบบรูพรุนที่เตรียมได้ถูกนำไปประยุกต์ใช้เป็นพื้นผิวขยายสัญญาณรามาน โดยทำการเคลือบอนุภาคนาโนของเงิน (AgNPs) ลงบนโครงสร้างรูพรุนนาโนด้วยกระบวนการสเปตเตอร์ (3D-hybrid SERS) ซึ่งโครงสร้างรูพรุนนาโนจะช่วยป้องกันไม่ให้อนุภาคของเงินเกิดการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนในขณะทำการเคลือบ ส่งผลให้ 3D-hybrid SERS มีประสิทธิภาพการขยายสัญญาณรามานที่สูง ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับ SERS ทั่วไปพบว่า 3D-hybrid SERS สามารถขยายสัญญาณรามานของสารละลายเมทิลีนบลูที่มีความเข้มข้น 5×10^{-6} โมลาร์ ได้ แต่ SERS ทั่วไปสามารถขยายสัญญาณรามานของสารละลายเมทิลีนบลูได้ได้เพียงที่ความเข้มข้น 5×10^{-4} โมลาร์ เท่านั้น จึงทำให้เราประสบความสำเร็จในการลดต้นทุนการผลิตและเพิ่มประสิทธิภาพการขยายสัญญาณรามานของ SERS ได้

Attawit Supatti. (2015). *Effect of Applied Voltage on Pore size for Fabrication Nanoporous template by Anodization Process*. Master thesis, M.Ed. (Physics). Bangkok: Graduate School, Srinakharinwirot University. Advisor Committee: Dr. Puenisara Limnonthakul.

In this report, we describe a fabrication nanoporous Anodic aluminum oxide (AAO) template by using anodization method. The process was carried out in 0.3M oxalic acid at low-temperature and various potentials: 30, 35, 40, 45, 50V. The nanostructure was investigated by a field emission electron microscope (FE-SEM), The results showed that the porous diameter and the inter-porous distance were linearly increased with the increase in the voltage potentials.

The application of AAO template is used for surface-enhanced Raman scattering (SERS) substrates by silver nanoparticles embedded which prepared by sputtering method (3D-hybrid SERS). To investigate the structures effect on the SERS activities, the AgNPs were deposited on the AAO nanoporous templates. The AAO template clearly had a major role in preventing the coalescence of the deposited AgNPs in order to achieve the highest Raman enhancement. In comparison, Our SERS substrate can detect at lower concentration less than 10^{-6} M whereas the commercial SERS can detect only 10^{-4} M. We have demonstrated low cost and highly efficient 3D-hybrid SERS substrates based on the prepared AAO template decorated with the silver nanoparticles (AgNPs)

ปริญญานิพนธ์

เรื่อง

ผลกระทบของศักย์ไฟฟ้าที่มีต่อขนาดของรูพรุนระดับนาโนในการสร้างแม่แบบ
อะลูมิเนียมออกไซด์ด้วยกระบวนการแอโนไดซ์เซชัน

ของ

อรรณวิทย์ สุปัติ

ได้รับอนุมัติจากบัณฑิตวิทยาลัยให้นับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาการศึกษามหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์

ของมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

..... คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

(รองศาสตราจารย์ ดร.สมชาย สันติวัฒนกุล)

วันที่.....เดือน.....พ.ศ. 2557

อาจารย์ที่ปรึกษาปริญญานิพนธ์

คณะกรรมการสอบปากเปล่า

.....ที่ปรึกษา

.....ประธาน

(อาจารย์ ดร. ภูนิศรา ลิ้มนนทกุล)

(อาจารย์ ดร. โชคชัย พุทธรักษา)

.....กรรมการ

(อาจารย์ ดร. ภูนิศรา ลิ้มนนทกุล)

.....กรรมการ

(ดร. มติ ห่อประทุม)

งานนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัย

จาก

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ



ประกาศคุณูปการ

ปริญญานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ดีซึ่งได้รับการสนับสนุนจากบุคคลหลายท่าน ทั้งนี้ผู้วิจัยขอขอบคุณ ดร. ภูณิศรา ลิ้มนนทกุล ซึ่งให้เกียรติเป็นอาจารย์ที่ปรึกษา คอยชี้แนะให้ความรู้และแนวทางการแก้ปัญหาระยะเวลาในการทำปริญญานิพนธ์ฉบับนี้ ขอขอบคุณ ดร.มติ ห่อประทุม ที่ให้คำแนะนำในการดำเนินงานวิจัย อบรมสั่งสอนหลักการทำงานวิจัย คอยช่วยเหลือและให้กำลังใจในยามที่ประสบปัญหาในการดำเนินงานครั้งนี้ พร้อมทั้งยังช่วยตรวจรูปเล่มปริญญานิพนธ์ ขอขอบคุณท่านอาจารย์มาโนชญ์ เสงี่ยมวัฒนะสำหรับคำแนะนำต่างๆ และยังสละเวลาในการเข้าร่วมการสอบปากเปล่า ขอขอบคุณ ดร.อารียา เอี่ยมบุญ ดร.สมบุญธ คงเพชรศักดิ์ และ ดร.โชคชัย พุทธรักษา ที่ได้กรุณาให้คำแนะนำเกี่ยวกับปริญญานิพนธ์

ขอขอบคุณ ดร.พงศ์พันธ์ จินดาอุดม หัวหน้าห้องปฏิบัติการเทคโนโลยีฟิล์มบางเชิงแสง (OTL) ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (NECTEC) ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้สถานที่และอุปกรณ์ต่างๆ ได้แก่ ระบบแอโนไดซ์เซชัน ระบบสเป็คเตอริง รุ่น ATC 2000F ของบริษัท AJA International และ เครื่องรามานรุ่น EZ Raman ของบริษัท Enwave Optronic และขอขอบคุณนักวิจัยภายในห้องวิจัยแห่งนี้ ได้แก่ คุณวิยะพล พัฒนะเศรษฐกุล ดร. พัทธชัย เอี่ยมชัย ดร.นพดล นันทวงศ์ และ คุณศุภชัยศรีณ ลิ้มวิเชียร ที่คอยให้ความช่วยเหลือและคอยให้คำแนะนำในขณะปฏิบัติงานครั้งนี้ เพื่อให้ปริญญานิพนธ์มีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น ขอขอบคุณเพื่อนๆ ต่างมหาวิทยาลัยทุกท่านที่คอยให้ความช่วยเหลือ ขอขอบคุณนางสาวสายรุ้ง ทองสูง นางสาวสาริสา จำรูญศิริ นางสาวกนิษฐา วงศ์สว่างกุล นางสาวสุนิสา ทองมหา นายพิเชษฐ วังสานราชิปป และ นายสุกฤตยะ เจษฎาลักษณ์ ที่คอยช่วยงานตลอดการดำเนินงานวิจัยครั้งนี้

สุดท้ายนี้ขอขอบคุณอาจารย์ทุกท่านในภาควิชาฟิสิกส์ ที่ให้ความรู้และคำปรึกษา ขอขอบพระคุณบิดา มารดา และพี่ชายที่แสนดี ที่คอยสนับสนุนและให้กำลังใจในทุกๆ ด้านด้วยดีตลอดมา ประโยชน์อันใดที่ได้จากงานวิจัยในครั้งนี้ ย่อมเป็นผลจากความกรุณาของท่านที่กล่าวมา

อรรณวิทย์ สุปัติ

สารบัญ

บทที่	หน้า
1 บทนำ.....	1
ภูมิหลัง.....	1
จุดมุ่งหมายของการวิจัย.....	4
ขอบเขตของการวิจัย.....	4
ความสำคัญของการวิจัย.....	5
ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	5
2 แนวคิด ทฤษฎี งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	7
อะลูมิเนียมและอะลูมิเนียมออกไซด์.....	7
การเคลือบฟิล์มบาง.....	9
การเคลือบไอที่อาศัยหลักการทางกายภาพ.....	9
การเคลือบไอที่อาศัยหลักการทางเคมี.....	9
กระบวนการแอโนไดซ์เซชันของอะลูมิเนียมออกไซด์.....	10
หลักการแอโนไดซ์ของอะลูมิเนียมออกไซด์.....	10
กระบวนการแอโนไดซ์เซชันในการสร้างรูพรุนนาโนของอะลูมิเนียมออกไซด์.....	13
เทอร์โมไดนามิกส์กับการเกิดรูพรุน.....	15
ปัจจัยที่ส่งผลต่อกระบวนการแอโนไดซ์เซชัน.....	17
นิยามรูพรุนระดับนาโน (nanoporous).....	18
คุณสมบัติของวัสดุที่มีลักษณะรูพรุนระดับนาโน.....	19
การขัดผิวด้วยกระบวนการทางไฟฟ้า.....	20
องค์ประกอบของการขัดผิวด้วยกระบวนการทางไฟฟ้าเคมี.....	21
หลักการเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์.....	23
กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (AFM)	24
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FE-SEM).....	28
รามานสเปกโตรสโคปี (Raman Spectroscopy)	32
เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	36

สารบัญ (ต่อ)

บทที่	หน้า
3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	37
วัสดุอุปกรณ์และสารเคมี.....	37
สถานที่ดำเนินงานวิจัย.....	38
ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	38
ทดสอบประสิทธิภาพการขยายสัญญาณรามานและวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิว.....	43
4 การดำเนินงานวิจัยและผลการดำเนินงานวิจัย.....	46
ศึกษาการเตรียมโครงสร้างรูพรุนบนแผ่นอะลูมิเนียมฟอยล์ด้วยกระบวนการ แอโนไดซ์เซชัน.....	47
ศึกษาอิทธิพลของศักย์ไฟฟ้าที่ส่งผลต่อการขัดผิวด้วยกระบวนการทางไฟฟ้า ของแผ่นอะลูมิเนียมฟอยล์.....	47
ศึกษาอิทธิพลของการขัดผิวด้วยกระบวนการทางไฟฟ้าที่ส่งผลต่อโครงสร้างรู พรุนออกไซด์บนแผ่นอะลูมิเนียมฟอยล์.....	49
ศึกษาอิทธิพลของศักย์ไฟฟ้าในกระบวนการแอโนไดซ์เซชันที่ส่งผลต่อ โครงสร้างรูพรุนออกไซด์บนแผ่นอะลูมิเนียมฟอยล์.....	53
ศึกษาการเตรียมโครงสร้างรูพรุนบนฟิล์มบางอะลูมิเนียมด้วยกระบวนการแอโน ไดซ์เซชัน.....	59
ศึกษาการเตรียมฟิล์มบางอะลูมิเนียมด้วยวิธีการดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง....	59
ศึกษาอิทธิพลของศักย์ไฟฟ้าในกระบวนการแอโนไดซ์เซชันที่ส่งผลต่อ โครงสร้างรูพรุนออกไซด์บนฟิล์มบางอะลูมิเนียม.....	63
ศึกษาการนำแม่แบบรูพรุนไปประยุกต์ใช้เป็นพื้นผิวขยายสัญญาณรามาน (Surface-Enhanced Raman Scattering: SERS).....	69
การพัฒนาพื้นผิวขยายสัญญาณรามาน (SERS) จากแม่แบบ AAO ที่เตรียม จากแผ่นอะลูมิเนียมฟอยล์.....	70
ศึกษาประสิทธิภาพการขยายสัญญาณรามานของ 3D-Hybrid SERS ที่ เตรียมจากแม่แบบ AAO จากอะลูมิเนียมฟอยล์ที่ความต่างศักย์ต่างๆ.....	73

สารบัญ (ต่อ)

บทที่	หน้า
4 (ต่อ)	
ศึกษาประสิทธิภาพการขยายสัญญาณรามาของ 3D-Hybrid SERS ที่เตรียมจากแม่แบบ AAO จากฟิล์มบางอะลูมิเนียมที่มีความต่างศักย์ต่างๆ...	74
เปรียบเทียบประสิทธิภาพของ 3D-Hybrid SERS ที่เตรียมขึ้นจากอะลูมิเนียมฟอยล์และอะลูมิเนียมฟิล์มบางกับ SERS ทั่วไป.....	75
5 สรุปผลการดำเนินงานวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	77
การเตรียมรูพรุนบนแผ่นอะลูมิเนียมฟอยล์และบนฟิล์มบางอะลูมิเนียม.....	77
อิทธิพลของศักย์ไฟฟ้าในกระบวนการแอโนไดซ์เซชันที่ส่งผลต่อโครงสร้างรูพรุนแอโนดิกอะลูมิเนียมออกไซด์ (AAO).....	77
ประสิทธิภาพในการขยายสัญญาณรามาของเงินบนแผ่น AAO ฟอยล์ และ AAO ฟิล์มบาง (3D-hybrid SERS).....	78
ข้อเสนอแนะ.....	78
บรรณานุกรม.....	80
ประวัติย่อผู้วิจัย.....	83

บัญชีตาราง

ตาราง	หน้า
1 ลักษณะการชนของอิเล็กตรอน.....	29
2 สภาวะในการหาการขัดผิวด้วยกระบวนการทางไฟฟ้า.....	47
3 สภาวะในการทำกระบวนการแอนดิกอะลูมิเนียมออกไซด์.....	50
4 สภาวะในการทำกระบวนการแอนดิกอะลูมิเนียมออกไซด์.....	54
5 สภาวะในการเคลือบฟิล์มบางโครเมียม.....	60
6 สภาวะในการเคลือบฟิล์มบางอะลูมิเนียม.....	60
7 สภาวะในการหากระบวนการแอนดิกอะลูมิเนียมออกไซด์.....	63
8 สภาวะในการเคลือบอนุภาคเงิน.....	69



บัญชีภาพประกอบ

ภาพประกอบ	หน้า
1 โครงสร้างนาโนฮันนี่คอม (Nanohoneycomb).....	3
2 อนุภาคสารเคลือบของทองที่ตกลงบนแม่แบบซึ่ง.....	4
3 โครงสร้างของอะลูมิเนียมออกไซด์.....	8
4 ส่วนประกอบในกระบวนการแอโนไดซ์เซชัน.....	10
5 กระบวนการแอโนไดซ์สามารถก่อให้เกิดชั้นออกไซด์ได้ 2 แบบคือ ชั้นกั้น (barrier-type) และ รูพรุน (porous type).....	11
6 (ก) กราฟความสัมพันธ์ความหนาแน่นกระแสและเวลาที่ใช้ในการทำการแอโนไดซ์ (ข) แผนภาพแสดงการเกิดชั้นกั้นออกไซด์และรูพรุนนาโนของอะลูมิเนียมออกไซด์ ซึ่งถูกแบ่งออกเป็น 4 ช่วง.....	14
7 (ก) อัตราการถ่ายเทพลังงานความร้อนที่ไม่เท่ากัน (ข) ชั้นอะลูมิเนียมออกไซด์เริ่มฟอร์มตัวเป็นรูพรุน.....	16
8 องค์ประกอบของโครงสร้างรูพรุน.....	18
9 แผนภาพจำลองการขัดผิวด้วยกระบวนการทางไฟฟ้า.....	21
10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากับความต่างศักย์..	22
11 แสดงพื้นผิวของชิ้นงานภายหลังขัดผิวด้วยกระบวนการทางไฟฟ้า.....	23
12 กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม.....	24
13 แสดงองค์ประกอบหลักของเครื่องมือ.....	25
14 ลักษณะของแรงกระทำระหว่างอะตอมที่เกิดขึ้นในระยะห่างระหว่างวัตถุต่างกัน..	25
15 การเคลื่อนที่ของเข็มปลายแหลมไปบนผิวงาน ในเทคนิคแบบ contact mode....	26
16 การเคลื่อนที่ของเข็มปลายแหลมไปบนผิวงาน ในเทคนิคแบบ non contac - mode.....	27
17 การเคลื่อนที่ของเข็มปลายแหลมไปบนผิวงาน ในเทคนิคแบบ tapping mode....	27
18 ลักษณะการสั่น (oscillation) คานที่มีเข็มติดอยู่.....	28
19 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	28
20 หลักการทำงานของ SEM.....	31
21 หลักการทำงานของเครื่องรามาาน.....	32
22 การกระเจิงแสงแบบ Rayleigh stroke และ Anti-stroke.....	33

บัญชีภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบ	หน้า
23 หลักการทำงานของพื้นผิวขยายสัญญาณรามาน.....	34
24 กระบวนการสั่นของพลาสมอน (plasmon oscillation) สำหรับอนุภาคทรงกลม..	35
25 ระบบสปีดเตอริงรุ่น AJA INTERNATIONAL, ATC 2000-F แบบ 3 หัว.....	38
26 ส่วนประกอบของระบบแอโนไดซ์เซชัน.....	40
27 ระบบแอโนไดซ์เซชัน.....	41
28 ภาพจำลองกระบวนการเตรียมรูพรุนอะลูมิเนียมออกไซด์บนอะลูมิเนียมฟอยล์...	42
29 ภาพจำลองกระบวนการเตรียมรูพรุนอะลูมิเนียมออกไซด์บนฟิล์มบาง อะลูมิเนียม.....	42
30 เครื่องรามานรุ่น EZ Raman.....	43
31 ส่วนประกอบ Power Supply ของเครื่อง EZ Raman.....	43
32 XYZ translation stage.....	44
33 Laser Probe.....	44
34 แผนภาพการทดสอบประสิทธิภาพการขยายสัญญาณรามาน.....	45
35 ความสัมพันธ์ของค่ากระแสไฟฟ้ากับเวลาภายในกระบวนการขัดผิว.....	48
36 ลักษณะพื้นผิวของแผ่นอะลูมิเนียมฟอยล์ (ก) ไม่ผ่านการขัดผิวด้วยกระบวนการทางไฟฟ้า (ข) ผ่านการขัดผิวด้วยกระบวนการทางไฟฟ้า.....	50
37 ภาพถ่ายลักษณะพื้นผิวของการสร้างรูพรุนอะลูมิเนียมออกไซด์ (ก) ไม่ผ่านการขัดผิวด้วยกระบวนการทางไฟฟ้า (ข) ผ่านการขัดผิวด้วยกระบวนการทางไฟฟ้า.....	51
38 การกระจายตัวแบบเกาส์ (Gaussian distribution) ของขนาดและระยะห่าง ระหว่างรูพรุนออกไซด์ (ก) ไม่ผ่านการขัดผิวด้วยกระบวนการทางไฟฟ้า (ข) ผ่านการขัดผิวด้วยกระบวนการทางไฟฟ้า.....	51
39 การเกิดรูพรุนออกไซด์ในกระบวนการแอโนไดซ์เซชันของแผ่นฟอยล์ที่ไม่ผ่านการ ขัดผิวด้วยกระบวนการทางไฟฟ้า.....	52

บัญชีภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบ	หน้า
40 การเกิดรูพรุนออกไซด์ในกระบวนการแอโนไดซ์เซชันของแผ่นฟอยล์ที่ผ่านการขัดผิวด้วยกระบวนการไฟฟ้า.....	52
41 ภาพถ่ายลักษณะพื้นผิวของการสร้างรูพรุนอะลูมิเนียมออกไซด์แต่ละขั้นตอน.....	53
42 ภาพถ่ายลักษณะพื้นผิวของการสร้างรูพรุนอะลูมิเนียมออกไซด์ ที่เตรียมจากกระบวนการแอโนไดซ์เซชันที่ค่าความต่างศักย์ต่างๆ.....	54
43 การกระจายตัวแบบเกาส์ (gaussian distribution) ของขนาด และ ระยะห่างระหว่างรูพรุนที่เตรียมจากกระบวนการแอโนไดซ์เซชันที่ค่าความต่างศักย์ต่างๆ.....	55
44 ความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับขนาดและระยะห่างระหว่างรูพรุน.....	56
45 จำลองการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นและความเข้มของสนามไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นเมื่อศักย์ไฟฟ้าสูงขึ้น	
(ก) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเมื่อให้ศักย์ไฟฟ้า	
(ข) จำลองสนามไฟฟ้าที่ค่าศักย์ไฟฟ้ามีค่าต่ำ	
(ค) จำลองสนามไฟฟ้าที่ค่าศักย์ไฟฟ้ามีค่าสูง.....	57
46 ความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับความพรุนของ AAO.....	58
47 การติดตั้งเป้าสารเคลือบอะลูมิเนียม และ โครเมียม.....	59
48 ขณะทำการเคลือบฟิล์มด้วยระบบสเปตเตอร์	
(ก) เคลือบฟิล์มบางโครเมียม (ข) เคลือบฟิล์มบางอะลูมิเนียม.....	60
49 ภาพถ่ายลักษณะสัณฐานวิทยาของฟิล์มบางอะลูมิเนียมก่อนการอบ	
(ก) ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางอะลูมิเนียม	
(ข) ลักษณะภาคตัดขวางของฟิล์มบางอะลูมิเนียม.....	61
50 ภาพถ่ายลักษณะสัณฐานวิทยาของฟิล์มบางอะลูมิเนียมหลังการอบ	
(ก) ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางอะลูมิเนียม	
(ข) ลักษณะภาคตัดขวางของฟิล์มบางอะลูมิเนียม.....	62
51 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางอะลูมิเนียม	
(ก) ฟิล์มบางอะลูมิเนียมที่ไม่ผ่านการอบ	
(ข) ฟิล์มบางอะลูมิเนียมที่ผ่านการอบ.....	62

บัญชีภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบ	หน้า
52 ภาพถ่ายลักษณะพื้นผิวของการสร้างรูพรุนอะลูมิเนียมออกไซด์บนฟิล์มบางอะลูมิเนียมที่เตรียมจากกระบวนการแอโนไดซ์เซชันที่ค่าความต่างศักย์ต่างๆ..	64
53 การกระจายตัวแบบเกาส์ (gaussian distribution) ของขนาดและระยะห่างระหว่างรูพรุนที่เตรียมจากกระบวนการแอโนไดซ์เซชันที่ค่าความต่างศักย์ต่างๆ.....	65
54 ความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับขนาดและระยะห่างระหว่างรูพรุน.....	66
55 ความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับความพรุนของ AAO.....	67
56 ความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับความลึกของรูพรุนออกไซด์.....	68
57 ภาพถ่ายลักษณะพื้นผิวของพื้นผิวขยายสัญญาณรามานที่ต่างกัน (ก) รูพรุนอะลูมิเนียมออกไซด์ (ข) 3D-hybrid SERS (Ag/AAO) (ค) อนุภาคเงินบนแผ่นอะลูมิเนียม (ง) อนุภาคเงินบนแผ่นซิลิกอน.....	70
58 แบบจำลองการจัดเรียงตัวอนุภาคของเงินบนแม่แบบ AAO เมื่อเปรียบเทียบกับแผ่นอะลูมิเนียมฟอยล์และซิลิกอน.....	71
59 ประสิทธิภาพในการขยายสัญญาณรามานของพื้นผิวทั้งสองชนิด.....	71
60 ตำแหน่งในการเกิด Hot Spots ของพื้นผิวขยายสัญญาณรามานที่เตรียมขึ้นจากแม่แบบ AAO (3D-hybrid SERS).....	72
61 การขยายสัญญาณรามานของ 3D-hybrid SERS ที่เตรียมจากแม่แบบ AAO ฟอยล์ที่ค่าความต่างศักย์ต่างๆ.....	73
62 ลักษณะโครงสร้างของ 3D-hybrid SERS ที่เตรียมจากแม่แบบ AAO ฟิล์มบาง...	74
63 การขยายสัญญาณรามานของ 3D-hybrid SERS ที่เตรียมจากแม่แบบ AAO ฟิล์มบางที่ค่าความต่างศักย์ต่างๆ.....	75
64 การขยายสัญญาณรามานของ 3D-hybrid SERS ที่เตรียมจากอะลูมิเนียมฟอยล์และอะลูมิเนียมฟิล์มบาง กับ SERS ทั่วไป.....	76

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ภูมิหลัง

ปัจจุบันวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีมีการพัฒนาไปในระดับที่สามารถออกแบบและสร้างวัสดุที่มีขนาดไมโครเมตรจนถึงนาโนเมตรได้ ส่งผลให้เกิดเครื่องมือและอุปกรณ์ขนาดเล็กที่มีความละเอียดและประสิทธิภาพสูง โดยเทคโนโลยีที่นำวัสดุนาโนมาใช้งานจะถูกเรียกว่านาโนเทคโนโลยี วัสดุนาโนขนาดเล็กระดับนาโนเหล่านี้มีขนาดเท่ากับขนาดของอะตอมหรือโมเลกุล ซึ่งมีค่าเท่ากับ 1 ในพันล้านส่วนของเมตร ส่งผลให้สมบัติด้านต่างๆ ไม่ว่าจะเป็นสมบัติเชิงแสง สมบัติเชิงกล และสมบัติเชิงเคมี จะมีความแตกต่างจากวัสดุที่มีขนาดใหญ่ เมื่อนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมด้านต่างๆ จะช่วยให้มีประสิทธิภาพและประสิทธิผลที่ดีขึ้น เช่น การเติมอนุภาคทองระดับนาโนลงในกระบวนการผลิตพลาสติกจะส่งผลให้ปราศจากของเสียและสารปนเปื้อนที่อาจเกิดขึ้นในระหว่างทำปฏิกิริยา เพราะอนุภาคนาโนของทองสามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีและทำให้เกิดพันธะทางเคมีที่สมบูรณ์ได้ หรือการสร้างหัวตรวจวัดแอลกอฮอล์ที่มีความแม่นยำสูงโดยใช้ทั้งสเต็มที่มีลักษณะเป็นแท่งนาโน เป็นต้น ทั้งนี้ โครงสร้างนาโนที่ทำการศึกษาและพัฒนานั้นมีอยู่หลายรูปแบบเช่นแบบเส้นลวด (nanowire) แบบแท่ง (nanorod) แบบท่อ (nanotube) แบบอนุภาค (nanoparticle) และแบบรูพรุน (nanoporous) จากรูปแบบที่หลากหลายของวัสดุนาโนที่กล่าวมาข้างต้น รูพรุนนาโนถือว่าเป็นโครงสร้างหนึ่งที่มีลักษณะพิเศษกว่ารูปแบบอื่นๆ เนื่องจากเป็นโครงสร้างที่มีพื้นที่ผิวสัมผัสในการทำปฏิกิริยามาก และสามารถนำไปประยุกต์ใช้ประโยชน์ได้อย่างหลากหลาย เช่น นำไปประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์ตรวจวัดแก๊ส¹ ใช้ร่วมกับอุปกรณ์ตรวจวัดสารชีวภาพโดยเทคนิคทางแสง² ใช้เป็นแผ่นขยายสัญญาณรามานในการตรวจวัดสารชีวเคมี³ นอกจากนี้ยังสามารถนำไปใช้เป็นแม่แบบ (template) ในการสร้างโครงสร้าง

¹Ning Han. (2010). The role of anodic aluminum oxide (AAO)/Al composite structure, *Sensors and Actuators*, 144, 267-273.

²Young Jo Kima., John, E., Jonesa, Hao Lia, Helen Yampara-Iquiseb, Guolu Zhengc, Charles, A., et.al. (2013). Three-dimensional (3-D)microfluidic-channel-based DNA biosensor for ultra-sensitive electrochemical detection. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 702, 72-78.

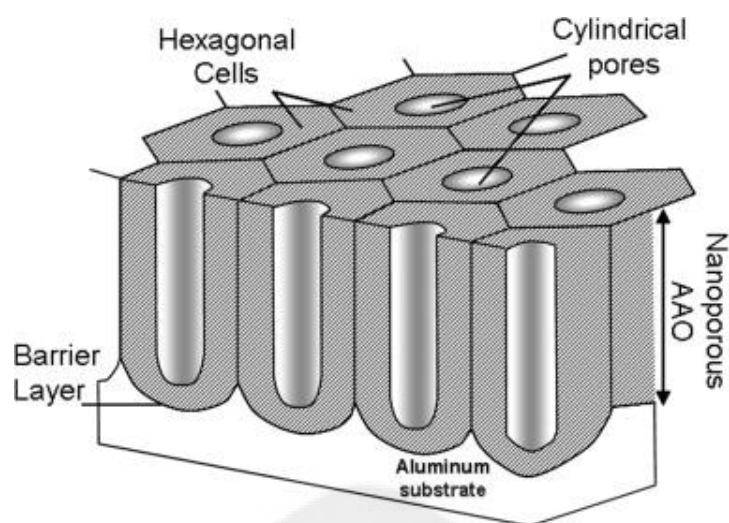
³Lisheng Zhang. Pengxiang Zhang, & Yan Fang. (2007). A new active substrate of surface enhanced Raman scattering and an investigation of its enhanced mechanism. *Analytica Chimica Acta*, 591, 214-218.

นาโนในรูปแบบของวัสดุ 1 มิติ (1-dimension) เช่น ลวดนาโน⁴ ท่อนาโน⁵ ได้อีกด้วย ทั้งนี้การเตรียมรูพรุนนาโนสามารถเตรียมขึ้นได้จากหลายกระบวนการ ซึ่งกระบวนการหนึ่งที่กำลังเป็นที่นิยมในปัจจุบัน คือ กระบวนการแอโนไดซ์เซชัน (Anodization) เนื่องจากลักษณะของรูพรุนที่เกิดจากกระบวนการนี้จะมีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตรและมีลักษณะความกว้างของรูพรุนที่มีขนาดสม่ำเสมอและสามารถเตรียมบนพื้นผิวที่มีขนาดใหญ่ได้ โดยโลหะที่สามารถนำมาทำแอโนไดซ์เซชันนั้นได้หลากหลายชนิด เช่น แทนทาลัม (Tantalum) เซอร์โคเนียม (Zirconium) ทังสเตน (Tungsten) แต่ที่นิยมมากที่สุดก็คือ อะลูมิเนียม (Aluminium) เนื่องจากเป็นโลหะที่มีน้ำหนักเบา มีจุดหลอมเหลวต่ำ และมีสมบัติเชิงกลที่เหมาะสม หาง่ายและราคาถูก อีกทั้งเมื่อนำอะลูมิเนียมมาผ่านกระบวนการแอโนไดซ์เซชันจะทำให้เกิดชั้นฟิล์มของออกไซด์บางๆ ที่บริเวณผิวของอะลูมิเนียมและมีลักษณะเป็นรูพรุนที่มีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตรอีกด้วย ดังนั้นจึงเรียกกระบวนการนี้ว่า แอโนดิก อะลูมิเนียมออกไซด์ (Anodic Aluminium Oxide: AAO)

กระบวนการ AAO ได้มีการศึกษามาตั้งแต่ปีพุทธศักราช 2493 โดย เคลเลอร์และคณะ (Keller, F; Hunter, M. S; & Robinson, D. L. 1953: 414) แต่ลักษณะของรูพรุนมีขนาดไม่สม่ำเสมอ ต่อมาในปีพุทธศักราช 2538 มาสุดะ และ ฟูกุดะ (Masuda, H; & Fukuda, K. 1995:1466-1468) ได้มีการพัฒนากระบวนการ AAO แบบ 2 ขั้นตอนและพบว่า ชั้นฟิล์ม AAO ที่ผ่านกระบวนการนี้จะมีการจัดเรียงตัวของรูพรุนแบบหกเหลี่ยมหรือรังผึ้ง โดยรูพรุนที่มีลักษณะนี้จะเรียกว่า นาโนฮันนี่คอม (nanohoneycomb) แสดงในภาพประกอบ 1 ซึ่งนับได้ว่าเป็นการค้นพบครั้งสำคัญที่สามารถสร้างรูพรุนนาโนที่มีขนาดสม่ำเสมอได้สำเร็จเป็นครั้งแรกจากกระบวนการ AAO ดังนั้นวิธีการนี้จึงได้รับความสนใจจากนักวิจัยอย่างกว้างขวางและมีการพัฒนาอย่างต่อเนื่องจนถึงปัจจุบัน โดยขนาดของรูพรุนสามารถควบคุมได้จากเงื่อนไขในกระบวนการแอโนไดซ์เซชัน เช่น ความเข้มข้นของสารละลาย อุณหภูมิของสารละลาย ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา ศักย์ไฟฟ้าและกระแสที่ใช้

⁴Tu, J.P., Jiang, C.X., Guo, S.Y., Zhu, L.P., & Fu, F.M. (2005). Friction and wear properties of aligned film of amorphous carbon nanorods on anodic aluminum oxide template in vacuum. *Surface and Coatings Technology*, 198, 464-468.

⁵Mun Ja Kim, Tae Young Lee, Jong Hyong Choi, Jong Bae Park, Jin Seung Lee, et.al. (2003). Growth of carbon nanotubes with anodic aluminum oxide formed on the catalytic metal-coated Si substrate. *Diamond and Related Materials*, 11. 870-873.

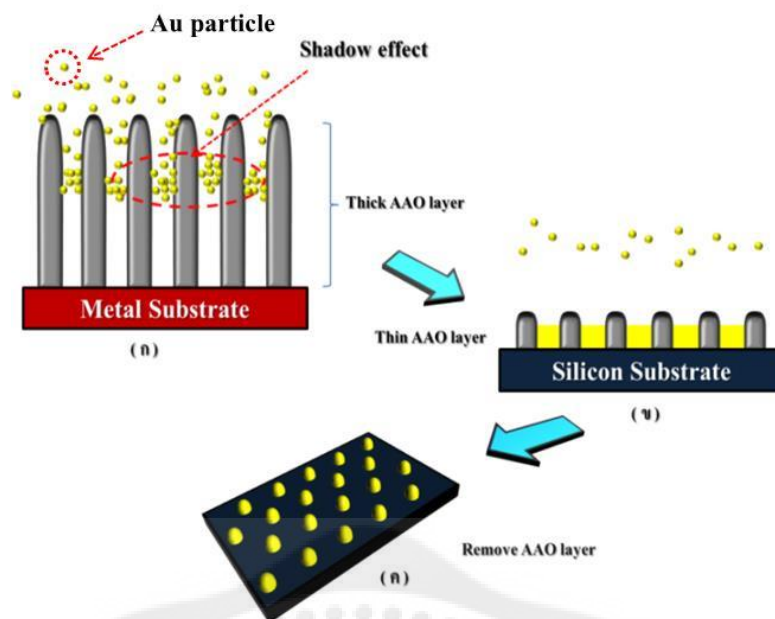


ภาพประกอบ 1 โครงสร้างนาโนฮันนี่คอม (Nanohoneycomb)

ที่มา : Acta Materialia. (2009). Volume 57, Issue 9, Pages 2710–2720

ทั้งนี้ในงานวิจัยทั่วไปจะทำการเตรียมรูพูนนาโนจากแผ่นอะลูมิเนียมซึ่งมีความหนามากกว่า 5 ไมโครเมตร ซึ่งสามารถนำไปใช้ในการสร้างแม่แบบระดับนาโนสำหรับโครงสร้างนาโนในรูปแบบของวัสดุ 1 มิติได้เป็นอย่างดี แต่ก็ยังมีปัญหาเมื่อนำแม่แบบดังกล่าวไปใช้ ร่วมกับกระบวนการเคลือบไอที่อาศัยหลักการทางกายภาพ (Physical Vapor Deposition) เช่นแบบสปัตเตอริง หรือ แบบระเหยสาร เพื่อเตรียมโครงสร้างวัสดุนาโนให้มีระเบียบ (Nanostructure arrays) เนื่องจากแม่แบบที่มีความลึกซึ่งสูงระดับไมโครเมตรนั้น เมื่ออนุภาคนาโนเคลือบที่ต้องการจัดวางอย่างเป็นระเบียบตกลงบนแม่แบบจะเกิดปรากฏการณ์ชาโดว์ (shadow effect) ทำให้สารเคลือบไม่สามารถตกลงไปในตำแหน่งที่ต้องการได้ ดังแสดงในภาพประกอบ 2 ดังนั้นหากสามารถทำให้แม่แบบมีความลึกอยู่ในระดับนาโนเมตรได้ ก็จะสามารถลดปรากฏการณ์ชาโดว์ และจัดเรียงอนุภาคนาโนเคลือบลงในแม่แบบที่ต้องการได้ จึงทำให้ในปัจจุบันนักวิจัยได้ให้ความสนใจในการศึกษาการสร้างนาโนรูพูนจากฟิล์มอะลูมิเนียมมากขึ้น

ในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยต้องการเตรียมแม่แบบอะลูมิเนียมที่มีขนาดรูพูนในระดับนาโนเมตร ด้วยกระบวนการแอโนไดซ์เซชันโดย ศึกษาปัจจัยของศักย์ไฟฟ้า ที่ส่งผลต่อการเกิดรูพูนนาโนและลักษณะของโครงสร้างนาโนบนพื้นผิวอะลูมิเนียมฟิล์มบาง ที่มีความหนาน้อยกว่า 1 ไมโครเมตร ภายใต้กระบวนการ AAO ณ อุณหภูมิต่ำกว่า 5 องศาเซลเซียส และสามารถเข้าใจกระบวนการและความสัมพันธ์ของศักย์ไฟฟ้าที่มีต่อกระบวนการเกิดรูพูนนาโนบนอะลูมิเนียมออกไซด์ได้อย่างถูกต้อง เพื่อเป็นแนวทางในการนำไปประยุกต์ใช้ในงานวิจัยด้านอื่นๆที่เกี่ยวข้องต่อไป



ภาพประกอบ 2 แสดงอนุภาคสารเคลือบของทองที่ตกลงบนแม่แบบซึ่ง (ก) มีความลึกระดับไมโครเมตรจะเกิดปรากฏการณ์ชาโดว์ (ข) มีความลึกระดับนาโนเมตรอนุภาคสามารถจัดเรียงอย่างเป็นระเบียบบนแผ่นรองรับ และ (ค) การจัดเรียงตัวของอนุภาคทองเมื่อทำการกัดเอาชั้น AAO ออกจะเกิดอนุภาคแบบจุด

1.2 จุดมุ่งหมายของการวิจัย

ในการวิจัยครั้งนี้ผู้วิจัยได้ตั้งความมุ่งหมายไว้ดังนี้

1. เข้าใจและสามารถอธิบายการเกิดรูพรุนระดับนาโนเมตรของอะลูมิเนียมออกไซด์ด้วยกระบวนการแอโนไดซ์เซชันได้
2. สร้างแม่แบบอะลูมิเนียมออกไซด์ที่มีขนาดรูพรุนระดับนาโนเมตรและมีเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 100 นาโนเมตรได้
3. วิเคราะห์ความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับขนาดของรูพรุนระดับนาโนเมตรที่เกิดขึ้นได้

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1. เตรียมขั้วตะกั่วที่ใช้ในกระบวนการแอโนไดซ์เซชัน
2. สร้างรูพรุนขนาดนาโนเมตรของฟิล์มอะลูมิเนียมออกไซด์ด้วยกระบวนการแอโนไดซ์เซชันบนแผ่นรองรับที่เป็นอะลูมิเนียมฟอยล์และบนแผ่นรองรับอะลูมิเนียมฟิล์มบางที่มีความหนาแน่นน้อยกว่า 1 ไมโครเมตร ภายใต้เงื่อนไขการแปรค่าศักย์ไฟฟ้า 30 35 40 45 50 โวลต์ ณ อุณหภูมิ 0 °C

3. วิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวและลักษณะของรูพรุนระดับนาโนเมตรด้วยเทคนิคการวัดโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning Electron Microscopy: FE-SEM) และ เทคนิคการวัดโดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (Atomic Force Microscopy: AFM)
4. วิเคราะห์ความสัมพันธ์ของตัวแปรศักย์ไฟฟ้า 30 35 40 45 และ 50 โวลต์ ที่มีผลต่อกระบวนการเกิดรูพรุนระดับนาโนเมตรของฟิล์มอะลูมิเนียมออกไซด์

1.4 ความสำคัญของการวิจัย

สามารถเตรียมรูพรุนขนาดนาโนเมตรของฟิล์มอะลูมิเนียมออกไซด์ด้วยกระบวนการแอโนไดซ์เซชัน โดยมีขนาดของรูพรุนไม่เกิน 100 นาโนเมตร

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

สามารถอธิบายถึงความสัมพันธ์ของศักย์ไฟฟ้า ซึ่งจะนำไปสู่การควบคุมกระบวนการเตรียมโครงสร้างรูพรุนขนาดนาโนเมตรของฟิล์มอะลูมิเนียมออกไซด์จากการบวนการแอโนไดซ์เซชัน และสามารถนำรูพรุนที่ได้ไปประยุกต์ใช้ในงานด้านนาโนเทคโนโลยีต่อไป

นิยามศัพท์เฉพาะ

1. นาโนเทคโนโลยี (Nanotechnology) หมายถึง เทคโนโลยีประยุกต์ซึ่งเกี่ยวข้องกับการจัดการ การสร้าง การสังเคราะห์วัสดุหรืออุปกรณ์ในระดับของอะตอม โมเลกุลหรือชิ้นส่วนที่มีขนาดเล็กในช่วงประมาณ 1 ถึง 100 นาโนเมตร
2. รูพรุนขนาดนาโนเมตร (Nanoporous) หมายถึง ลักษณะของรูพรุน ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในระดับ 1-100 นาโนเมตร
3. แม่แบบ (Template) หมายถึง ต้นแบบหรือโครงสร้างหลักในการผลิตลูกแบบให้มีลักษณะเป็นไปตามต้นแบบนั้นๆ
4. แอโนไดซ์เซชัน (Anodization) หมายถึง กระบวนการทางเคมีไฟฟ้าที่ทำให้เกิดชั้นโลหะออกไซด์ที่บริเวณขั้วแอโนด
5. แอโนดิกอะลูมิเนียมออกไซด์ (AAO) หมายถึง การนำโลหะอะลูมิเนียมไปทำกระบวนการแอโนไดซ์เซชันเพื่อให้เกิดชั้นของอะลูมิเนียมออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นรูพรุนอยู่ในระดับนาโนเมตร

6. พื้นผิวขยายสัญญาณรามาน (SERS) วัสดุที่นำมาใช้เป็นแผ่นรองรับเพื่อช่วยให้การกระเจิงของสัญญาณรามานมีค่าสูงขึ้น
7. 3D-hybrid SERS หมายถึง การนำแม่แบบรูพรุนมาเคลือบด้วยอนุภาคนาของเงินเพื่อประยุกต์ใช้เป็นพื้นผิวขยายสัญญาณรามาน
8. จุด “Hot spots” หมายถึง บริเวณที่มีความหนาแน่นของสนามไฟฟ้าสูง
9. สารละลายเมทิลีนบลู (MB) หมายถึง สารชีวโมเลกุลที่ใช้ทดสอบประสิทธิภาพการขยายสัญญาณรามานของ SERS



บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

เพื่อให้เกิดความรู้ความเข้าใจในการดำเนินงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยได้ศึกษาเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง ซึ่งสามารถแบ่งออกเป็นหัวข้อดังต่อไปนี้

1. อะลูมิเนียมและอะลูมิเนียมออกไซด์
2. เทคโนโลยีฟิล์มบาง
3. กระบวนการแอโนไดซ์เซชันและการเกิดรูพรุนขนาดนาโนเมตรของอะลูมิเนียมออกไซด์
4. การขัดผิวด้วยกระบวนการทางไฟฟ้า
5. รามาน (Raman Spectroscopy) และพื้นผิวขยายสัญญาณรามาน (SERS)
6. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

1. อะลูมิเนียมและอะลูมิเนียมออกไซด์

1.1 อะลูมิเนียม

อะลูมิเนียม (Aluminium, Al) เป็นธาตุที่พบมากที่สุดเป็นอันดับสามรองจากธาตุซิลิคอน พบประมาณร้อยละ 8.0 โดยมวล ซึ่งมักจะรวมตัวอยู่กับธาตุอื่น ๆ มีคุณสมบัติที่เป็นลักษณะทางกายภาพดังนี้

1. เลขอะตอมเท่ากับ 13 และมีมวลอะตอม 26.98 กรัม/โมล
2. ความหนาแน่น 2.70 กรัม/ลบ.ซม.
3. จุดเดือดที่ 2,519 องศาเซลเซียส และจุดหลอมเหลวที่ 660 องศาเซลเซียส
4. เป็นโลหะของแข็ง มีสีขาวเหมือนเงิน เนื้อเป็นมันวาว

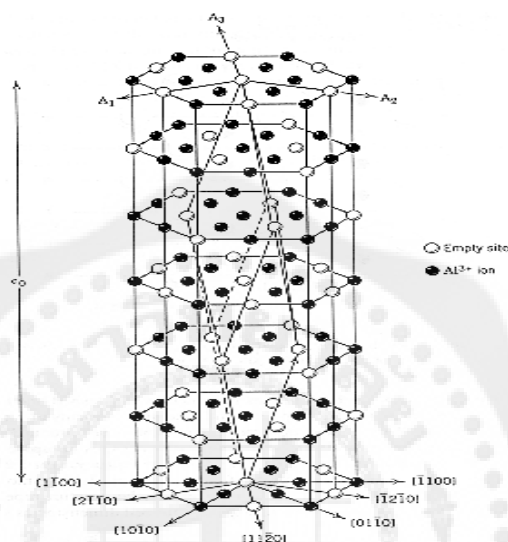
มีข้อดีในการนำไปใช้งาน คือ

1. พบมากในธรรมชาติจึงหาง่ายและราคาถูก
2. น้ำหนักเบา
3. ขึ้นรูปได้ง่าย
4. นำความร้อน และนำไฟฟ้า ได้ดี
5. ทนทานต่อการเกิดสนิมและการผุกร่อน
6. ไม่เป็นสารพิษ

จากคุณสมบัติและข้อดีดังกล่าวข้างต้น ส่งผลให้อะลูมิเนียมมีความสำคัญต่องานอุตสาหกรรมเป็นอย่างมาก เช่น ถูกนำมาใช้เป็นชิ้นส่วนโครงสร้างอุตสาหกรรมอากาศยาน การขนส่ง

และการสร้างอาคาร ซึ่งต้องการวัสดุที่มีน้ำหนักเบา ทนทาน และแข็งแรง เป็นต้น นอกจากนี้ อะลูมิเนียมยังเป็นที่นิยมในการนำไปประยุกต์ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์อีกด้วย แต่ อะลูมิเนียมที่ถูกนำไปใช้เป็นขั้วไฟฟ้าในงานวิจัยนี้ต้องถูกเตรียมด้วยเทคโนโลยีฟิล์มบาง ส่งผลให้มีความหนาอยู่ในระดับไมโครเมตรและส่วนมากจะถูกเคลือบบนพื้นผิวซิลิกอนที่เป็นสารกึ่งตัวนำ

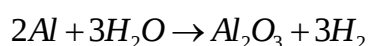
1.2 อะลูมิเนียมออกไซด์



ภาพประกอบ 3 โครงสร้างของอะลูมิเนียมออกไซด์

ที่มา: Chiang.; et.al. (1997). Physical Ceramics. Wiley.

อะลูมิเนียมออกไซด์ (Aluminium Oxide) เป็นสารประกอบเคมีของอะลูมิเนียม และออกซิเจนโดยมีสูตรทางเคมีคือ Al_2O_3 ซึ่งในทางเซรามิกส์และวัสดุศาสตร์จะเรียกว่า อะลูมินา (Alumina) โดยมีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล (hexagonal) แสดงดังภาพประกอบ 3 แต่ในหัวข้อนี้จะขอลำถึงอะลูมิเนียมออกไซด์ที่ปรากฏบนพื้นผิวของโลหะอะลูมิเนียมเมื่อสัมผัสกับอากาศ อันเนื่องมาจากการถูกออกซิไดซ์ในบรรยากาศ สามารถดูปฏิกิริยาเคมีได้จากสมการที่ 1



1

จากสมการที่ 1 จะเห็นว่าอะลูมิเนียมทำปฏิกิริยากับไอน้ำที่อยู่ในบรรยากาศปกติ ก่อให้เกิดอะลูมิเนียมออกไซด์และก๊าซไฮโดรเจน และเนื่องปรากฏการณ์นี้สามารถเกิดขึ้นได้เองจากพลังงาน

ความร้อน ณ อุณหภูมิห้องเท่านั้น อะลูมิเนียมออกไซด์ที่เกิดขึ้นจึงมีความหนาประมาณ 2-5 นาโนเมตร และส่งผลให้อะลูมิเนียมสามารถทนการกัดกร่อนได้ดี ไม่เกิดสนิม อันเนื่องมาจากชั้นออกไซด์นี้

อะลูมิเนียมออกไซด์มีข้อดีคือทนต่อการกัดกร่อน ทนต่ออุณหภูมิสูง มีความแข็งแรงทนทาน เนื่องจากการเกิดพันธะระหว่างอะลูมิเนียมกับออกซิเจน ดังนั้นการทำลายพันธะดังกล่าวจึงต้องใช้พลังงานสูง อะลูมิเนียมออกไซด์จึงถูกนิยมนำไปใช้วัสดุทนไฟในอุตสาหกรรมเซรามิกส์เพราะทนต่ออุณหภูมิสูงได้ และถูกนำไปใช้ในเทคโนโลยีฟิล์มบางเพื่อใช้เป็นชั้นฉนวนระหว่างชั้นขั้วไฟฟ้าและสารกึ่งตัวนำในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์

2. เทคโนโลยีฟิล์มบาง

ฟิล์มบาง หมายถึง ฟิล์มที่มีความหนาในระดับ 10^{-6} ถึง 10^{-9} เมตร โดยปกติจะถูกเตรียมบนผิวของแข็ง ซึ่งเกิดจากกลุ่มอะตอมที่เรียงตัวกันเป็นชั้นบาง ทั้งนี้กระบวนการเตรียมชั้นฟิล์มบางนั้นสามารถแบ่งออกเป็น 2 วิธีหลักๆ ตามหลักการการเกิดฟิล์มบาง ดังนี้

2.1 การเคลือบไอที่อาศัยหลักการทางกายภาพ (Physical Vapor Deposition: PVD)

การเคลือบไอที่อาศัยหลักการทางกายภาพ จำเป็นต้องมีเป้าสารเคลือบ (target) เป็นสารเคลือบเริ่มต้น จากนั้นใช้กระบวนการที่จะสามารถทำให้อะตอมของสารเคลือบสามารถหลุดออกจากเป้าสารเคลือบให้ได้ และเรียกอะตอมสารเคลือบที่ฟุ้งกระจายนี้ว่า ไอสารเคลือบ เมื่อไอสารเคลือบวิ่งเข้าไปจับและยึดติดกับผิวของแผ่นรองรับก็จะก่อให้เกิดชั้นฟิล์มบางบนแผ่นรองรับนั้น ทั้งนี้กระบวนการที่ทำให้เกิดไอสารเคลือบนั้นสามารถทำได้โดยการให้ความร้อน เช่น การให้ความร้อนกระทั่งเกินจุดหลอมเหลวของการกลายเป็นไอ อะตอมสารเคลือบก็จะหลุดออกมา เราเรียกวิธีการเคลือบฟิล์มแบบนี้ว่า การระเหยสารด้วยความร้อน (thermal evaporation) การระเหยสารด้วยลำอิเล็กตรอน (electron beam evaporation) หรือ ใช้หลักการถ่ายเทพลังงานให้กับอะตอมสารเคลือบเมื่ออะตอมสารเคลือบได้รับพลังงานมากกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอม จะทำให้อะตอมสารเคลือบหลุดออกมา เราเรียกวิธีนี้ว่า สเปตเตอริง (sputtering) เป็นต้น

2.2 การเคลือบไอที่อาศัยหลักการทางเคมี (Chemical Vapor Deposition: CVD)

การเคลือบไอที่อาศัยหลักการทางเคมี เป็นวิธีที่ต้องอาศัยปฏิกิริยาเคมีในการก่อให้เกิดไอสารเคลือบตกเคลือบบนแผ่นรองรับที่มีอุณหภูมิสูง ดังนั้นวิธีนี้จึงต้องใช้สารเคมีเป็นสารตั้งต้นเสมอ เช่น การเคลือบแบบจุ่ม (dip coating) เป็นกระบวนการที่ต้องเตรียมสารเคมีตั้งต้นของสารเคลือบ จากนั้นจุ่มแผ่นรองรับลงในสารตั้งต้นแล้วดึงแผ่นรองรับขึ้นมาด้วยอัตราเร็วที่คงที่ ภายใต้ระบบสุญญากาศเพื่อป้องกันการปนเปื้อน สารเคลือบก็จะติดอยู่บนแผ่นรองรับนั้น แต่เนื่องจากวิธีนี้ยากที่จะควบคุมความหนาของฟิล์มที่เตรียมได้

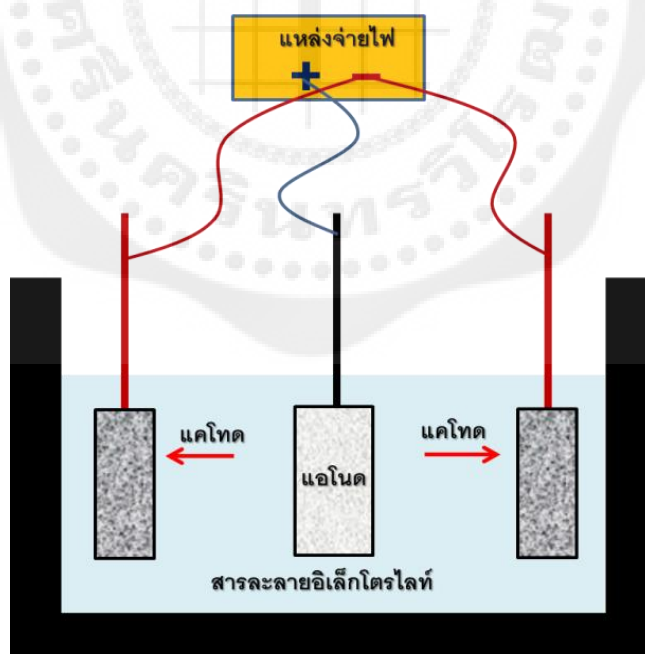
จากกระบวนการเตรียมฟิล์มบางข้างต้น ในงานวิจัยนี้จะใช้การเคลือบไอที่อาศัยหลักการทางกายภาพแบบสเปตเตอริงในการเตรียมอะลูมิเนียมฟิล์มบาง เนื่องจากเป็นกระบวนการที่สามารถเตรียมบนพื้นผิวขนาดใหญ่ มีความหนาสม่ำเสมอ อันจะนำไปสู่การขยายงานในอุตสาหกรรมจริงได้ในอนาคต

3. กระบวนการแอโนไดซ์เซชันของอะลูมิเนียมออกไซด์

กระบวนการแอโนไดซ์เซชัน คือ กระบวนการทางเคมีไฟฟ้าเมื่อจุ่มโลหะที่ใช้เป็นขั้วแอโนดลงในสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ขั้วโลหะนั้นและเกิดชั้นออกไซด์ของโลหะที่ผิวขั้วได้ กระบวนการนี้เป็นที่นิยมมากในอุตสาหกรรมชุบเคลือบแข็ง เพราะเป็นวิธีที่ทำได้ง่าย ราคาไม่แพง ไม่ยุ่งยากซับซ้อน

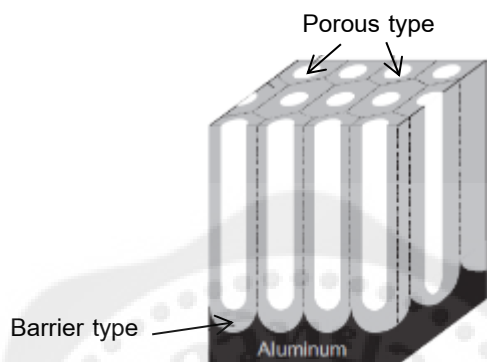
3.1 หลักการแอโนไดซ์ของอะลูมิเนียมออกไซด์

ในกระบวนการแอโนไดซ์เซชันจะประกอบด้วยส่วนประกอบหลัก 3 ส่วน คือ ขั้วแอโนด ขั้วแคโทด และ แหล่งจ่ายสนามไฟฟ้าภายนอก ซึ่งทั้ง 3 องค์ประกอบนี้เมื่อนำประกอบกันสามารถแสดงดังภาพประกอบ 4



ภาพประกอบ 4 ส่วนประกอบในกระบวนการแอโนไดซ์เซชัน

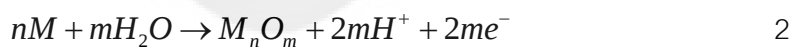
จากภาพประกอบ 4 ขั้วแอโนด คือ ขั้วที่ต้องการทำให้เกิดชั้นออกไซด์ ในที่นี้จึงเป็นขั้วอะลูมิเนียม ขั้วแคโทด คือ ขั้วที่ไม่ทำปฏิกิริยากับกรด เช่น แพลทินัม ทอง หรือ ตะกั่ว เป็นต้น และส่วนสำคัญคือแหล่งจ่ายสนามไฟฟ้าภายนอก และสารละลายกรด เมื่อวงจรดังกล่าวต่อครบสมบูรณ์พบว่ากระบวนการแอโนไดซ์สามารถก่อให้เกิดชั้นออกไซด์ได้ 2 แบบ คือ ชั้นกั้น (barrier-type) และ รูพรุน (porous-type) แสดงดังภาพประกอบ 5



ภาพประกอบ 5 กระบวนการแอโนไดซ์ก่อให้เกิดชั้นออกไซด์ได้ 2 แบบ คือ ชั้นกั้น (barrier-type) และ รูพรุน (porous-type)

ที่มา: Braunschweig. (2012). Preparation and optical characterization of nanoporous templates as a basis for nanocontact arrays: An Basic theory, p. 4.

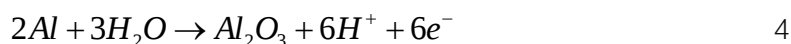
เมื่อมีการจ่ายสนามไฟฟ้าภายนอกให้กับระบบ สมการปฏิกิริยาเคมีของชั้นโลหะออกไซด์ในสารละลายจะแตกตัวสามารถแสดงให้เห็นได้ดังสมการ 2



เมื่อ M คือ โลหะ และ n, m คือ จำนวนเต็ม ทั้งนี้หากโลหะคืออะลูมิเนียม สามารถเขียนสมการ 2 เป็น สมการที่ 3 และ 4 ตามลำดับ

สมการที่ 3 และ 4 แสดงปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด แสดงให้เห็นว่าไอออนของ Al เคลื่อนตัวจากผิวออกสู่สารละลายอิเล็กโทรไลต์ และไปทำปฏิกิริยากับน้ำเกิดการสร้างชั้นออกไซด์ที่ผิวขั้วได้ ดังสมการ





สมการที่ 5 ปฏิกิริยาที่ขั้วแคโทด จะเกิดการรวมตัวไอออนของไฮโดรเจนจากขั้วแอโนดวิ่งเข้าสู่ขั้วแคโทดเกิดเป็นก๊าซไฮโดรเจน



นอกจากนี้สารละลายในอิเล็กโทรไลต์ก็สามารถเกิดการแตกตัวได้เช่นกัน และสามารถเขียนสมการปฏิกิริยาเคมีแสดงดังสมการ 6 7 และ 8

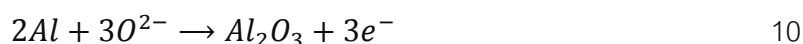
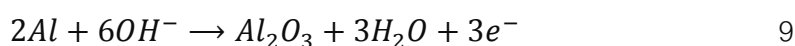
สมการที่ 6 แสดงปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด เกิด OH^- จากการแตกตัวของน้ำ เมื่อถูกออกซิไดซ์จะเกิดก๊าซ O_2 และ สมการ 7 แสดงการแพร่ผ่านของก๊าซ O_2 บนผิวอะลูมิเนียมเกิดเป็น Al_2O_3 ฉาบเป็นแผ่นฟิล์มบาง ๆ



สมการที่ 8 แสดงปฏิกิริยาที่ขั้วแคโทด เกิด H^+ จากการแตกตัวของกรด เมื่อถูกรีดิวซ์จะเกิดเป็นก๊าซ H_2 ที่ขั้วแคโทด



จากสมการที่ 3 ถึง 8 สามารถอธิบายได้ว่าปฏิกิริยาแอโนไดซ์ สามารถเกิดขึ้นอะลูมิเนียมออกไซด์ได้เมื่อทำการจ่ายสนามไฟฟ้าภายนอกให้กับระบบ และมีไอออนของ Al เคลื่อนที่จากภายใน ผ่านชั้นกันออกไซด์ไปยังสารละลาย ในขณะเดียวกัน OH^- และ O^{2-} จากสารละลาย จะเคลื่อนที่จากสารละลายผ่านชั้นกันเข้าสู่ผิวอะลูมิเนียม เกิดเป็นชั้นอะลูมิเนียมออกไซด์ ดังสมการที่ 9 และ 10



3.2 กระบวนการแอโนไดซ์เซชันในการสร้างรูพูนนาโนของอะลูมิเนียมออกไซด์

จากกระบวนการแอโนไดซ์เซชันที่กล่าวมาข้างต้นทำให้ทราบปฏิกิริยาเคมีในการเกิดชั้นออกไซด์ที่ผิวอะลูมิเนียม แต่ในหัวข้อนี้จะแสดงให้เห็นถึงความสัมพันธ์ของกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นขณะทำการแอโนไดซ์เซชันและเวลาที่ใช้ในการทำแอโนไดซ์เซชัน เพื่อชี้ให้เห็นถึงการสร้างชั้นกันออกไซด์และรูพูนนาโนบนผิวอะลูมิเนียมได้ชัดเจนยิ่งขึ้น

ภาพประกอบที่ 6 (ก) และ (ข) แสดงให้เห็นความสัมพันธ์ความหนาแน่นกระแสและเวลาที่ใช้ในการทำแอโนไดซ์เซชัน และแผนภาพแสดงการเกิดชั้นกันออกไซด์และรูพูนนาโนของอะลูมิเนียมออกไซด์ ตามลำดับ ซึ่งสามารถอธิบายได้ดังนี้

ช่วงที่ 1 คือช่วงที่เกิดชั้นกันออกไซด์ (oxide barrier type) ที่ผิวของอะลูมิเนียม ส่งผลให้เกิดความเป็นฉนวนที่ผิวหน้าชั้นนั่นเอง จากกราฟแสดงให้เห็นว่าค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าจะลดลงเรื่อยๆ จนกระทั่งเข้าสู่ช่วงที่ 2 ซึ่งในช่วงที่ 1 นี้ สามารถพิจารณาความสัมพันธ์ของขนาดความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่วัดได้กับขนาดสนามไฟฟ้าภายนอกที่ในกับระบบเป็นไปตามสมการที่ 11

$$J = \sigma E \quad 11$$

เมื่อ J คือ ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (A/cm^2)

E คือ สนามไฟฟ้า (N/C)

σ คือ สภาพนำไฟฟ้า ($\Omega.m$)⁻¹

และจากความสัมพันธ์ของ ค่าความต้านทาน (resistance, R) กับสภาพนำไฟฟ้า (conductivity, σ) ดังสมการที่ 12

$$R = \frac{d}{\sigma A} \quad 12$$

เมื่อ R คือ ค่าความต้านทานไฟฟ้า (Ω)

d คือ ค่าความหนาของฟิล์มอะลูมิเนียมออกไซด์ (nm)

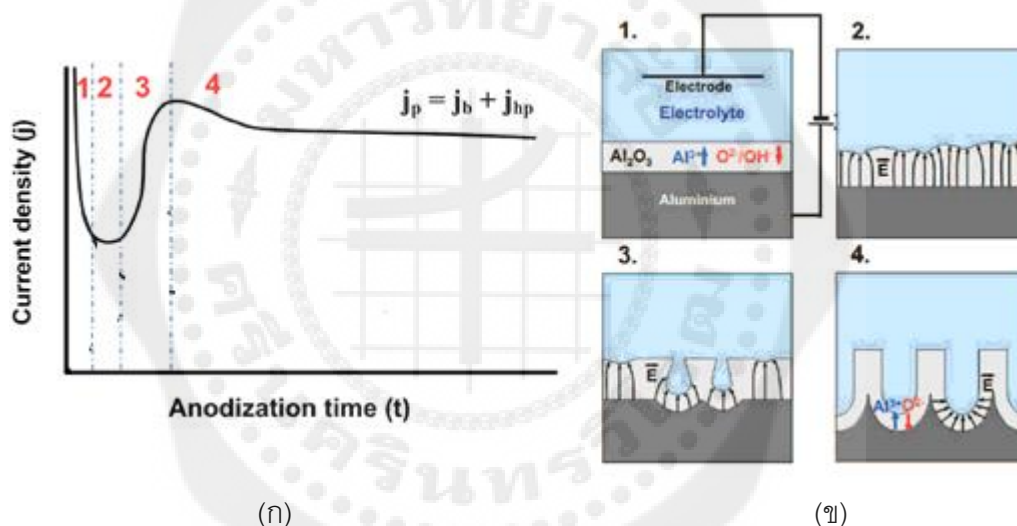
A คือ พื้นที่หน้าตัดของขั้ว (cm^2)

จากสมการที่ 12 จะพบว่าเมื่อความหนาของชั้นอะลูมิเนียมออกไซด์มากขึ้น ค่าความต้านทานก็จะเพิ่มสูงขึ้นด้วย จึงทำให้ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าในช่วงที่ 1 ลดลง ดังสมการที่ 11

ช่วงที่ 2 คือช่วงที่ชั้นกั้นออกไซด์เกิดการละลายในสารละลายทำให้ผิวเริ่มขรุขระ จึงเกิดสนามไฟฟ้าในบริเวณจำกัด ณ ตำแหน่งขรุขระนั้น ลักษณะความหนาแน่นกระแสโดยเฉลี่ยจึงมีค่าเท่ากัน

ช่วงที่ 3 คือช่วงที่เกิดรูพรุนออกไซด์มากขึ้น ส่งผลให้อิออนสามารถเคลื่อนที่ผ่านช่องว่างระหว่างชั้นอะลูมิเนียมและสารละลายได้ง่ายขึ้น เนื่องจากหลักการของเทอร์โมไดนามิกส์ ซึ่งจะกล่าวในหัวข้อถัดไป แต่กล่าวโดยย่อคือ ชั้นอะลูมิเนียมออกไซด์จะเกิดการละลายในสารละลายได้มากขึ้นเมื่อมีพลังงานความร้อนจากการเกิดปฏิกิริยาเคมีในกระบวนการแอโนไดซ์เซชัน ดังนั้นความหนาแน่นกระแสจึงสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว ดังภาพประกอบ 6 ข(3)

ช่วงที่ 4 คือช่วงที่อัตราการเกิดรูพรุนมีค่าคงที่ เพราะความกว้างของก้นหลุมมีขนาดเท่าเดิม ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจึงไม่เปลี่ยนแปลง



ภาพประกอบ 6 (ก) กราฟความสัมพันธ์ความหนาแน่นกระแสและเวลาที่ใช้ในการทำการแอโนไดซ์
 (ข) แผนภาพแสดงการเกิดชั้นกั้นออกไซด์และรูพรุนนาโนของอะลูมิเนียมออกไซด์ซึ่งถูกแบ่งออกเป็น 4 ช่วง

ที่มา: G. Paternakis., et al. (1991). *Kinetics of growth of porous anodic aluminum oxide films*, V. 36. pp. 709-725.

3.3 เทอร์โมไดนามิกส์กับการเกิดรูปพรุน

หลักการของเทอร์โมไดนามิกส์ที่ส่งผลต่อการเกิดรูปพรุนบนฟิล์มอะลูมิเนียมออกไซด์ก็คือ การถ่ายเทความร้อนนั่นเอง โดยในหัวข้อนี้ จะกล่าวถึง การถ่ายเทความร้อน รูปแบบการถ่ายเทความร้อน และ การถ่ายเทความร้อนกับการเกิดรูปพรุน

การถ่ายเทความร้อน (heat transfer) คือ การส่งผ่านพลังงานความร้อนซึ่งเกิดขึ้นเนื่องจากความแตกต่างของอุณหภูมิ ดังนั้น เมื่อใดก็ตามที่มีความแตกต่างของอุณหภูมิเกิดขึ้นในตัวกลางหรือระหว่างตัวกลางการถ่ายเทความร้อนมักจะเกิดขึ้นได้ ดังนั้นพื้นฐานของการถ่ายเทความร้อน คือ “ความแตกต่างของอุณหภูมิ” (temperature different) อัตราการถ่ายเทความร้อนขึ้นอยู่กับความลาดชันของอุณหภูมิ (temperature gradient) ความลาดชันของอุณหภูมิ หมายถึง ความแตกต่างของอุณหภูมิต่อหน่วยความยาว หรืออัตราการลดลงของอุณหภูมินั่นเอง สมการพื้นฐานของอัตราการถ่ายเทความร้อนแสดงดังสมการ 13

$$P \propto A \frac{\Delta T}{\Delta x}$$

13

เมื่อ	P	=	อัตราการถ่ายเทความร้อนโดยการนำความร้อน (Watt)
	A	=	พื้นที่ที่ความร้อนไหลผ่าน (m^2)
	ΔT	=	ความแตกต่างของอุณหภูมิ (K)
	Δx	=	ระยะทางการเคลื่อนที่ของความร้อน (m)

จากสมการ 13 พบว่า อัตราการถ่ายเทความร้อน จะแปรผันตรงกับพื้นที่หน้าตัด และความแตกต่างของอุณหภูมิ แต่แปรผกผันกับระยะทางการเคลื่อนที่ของความร้อน โดยความสามารถในการนำความร้อนของสาร วัดด้วยปริมาณที่ เรียกว่าค่าการนำความร้อน (thermal Conductivity) หรือใช้สัญลักษณ์เป็น k มีหน่วยคือ $W/m \cdot K$ ซึ่งเป็นคุณสมบัติทางกายภาพของตัวกลางที่มีความร้อนเคลื่อนที่ผ่าน จากสมการที่ 13 สามารถเขียนได้เป็นสมการที่ 14

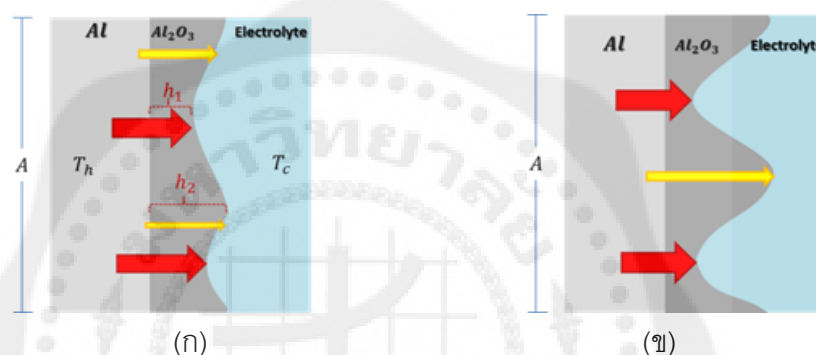
$$P = -kA \frac{dT}{dx}$$

14

สมการที่ (14) คือ กฎการนำความร้อนของฟูเรียร์ (Fourier's law of conduction) เครื่องหมายลบที่อยู่ทางขวามือของสมการเป็นผลเนื่องจากกฎข้อที่สองทางเทอร์โมไดนามิกส์ ซึ่งกำหนดว่า ค่าการนำความร้อนจะมีทิศทางการไหลจากจุดที่มีอุณหภูมิสูงไปยังจุดที่มีอุณหภูมิต่ำ แต่เนื่องจากความแตกต่างของอุณหภูมิจะต้องลดลงเมื่อระยะทาง (x) เพิ่มมากขึ้น จึงมีเครื่องหมายเป็นลบ ดังนั้นหาก

ต้องการให้อัตราการถ่ายเทความร้อนไหลในทิศทางที่เป็นบวกหรือมีค่าเป็นบวก จะต้องเติมเครื่องหมายลบไว้ด้านขวาของสมการ ซึ่งสมการ (14) เป็นสมการที่ใช้ สำหรับนิยามความหมายของค่าการนำความร้อน ทั้งนี้อัตราการถ่ายเทความร้อนผ่านตัวกลางนั้นขึ้นกับหลายปัจจัย เช่น รูปทรง ความหนา และวัสดุที่ใช้ในการทำตัวกลาง รวมทั้งความแตกต่างของอุณหภูมิระหว่างตัวกลาง

เมื่อพิจารณาในกระบวนการแอโนไดซ์เซชันพบว่า ในกระบวนการเกิดเป็นชั้นอะลูมิเนียมออกไซด์จะมีการคายพลังงานความร้อนออกมาดังสมการ $2Al + 3O \rightarrow Al_2O_3 + 1424$ จูลต่อโมล จึงเกิดความแตกต่างของอุณหภูมิที่บริเวณผิวชิ้นงานกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ส่งผลให้มีการถ่ายเทความร้อนในรูปแบบของการนำความร้อนเกิดขึ้น ดังภาพประกอบที่ 7



ภาพประกอบ 7 (ก) อัตราการถ่ายเทพลังงานความร้อนที่ไม่เท่ากัน
(ข) ชั้นอะลูมิเนียมออกไซด์เริ่มฟอร์มตัวเป็นรูพรุน

จากภาพประกอบ 7 (ก) เมื่อพิจารณาในสมการที่ 14 ในจุดที่ชั้นอะลูมิเนียมออกไซด์มีความหนาต่างกันคือ h_1 และ h_2 จะได้อัตราการถ่ายเทความร้อนของแต่ละจุดดังนี้

$$\text{อัตราการถ่ายเทความร้อนที่จุด } h_1 \text{ คือ} \quad P_1 = -kA \frac{(T_h - T_c)}{h_1} \quad 15$$

$$\text{อัตราการถ่ายเทความร้อนที่จุด } h_2 \text{ คือ} \quad P_2 = -kA \frac{(T_h - T_c)}{h_2} \quad 16$$

เนื่องจากความหนาของชั้นอะลูมิเนียมออกไซด์ที่จุด h_1 มีความหนาน้อยกว่าที่จุด h_2 เมื่อค่าการนำความร้อนของอะลูมิเนียมออกไซด์ $k \leq 6.7 (W/m.K)$ จากสมการที่ 15 และ 16 จะได้ว่า อัตราการถ่ายเทความร้อนที่จุด h_1 จึงมากกว่าที่จุด h_2 นั่นคือจะได้ว่า $P_1 > P_2$ ส่งผลให้เมื่อทำกระบวนการแอโนไดซ์เซชันต่อไปเรื่อยๆ จึงเริ่มมีการเกิดเป็นรูพรุนดังภาพประกอบ 7 (ข) นั่นเอง

3.4 ปัจจัยที่ส่งผลต่อกระบวนการแอโนไดซ์เซชัน

ปัจจัยที่ส่งผลต่อกระบวนการแอโนไดซ์เซชัน ได้แก่ องค์ประกอบของสารละลาย (electrolyte) อุณหภูมิที่ใช้และปริมาณกระแสไฟฟ้าหรือความต่างศักย์ไฟฟ้าที่จ่ายให้กับระบบ

3.4.1 องค์ประกอบของสารละลาย เนื่องจากสารละลายที่ใช้ในกระบวนการแอโนไดซ์เซชันจะส่งผลต่อปฏิกิริยาการแตกตัว อันจะก่อให้เกิดชั้นออกไซด์บนผิวโลหะได้ ดังนั้นสารละลายอิเล็กโทรไลต์จึงสามารถเลือกใช้สารละลายที่เป็นกรด (acid anodization) หรือสารละลายที่เป็นด่าง (alkaline anodization) ก็ได้

3.4.2 อุณหภูมิที่ใช้ จากหลักการของเทอร์โมไดนามิกส์เมื่อใดก็ตามที่มีความแตกต่างของอุณหภูมิเกิดขึ้นในตัวกลางหรือระหว่างตัวกลาง จะทำให้เกิดการถ่ายเทความร้อน (heat transfer) ขึ้น ถ้าตัวกลางสองตัวมีอุณหภูมิเท่ากันจะไม่เกิดการถ่ายเทความร้อน ดังนั้นความแตกต่างของอุณหภูมิจึงเป็นแรงขับเคลื่อน (driving force) เพื่อให้เกิดการถ่ายเทนั่นเอง โดยในกระบวนการออกซิไดซ์กระทำภายใต้อุณหภูมิหนึ่งๆ ขณะเกิดปฏิกิริยาก็ก่เกิดทั้งการสร้างพันธะของอะลูมิเนียมออกไซด์ และการสลายพันธะเช่น น้ำ ออกซิเจน เป็นต้น ดังนั้นจึงทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของระบบได้ และสมการที่แสดงให้เห็นความสัมพันธ์ของอุณหภูมิและศักย์ไฟฟ้าดูได้จากสมการของเนิร์นสต์ (Nernst's equation) ดังสมการ 17

$$E = E_0 - \frac{RT}{zF} \ln[H^+]^3 \quad 17$$

เมื่อ E คือ ศักย์ไฟฟ้าของขั้วแอโนด (V)

E_0 คือ ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้วอะลูมิเนียมก่อนเกิดปฏิกิริยา ณ อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส (V)

R คือ ค่าคงตัวของแก๊ส $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

T คือ อุณหภูมิ (K)

z คือ จำนวนประจุของขั้วที่เข้าปฏิกิริยา ซึ่งในที่นี้คือ Al มีค่าเท่ากับ 3

F คือ ค่าคงที่ฟาราเดย์ มีค่าเท่ากับ (96,500 C/mol)

ดังนั้นจากสมการที่ 17 ถ้ากระบวนการแอโนไดซ์เซชันเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำ ศักย์ไฟฟ้าของขั้วแอโนดก็จะสูงขึ้น

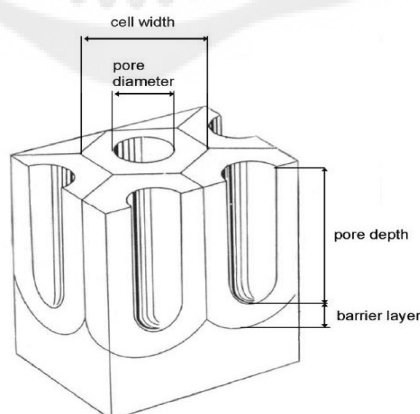
3.4.3 ปริมาณกระแสไฟฟ้าหรือความต่างศักย์ไฟฟ้า ในกระบวนการแอโนไดซ์เป็นแหล่งจ่ายพลังงานภายนอก มีทั้งศักย์สูงและศักย์ต่ำ หรือขั้วบวก (Anode) และขั้วลบ (Cathode) นั้นเองเมื่อผ่านกระแสไฟฟ้าหรือความต่างศักย์เข้าไปในสารละลาย จะเกิดการทำให้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ หรือที่เรียกว่าการแตกตัวของสารละลายทำให้มีปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน และปลดปล่อยไอออนของโลหะซึ่งนำไปสู่การสร้างชั้นออกไซด์ที่พื้นผิวของขั้วบวกได้

3.5 รูพรุนระดับนาโนเมตร (nanoporous)

เพื่อให้เกิดความเข้าใจเกี่ยวกับรูพรุนนาโนของอะลูมิเนียมออกไซด์ ในหัวข้อนี้จะขอกล่าวถึงลักษณะที่เรียกว่ารูพรุนนาโนเมตร และข้อได้เปรียบของรูพรุนนาโนเมตรที่เตรียมได้

วัสดุใดๆ ก็ตามที่มีช่องว่างจำนวนมากกระจายอยู่ภายในเนื้อของวัตถุ ก็จะถือได้ว่าวัสดุนั้นเป็นวัสดุที่มีความพรุน โดยค่าความพรุนนี้เป็นปริมาณที่สามารถบ่งบอกได้ถึงลักษณะขนาดโครงสร้างของวัสดุ ซึ่งสามารถหาได้จากการเปรียบเทียบอัตราส่วนระหว่างมวล หรือปริมาตรของเนื้อวัสดุกับช่องว่างที่เกิดขึ้นภายในวัสดุนั้นๆ โดยองค์ประกอบของโครงสร้างรูพรุนโดยทั่วไปแสดงดังภาพประกอบ 8 ประกอบไปด้วย

1. ความกว้างของเซลล์ (cell width) คือระยะห่างระหว่างจุดสองจุดที่อยู่ตรงข้ามกันของเซลล์นั้นๆ ซึ่งในที่นี้เซลล์จะมีลักษณะเป็นรูปหกเหลี่ยม
2. เส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน (pore diameter) คือ ขนาดความกว้างของรูพรุนโดยวัดจากทางเข้าของรูพรุนนั้นๆ
3. ความลึกของรูพรุน (pore depth) คือ ระยะห่างระหว่างทางเข้าด้านบนกระทั่งถึงด้านล่างของรูพรุนที่ติดอยู่กับชั้นกันออกไซด์



ภาพประกอบ 8 องค์ประกอบของโครงสร้างรูพรุน

ที่มา : *Materials Letters*. (2012). V.67. 296-299.

ดังนั้นรูปทรงระดับนาโนเมตรจึงเป็นรูปทรงที่ขนาดความกว้างของเซลล์ เส้นผ่านศูนย์กลางของรูปทรง ค่าอยู่ในระดับไม่เกิน 100 นาโนเมตร

3.6 คุณสมบัติของวัสดุที่มีลักษณะรูปทรงระดับนาโน

3.6.1 คุณลักษณะเชิงแสง

เมื่อวัสดุมีขนาดเกรนอยู่ในระดับนาโนเมตรจะส่งผลให้คุณสมบัติในการดูดกลืนแสงเปลี่ยนแปลงไป โดยช่วงความยาวคลื่นที่ถูกดูดกลืนจะเป็นช่วงความยาวคลื่นที่สั้นลงกว่าเดิม (คือมีแนวโน้มไปสู่ช่วง แดงสเปกตรัมสีน้ำเงิน) และพบว่าช่วงความยาวคลื่นที่ถูกดูดกลืนนี้แปรผันตรงตามขนาดของวัสดุนาโน

3.6.2 ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเคมี

จากขนาดโครงสร้างระดับนาโนเมตร ส่งผลให้อัตราส่วนระหว่างพื้นที่ผิวต่อปริมาตรมีค่าสูงมากขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุชนิดเดียวกันที่มีขนาดใหญ่กว่า ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาเคมีบนพื้นผิวหน้าวัสดุได้ง่ายมากขึ้น และยังเอื้อต่อการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีบริเวณผิวหน้าของวัสดุอีกด้วย

3.6.3 ความแข็งและความแข็งแรง

วัสดุประเภทโลหะและเซรามิกที่มี ขนาดเกรน (grain size) ในระดับนาโนเมตร จะมีความแข็งแรงและความทนทานต่อการแตกหักสูงมากกว่าวัสดุชนิดเดียวกัน ที่มีขนาดเกรนในระดับไมโครเมตรหรือในระดับที่ใหญ่กว่า เนื่องจากโลหะที่มีโครงสร้างผลึกในระดับนาโนเมตรจะมีความแข็งแรงและความแข็งสูงกว่าโลหะที่มีขนาดผลึกใหญ่ มีสมบัติในการต้านทานกระแสไฟฟ้าได้มากขึ้น มีความจุความร้อนจำเพาะสูงขึ้น และสามารถขยายตัวได้ดีมากกว่าเดิม ตัวอย่างเช่น อนุภาคระดับนาโนเมตรของอะลูมิเนียม ส่งผลให้โครงสร้างของอะลูมิเนียมมีความเหนียวและแข็งแรงมากกว่าอะลูมิเนียมที่มีเกรนขนาดปกติ

3.6.4 คุณสมบัติทางไฟฟ้า

เมื่อโครงสร้างวัสดุถูกทำให้เล็กลงอยู่ในระดับนาโนเมตร จะส่งผลให้คุณสมบัติพื้นฐานทางไฟฟ้าของวัสดุนั้นแตกต่างจากเดิม ตัวอย่างเช่น เมื่อวัสดุมีโครงสร้างอยู่ในระดับนาโนเมตรแล้ว วงจรไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในโครงสร้างนั้นไม่จำเป็นต้องเป็นไปตามกฎของโอห์ม (Ohm's law) ซึ่งกฎของโอห์มเกี่ยวข้องกับกระแสไฟฟ้า (I) แรงเคลื่อนไฟฟ้าของต้นกำเนิดไฟฟ้า (V) และความต้านทานไฟฟ้า (R) แต่หัวใจสำคัญของกฎของโอห์มมีพื้นฐานมาจากแนวคิดที่ว่า อิเล็กตรอนไหลผ่านไปตามสายไฟฟ้าในลักษณะที่เป็นกระแส แต่ในโครงสร้างระดับนาโนนั้นอิเล็กตรอนไม่ได้เคลื่อนที่โดยไหลเป็นกระแสเช่นเดิม เพราะถ้าหากสายไฟฟ้ามีขนาดความกว้างอยู่ในระดับนาโนเมตรแล้วนั้น อิเล็กตรอนจะต้องไหลไปตามสายไฟฟ้าจากอะตอมหนึ่งไปอีกอะตอมหนึ่งในปริมาตรที่ถูกจำกัด ซึ่งจะต้องทำให้เกิดสมบัติทางไฟฟ้าที่แตกต่างออกไปจากเดิมอย่างแน่นอน

นอกจากนี้ขนาดและการจัดเรียงตัวในโครงสร้าง ยังมีผลต่อสภาพการนำไฟฟ้าของโลหะด้วย โดยโลหะขนาดใหญ่จะมีแถบการนำ (conduction band) ที่เกิดจากการจัดเรียงระดับชั้นพลังงานที่มาประกอบกันต่อเนื่องกันไป แต่เมื่อโลหะมีขนาดอนุภาคเล็กลงจะทำให้ฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนวงนอกสุด เริ่มถูกกักขังอยู่ในบริเวณที่จำกัด ซึ่งจะส่งผลให้ระดับชั้นพลังงานต่างๆ ถูกแยกออกเป็นชั้นเดี่ยวๆ อย่างชัดเจน คล้ายกับระดับชั้นพลังงานของอะตอมเดี่ยว จึงส่งผลให้สมบัติทางไฟฟ้าของโลหะ มีการเปลี่ยนแปลงระหว่างความเป็นโลหะกับเป็นฉนวน ซึ่งสมบัติจะเป็นแบบใดนั้นขึ้นอยู่กับขนาดของอนุภาค เช่น กลุ่มอะตอมโลหะที่ประกอบตัวกันจำนวน 13 อะตอมนั้นจะไม่มีสมบัติในการเป็นโลหะแต่อย่างใด แต่เมื่อกลุ่มอะตอมโลหะรวมตัวกันมีขนาดใหญ่ขึ้น เช่นมีอะตอมมากกว่า 309 อะตอมขึ้นไป จะทำให้กลุ่มอะตอมโลหะนั้นมีสมบัติเหมือนกับโลหะขนาดใหญ่ปกติ

3.6.5 คุณสมบัติทางแม่เหล็ก

โดยทั่วไปสมบัติทางแม่เหล็กของวัสดุนั้นขึ้นอยู่กับโครงสร้างของวัสดุ และลักษณะการจัดเรียงตัวของอะตอมของธาตุที่ประกอบกันขึ้นเป็นวัสดุ สารที่มีสภาพเป็นแม่เหล็กนั้นเป็นผลมาจากการหมุนรอบตัวเองของอิเล็กตรอน โดยที่อิเล็กตรอนจะมีการสปินแบบ “ ขึ้น ” หรือ “ ลง ” เท่านั้นซึ่งเป็นไปตามกฎของเพาลี จึงทำให้อิเล็กตรอนมีสมบัติเป็นขั้วแม่เหล็กคู่ (magnetic dipole moment) ขนาดเล็ก โดยสารที่มีสภาพเป็นแม่เหล็กเกิดจากการที่อะตอมของสารมีจำนวนอิเล็กตรอนกลุ่มที่มีสปินขึ้นไม่เท่ากับพวกที่มีสปินลง ทำให้ค่าโมเมนต์เชิงมุมหรือโมเมนต์แม่เหล็กมีค่าไม่เป็นศูนย์ ซึ่งจะเกิดขึ้นได้เฉพาะ ในกรณีที่อะตอมมีจำนวนอิเล็กตรอนไม่เต็มชั้นพลังงานย่อยเท่านั้น และเมื่อสารและวัสดุต่างๆ มีขนาดโครงสร้างอยู่ในระดับนาโนเมตร สมบัติทางแม่เหล็กจะแตกต่างออกไปจากวัสดุขนาดใหญ่ อันเป็นผลมาจากสมบัติทางควอนตัมนั่นเอง

ตัวอย่างของสมบัติทางแม่เหล็กที่เปลี่ยนไปของโครงสร้างที่มีขนาดระดับนาโนเมตร ตัวอย่างเช่น เมื่ออะลูมิเนียมมีโครงสร้างขนาดเล็กในระดับนาโนเมตรนั้น เมื่ออยู่ในสภาพของวัสดุขนาดใหญ่จะไม่มีสมบัติทางแม่เหล็กเลย แต่เมื่ออยู่ในระดับนาโนเมตรแล้วพบว่ากลุ่มอะตอมอะลูมิเนียมจำนวน 13 อะตอมที่มีขนาดประมาณ 1 นาโนเมตรนั้นกลับมีการจัดเรียงตัวของอะตอมและการจัดตัวของอิเล็กตรอนภายในอะตอมและเกิดสภาพที่สามารถแสดงความเป็นแม่เหล็กได้

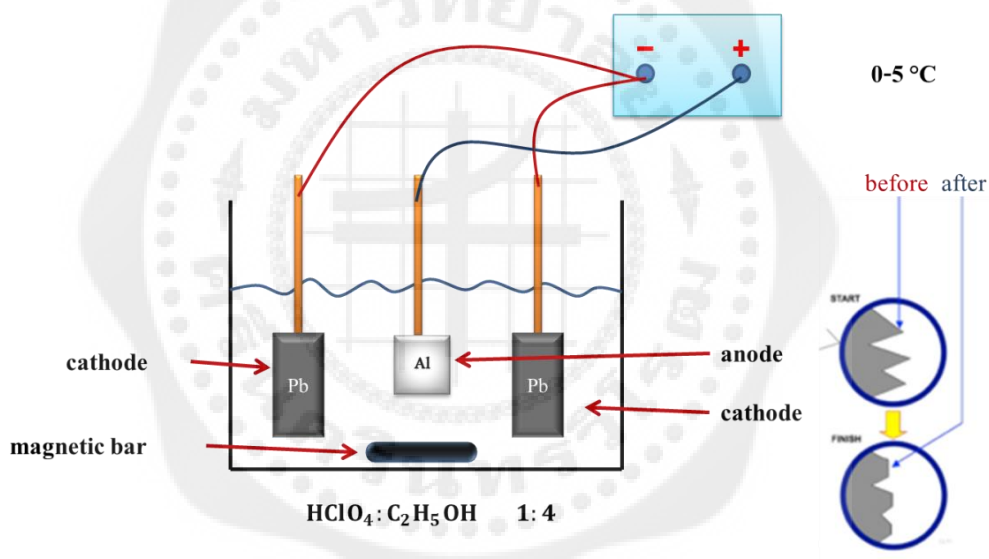
4. การขัดผิวด้วยกระบวนการทางไฟฟ้า (Electropolishing: EP)

ทั้งนี้ก่อนที่จะนำชิ้นงานมาทำกระบวนการแอนโอดซ์ โดยทั่วไปจะมีการทำความสะอาดและปรับสภาพพื้นผิวของชิ้นงานก่อน ซึ่งกระบวนการที่เป็นที่นิยมมากในปัจจุบันที่สุดคือ การขัดผิวด้วยกระบวนการทางไฟฟ้า (Electropolishing) สามารถทำได้โดยการจ่ายกระแสไฟฟ้าขณะที่ชิ้นงานจุ่มอยู่ในสารละลายกรด กระบวนการนี้ชิ้นงานจะถูกกัดเซาะทำให้สารละลายมีอนุภาคโลหะละลายในสารละลายอิเล็กโทรไลต์มากขึ้น โดยระบบมีการจ่ายไฟฟ้ากระแสตรง (DC) ที่ความดันทางไฟฟ้าต่ำๆ

ถังที่ใช้ในการใส่สารเคมีโดยทั่วไป จะเป็นพลาสติกหรือตะกั่ว ขูดตะกั่ว ทองแดง หรือสแตนเลส และมี ขั้วลบของแหล่งจ่ายไฟต่อกับแผ่นแคโทดจุ่มลงไปในอ่างกรด ตัวชิ้นงานจะมีการเชื่อมต่อกับแกน ขั้วบวก

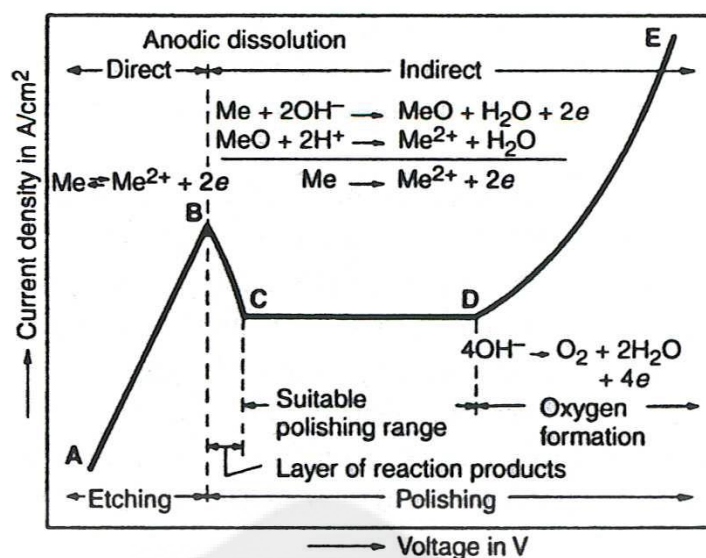
4.1 องค์ประกอบของการชุบผิวด้วยกระบวนการทางไฟฟ้าเคมี

- ขั้วแอโนด คือ ขั้วที่ต่ออยู่กับชิ้นงานที่เราต้องการจะทำการชุบผิว
- ขั้วแคโทด คือ ขั้วที่ต่ออยู่กับโลหะที่มีความเสถียรทางศักย์ไฟฟ้าสูงกว่าขั้วแอโนด มักจะเป็นพวกโลหะเฉื่อย เช่น ตะกั่ว (Pb) ทองแดง (Cu) หรือ แพททินัม (Pt) เป็นต้น
- สารละลายอิเล็กโทรไลต์ มีสมบัตินำไฟฟ้า ได้แก่ สารละลายของ กรดเปอร์คลอริก (perchloric acid), กรดซัลฟูริก (sulfuric acid) และ กรดฟอสฟอริก (phosphoric acid) ผสมในน้ำ หรือแอลกอฮอล์
- แหล่งจ่ายสนามไฟฟ้าภายนอก



ภาพประกอบ 9 แผนภาพจำลองการชุบผิวด้วยกระบวนการทางไฟฟ้า

จากแผนภาพจำลอง (ภาพประกอบ 9) แสดงให้เห็นแผนภาพจำลองกระบวนการ EP ซึ่งประกอบด้วยชิ้นงานที่ต้องการชุบผิวต่อกับขั้วบวกของแหล่งจ่ายสนามไฟฟ้าภายนอก จุ่มลงในอ่างสารเคมี (chemical bath) ไอออนโลหะจะละลายในสารละลาย อาจจะมีไอออนของโลหะบางส่วนตกตะกอน (sludge) และไปเกาะบนขั้วแคโทดได้ ดังนั้นจึงต้องคอยทำความสะอาด เพื่อให้คงประสิทธิภาพของกระบวนการ EP ไว้ ปริมาณของโลหะที่หลุดออกจากชิ้นงานเป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้าที่ใช้ในกระบวนการและบริเวณใดของผิวโลหะมีความขรุขระมาก บริเวณนั้นจะมีความเข้มสนามไฟฟ้าสูง จึงเป็นบริเวณที่ถูกกัดเซาะได้มากขึ้น แสดงดังภาพประกอบ 10



ภาพประกอบ 10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากับความต่างศักย์

ที่มา : *Materials and Applications Series, Volume 11*

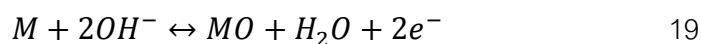
ภาพประกอบ 10 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากับความต่างศักย์ เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้า (V) และวัดความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้หลังจากเกิดปฏิกิริยาเคมี (I) จะสามารถแบ่งเป็นช่วงได้ดังภาพ

ในช่วง A-B นั้น อะตอมของขั้วแอโนดซึ่งเป็นโลหะจะละลายลงไปในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ มีสมการทั่วไปที่แสดงให้เห็นถึงการเกิดออกซิเดชันของชิ้นงานโลหะที่ขั้วแอโนดได้เป็นไอออนของโลหะ แสดงดังสมการ 18

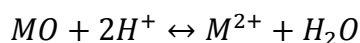


โดยผลที่ได้ก็คือเนื้อโลหะ จะถูกละลายลงไปในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยเนื้อโลหะ บริเวณ Grain boundary จะถูกละลายมากกว่าบริเวณอื่นส่งผลให้ที่ Grain boundary จะเกิดเป็นร่องลึกขึ้น ในช่วงนี้จะเรียกว่า “Electroetching”

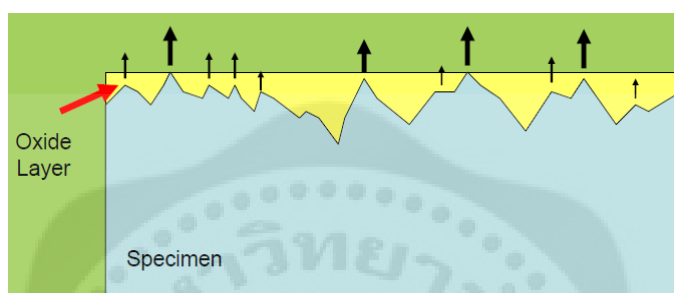
เมื่อเพิ่มค่าความต่างศักย์ต่อไปจนมากกว่าจุด B จะเกิดชั้นออกไซด์ (oxide) ที่ผิวของชิ้นงาน จากปฏิกิริยาดังสมการที่ 19



ชั้นออกไซด์ที่เกิดขึ้นจะเสถียรมากขึ้นในช่วง C-D หากชิ้นงานมีผิวที่ขรุขระ บริเวณที่เป็นยอดแหลมจะมีชั้นออกไซด์ที่ค่อนข้างบางกว่าบริเวณอื่น ดังนั้นโลหะจะถูกละลายสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในบริเวณนั้นได้มากกว่าบริเวณที่เป็นร่องลึก แสดงดังภาพประกอบ 11 และเป็นไปตามปฏิกิริยาเคมีในสมการที่ 20



20



ภาพประกอบ 11 แสดงพื้นผิวของชิ้นงานภายหลังขัดผิวด้วยกระบวนการทางไฟฟ้า

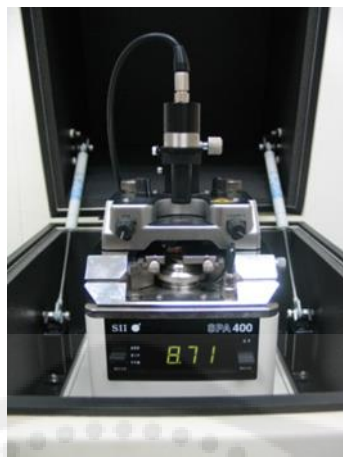
ที่มา : *Materials and Applications Series, Volume 11*

เมื่อปฏิกิริยาดำเนินต่อไปเรื่อยๆ จะทำให้ผิวชิ้นงานเรียบขึ้น และเรียกช่วงนี้ว่า “Electropolishing” หากทำการเพิ่มความต่างศักย์ขึ้นไปอีกเรื่อยๆ จนถึงช่วง D-E จะเกิดฟองก๊าซออกซิเจน (Oxygen) ที่ผิวแอโนดทำให้ชั้นออกไซด์แตกออกเป็นบางส่วน เกิด Pitting หรือหลุมขึ้นในบริเวณนั้น ทำให้ผิวหน้าชิ้นงานเสียหาย ดังนั้นจึงไม่มีการใช้ความต่างศักย์ในช่วงนี้ในการทำการขัดผิวด้วยกระบวนการทางไฟฟ้า

5. หลักการเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

ในงานวิจัยนี้ได้สนใจลักษณะของรูพูนนาโนที่เตรียมได้จากกระบวนการแอโนไดซ์ ดังนั้นเพื่อเป็นการยืนยันลักษณะของรูพูนนาโนที่เตรียมได้จึงทำการวิเคราะห์พื้นผิว โดยเครื่องมือวิเคราะห์พื้นผิวที่นำมาใช้ในงานวิจัยนี้ประกอบด้วย กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (Atomic Force Microscope: AFM) และ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning Electron Microscope: FE-SEM) ซึ่งในหัวข้อนี้จะได้กล่าวถึงหลักการของเครื่องมือวัด

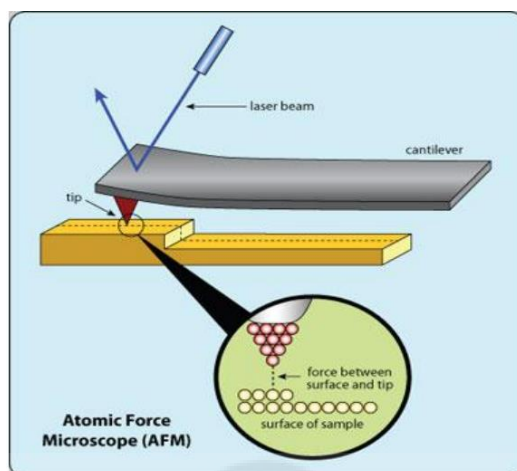
5.1 กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (Atomic Force Microscope: AFM)



ภาพประกอบ 12 กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม

กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (AFM) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจสอบลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางในระดับนาโน โดยอาศัยหลักการของอันตรกิริยาของแรงระหว่างอะตอม (Atomic force) ระหว่างหัวเข็มวัดในระดับนาโนกับพื้นผิวของสาร และจะทำการประมวลผลออกในลักษณะของภาพพื้นผิว ทั้งนี้เครื่อง AFM สามารถตรวจสอบพื้นผิวทั้งชนิดของวัสดุที่นำไฟฟ้าและที่ไม่นำไฟฟ้าได้

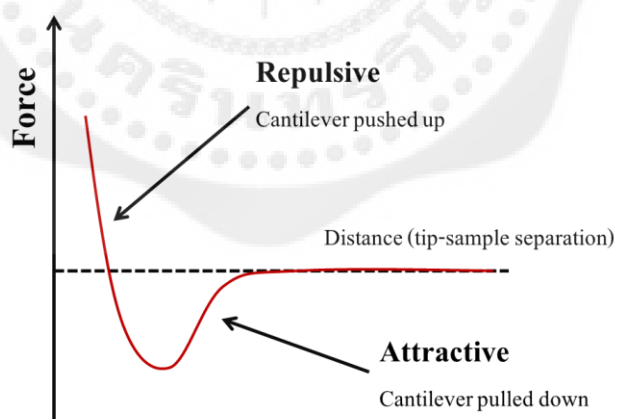
หัวเข็มวัด (probe tip) เป็นเข็มขนาดเล็กประมาณ 10 นาโนเมตร เป็นตัววัดแรงดึงดูดหรือแรงผลักที่เกิดขึ้นระหว่างหัวเข็มกับพื้นผิวที่ต้องการวิเคราะห์เพื่อสร้างเป็นภาพ โดยเมื่อกดหัวอ่านลงบนพื้นผิวที่จะตรวจวัด จะเกิดแรงที่กระทำต่อคาน (Cantilever) ของหัวอ่าน จะทำให้หัวอ่านเอียงด้วยมุมต่างๆ กันตามสภาพความสูงต่ำของพื้นผิวซึ่งจะสามารถตรวจวัดได้จากมุมสะท้อนของลำแสงเลเซอร์ที่ยิงลงไปยังคานของหัวอ่าน จากนั้นคอมพิวเตอร์ก็จะแปลงสัญญาณออกมาเป็นภาพของพื้นผิวที่ต้องการตรวจสอบได้ โดย AFM มีความสามารถพิเศษคือ สามารถใช้ได้กับพื้นผิวที่หลากหลายทั้งที่เป็นฉนวนและพื้นผิวที่นำไฟฟ้าได้ และมีระดับความสูงต่ำ (roughness) ไม่เกิน 4 ไมโครเมตร และขนาดภาพสแกนใหญ่ที่สุดไม่เกิน 100 ไมโครเมตร



ภาพประกอบ 13 แสดงองค์ประกอบหลักของเครื่องมือ

ที่มา: Nise. *Nanoscale Informal Science Education Network*

สำหรับเทคนิคแบบ AFM สิ่งที่ทำให้คานที่มีเข็มเกาะอยู่เกิดการโค้งขึ้นคือ แรงกระทำระหว่างอะตอม ซึ่งอาจเป็นแรงดึงดูดหรือแรงผลักก็ได้ขึ้นอยู่กับลักษณะการสัมผัสกันระหว่างพื้นผิวกับ เข็มปลายแหลม (tip)



ภาพประกอบ 14 ลักษณะของแรงกระทำระหว่างอะตอมที่เกิดขึ้นในระยะห่างระหว่างวัตถุต่างกัน

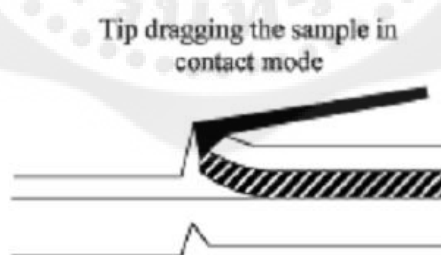
รูปแบบในการวัด (Nader Jalili and Karthik Laxminarayana: 2004)

AFM จะสามารถศึกษาได้อย่างน้อย 3 รูปแบบ (mode) ที่สำคัญ คือ

1. Contact mode

เป็นการวัดรูปทรงของสภาพผิวชิ้นงาน (topography) โดยการขยับให้เข็มไทด (slide) ไปบนผิวงาน ซึ่งจะทำให้มีแรงผลักระหว่างเข็มกับผิวงานใกล้เคียงกันมาก (ประมาณ 1-2 อังสตรอม) ซึ่งแรงผลักระหว่างเข็มกับผิวงานนี้จะเปลี่ยนแปลงไปตามรูปทรงของผิวงาน ซึ่งจะทำให้เกิดการโค้งงอ (deflection) ของคาน (cantilever) ที่มีเข็มยึดเกาะอยู่ที่ปลาย โดยมีขนาดของการเปลี่ยนแปลงสอดคล้องกันไปตามลักษณะรูปทรงของผิวงาน

อย่างไรก็ตาม เทคนิคแบบ contact mode มีข้อเสียคือ ในการที่จะลากให้เข็มตรวจวัดเคลื่อนที่ไทดข้ามไปยังบริเวณต่างๆ บนผิวงาน อาจทำให้เกิดตำหนิ หรือสภาพพื้นผิววัสดุที่ต่างไปจากสภาพเดิมที่แท้จริง (artifact) และความเสียหายที่เกิดขึ้นแก่ผิวงานได้ ยกตัวอย่างเช่น ภายใต้อากาศที่ซึ่งมีอากาศและความชื้นในอากาศ จะเกิดหยดน้ำหรือสิ่งสกปรกติดอยู่บนผิวงาน ซึ่งเมื่อเกิดการเคลื่อนที่ของเข็มไทดไปสัมผัสกับผิวที่มีชั้นบางๆ ของหยดน้ำและสิ่งสกปรกดังกล่าว เข็มไทด จะทำให้มีแรงดึง (แรงไฟฟ้าสถิต และแรงดึงดูด) ดึงตัวคานที่มีเข็มยึดเกาะอยู่ที่ปลายเคลื่อนที่ลงมาสัมผัสกับชั้นดังกล่าว ทำให้ผลต่อค่าแรงระหว่างเข็มกับผิวชิ้นงานที่เกิดขึ้น โดยรวมเปลี่ยนแปลงไป นอกจากนี้ยังทำให้ผิวของชิ้นงานเกิดความเสียหายได้ เช่น การฉีกขาด หรือรอยที่เกิดจากลากเข็มไปบนชิ้นงาน



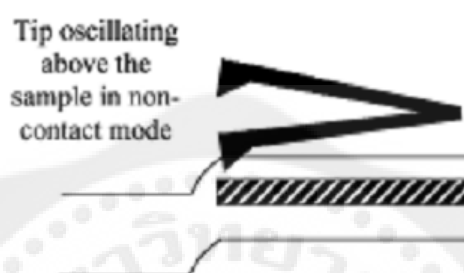
ภาพประกอบ 15 การเคลื่อนที่ของเข็มปลายแหลมไทดบนผิวงาน ในเทคนิคแบบ contact mode

2. Non-Contact mode

เพื่อที่จะหลีกเลี่ยงปัญหาดังกล่าวข้างต้น จึงได้มีการพัฒนาเทคนิคขึ้นมา โดยในที่นี้ตัวเข็มปลายแหลม จะถูกยกขึ้นมาให้มีระยะห่างเหนือผิวงานสูงมากขึ้น คือ ประมาณ 10-100 อังสตรอม จึงไม่มีปัญหาเรื่องการทำลายโครงสร้างผิวงาน โดยในกรณีนี้ แรงกระทำระหว่างตัวคานที่มีเข็มปลายแหลม

ยึดเกาะอยู่กับผิวงานจะเป็นลักษณะแรงดึงดูด ซึ่งจะเปลี่ยนแปลงไปตามรูปทรงของสภาพผิวงาน เช่นเดียวกัน

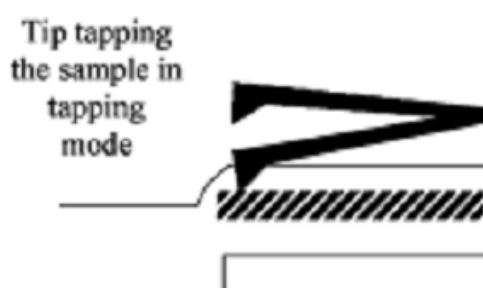
อย่างไรก็ตาม จะมีข้อจำกัดเกี่ยวกับความละเอียดของภาพที่เกิดขึ้น นั่นคือ แรงดึงดูดประเภท แวนเดอร์วาลส์ ที่เกิดขึ้นระหว่างเข็มปลายแหลมกับพื้นผิวในกรณีนี้ จะเป็นแรงที่อ่อนกว่าเมื่อเทียบกับแรงผลักที่เกิดขึ้นในกรณีของ contact mode (ปกติอยู่ที่ประมาณ 10^{-12} นิวตัน) ดังนั้น สัญญาณการเปลี่ยนแปลงจึงอาจไวต่อสิ่งแปลกปลอมที่อยู่บนผิวงาน อย่างเช่น หยดน้ำที่เกาะบนผิว



ภาพประกอบ 16 การเคลื่อนที่ของเข็มปลายแหลมไปบนผิวงาน ในเทคนิคแบบ non-contact mode

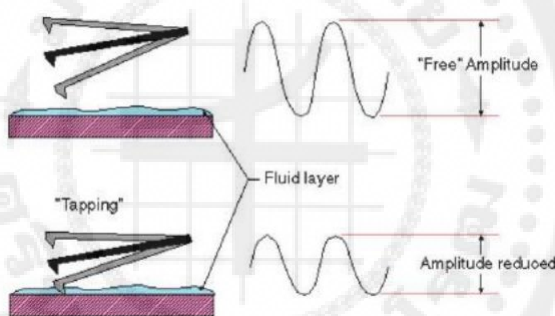
3. Tapping Mode

เป็นเทคนิคที่รวมเอา ลักษณะของการวัดทั้งในแบบของ contact mode และ non-contact mode เข้าด้วยกัน กล่าวคือ ยังคงให้มีการสัมผัสกันระหว่างเข็มกับผิวงานในระยะที่ใกล้กันมาก เหมือนกับกรณีของ contact mode เพื่อให้เกิดภาพที่ชัดเจน ในขณะเดียวกัน ยังมีการสั่นหรือขยับเข็มปลายแหลมให้เคลื่อนที่ขึ้นลงไปพร้อมๆ กับการเคลื่อนที่สแกนไปยังบริเวณต่างๆ บนผิวงาน ดังนั้น จึงเป็นการหลีกเลี่ยงปัญหาการลากไถลเข็มปลายแหลม ซึ่งจะทำให้เกิดการทำลายสภาพผิวงานได้ ดังปัญหาใน contact mode



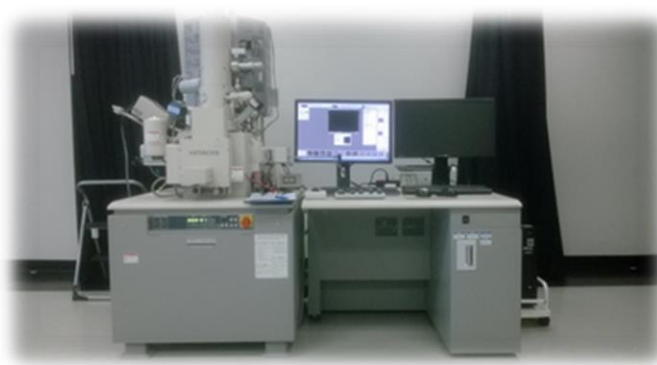
ภาพประกอบ 17 การเคลื่อนที่ของเข็มปลายแหลมไปบนผิวงาน ในเทคนิคแบบ tapping mode

จากภาพ จะเห็นถึงการสั่นของคาน ในสภาวะอิสระหรือตอนเริ่มต้นที่ยังไม่เกิดการสัมผัสและขยับเคลื่อนที่ไปบนผิวงาน จะเห็นได้ว่าขนาดแอมพลิจูด (amplitude) จะยังสูงอยู่เมื่อเทียบกับแอมพลิจูดที่เกิดจากการสั่นของคานเมื่อมีการแตะสัมผัส (tapping) ลงบนผิวงาน เนื่องจากว่าในการสัมผัสกันนั้น จะมีการสูญเสียพลังงานของการสั่น ทำให้ขนาดของการสั่น (oscillation amplitude) ลดลง ซึ่งค่าที่ลดลงนี้จะใช้เป็นตัววัดและบอกถึงลักษณะของสภาพพื้นผิวที่มีความสูงต่ำแตกต่างกันไป ยกตัวอย่างเช่น เมื่อเข็มตรวจวัดเคลื่อนที่ผ่านบริเวณผิวงานที่มีความสูงชันขึ้นมาก ตัวคานก็จะมีพื้นที่หรือขนาดแอมพลิจูดในการสั่นลดลง ในทางตรงกันข้าม เมื่อเข็มปลายแหลมเคลื่อนที่ผ่านบริเวณผิวที่มีการยุบตัวลงหรือมีความลึกลงไป ตัวคานก็จะมีพื้นที่ในการสั่นเพิ่มขึ้น และมีแอมพลิจูดสูงขึ้น (เข้าใจ แอมพลิจูดสูงสุดในสภาพที่ยังไม่มีการทำการสแกน) แอมพลิจูดของการสั่นที่เปลี่ยนแปลงไปก็จะถูกวัดโดย amplitude detector แล้วส่งผลเข้าไปยังตัวควบคุม ซึ่งจะทำการวัดสัญญาณพร้อมทั้งปรับระยะระหว่างเข็มกับผิวงาน เพื่อรักษาให้ค่าของการสั่นให้คงที่ต่อไป จนกว่าจะมีการเปลี่ยนแปลงของการสั่นตามสภาพพื้นผิวในบริเวณถัดไป



ภาพประกอบ 18 ลักษณะการสั่น (oscillation) คานที่มีเข็มติดอยู่

5.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning Electron Microscope: FE-SEM)



ภาพประกอบ 19 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เป็นกล้องจุลทรรศน์ที่ใช้อิเล็กตรอน เป็นแหล่งกำเนิดแสง เป็นเครื่องมือที่ใช้ศึกษาลักษณะพื้นฐานของวัสดุในระดับจุลภาค ซึ่งเป็นรายละเอียดที่เล็กมาก และเนื่องจากข้อจำกัดของกล้องจุลทรรศน์แบบแสงที่มีความยาวคลื่นแสงขนาดใหญ่กว่า ลักษณะพื้นฐานบางชนิดที่ต้องการศึกษา และกำลังความสามารถในการแยกชัดของกล้องจุลทรรศน์แบบแสงธรรมดาที่มีค่าต่ำ ใช้วัตถุเล็กสุดประมาณ 0.2 ไมโครเมตร และให้กำลังขยายสูงสุดไม่เกิน 3,000 เท่า ซึ่งไม่สามารถตรวจสอบรายละเอียดของวัตถุที่มีขนาดเล็กมากๆ จึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายสูง มีความสามารถในการแยกชัดดี เนื่องจากมีความยาวคลื่นสั้น เพื่อช่วยในการวิเคราะห์ลักษณะพื้นฐานของวัสดุ โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดมีกำลังขยายมากกว่า 3,000 เท่า จนถึงระดับมากกว่า 100,000 เท่า และสามารถแจกแจงรายละเอียดของภาพ ซึ่งขึ้นกับลักษณะตัวอย่างได้ตั้งแต่ 3 ถึง 10 นาโนเมตร อีกทั้งยังสามารถใช้งานร่วมกับเทคนิคการวิเคราะห์อื่น เช่น Energy Dispersive Spectrometry (EDS) และ Wavelength Dispersive Spectrometry (WDS) ที่เป็นข้อมูลทางเคมี จึงทำให้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นที่นิยมใช้กันอย่างกว้างขวางในปัจจุบัน

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดมีต้นกำเนิดเป็นอิเล็กตรอนแทนแสง โดยต้นกำเนิดอิเล็กตรอนถูกสร้างจากการจ่ายกระแสไฟฟ้าสูงแก่ขดลวดทั้งสแตนท์ ทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกจากขดลวด จากนั้นอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาจะถูกควบคุมทิศทางภายใต้สนามแม่เหล็ก ซึ่งอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนในสนามแม่เหล็กหรือที่เรียกว่าเลนส์แม่เหล็กทำให้ลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิวิ่งเข้ามากระทบกับชิ้นงาน เกิดอันตรกิริยาของอิเล็กตรอนต่อชิ้นงานหลายแบบ เนื่องจากลำอิเล็กตรอนที่วิ่งมากระทบชิ้นงานมีพลังงานสูง ทำให้อิเล็กตรอนที่หลุดออกจากชิ้นงานมีหลายระดับพลังงาน ซึ่งแบ่งได้เป็นกลุ่มได้ 2 กลุ่มคือ

ตาราง 1 ลักษณะการชนของอิเล็กตรอน

1. การชนแบบไม่ยืดหยุ่น (Inelastic Scattering)	2. การชนแบบยืดหยุ่น (Elastic Scattering)
a. Secondary Electrons b. X-Rays c. Auger Electrons d. Phonons e. Transmitted Electron f. Cathodoluminescence	a. Back Scattered Electrons

สัญญาณที่นำมาใช้ประโยชน์ใน SEM มี 4 ชนิดได้แก่ (หัสวิภา หมายถึง: 2555)

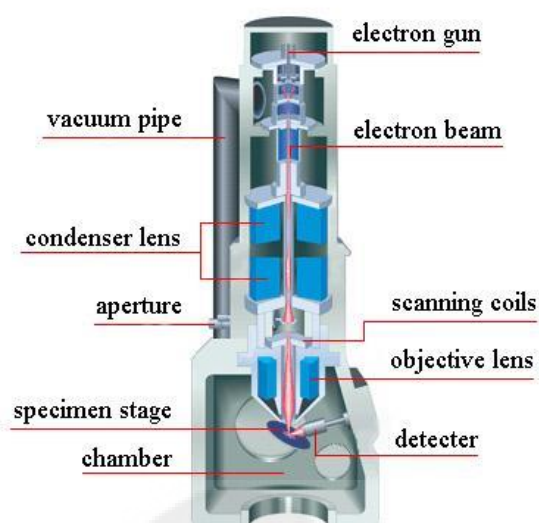
1. อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) เป็นอิเล็กตรอนที่หลุดออกจากชั้นแถบการนำ (conduction band) หรือแถบพลังงานเวเลนซ์ (valance band) ซึ่งไม่ต้องใช้พลังงานสูงสามารถหลุดออกจากผิวชิ้นงานได้ง่าย บางครั้งเรียกว่าอิเล็กตรอนอิสระ ซึ่งจะมีช่วงพลังงาน 10 ถึง 50 อิเล็กตรอนโวลต์ อิเล็กตรอนชนิดนี้จะใช้ในการสร้างภาพที่บริเวณพื้นผิวของชิ้นงานสำหรับ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

2. อิเล็กตรอนแบบกระเจิงกลับ (back scattered electron) เป็นอิเล็กตรอนที่เกิดจากการที่ลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิวิ่งเข้าชนกับชิ้นงาน ซึ่งเป็นการชนแบบยืดหยุ่น จึงไม่มีการสูญเสียพลังงาน ค่าพลังงานต่างๆที่กระเจิงกลับมานั้นจะขึ้นกับเลขมวลอะตอมของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในชิ้นงาน ดังนั้นอิเล็กตรอนชนิดนี้จึงสามารถใช้สร้างภาพที่แสดงความแตกต่างของธาตุได้ โดยแสดงในรูปแบบของความเข้ม และความสว่างของภาพที่เกิดขึ้นในแต่ละบริเวณ ใช้ในการวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในชิ้นงาน

3. รังสีเอกซ์ (X-ray) เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นสั้น มีความถี่สูง เกิดจากการที่ลำอิเล็กตรอนพลังงานสูงวิ่งเข้าชนชิ้นงาน ทำให้อิเล็กตรอนในระดับชั้นโคจรต่างๆ (K, L, M, ...) ได้รับความพลังงานมากพอจนหลุดออกจากวงโคจร แล้วอิเล็กตรอนจากชั้นโคจรถัดไปเข้ามาแทนที่ ทำให้มีการปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมา ซึ่งสเปกตรัมของรังสีเอกซ์ที่ปล่อยออกมานี้สามารถนำไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุได้ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ โดยค่าพลังงานนี้จะขึ้นกับเลขอะตอมของธาตุ ซึ่งจะใช้หัววัดรังสีเอกซ์ (EDS) ในการวิเคราะห์ข้อมูลประกอบกับ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

4. Cathodoluminescence เป็นลักษณะเรืองแสงจากตัวอย่าง ซึ่งแสงที่เรืองนี้เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงที่ตามองไม่เห็นเกิดจากอะตอมของตัวอย่างได้รับพลังงานจากอิเล็กตรอนปฐมภูมิ ทำให้อิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นนอกถูกกระตุ้นและเมื่อกลับเข้าสู่ภาวะปกติอิเล็กตรอนจะคายพลังงานออกมาในรูปของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าเนื่องจากสภาวะกระตุ้นและสภาวะปกติมีช่วงพลังงานไม่ห่างกันมากนัก เมื่อคายพลังงานออกมาแล้วทำให้ความถี่หรือความยาวคลื่นอยู่ในช่วงที่ตามองเห็นได้

ส่วนประกอบและหลักการทำงานโดยสังเขปของเครื่อง SEM แสดงดังภาพประกอบ 2.18 ในส่วนบนสุดเป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron source) หรือ ปืนอิเล็กตรอน (electron gun) โดยอิเล็กตรอนจากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้าที่มีความต่างศักย์ 0-30 กิโลโวลต์ ยิ่งลงมาตามลำกล้อง ซึ่งภายในมีสภาพเป็นสุญญากาศ



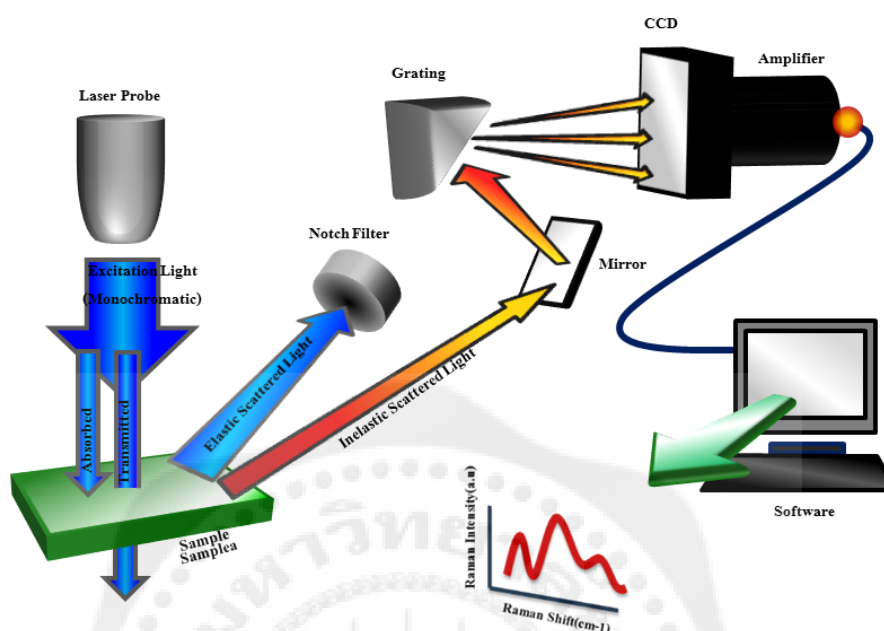
ภาพประกอบ 20 หลักการทำงานของ SEM

ที่มา : STIC, Scientific and Technological Instruments Center. In Mea Fah Luang University.

ขนาดและรูปร่างของลำอิเล็กตรอนควบคุมด้วยเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic lens) 2 ชุดหรือมากกว่า และปริมาณของอิเล็กตรอนจะควบคุมโดยแอมเพอร์เจอร์ (Aperture) หรือช่องเปิด ซึ่งมีขนาดต่างๆ กันตามลักษณะการทำงาน

เลนส์คอนเดนเซอร์อันแรก (first condenser lens) อาจนับได้ว่าเป็นองค์ประกอบที่มีความสำคัญสูงสุดต่อการควบคุมทัศนศาสตร์ของอิเล็กตรอน (electron optics) เนื่องจากเป็นเลนส์ที่ทำหน้าที่ “บีบ” ลำอิเล็กตรอนที่ส่งมาจากแหล่งกำเนิดให้มีขนาดพื้นที่หน้าตัดเล็กลง ส่วนเลนส์วัตถุ (objective lens) ซึ่งเป็นเลนส์อันสุดท้ายนั้นทำหน้าที่โฟกัสลำอิเล็กตรอนไปตกกระทบกับผิวของวัตถุเป้าหมายโดยมีคอยล์กวาดภาพ (scan coil) ทำหน้าที่กวาดภาพลำอิเล็กตรอนบนผิววัตถุในกรอบสี่เหลี่ยมคล้ายกับการกวาดภาพบนจอโทรทัศน์ อันตรกิริยาที่เกิดขึ้นอย่างซับซ้อนในเนื้อสารของวัสดุตัวอย่างจะให้สัญญาณต่างๆ ออกมาหลายประเภทซึ่งแต่ละประเภทอาจตรวจจับและนำไปแสดงผลได้

5.3 รามานสเปกโตรสโคปี (Raman Spectroscopy)



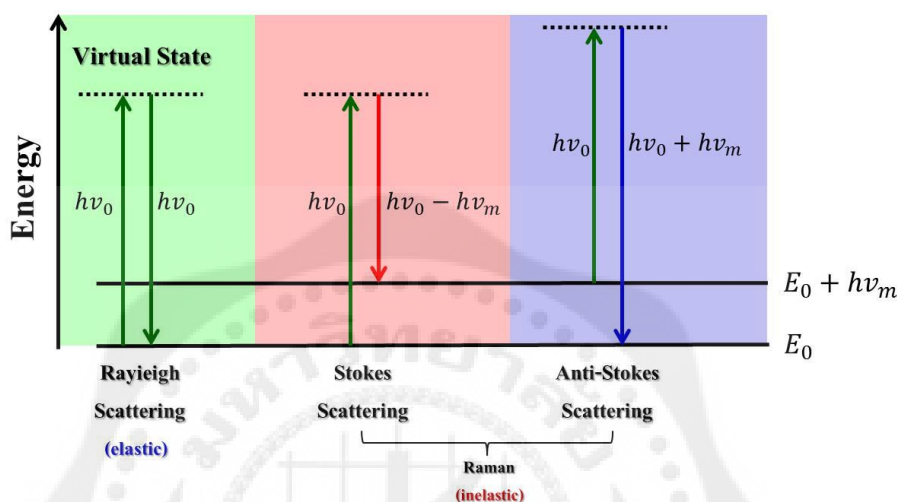
ภาพประกอบ 21 หลักการทำงานของเครื่องรามาน

หลักการทำงานของเครื่องวัดสัญญาณรามานแสดงดังรูปภาพประกอบ 2.18 จะอาศัยหลักการชนแบบไม่ยืดหยุ่นระหว่างโฟตอนกับโมเลกุลของสาร จากนั้นพลังงานบางส่วนจะถูกถ่ายเทไปยังโมเลกุลทำให้เกิดการสั่นของโมเลกุลแล้วเกิดกระเจิงแบบไม่ยืดหยุ่น (Inelastic Scattered Light) หลังจากนั้นระบบในเครื่องจะทำการประมวลผลและแสดงผลออกมาเป็นความสัมพันธ์ระหว่าง Raman intensity และ Raman Shift

เทคนิค Raman Spectroscopy เป็นการวัดการกระเจิงของคลื่นแสงในช่วงของเลขคลื่นระหว่าง 3600-50 ต่อเซนติเมตร เกิดจากคลื่นแสงเลเซอร์ความเข้มสูงที่มีความถี่เดียว (ν_0) ที่อยู่ในช่วงรังสียูวีถึงย่านใกล้อินฟราเรด เมื่อคลื่นแสงชนกับโมเลกุลจะทำให้โมเลกุลมีพลังงานสูง ($h\nu_0$) ไปอยู่ในระดับพลังงานสภาวะกระตุ้น (excited virtual state) ซึ่งเป็นระดับพลังงานที่อยู่ในสภาวะพื้น (E_0) และสภาวะเร้า (E_1) โดยที่การชนมีอยู่ 2 แบบ

1. การชนแบบยืดหยุ่น (Elastic collision) เป็นการชนที่คลื่นแสงเลเซอร์ไม่มีการสูญเสียพลังงานให้กับโมเลกุล ทำให้เกิดการกระเจิงของแสงที่มีพลังงานเท่ากับพลังงานของคลื่นแสงเลเซอร์ เรียกว่า การกระเจิงแสงแบบเรย์ (Rayleigh scattering)

2. การชนแบบไม่ยืดหยุ่น (Inelastic collision) เกิดการเปลี่ยนแปลงของพลังงานที่ทำให้โมเลกุลรับพลังงานเพิ่มขึ้นหรือลดลงเท่ากับพลังงานการสั่นหรือหมุนของโมเลกุล ทำให้เกิดการคายพลังงานแสงที่มีความถี่ต่างกัน เรียกว่า การกระเจิงแบบรามาน (Raman scattering) มี 2 รูปแบบ คือ Stokes scattering และ Anti-Stokes scattering



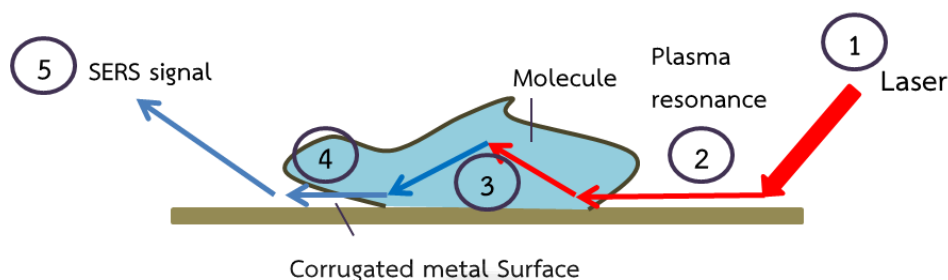
ภาพประกอบ 22 การกระเจิงแสงแบบ Rayleigh stroke และ Anti-stroke

โดยปกติสัญญาณรามานเกิดจากการสั่นของโมเลกุลของสารที่ต้องการวัด ซึ่งถูกกระตุ้นด้วยพลังงานแสงตกกระทบ (โดยปกติแสงเลเซอร์ที่ใช้มีความยาวคลื่นคงที่ค่าหนึ่ง เช่น 633 นาโนเมตร เป็นต้น) โดยสารแต่ละชนิดจะมีค่าการสั่น ณ ความถี่จำเพาะที่แตกต่างกัน เนื่องจากพันธะทางเคมีของสารนั้นๆ

5.3.1 การขยายสัญญาณรามาน

จากการวัดสัญญาณรามานหากสารมีปริมาณน้อยมาก สัญญาณรามานที่ได้ก็จะมีขนาดต่ำ จนกระทั่งไม่สามารถบ่งชี้ได้ชัดเจนว่าสัญญาณที่ได้เป็นสัญญาณรบกวนหรือสัญญาณที่ได้จากตัวอย่าง ดังนั้นเพื่อเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพในการตรวจวัดสัญญาณ จึงจำเป็นต้องการปรับปรุงพื้นผิวเพื่อขยายสัญญาณรามานให้สามารถเพิ่มขนาดของสัญญาณวัดจากสารตัวอย่างให้มีขนาดสูงกว่าสัญญาณรบกวนมากๆ และ SERS ก็เป็นเทคนิคหนึ่งที่สามารถช่วยแก้ปัญหา และบ่งชี้ถึงปริมาณสารเคมีที่มีอยู่ในวัสดุได้จริง ถึงแม้สารที่ต้องการตรวจวัดจะมีปริมาณน้อยมากก็ตาม โดย SERS ที่ดีจะ

สามารถช่วยขยายสัญญาณรามานได้มากกว่า 10^6 เท่า เทคนิคนี้จึงเป็นเทคนิคที่ได้รับการยอมรับอย่างมากในปัจจุบัน และเพื่อสร้างความเข้าใจกับเทคนิค SERS ในหัวข้อนี้จึงขอลำดับถึงหลักการในการทำงานของ SERS ดังภาพประกอบที่ 23



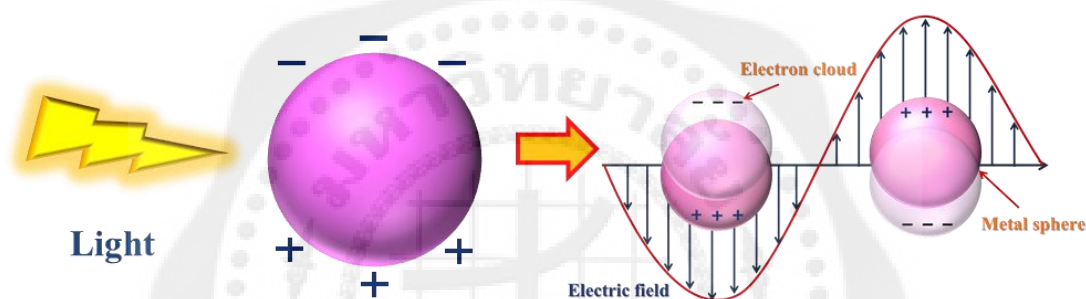
ภาพประกอบ 23 หลักการทำงานของพื้นผิวขยายสัญญาณรามาน

พื้นผิวขยายสัญญาณรามาน หรือเรียกสั้นๆ ว่า SERS เป็นการนำเอา noble metal มาใช้เป็นแผ่นรองรับ โดยในเริ่มแรกสามารถขยายสัญญาณได้ไม่กี่เท่า แต่ในปัจจุบันได้มีการพัฒนาโครงสร้างของ SERS ให้มีลักษณะเป็นโครงสร้างนาโนในรูปแบบต่างๆ ทำให้ประสิทธิภาพของ SERS เพิ่มขึ้นอย่างมาก สามารถที่จะขยายสัญญาณรามานของสารชีวโมเลกุลที่มีความเข้มข้นต่ำๆ ได้ ทำให้ได้รับความสนใจอย่างกว้างขวางและถูกนำไปใช้ในงานด้านต่างๆ โดยหลักการการทำงานของ SERS มีดังต่อไปนี้

1. แสงเลเซอร์ตกกระทบบนพื้นผิวขยายสัญญาณรามาน
2. แสงที่ตกกระทบบนพื้นผิว SERS จะทำให้เกิด Surface Plasmon Resonance ซึ่งพลาสมอนที่พื้นผิวของโลหะจะทำหน้าที่เหมือนเสาอากาศที่รับพลังงานจากแสงที่มาตกกระทบบนพื้นผิว ทำให้ความเข้มของสนามแม่เหล็กไฟฟ้าจากแสงที่มาตกกระทบบนพื้นผิวจะถูกขยายด้วยโลหะบนพื้นผิวขยายสัญญาณรามาน ซึ่งระดับของการขยายสัญญาณขึ้นกับขนาด รูปร่าง และระยะห่างระหว่างโลหะ
3. เกิดการกระเจิงของแสงโดยโมเลกุลของสารที่ต้องการตรวจวัด
4. สัญญาณรามานที่เกิดขึ้นจะถูกขยายบนพื้นผิวขยายสัญญาณรามาน
5. Detector ทำการตรวจวัดสัญญาณรามาน

5.3.2 การก่อกวนของคลื่นผิวพลาสมอน (surface plasmonic resonance: SPR)

เมื่ออนุภาคของโลหะมีขนาดเล็กลงจะทำให้โลหะแสดงสมบัติทางแสงได้อย่างเด่นชัดมากขึ้น สามารถอธิบายด้วยปรากฏการณ์การก่อกวนของคลื่นผิวพลาสมอน ซึ่งเป็นคลื่นความหนาแน่นของประจุที่เกิดจากการสั่นของอิเล็กตรอนอิสระที่มีการสั่นพร้อมเพรียงกัน เกิดขึ้นบริเวณรอยผิวต่อของโลหะกับสารไดอิเล็กทริก โดยที่ขนาด พิกัด และความกว้างของสเปกตรัมการสั่นพ้องพลาสมอนจะขึ้นอยู่กับขนาด รูปร่าง ประเภทของวัสดุ และสภาพแวดล้อมรอบๆ วัสดุนั้น ตัวอย่างปรากฏการณ์เชิงแสงอนุภาคนาโนของโลหะเงินจะมีสีเหลืองเข้มแทนที่จะเป็นสีเงินวาวโดยปรากฏการณ์การก่อกวนของคลื่นผิวพลาสมอนเกิดจากอันตรกิริยาของแสงซึ่งเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า เช่น แสงกับอิเล็กตรอนอิสระที่บริเวณผิวของโลหะ



ภาพประกอบ 24 กระบวนการสั่นของพลาสมอน (plasmon oscillation) สำหรับอนุภาคทรงกลม

ภาพประกอบ 24 แสดงกระบวนการสั่นของพลาสมอน แสดงให้เห็นการจัดของกลุ่มประจุอิเล็กตรอน (conduction electron charge cloud) สัมพันธ์กับนิวเคลียส เมื่อได้รับแสงหรือคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า ดังนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนอิสระจะถูกเหนี่ยวนำให้เกิดการสั่นพ้อง โดยความถี่ของการสั่นนี้ขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของอิเล็กตรอน (electron density) มวลสัมพัทธ์อิเล็กตรอน (effective electron mass) ขนาด รูปร่างของการกระจายของประจุ (charge distribution) สำหรับการสั่นของอิเล็กตรอนสำหรับอนุภาคขนาดเล็ก เรียกว่า ไดโพลพลาสมอนเรโซแนนซ์ (dipole plasmon resonance) ซึ่งจะแตกต่างจากพลาสมอนเอกซ์ไซเตชัน (plasmon excitation) ของโลหะแบบก้อน (bulk metal) การเกิดอันตรกิริยาของแสงกับอนุภาคนาโนทรงกลมของโลหะจะทำให้แสงที่ตกกระทบเกิดการสูญเสียพลังงาน (extinction) ในแต่ละความถี่ไม่เท่ากันซึ่งขึ้นกับ ขนาด รูปร่าง ชนิดของโลหะ และชนิดของตัวกลาง ซึ่งจัดว่าเป็นสมบัติเฉพาะตัวที่ใช้จำแนกชนิดของอนุภาคนาโนของโลหะ การสูญเสียพลังงานที่เกิดขึ้นเนื่องจากแสงที่ตกกระทบกับอนุภาคทรงกลมของโลหะมีการกระเจิง (scattering) และดูดกลืน (absorption)

6. เอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

พ.ศ. 2538 H. Masuda and K. Fukuda ได้มีการพัฒนากระบวนการ AAO แบบ 2 ขั้นตอน ขึ้นมาพบว่า ชั้นฟิล์ม AAO ที่ผ่านกระบวนการนี้จะมีการจัดเรียงตัวของรูพรุนแบบหกเหลี่ยมหรือรังผึ้ง โดยรูพรุนที่มีลักษณะนี้จะเรียกว่า นาโนฮันนี่คอม (Nanohoneycomb) ซึ่งนับได้ว่าเป็นการค้นพบครั้งสำคัญที่สามารถสร้างรูพรุนนาโนฮันนี่คอมที่มีขนาดสม่ำเสมอได้สำเร็จเป็นครั้งแรกจากกระบวนการ AAO

พ.ศ. 2546 Mun Ja Kim, et.al ได้มีการนำโครงสร้าง AAO มาประยุกต์ใช้ในการสร้าง ท่อนาโนคาร์บอน (Carbon nanotubes) โดยท่อนาโนคาร์บอนจะเกิดขึ้นตามรูพรุนระดับนาโนที่เรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ ซึ่งเปรียบเสมือนเป็นแม่แบบในการสร้างท่อนาโน จึงทำให้ท่อนาโนคาร์บอนที่เกิดจากกระบวนการนี้ มีความเป็นระเบียบ ถือเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพให้กับท่อนาโนคาร์บอน

พ.ศ. 2550 Lisheng Zhang, Pengxiang Zhang, Yan Fang ได้ทำการเตรียมแม่แบบที่มีขนาดของรูพรุนอยู่ในระดับ 50-80 นาโนเมตรด้วยกระบวนการ AAO แบบ 2 ขั้นตอน หลังจากนั้นทำการสร้างเส้นใยนาโนของเงิน (silver nanowires) บนแม่แบบ AAO ด้วยวิธีการแมกนิตรอน สเป็คเตอริง ทำให้ได้ความกว้างของเส้นใยอยู่ในระดับ 40-70 นาโนเมตร และจัดเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ

พ.ศ. 2552 Noppadon Nuntawong, Mati Horprathum, Pitak Eiamchai, Krongkamol Wong-ek, Viyapol Patthanasettakul and Pongpan Chindaudom ได้รายงานไว้ว่าประสบความสำเร็จในการที่จะลดต้นทุนการผลิตของ SERS อีกทั้งยังเพิ่มประสิทธิภาพการขยายสัญญาณรามานได้โดยใช้การเคลือบอนุภาคนาโนของเงินที่มีขนาด 10-30 นาโนเมตรลงบนแม่แบบ AAO ที่เตรียมจากฟิล์มบางอะลูมิเนียมด้วยกระบวนการสเป็คเตอริง ซึ่งสามารถขยายสัญญาณรามานของสารละลายเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้นต่ำ (5×10^{-8} โมลาร์) ได้

พ.ศ. 2554 A. Santos, P. Formentín, J. Ferré-Borrull, J. Pallarès, L.F. Marsal ได้นำอะลูมิเนียมมาสร้างรูพรุนด้วยวิธีแอโนไดซ์ โดยทำกระบวนการ AAO แบบ 2 ขั้นตอน หลังจากได้แม่แบบ AAO แล้ว ทำการกัดเอาชั้นอะลูมิเนียมออกด้วยสารละลายระหว่างกรดเปอร์คลอริก (Perchloric acid : HClO_4) กับ เอทานอล (Ethanol : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) ในอัตราส่วน (1 : 4) เพื่อให้เหลือแต่ชั้นอะลูมิเนียมออกไซด์ และนำไปประยุกต์ใช้เป็นเยื่อหุ้ม (nanoporous anodic alumina membranes)

บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

ในบทนี้จะนำเสนอในส่วนของวัสดุอุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้สำหรับเตรียมอุปกรณ์ของอะลูมิเนียมออกไซด์ (AAO) รวมทั้งขั้นตอนและวิธีการดำเนินงานวิจัยซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

1. วัสดุอุปกรณ์และสารเคมี

1.1 วัสดุและอุปกรณ์

1.1.1 ชุดอุปกรณ์ทำกระบวนการ AAO ประกอบไปด้วย

1.1.1.1 ระบบทำความเย็นอุณหภูมิต่ำ

1.1.1.2 เครื่องกวน (stirrer)

1.1.1.3 แหล่งจ่ายไฟ (power supply)

1.1.2 เครื่องชั่งความละเอียดทศนิยม 4 ตำแหน่ง

1.1.2 เครื่องสปัตเตอริง (AJA INTERNATIONAL, ATC 2000-F)

1.1.3 แผ่นซิลิกอน (Silicon: Si) หนา 100

1.1.4 เป้าสารเคลือบอะลูมิเนียม (Aluminium: Al) ความบริสุทธิ์ 99.99 %

1.1.5 เป้าสารเคลือบโครเมียม (Chromium: Cr) ความบริสุทธิ์ 99.99 %

1.1.6 แผ่นตะกั่ว (Lead: Pb)

1.1.7 ปีกเกอร์ ขนาด 100 มิลลิเมตร, 500 มิลลิเมตร, 5000 มิลลิเมตร

1.1.8 แท่งแม่เหล็กสำหรับกวนสาร (magnetic bar)

1.1.9 สายไฟ

1.1.10 กาวอีพ็อกซี ชนิดแห้งเร็ว (เบอร์ 27)

1.2 สารเคมี

1.2.1 เอทานอล (Ethanol: C_2H_5OH) RCI labscan Limited

1.2.2 กรดเปอร์คลอริก (Perchloric acid: $HClO_4$) RCI labscan Limited

1.2.3 กรดออกซาลิก (Oxalic acid: $H_2C_2O_4$) RCI labscan Limited

1.2.4 กรดโครมิก (Chromic acid: $H_2Cr_2O_4$) RCI labscan Limited

1.2.5 กรดฟอสฟอริก (Phosphoric acid: H_3PO_4) RCI labscan Limited

1.2.6 ไอโซโพรพิล แอลกอฮอล์ (Isopropyl Alcohol: $CH_3CHOHCH_3$)

RCI labscan Limited

1.2.7 น้ำดีไอออนไนซ์ (Deionized Water: H_2O)

2. สถานที่ดำเนินงานวิจัย

ในการวิจัยครั้งนี้ ผู้วิจัยได้รับความอนุเคราะห์จากศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (NECTEC) ห้องปฏิบัติการวิจัยฟิล์มบางเชิงแสง (OTL) สำหรับการให้สถานที่ อุปกรณ์ เครื่องมือและคำแนะนำตลอดการดำเนินงานวิจัย

3. ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

3.1 ขั้นตอนการเตรียมสารละลายที่ใช้ในการทดลองโดยสารละลายที่ใช้ในการทดลองมีทั้งหมด 3 ชนิด

3.1.1 ผสมกรดเปอร์คลอริกกับเอทานอล โดยทำการเจือจาง กรดเปอร์คลอริก ในน้ำดีไอ ออไนซ์ ให้ได้ความเข้มข้น 60% หลังจากนั้น นำไปผสมกับ เอทานอล ในอัตราส่วน 1 ต่อ 8

3.1.2 ละลายกรดออกซาลิกกับน้ำดีไอ ให้ได้ความเข้มข้น 0.3 โมลาร์

3.1.3 ผสมกรดโครมิกที่ความเข้มข้น 2% กับกรดฟอสฟอริกที่ความเข้มข้น 6%

3.2 ขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางอะลูมิเนียม บนแผ่นซิลิกอนด้วยกระบวนการสปัตเตอริง

ฟิล์มบางอะลูมิเนียมถูกเตรียมขึ้นด้วยกระบวนการสปัตเตอริง รุ่น AJA INTERNATIONAL, ATC 2000-F ซึ่งเป็นแบบ 3 หัว โดยเป้าสารเคลือบอะลูมิเนียมจะถูกใส่ไว้ที่ หัว 1 (Gun 1) และ เป้าสารเคลือบโครเมียมจะถูกใส่ไว้ที่ หัว 2 (Gun 2) แสดงดังภาพประกอบ 25



ภาพประกอบ 25 ระบบสปัตเตอริงรุ่น AJA INTERNATIONAL, ATC 2000-F แบบ 3 หัว โดยการเตรียมฟิล์มบางอะลูมิเนียมจะประกอบไปด้วยขั้นตอนดังต่อไปนี้

3.2.1 ทำความสะอาดแผ่นรองรับด้วยพลาสมา (Plasma Cleaning)

เพื่อให้การยึดเกาะของฟิล์มดีขึ้น ก่อนทำการเคลือบฟิล์มบางจึงต้องมีการทำความสะอาดพื้นผิวซิลิกอนด้วยกระบวนการพลาสมา ภายใต้เงื่อนไขดังนี้

อาร์กอน (Ar)	50	sccm
กำลังไฟฟ้า (Power)	30	วัตต์
เวลา (time)	5	นาที
ความดันขณะเคลือบ (Operate pressure)	10	มิลลิทอร์

3.2.2 ทำการเคลือบโครเมียมลงบนแผ่นซิลิกอน

โครเมียมเปรียบเสมือนเป็นชั้นกาวคั่นอยู่ระหว่างชั้นของอะลูมิเนียมกับแผ่นซิลิกอน เพื่อให้เกิดการยึดเกาะที่ดีขึ้น โดยเงื่อนไขการเคลือบโครเมียมมีดังนี้

อาร์กอน (Ar)	20	sccm
กำลังไฟฟ้า (Power)	100	วัตต์
เวลา (Time)	1	นาที
ความดันขณะเคลือบ (Operate pressure)	5	มิลลิทอร์

3.2.3 ทำการเคลือบฟิล์มบางอะลูมิเนียม

เมื่อแผ่นซิลิกอนถูกเคลือบด้วยโครเมียมแล้ว จะทำการเคลือบอะลูมิเนียมลงบนแผ่นรองรับ (substrate) ต่อทันที โดยเงื่อนไขการเคลือบอะลูมิเนียมมีดังนี้

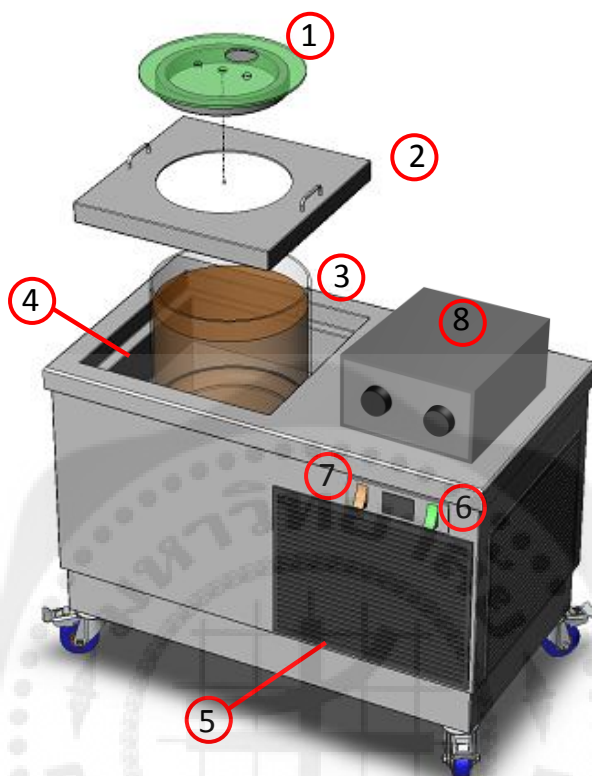
อาร์กอน (Ar)	35	sccm
กำลังไฟฟ้า (Power)	150	วัตต์
เวลา (Time)	150	นาที
ความดันขณะเคลือบ (Operate pressure)	3	มิลลิทอร์

3.2.4 ทำการอบ (Anneal) ฟิล์มบางอะลูมิเนียม

หลังจากทำการเคลือบฟิล์มบางอะลูมิเนียม ให้ทำการอบฟิล์มที่เตรียมได้ เนื่องจากความร้อนจะทำให้ฟิล์มบางอะลูมิเนียมมีความเป็นผลึกมากยิ่งขึ้น โดยเงื่อนไขการอบฟิล์มบางอะลูมิเนียมมีดังนี้

ความดัน (Pressure)	1×10^{-3}	มิลลิทอร์
อุณหภูมิ (Temperature)	200	องศาเซลเซียส
เวลา (Time)	120	นาที

3.3 ศึกษาความสัมพันธ์ของศักย์ไฟฟ้าในกระบวนการแอนโนไดซ์เซชันที่ส่งผลต่อลักษณะโครงสร้างของรูพรุนนาโน



ภาพประกอบ 26 ส่วนประกอบของระบบแอนโนไดซ์เซชัน

แม่แบบรูพรุนนาโนดิกอะลูมิเนียมออกไซด์ (AAO Template) ถูกเตรียมขึ้นด้วยระบบแอนโนไดซ์เซชัน แสดงดังภาพประกอบ 26 โดยส่วนประกอบหลักๆ ของระบบมีดังต่อไปนี้

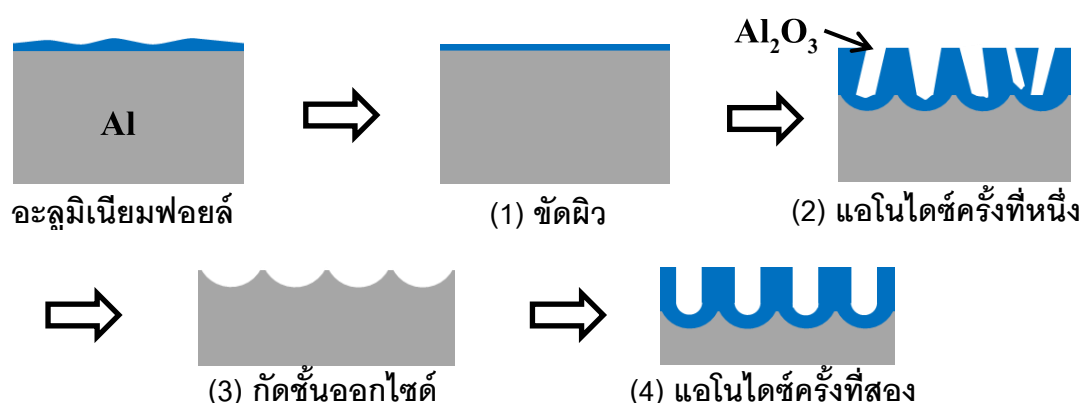
1. ฝาปิดด้านใน ใช้สำหรับใส่ขั้ว และชิ้นงาน รวมถึงมีช่องสำหรับใส่ที่ดูดอากาศออกไปยังเครื่องดูดควัน
2. ฝาปิดด้านนอก
3. ปีกเกอร์ขนาด 5,000 มิลลิลิตร ใช้สำหรับใส่สารเคมี
4. ช่องสำหรับใส่ ไอโซโพรพิล แอลกอฮอล์ สำหรับทำความเย็น
5. ระบบทำความเย็น
6. สวิตช์สำหรับควบคุมอุณหภูมิ
7. สวิตช์สำหรับควบคุมแรงดันกระแส
8. แหล่งจ่ายกระแสไฟฟ้า

โดยระบบสามารถควบคุมอุณหภูมิตั้งแต่อุณหภูมิห้อง จนถึงติดลบ 20 องศาเซลเซียส และภายในระบบยังมีเครื่องกวนสารที่สามารถทำความเร็วรอบสูงสุดได้ถึง 1000 รอบต่อนาที ซึ่งจะช่วยให้ในระหว่างกระบวนการทำแม่แบบ สารละลายไม่เกิดการตกตะกอนและช่วยจำกัดฟองแก๊สที่เกิดขึ้นในกระบวนการได้อีกด้วย ทั้งยังมีระบบดูดอากาศต่อเข้ากับเครื่องดูดควัน (hood) เพื่อช่วยในการดูดแก๊สที่เกิดขึ้นในระหว่างทำการทดลองออกไปยังเครื่องดูดควันเพื่อฟอกแก๊สด้วยระบบน้ำก่อนที่จะปล่อยออกสู่บรรยากาศ ดังภาพประกอบ 27



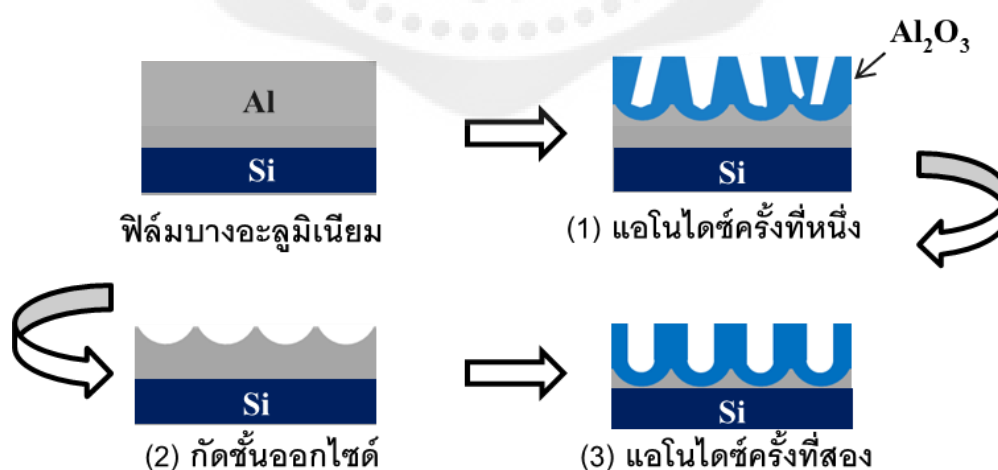
ภาพประกอบ 27 ระบบแอโนไดซ์เซชัน

โดยทั่วไปการเตรียมโครงสร้างรูพรุนบนแผ่นอะลูมิเนียมฟอยล์ด้วยกระบวนการแอโนไดซ์เซชันจะมีทั้งหมด 4 ขั้นตอน โดยขั้นที่ 1 นำแผ่นอะลูมิเนียมฟอยล์มาผ่านขั้นตอนการขัดผิวด้วยกระบวนการทางไฟฟ้าเคมี (Electropolished: EP) เพื่อเป็นการปรับสภาพพื้นผิวของแผ่นอะลูมิเนียมฟอยล์ หลังจากนั้นในขั้นที่ 2 นำแผ่นอะลูมิเนียมฟอยล์ที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิวมาทำกระบวนการสร้างรูพรุนครั้งที่หนึ่งซึ่งรูพรุนที่เกิดขึ้นนี้จะไม่เป็นระเบียบ ในขั้นตอนต่อมาทำการกำจัดเอาชั้นออกไซด์ (รูพรุน) ออกเพื่อเป็นการสร้างรูปแบบในการเกิดรูพรุนในขั้นตอนต่อไป (ขั้นที่ 3) และขั้นสุดท้าย ทำการสร้างรูพรุนครั้งที่สอง โดยรูพรุนที่เกิดขึ้นบนชั้นอะลูมิเนียมออกไซด์จะมีลักษณะที่เป็นระเบียบ แสดงดังภาพประกอบ 28



ภาพประกอบ 28 ภาพจำลองกระบวนการเตรียมรูพรุนอะลูมิเนียมออกไซด์บนอะลูมิเนียมฟอยล์

ทั้งนี้การเตรียมรูพรุนออกไซด์บนฟิล์มบางอะลูมิเนียมด้วยกระบวนการแอนไดซ์เซชันนั้น จะมีขั้นตอนทั้งหมด 3 ขั้นตอน ซึ่งแตกต่างจากการเตรียมบนอะลูมิเนียมฟอยล์ เนื่องจากฟิล์มบางอะลูมิเนียมมีความหนาที่น้อยมาก จึงไม่สามารถทำการขัดผิวด้วยกระบวนการทางไฟฟ้าเคมีได้เพราะจะทำให้ชั้นของฟิล์มบางนั้นละลายลงไปในส่วนละลายอิเล็กโทรไลต์ทั้งหมด ดังนั้นขั้นตอนการเตรียมรูพรุนบนฟิล์มบางอะลูมิเนียมออกไซด์ด้วยกระบวนการแอนไดซ์เซชันจึงประกอบไปด้วย ขั้นที่ 1 นำฟิล์มบางอะลูมิเนียมออกไซด์ไปทำกระบวนการแอนไดซ์ครั้งที่หนึ่ง ซึ่งรูพรุนที่เกิดขึ้นนี้จะไม่เป็นระเบียบ ขั้นที่ 2 ทำการกำจัดเอาชั้นออกไซด์ (รูพรุน) ออกเพื่อเป็นการสร้างรูปแบบในการเกิดรูพรุนในขั้นตอนต่อไป และขั้นสุดท้าย ทำการสร้างรูพรุนครั้งที่สอง โดยรูพรุนที่เกิดขึ้นบนชั้นอะลูมิเนียมออกไซด์จะมีลักษณะที่เป็นระเบียบ แสดงดังภาพประกอบ 29



ภาพประกอบ 29 ภาพจำลองกระบวนการเตรียมรูพรุนอะลูมิเนียมออกไซด์บนฟิล์มบางอะลูมิเนียม

4. ทดสอบประสิทธิภาพการขยายสัญญาณรามานและวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิว

4.1 ส่วนประกอบของเครื่อง EZ Raman

เครื่องวิเคราะห์รามาน (ภาพประกอบ 30) ที่ใช้ในการทดสอบเป็นของบริษัท Enwave Optronic รุ่น EZ Raman ตั้งอยู่ที่ OTL NECTEC จะประกอบไปด้วย 3 ส่วนด้วยกันซึ่งแต่ละส่วนมีหน้าที่แตกต่างกันดังนี้



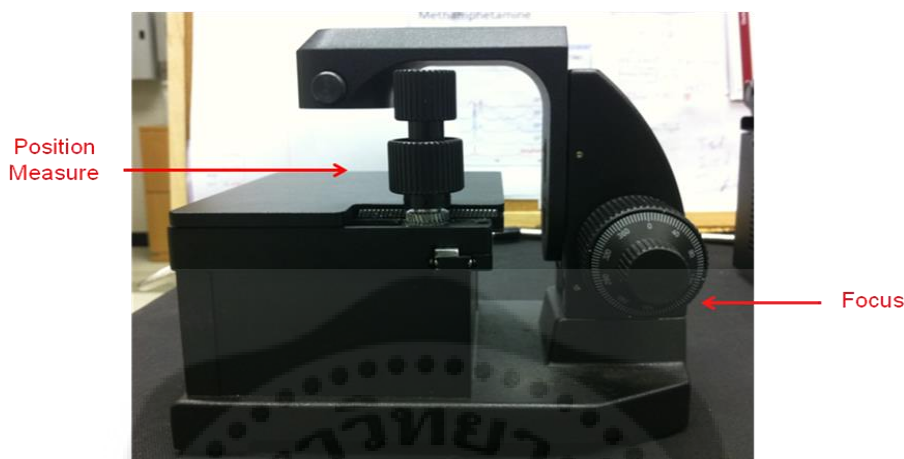
ภาพประกอบ 30 เครื่องรามานรุ่น EZ Raman

4.1.1 Power Supply ทำหน้าที่เป็นแหล่งจ่ายกำลังไฟฟ้าให้แก่เครื่องมือวัดดังแสดงในภาพประกอบ 31 โดยจะมี LEDs แสดงไฟสถานะเปิด - ปิดของเลเซอร์ Power knob ใช้ในการปรับความเข้มของแสงเลเซอร์ Keyswitch เป็นสวิตช์ที่ใช้ในการเปิด - ปิดระบบ และ Interlock ทำหน้าที่เป็นตัวป้องกันระบบของเครื่อง ส่วนด้านหลังจะมีช่อง USB และช่องของ Battery



ภาพประกอบ 31 ส่วนประกอบ Power Supply ของเครื่อง EZ Raman

4.1.2 XYZ translation stage จะใช้เป็นฐานรองรับในการวางตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ โดยการปรับตำแหน่งการวัดได้ในแนวแกน XYZ และปุ่มหมุนในการปรับโฟกัสระหว่างเลเซอร์และตัวอย่างชิ้นงานที่ต้องการวิเคราะห์



ภาพประกอบ 32 XYZ translation stage

4.1.3 Laser Probe เป็นแท่นตัวรับและส่งสัญญาณเลเซอร์ของระบบเครื่อง EZ Raman โดยจะนำไปติดตั้งกับ XYZ translation stage

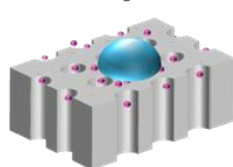


ภาพประกอบ 33 Laser Probe

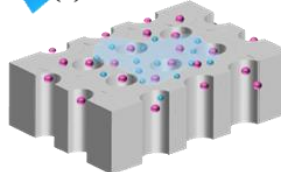
4.2 ทดสอบประสิทธิภาพการขยายสัญญาณรามาน

การทดสอบประสิทธิภาพการขยายสัญญาณรามานของชิ้นงาน ในการทดลองใช้สารละลายตัวอย่างที่นำมาทดสอบเป็นสารละลายเมทิลีนบลูที่มีความเข้มข้น 5×10^{-6} โมลาร์ โดยขั้นตอนในการทดสอบแสดงดังภาพประกอบ 34

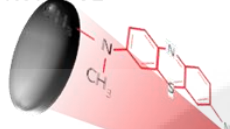
(1) หยดสาร เมทิลีนบลู ความเข้มข้น 5×10^{-6} M



(2) รอสารแห้ง 10 นาที



ตัวตรวจจับ



แสงเลเซอร์



(3) กระตุ้นด้วยแสงเลเซอร์

ภาพประกอบ 34 แผนภาพการทดสอบประสิทธิภาพการขยายสัญญาณรามาน

1. หยดสารละลายตัวอย่างปริมาณ 1.5 ไมโครลิตร ลงบนชิ้นงาน ที่อุณหภูมิห้อง 25 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นรอให้สารแห้งแล้วทำการวัด โดยแต่ละครั้งจะวัด 5 ตำแหน่ง แล้วนำค่าทั้ง 5 ค่ามาเฉลี่ย เพื่อความแม่นยำในการวิเคราะห์สัญญาณรามาน

2. เมื่อสารละลายแห้งแล้ว นำชิ้นงานวางลงบนแท่นวางชิ้นงาน และปรับตำแหน่งของเลเซอร์ให้ตรงกับจุดที่หยดสารละลายลงบนชิ้นงาน

3. เมื่อปรับตำแหน่งเรียบร้อยแล้ว ให้เปิดโปรแกรมของ EZ Raman เพื่อปรับโฟกัสของเครื่องกับชิ้นงาน โดยสั่งให้โปรแกรมฉายเลเซอร์ลงไปบนตำแหน่งที่มีสารละลายอยู่บนชิ้นงาน เป็นเวลา 1 วินาที โดยให้โปรแกรมทำงานต่อเนื่องไปจนกว่าสัญญาณรามานที่ได้ในระหว่างการปรับโฟกัสเป็นไปตามที่ต้องการ วัดดูผลการขยายสัญญาณที่แสดงทางหน้าจอของเครื่องรามาน

4. ตั้งค่าเงื่อนไขการวัดเท่ากันทุกชิ้นงานในการฉายแสงเลเซอร์ลงไปบนสารที่อยู่บนชิ้นงาน (Irradiation) เป็นเวลา 10 วินาที และการตั้งค่าของจำนวนรอบในการวัด (Average) ซึ่งจะตั้งที่ 1 รอบ

บทที่ 4

การดำเนินงานวิจัยและผลการดำเนินงานวิจัย

ในบทที่ 4 จะกล่าวถึงผลการดำเนินงานวิจัยและการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของรูพรุนแอโนดิกอะลูมิเนียมออกไซด์ (Anodic Aluminium Oxide: AAO) ปัจจุบันการเตรียมรูพรุนแอโนดิกอะลูมิเนียมออกไซด์ด้วยกระบวนการแอโนไดซ์เซชันเป็นวิธีที่ได้รับความนิยมอย่างแพร่หลายเนื่องจากเป็นกระบวนการที่มีต้นทุนต่ำ ขั้นตอนการเตรียมไม่ซับซ้อน และการจัดเรียงตัวของรูพรุนมีความเป็นระเบียบ ทั้งนี้รูพรุนแอโนดิกอะลูมิเนียมออกไซด์สามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นแม่แบบในการสร้างพื้นผิวขยายสัญญาณรามานเพื่อทดสอบประสิทธิภาพในการขยายสัญญาณรามาน (Surface-Enhanced Raman Scattering: SERs) ของสารที่นำมาทดสอบได้อีกด้วย (Fernanda, C.; et al. 2014: 251-259) จากการศึกษาวิจัยที่ผ่านมาพบว่าการเตรียมรูพรุนแอโนดิกอะลูมิเนียมออกไซด์ด้วยกระบวนการแอโนไดซ์เซชันมีตัวแปรมากมาย เช่น ชนิดและความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ คุณสมบัติของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ขนาดของขั้วแอโนดและแคโทด ระยะห่างระหว่างขั้วแอโนดกับแคโทด เวลาที่ใช้ และศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในกระบวนการ ล้วนส่งผลต่อลักษณะโครงสร้างของชั้นฟิล์มอะลูมิเนียมออกไซด์ไม่ว่าจะเป็น ระยะห่างระหว่างรูพรุน ขนาดและความลึกของรูพรุน (Ye Song.; et al. 2012: 110-115)

ทั้งนี้ การเตรียมรูพรุน AAO ได้มีการพัฒนาเป็นอย่างมากในปัจจุบัน โดยได้มีการวิจัยสร้าง AAO บนฟิล์มบางอะลูมิเนียม (Aluminium thin film) เพื่อให้ได้ความหนาของชั้นฟิล์ม AAO อยู่ในระดับนาโนเมตร แต่ยังประสบปัญหาในการที่จะควบคุมตัวแปรต่างๆ ที่จะทำให้ได้ฟิล์มบาง AAO ที่สมบูรณ์ ทำให้เกิดปัญหาในการนำไปประยุกต์ใช้ต่อไป จากงานวิจัยที่ผ่านมาโครงสร้างของ AAO จะขึ้นอยู่กับปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้น และสนามไฟฟ้าภายในระบบเป็นสำคัญ ซึ่งสามารถควบคุมด้วยศักย์ไฟฟ้า (Jihun Oh.; et al. 2011: 4044-4051) ในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยจึงทำการศึกษาผลกระทบของศักย์ไฟฟ้าที่ส่งผลต่อการเกิดโครงสร้างของ AAO ทั้งบนแผ่นฟอยล์และฟิล์มบางอะลูมิเนียม พร้อมทั้งนำไปประยุกต์ใช้เป็นแผ่นรองรับในการขยายสัญญาณรามาน (SERs) ต่อไป โดยแบ่งการศึกษาออกเป็นหัวข้อต่างๆ ดังนี้

1. ศึกษาการเตรียมรูพรุนบนแผ่นอะลูมิเนียมฟอยล์และฟิล์มบางอะลูมิเนียม
2. ศึกษาอิทธิพลของศักย์ไฟฟ้าในการเตรียมโครงสร้างรูพรุนแอโนดิกอะลูมิเนียมออกไซด์ (AAO)
3. ทดสอบประสิทธิภาพในการขยายสัญญาณรามานของเงินบนแผ่น AAO ฟอยล์ และ AAO ฟิล์มบาง

1. ศึกษาการเตรียมโครงสร้างรูปหุ่นบนแผ่นอะลูมิเนียมพอยล์ด้วยกระบวนการแอโนไดซ์เซชัน

1.1 ศึกษาอิทธิพลของศักย์ไฟฟ้าที่ส่งผลต่อการขัดผิวด้วยกระบวนการทางไฟฟ้าของแผ่นอะลูมิเนียมพอยล์

พื้นผิวเริ่มต้นของแผ่นอะลูมิเนียมก่อนการเตรียมกระบวนการแอโนไดซ์เซชันเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อลักษณะโครงสร้างสร้างรูปหุ่นอะลูมิเนียมออกไซด์ที่เกิดขึ้น ซึ่งพื้นผิวของอะลูมิเนียมที่มีความขรุขระน้อย จะให้ลักษณะของรูปหุ่นที่มีความเป็นระเบียบมากกว่าพื้นผิวที่มีความขรุขระที่มาก เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาบริเวณพื้นผิวมีความสม่ำเสมอ (Chen-Un Yu.; et al. 2007: 7259-7265) ดังนั้น การปรับสภาพพื้นผิวของอะลูมิเนียมก่อนกระบวนการแอโนไดซ์เซชันจึงเป็นสิ่งสำคัญที่ต้องคำนึงถึง ในปัจจุบันการขัดผิวอะลูมิเนียมสามารถทำได้หลายวิธี ทั้งวิธีทางกลและวิธีทางไฟฟ้าเคมี ทั้งนี้ การขัดผิวด้วยกระบวนการทางไฟฟ้าเคมี (Electropolished: EP) (4, หน้า 20) ถือเป็นวิธีการที่นิยมนำมาใช้ในการปรับสภาพพื้นผิวของอะลูมิเนียมมากที่สุด เนื่องจากเป็นกระบวนการที่ง่าย ต้นทุนต่ำ อีกทั้งชิ้นงานจะไม่เกิดความเสียหายจากความเค้นหรือความร้อนซึ่งพบในวิธีทางกลอีกด้วย

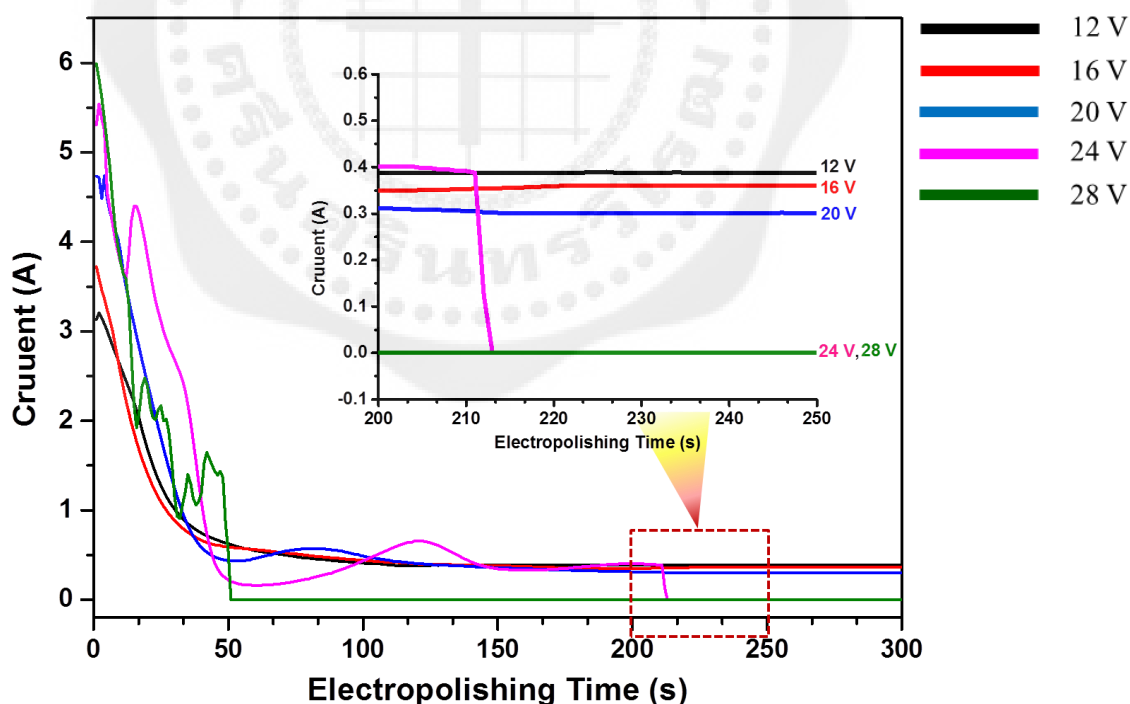
การขัดผิวด้วยกระบวนการทางเคมีไฟฟ้าเคมีจะมีตัวแปรที่ส่งผลต่อกระบวนการหลายตัวแปร เช่น ชนิดและความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ขนาดและระยะห่างของอิเล็กโทรดกับแผ่นอะลูมิเนียมพอยล์ ความเร็วรอบในการกวนสาร กระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้า ทั้งนี้ ศักย์ไฟฟ้าเป็นตัวแปรที่สำคัญในการควบคุมการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ และส่งผลต่อลักษณะพื้นผิวของแผ่นอะลูมิเนียม ในการทดลองนี้จะทำการศึกษาค่าของศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมต่อกระบวนการขัดผิวโดยการปรับค่าศักย์ไฟฟ้าในกระบวนการเป็น 12 - 28 โวลต์ ดังตารางที่ 2 และทำการเก็บค่ากระแสไฟฟ้าเป็นเวลา 5 นาที เพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้ากับเวลาในกระบวนการขัดผิว

ตาราง 2 สภาวะในการทำการขัดผิวด้วยกระบวนการทางไฟฟ้า

ชนิดของตัวแปร	ช่วงในการควบคุม
อุณหภูมิในระบบ	0±1 องศาเซลเซียส
ขนาดขั้วตะกั่ว	2.5 เซนติเมตร × 10 เซนติเมตร
ขนาดอะลูมิเนียมพอยล์	2.5 เซนติเมตร × 4.5 เซนติเมตร
ระยะห่างระหว่างตะกั่วและอะลูมิเนียม	3 เซนติเมตร
เวลาที่ใช้ในกระบวนการ	5 นาที
ศักย์ไฟฟ้า	12, 16, 20, 24 และ 28 โวลต์

เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ของกระแสไฟฟ้ากับเวลาที่ใช้ในกระบวนการขัด โดยเมื่อเริ่มจ่าย ศักย์ไฟฟ้าให้กับระบบ อะลูมิเนียมฟอยล์ซึ่งเป็นขั้วแอโนดจะเกิดการแตกตัวเป็นอะลูมิเนียมไอออน (Al^{3+}) และละลายลงไปในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของกระแสไฟฟ้าในระบบอันเนื่องมาจากปริมาณของโลหะเกิดการหลุดออกจากชิ้นงานโดยเป็นสัดส่วนโดยตรงกับค่ากระแสไฟฟ้า ซึ่งขึ้นอยู่กับศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในกระบวนการ

จากภาพประกอบ 35 พบว่าในช่วงแรกผิวของอะลูมิเนียมมีความขรุขระ ทำให้มีจำนวนพรีอิเล็กตรอนบริเวณพื้นผิวมีมาก ส่งผลให้ค่ากระแสไฟฟ้าเริ่มต้นมีค่าสูง และเมื่อเวลาในกระบวนการขัดผิวเพิ่มขึ้นค่าของกระแสไฟฟ้าจะลดลง เนื่องจากเกิดการฟอร์มตัวของอะลูมิเนียมออกไซด์ที่ผิวและจะมีค่าคงที่เมื่อผิวของอะลูมิเนียมฟอยล์มีความเรียบที่สม่ำเสมอ ซึ่งเมื่อพิจารณาจากภาพประกอบ 36 สามารถแบ่งค่าของศักย์ไฟฟ้าได้ออกเป็น 2 กลุ่ม คือ กลุ่มที่หนึ่ง ศักย์ไฟฟ้าสูง คือ 24 โวลต์ และ 28 โวลต์ ซึ่งจะมีกระแสไฟฟ้าสุดท้ายเท่ากับ 0 (ดังแสดงเส้นสีชมพูและเขียวในภาพประกอบ) และ กลุ่มที่สอง ศักย์ไฟฟ้าต่ำ คือ 12, 16, และ 20 โวลต์ ค่ากระแสไฟฟ้าสุดท้ายมีค่าคงที่ที่ค่าๆ หนึ่ง (ดังแสดงเส้นสีดำ สีแดงและน้ำเงินในภาพประกอบ)



ภาพประกอบ 35 ความสัมพันธ์ของค่ากระแสไฟฟ้ากับเวลาภายในกระบวนการขัดผิว

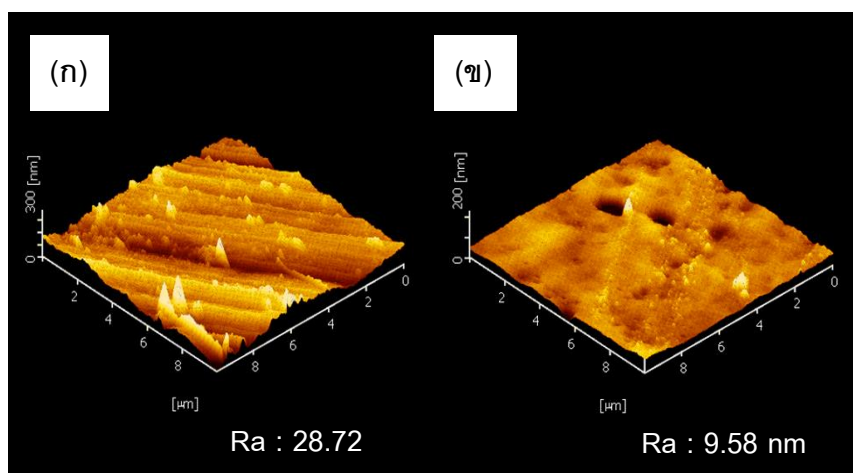
กลุ่มที่หนึ่ง ศักย์ไฟฟ้า 24 โวลต์ และ 28 โวลต์ ค่าของกระแสไฟฟ้าเริ่มต้นเท่ากับ 5.30 และ 5.98 แอมแปร์ ตามลำดับ หลังจากนั้นค่าของกระแสไฟฟ้าจะลดลงอย่างรวดเร็ว จนในที่สุดค่ากระแสแสดงค่าเป็น 0 เป็นผลมาจากแผ่นอะลูมิเนียมฟอยล์ขาดในระหว่างทำกระบวนการขัดผิวเพราะใช้ศักย์ไฟฟ้าที่สูงเกินไปทำให้เกิดการทำปฏิกิริยาที่รวดเร็ว ส่งผลให้ผิวของอะลูมิเนียมถูกละลายลงไปในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และขาดก่อนที่จะเสร็จสิ้นกระบวนการขัดผิว ดังนั้น ศักย์ไฟฟ้าใน 2 ค่านี้จึงไม่เหมาะสมที่จะนำมาใช้ในกระบวนการขัดผิว

กลุ่มที่สอง คือ ศักย์ไฟฟ้า 12, 16 และ 20 โวลต์ จากภาพประกอบ 36 จะเห็นว่า ค่าของกระแสไฟฟ้าในเริ่มแรกเท่ากับ 3.13, 3.72 และ 4.73 แอมแปร์ ตามลำดับ ซึ่งจะไม่สูงเท่ากับกลุ่มแรก และลดลงเมื่อเวลาในกระบวนการขัดผิวเพิ่มมากขึ้น หลังจากนั้นจะเริ่มคงที่ในช่วงเวลาที่ 150 วินาที แสดงว่า ค่าความต่างศักย์ในช่วงนี้สามารถที่จะนำมาใช้ในกระบวนการขัดผิวได้ เมื่อพิจารณาทั้ง 3 ค่า ศักย์ไฟฟ้า สังเกตได้ว่า ที่ 12, 16 และ 20 โวลต์ กระแสไฟฟ้าจะคงที่ที่ 0.39, 0.36 และ 0.31 แอมแปร์ ตามลำดับ เราสามารถสรุปได้ว่า ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในกระบวนการขัดผิวที่เหมาะสมที่สุดคือ 20 โวลต์ เพราะค่าของกระแสไฟฟ้าคงที่มีค่าต่ำที่สุดแสดงว่าอิเล็กตรอนอิสระบริเวณพื้นผิวมีน้อยซึ่งเป็นผลมาจากพื้นผิวของแผ่นอะลูมิเนียมฟอยล์มีความเรียบสม่ำเสมอมากที่สุด

1.2 ศึกษาอิทธิพลของการขัดผิวด้วยกระบวนการทางไฟฟ้าที่ส่งผลต่อโครงสร้างรูพรุนออกไซด์บนแผ่นอะลูมิเนียมฟอยล์

หัวข้อนี้ ทำการเปรียบเทียบระหว่างแผ่นอะลูมิเนียมฟอยล์ที่ไม่ได้ขัดผิว กับแผ่นอะลูมิเนียมฟอยล์ที่ผ่านการขัดผิวด้วยกระบวนการทางไฟฟ้าโดยใช้สภาวะดัง ตารางที่ 2 โดยใช้ศักย์ไฟฟ้า 20 โวลต์ และทำการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของแผ่นอะลูมิเนียมฟอยล์ทั้ง 2 ชนิดด้วยเทคนิคการวัดโดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (Atomic Force Microscopy: AFM) เพื่อดูลักษณะความขรุขระของอะลูมิเนียมฟอยล์ทั้ง 2 แบบ (ภาพประกอบ 37)

จากการทดลองพบว่า แผ่นอะลูมิเนียมฟอยล์ที่ไม่ได้ผ่านการขัดผิวมีความขรุขระที่สูงเท่ากับ 28.72 นาโนเมตร ($R_a = 28.72 \text{ nm}$) ในขณะที่แผ่นอะลูมิเนียมฟอยล์ที่ผ่านการขัดผิวด้วยกระบวนการไฟฟ้า มีค่าความขรุขระที่พื้นผิวน้อยกว่าอย่างชัดเจนซึ่งมีค่าเท่ากับ 9.58 นาโนเมตร ($R_a = 9.58 \text{ nm}$)



ภาพประกอบ 36 ลักษณะพื้นผิวของแผ่นอะลูมิเนียมฟอยล์

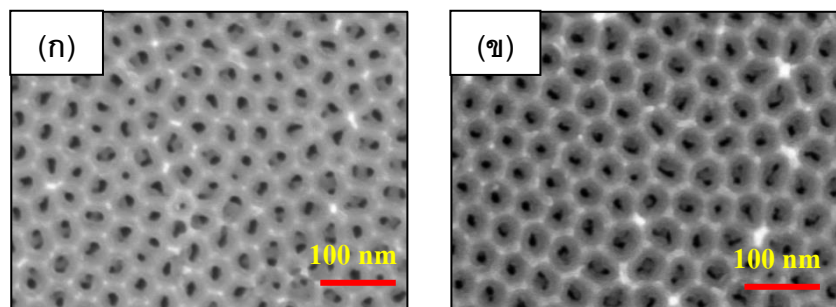
(ก) ไม่ผ่านการขัดผิวด้วยกระบวนการทางไฟฟ้า (ข) ผ่านการขัดผิวด้วยกระบวนการทางไฟฟ้า

เมื่อนำแผ่นอะลูมิเนียมฟอยล์ที่มีสภาพพื้นผิวทั้ง 2 แบบ มาสร้างรูพรุนออกไซด์ด้วยกระบวนการแอโนไดซ์เซชันภายใต้สภาวะเดียวกัน โดยใช้ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ 40 โวลต์ กรดออกซาลิก 0.3 โมลาร์ (Kornelius Nielsch, 2002: 7) ดังตาราง 3

ตาราง 3 สภาวะในการทำกระบวนการแอโนดิกอะลูมิเนียมออกไซด์

ชนิดของตัวแปร	ช่วงในการควบคุม
อุณหภูมิในระบบ	0 องศาเซลเซียส
กรดออกซาลิก	0.3 โมลาร์
เวลาแอโนไดซ์ครั้งที่หนึ่ง	240 นาที
เวลาในการกัดชั้นออกไซด์	130 นาที
เวลาแอโนไดซ์ครั้งที่สอง	60 นาที
ศักย์ไฟฟ้า	40 โวลต์

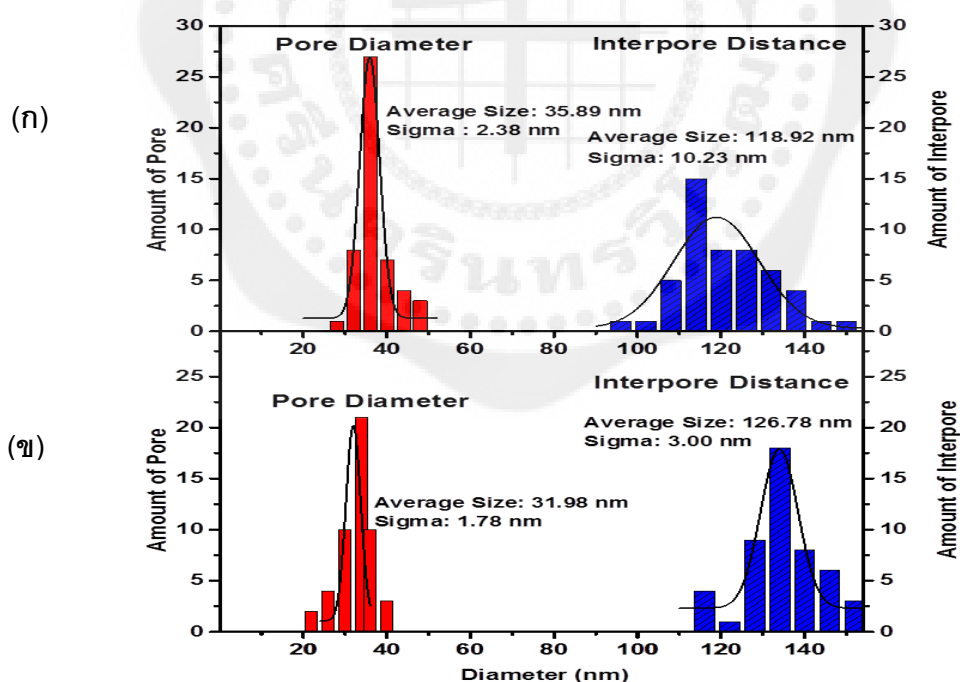
ภาพประกอบ 37 แสดงผลการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวและลักษณะของรูพรุนระดับนาโนด้วยเทคนิคการวัดโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning Electron Microscopy: FE-SEM) พบว่าขนาดและการจัดเรียงตัวของรูพรุนที่เกิดขึ้นมีลักษณะที่ต่างกัน โดยรูพรุนที่เตรียมขึ้นจากอะลูมิเนียมฟอยล์ที่ผ่านการขัดผิวด้วยกระบวนการทางไฟฟ้ามีขนาดที่สม่ำเสมอมากกว่า



ภาพประกอบ 37 ภาพถ่ายลักษณะพื้นผิวของการสร้างรูพรุนอะลูมิเนียมออกไซด์

(ก) ไม่ผ่านการขัดผิวด้วยกระบวนการทางไฟฟ้า (ข) ผ่านการขัดผิวด้วยกระบวนการทางไฟฟ้า

เมื่อพิจารณาจากการกระจายตัวแบบเกาส์ (gaussian distribution) โครงสร้างรูพรุนที่เตรียมจากอะลูมิเนียมฟอยล์ที่ไม่ผ่านการขัดผิวด้วยกระบวนการทางไฟฟ้ามีขนาดของรูพรุน 35.89 ± 2.38 นาโนเมตร และมีระยะห่างระหว่างรูพรุน 118.92 ± 10.23 นาโนเมตร (ภาพประกอบ 38 ก) ขณะที่รูพรุนที่เตรียมจากอะลูมิเนียมฟอยล์ที่ผ่านการขัดผิวด้วยกระบวนการทางไฟฟ้ามีขนาดของรูพรุน 31.98 ± 1.78 นาโนเมตร และมีระยะห่างระหว่างรูพรุน 126.78 ± 3.00 นาโนเมตร (ภาพประกอบ 38 ข)

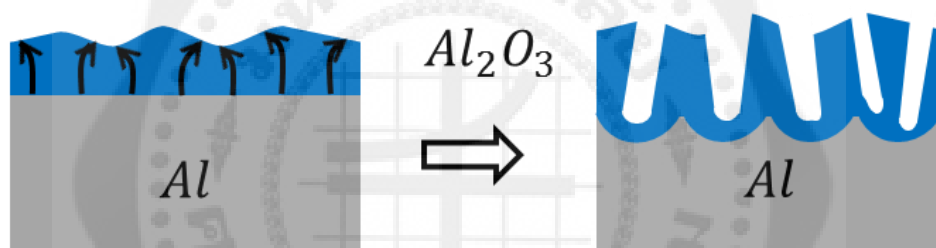


ภาพประกอบ 38 การกระจายตัวแบบเกาส์ (gaussian distribution) ของขนาดและระยะห่างระหว่างรูพรุนออกไซด์ (ก) ไม่ผ่านการขัดผิวด้วยกระบวนการทางไฟฟ้า

(ข) ผ่านการขัดผิวด้วยกระบวนการทางไฟฟ้า

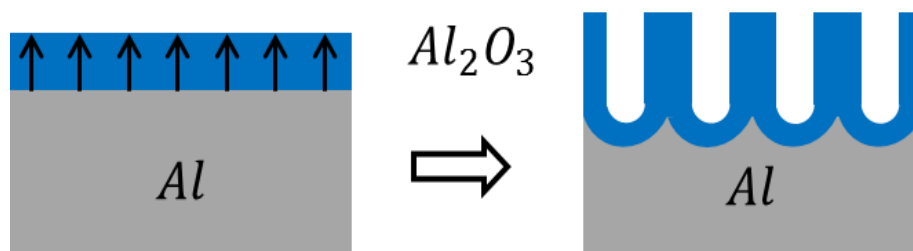
จากภาพประกอบ 38 ขนาดและระยะห่างระหว่างรูพูนของ AAO ที่เตรียมจากอะลูมิเนียม-ฟอยล์ทั้ง 2 ชนิดมีค่าที่ใกล้เคียงกันแต่มีการกระจายตัวของข้อมูลที่แตกต่างกัน โดยขนาดรูพูนและระยะห่างรูพูนของ AAO ที่เตรียมจากอะลูมิเนียมฟอยล์ที่ผ่านกันขัดผิวด้วยกระบวนการทางไฟฟ้า มีการกระจายตัวของข้อมูลน้อยกว่า AAO เตรียมจากอะลูมิเนียมฟอยล์ที่ไม่ได้ผ่านการขัดผิว จึงสรุปได้ว่าการนำอะลูมิเนียมฟอยล์มาขัดผิวด้วยกระบวนการทางไฟฟ้าก่อนทำกระบวนการแอโนไดซ์เซชันช่วยให้โครงสร้างรูพูนอะลูมิเนียมออกไซด์มีลักษณะที่สม่ำเสมอมากยิ่งขึ้น โดยสามารถอธิบายการเกิดรูพูนออกไซด์ได้ออกเป็น 2 กรณีดังนี้

กรณีที่ 1 แผ่นฟอยล์ที่ไม่ผ่านการขัดผิวด้วยกระบวนการทางไฟฟ้า พื้นผิวจะมีความขรุขระที่มาก หรือมีความเรียบที่น้อยกว่า ทำให้ในกระบวนการแอโนไดซ์เซชัน เมื่อจ่ายค่าศักย์ไฟฟ้าความหนาแน่นของกระแสบริเวณพื้นผิวมีค่าที่แตกต่างกัน ดังนั้น การทำปฏิกิริยาในแต่ละบริเวณจึงมีค่าที่ไม่เท่ากัน ส่งผลให้กระบวนการเกิดรูพูนนั้นเกิดขึ้นอย่างไม่สม่ำเสมอ แสดงดังภาพประกอบ 39



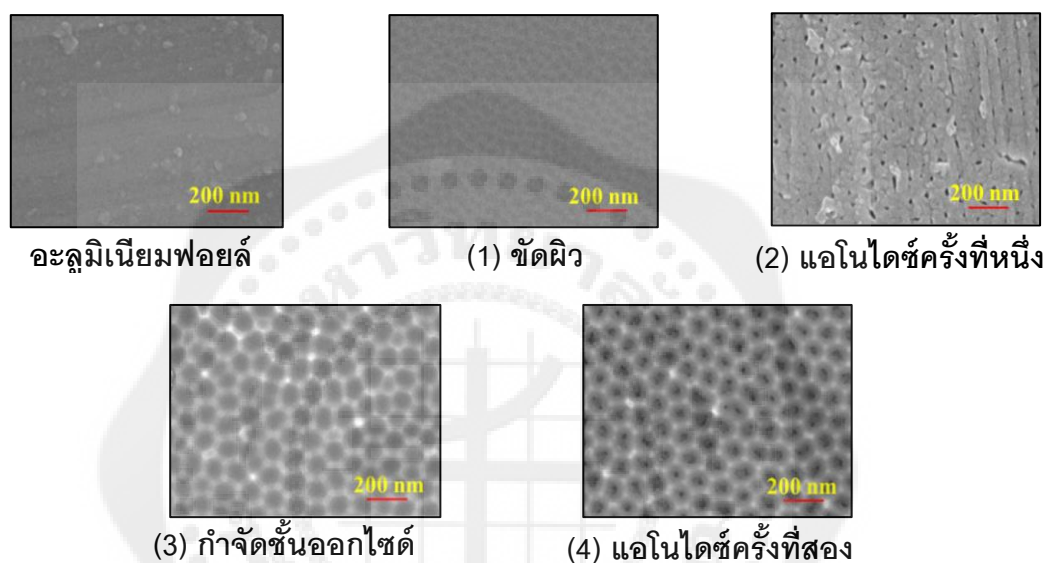
ภาพประกอบ 39 การเกิดรูพูนออกไซด์ในกระบวนการแอโนไดซ์เซชันของแผ่นฟอยล์ที่ไม่ผ่านการขัดผิวด้วยกระบวนการทางไฟฟ้า

กรณีที่ 2 แผ่นฟอยล์ที่ผ่านการขัดผิวด้วยกระบวนการไฟฟ้า พื้นผิวจะมีความขรุขระที่น้อยกว่า เมื่อเริ่มทำการจ่ายค่าศักย์ไฟฟ้าในกระบวนการแอโนไดซ์เซชัน ความหนาแน่นของกระแสบริเวณพื้นผิวของอะลูมิเนียมฟอยล์มีค่าที่เกือบจะเท่ากันทุกจุด การทำปฏิกิริยาในแต่ละบริเวณจึงเท่ากัน ส่งผลให้กระบวนการเกิดรูพูนนั้นเกิดขึ้นอย่างสม่ำเสมอ แสดงดังภาพประกอบ 40



ภาพประกอบ 40 การเกิดรูพูนออกไซด์ในกระบวนการแอโนไดซ์เซชันของแผ่นฟอยล์ที่ผ่านการขัดผิวด้วยกระบวนการไฟฟ้า

จะเห็นได้ว่า ในการสร้างรูพรุน AAO สภาพพื้นผิวของอะลูมิเนียมฟอยล์มีอิทธิพลต่อลักษณะของโครงสร้างรูพรุน การปรับสภาพพื้นผิวของแผ่นอะลูมิเนียมฟอยล์โดยวิธีการขัดผิวด้วยกระบวนการทางไฟฟ้าจึงเป็นสิ่งที่สำคัญ ดังนั้นในการเตรียมโครงสร้างรูพรุนอะลูมิเนียมออกไซด์ด้วยกระบวนการแอโนไดซ์เซชัน จึงมีขั้นตอนที่สำคัญ 4 ขั้นตอนตามที่กล่าวมาข้างต้น เมื่อนำแต่ละขั้นตอนไปวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จะเห็นลักษณะการเปลี่ยนแปลงของพื้นผิวอะลูมิเนียมฟอยล์ในแต่ละขั้นตอนอย่างชัดเจน (ภาพประกอบ 41)



ภาพประกอบ 41 ภาพถ่ายลักษณะพื้นผิวของการสร้างรูพรุนอะลูมิเนียมออกไซด์แต่ละขั้นตอน

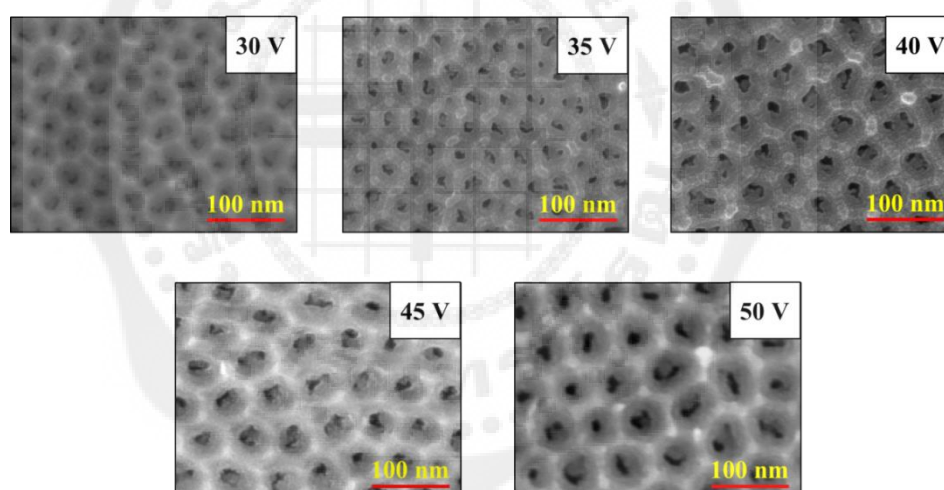
1.3 ศึกษาอิทธิพลของศักย์ไฟฟ้าในกระบวนการแอโนไดซ์เซชันที่ส่งผลต่อโครงสร้างรูพรุนออกไซด์บนแผ่นอะลูมิเนียมฟอยล์

จากหัวข้อ 1.2 ทำให้เราทราบว่า โครงสร้างรูพรุน AAO ที่เตรียมจากแผ่นอะลูมิเนียมฟอยล์ที่ผ่านการขัดผิวด้วยกระบวนการทางไฟฟ้าจะมีขนาดของรูพรุนที่สม่ำเสมออีกทั้งลักษณะของรูพรุนยังมีการจัดเรียงตัวกันเป็นระเบียบ ในหัวข้อนี้ ผู้วิจัยจึงสนใจศึกษาอิทธิพลของศักย์ไฟฟ้าในกระบวนการแอโนไดซ์เซชันที่ส่งผลต่อโครงสร้างของรูพรุน AAO โดยในขั้นตอนการเตรียมอะลูมิเนียมฟอยล์จะผ่านการขัดผิวด้วยกระบวนการทางไฟฟ้า จากนั้นทำการแอโนไดซ์เซชันแบบ 2 ขั้นตอน ภายใต้อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส และทำการปรับเปลี่ยนค่าศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ 30 35 40 45 และ 50 โวลต์ ตามลำดับ ดังตาราง 4

ตาราง 4 สภาวะในการทำกระบวนการแอนดิกอะลูมิเนียมออกไซด์

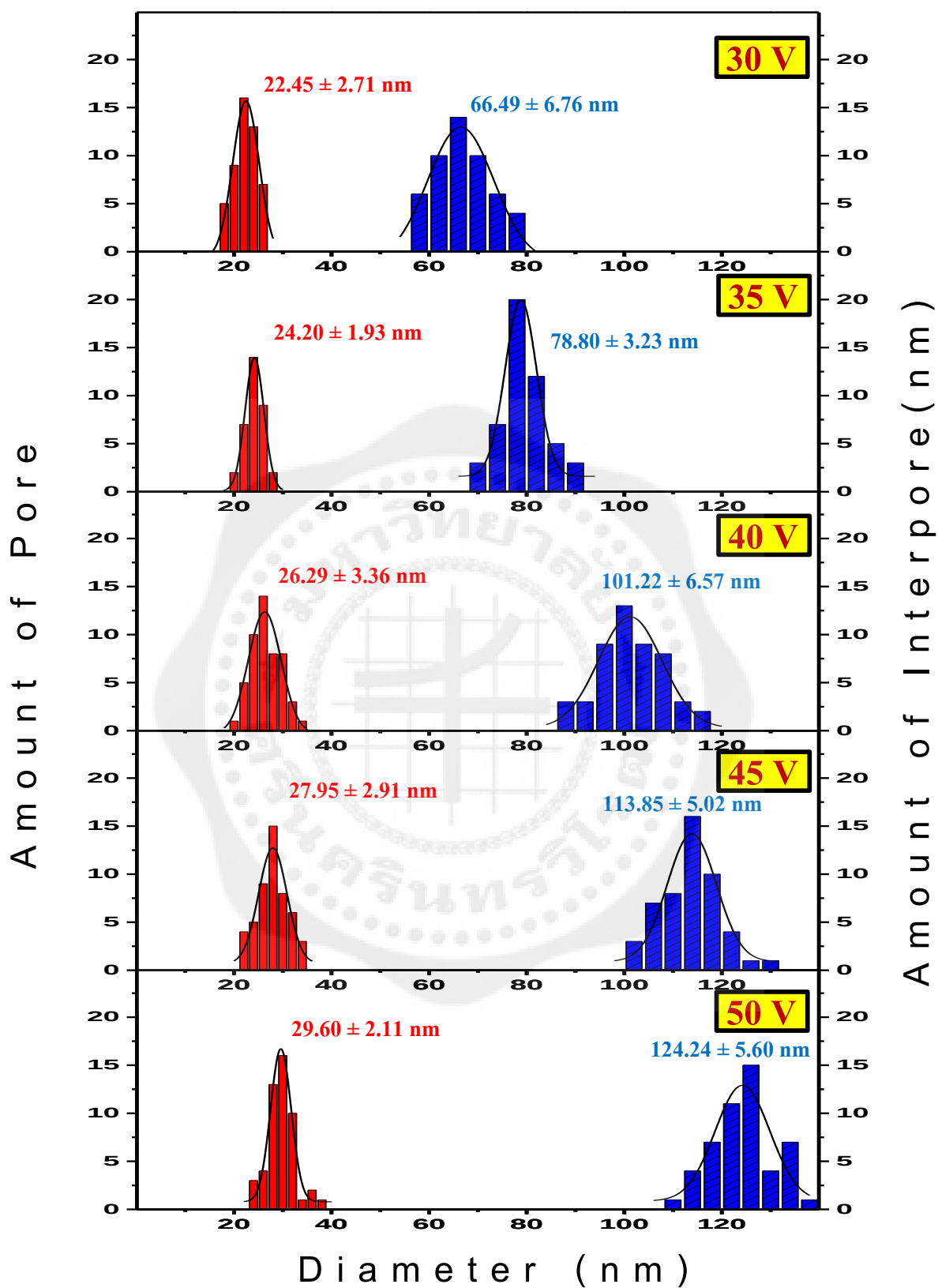
ชนิดของตัวแปร	ช่วงในการควบคุม
อุณหภูมิในระบบ	0 องศาเซลเซียส
เวลาแอโนไดซ์ครั้งที่หนึ่ง	240 นาที
เวลาในการกัดชั้นออกไซด์	130 นาที
เวลาแอโนไดซ์ครั้งที่สอง	60 นาที
ศักย์ไฟฟ้า	30, 35, 40, 45 และ 50 โวลต์

จากการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวและลักษณะของรูพรุนระดับนาโนด้วยเทคนิคการวัดโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าการปรับเปลี่ยนค่าศักย์ไฟฟ้าในกระบวนการแอโนไดซ์เซชันทำให้โครงสร้างของรูพรุนทั้งขนาดของรูพรุน และระยะห่างระหว่างรูพรุนมีลักษณะที่ต่างกัน แสดงดังภาพประกอบ 42



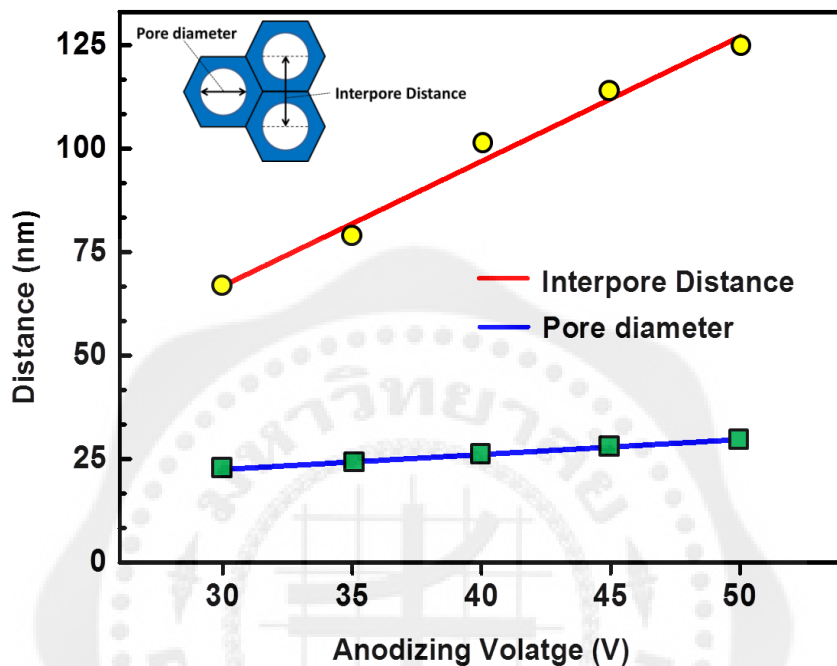
ภาพประกอบ 42 ภาพถ่ายลักษณะพื้นผิวของการสร้างรูพรุนอะลูมิเนียมออกไซด์ที่เตรียมจากกระบวนการแอโนไดซ์เซชันที่ค่าความต่างศักย์ต่างๆ

เมื่อพิจารณาจากการกระจายตัวแบบเกาส์ (gaussian distribution) ขนาดของรูพรุนและระยะห่างระหว่างรูพรุนจะมีค่าที่เพิ่มขึ้น เมื่อศักย์ไฟฟ้าในกระบวนการแอโนไดซ์เซชันเพิ่มขึ้น แสดงดังภาพประกอบ 43



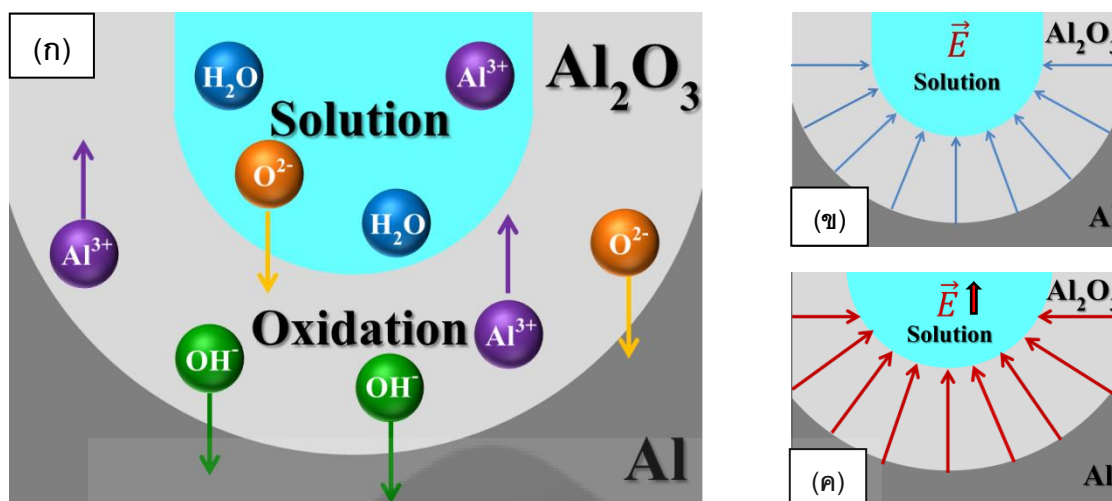
ภาพประกอบ 43 การกระจายตัวแบบเกาส์ (gaussian distribution) ของขนาดและระยะห่างระหว่างรูพรุนที่เตรียมจากกระบวนการแอนโนไดซ์เซชันที่ค่าความต่างศักย์ต่างๆ

ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนและระยะห่างระหว่างรูพรุนกับค่าศักย์ไฟฟ้าในกระบวนการแอโนไดซ์แสดงดังภาพประกอบ 44 เมื่อเราทำการเพิ่มค่าศักย์ไฟฟ้าในกระบวนการแอโนไดซ์เซชันจะทำให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ในขณะที่ระยะห่างระหว่างรูพรุนของมีค่าที่เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด



ภาพประกอบ 44 ความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับขนาดและระยะห่างระหว่างรูพรุน

เมื่อเริ่มให้ศักย์ไฟฟ้าในระบบ ปฏิกริยาที่ขั้วแอโนดอะลูมิเนียมจะแตกตัวเป็นอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ (Al^{3+}) เคลื่อนตัวจากผิวออกสู่สารละลายอิเล็กโทรไลต์ และไปทำปฏิกิริยากับน้ำเกิดการสร้างชั้นออกไซด์ที่ผิวขั้วได้ ในขณะเดียวกันสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เกิด OH^- จากการแตกตัวของน้ำ เมื่อถูกออกซิไดซ์จะเกิดก๊าซ O_2 และ แสดงการแพร่ผ่านของก๊าซ O_2 บนผิวอะลูมิเนียมเกิดเป็น Al_2O_3 ได้เช่นกัน (ภาพประกอบ 45 ก) โดยการเปลี่ยนแปลงขนาดและระยะห่างระหว่างรูพรุนเป็นเพราะเมื่อมีการเพิ่มศักย์ไฟฟ้าทำให้ในระบบจะมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่สูงขึ้น อีกทั้งยังส่งผลให้สนามไฟฟ้าในระบบมีค่าที่สูงขึ้น ผลที่ได้คือปริมาณของอะลูมิเนียมออกไซด์มากขึ้น ผนังของรูพรุนมีขนาดที่หนาขึ้น จึงทำให้ระยะห่างระหว่างรูพรุนนั้นมีค่าเพิ่มขึ้นจากภาพประกอบ 45 ข เป็นภาพประกอบ 45 ค ตามลำดับ



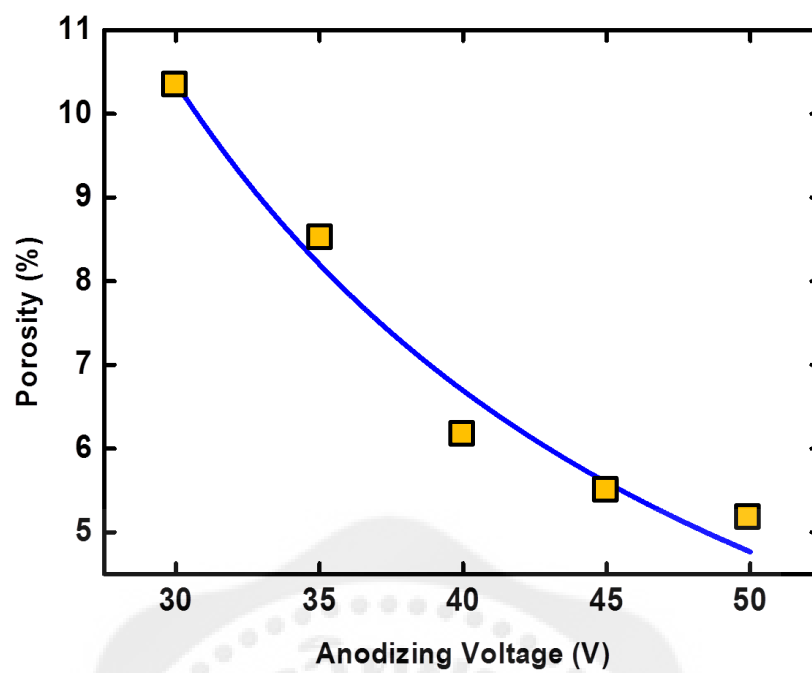
ภาพประกอบ 45 จำลองการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นและความเข้มข้นของสนามไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นเมื่อศักย์ไฟฟ้าสูงขึ้น (ก) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเมื่อให้ศักย์ไฟฟ้า (ข) จำลองสนามไฟฟ้าที่ค่าศักย์ไฟฟ้ามีค่าต่ำ (ค) จำลองสนามไฟฟ้าที่ค่าศักย์ไฟฟ้ามีค่าสูง

นอกจากนี้เรายังสามารถคำนวณความเป็นรูพรุน (porosity) ของ AAO เพราะในการใช้ศักย์ไฟฟ้าในกระบวนการทำแอโนไดซ์เซชันที่ต่างกัน ส่งผลให้ชั้นออกไซด์ที่ได้มีลักษณะของความเป็นรูพรุนที่ต่างกันด้วย โดยจากงานวิจัยของ เคลเลอร์ และ คณะ (Keller, F; Hunter, M. S; & Robinson, D. L. 1953: 414) สามารถหาได้จากสมการ 21

$$\alpha = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \left(\frac{D_p}{D_{ip}} \right)^2 \quad 21$$

เมื่อ	α	คือ	ความเป็นรูพรุน
	D_p	คือ	ขนาดของรูพรุน (นาโนเมตร)
	D_{ip}	คือ	ระยะห่างระหว่างรูพรุน (นาโนเมตร)

จากสมการที่ 21 ตัวแปรที่ส่งผลต่อความเป็นรูพรุนของ AAO คือขนาดและระยะห่างระหว่างรูพรุนซึ่งจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อค่าศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นดังภาพประกอบ 45 ทั้งนี้ ในการเพิ่มขึ้นนั้น ระยะห่างระหว่างรูพรุนมีค่าเพิ่มขึ้นมาก แต่ขนาดรูพรุนมีการเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยจึงทำให้ความเป็นรูพรุนของ AAO ลดลง เมื่อศักย์ไฟฟ้าในกระบวนการแอโนไดซ์เพิ่มขึ้น แสดงดังภาพประกอบ 46



ภาพประกอบ 46 ความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับความพรุนของ AAO

2. ศึกษาการเตรียมโครงสร้างรูปพรุนบนฟิล์มบางอะลูมิเนียมกระบวนการแอโนไดซ์เซชัน

ในการเตรียม AAO บนฟิล์มบางนั้น ไม่ได้มีเพียงแต่สภาวะในการทำกระบวนการแอโนไดซ์เซชันเท่านั้นที่สำคัญ แต่การเตรียมฟิล์มบางอะลูมิเนียมก็เป็นสิ่งที่ต้องคำนึงถึงเช่นเดียวกัน เนื่องจากเราไม่สามารถปรับสภาพพื้นผิวของฟิล์มบางอะลูมิเนียมได้ด้วยการขัดผิวทางไฟฟ้าเคมีเช่นเดียวกับบนอะลูมิเนียมพอยล์ได้ ลักษณะของโครงสร้างรูปพรุนจึงขึ้นอยู่กับลักษณะพื้นผิวเริ่มต้นของฟิล์มบางอะลูมิเนียม ดังนั้นการเตรียมฟิล์มบางอะลูมิเนียมให้ได้ลักษณะพื้นผิวที่เรียบสม่ำเสมอ (dense film) จึงเป็นสิ่งที่จำเป็น

เทคโนโลยีการเตรียมฟิล์มบางในปัจจุบันได้มีการพัฒนาไปอย่างมาก โดยเฉพาะการเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีการเคลือบโดยไอเชิงฟิสิกส์ (Physical Vapor Deposition: PVD) แบบสปัตเตอริงเป็นกระบวนการหนึ่งที่มีความเหมาะสมในการสร้างฟิล์มอะลูมิเนียมเนื่องจาก เป็นกระบวนการเคลือบที่มีความร้อนต่ำ ใช้แก๊สที่ไม่เป็นพิษในกระบวนการเคลือบ และ เป็นกระบวนการเคลือบที่ไม่ซับซ้อน

2.1 ศึกษาการเตรียมฟิล์มบางอะลูมิเนียมด้วยวิธีการ ดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอริง (DC Magnetron Sputtering)

ในการทดลองตอนนี้จะทำการเคลือบฟิล์มอะลูมิเนียมด้วยเทคนิคการเคลือบแบบสปัตเตอริง โดยทำการเคลือบลงบนแผ่นรองรับซิลิกอน (Si wafer) ระบาย 100 โดยจะทำการเคลือบฟิล์มโครเมียม (Cr) ความหนาประมาณ 10 นาโนเมตร เป็นชั้นช่วยการยึดเกาะ (adhesives layer) ลงบนแผ่นซิลิกอน ก่อนทำการเคลือบฟิล์มบางอะลูมิเนียมเนื่องจากฟิล์มบางอะลูมิเนียมจะมีการยึดติดที่ไม่ดีกับแผ่นรองรับซิลิกอน

ฟิล์มบางอะลูมิเนียมถูกเตรียมขึ้นด้วยเครื่องสปัตเตอริงรุ่น AJA INTERNATIONAL, ATC 2000-F ซึ่งเป็นแบบ 3 หัว โดยเป้า (target) อะลูมิเนียมถูกใส่ไว้ที่ หัว 1 (Gun 1) และเป้าโครเมียมจะถูกใส่ไว้ที่ หัว 2 (Gun 2) แสดงดังภาพประกอบ 48 โดยทำการเคลือบภายใต้สภาวะดังต่อไปนี้



ภาพประกอบ 47 การติดตั้งเป้าสารเคลือบอะลูมิเนียม และ โครเมียม

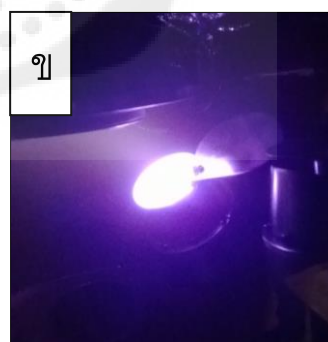
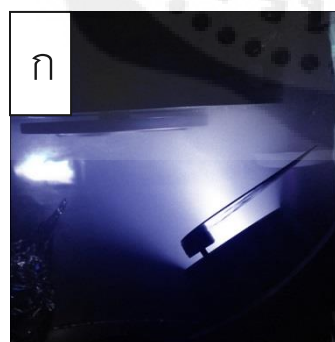
ตาราง 5 สภาวะในการเคลือบฟิล์มบางโครเมียม

ชนิดของตัวแปร	ช่วงในการควบคุม
แก๊สอาร์กอน (Ar)	20 sccm
กำลังไฟฟ้า (Power)	100 วัตต์
ความดันขณะเคลือบ (Operate pressure)	5 มิลลิทอร์
เวลาในการเคลือบ	60 วินาที

หลังจากการเคลือบโครเมียมเสร็จสิ้นแล้ว ให้ทำการเคลือบอะลูมิเนียมต่อทันที โดยทุกกระบวนการจะทำภายใต้สภาวะสุญญากาศเพื่อป้องกันการเกิดชั้นออกไซด์ของโลหะ ซึ่งจะทำให้การยึดเกาะกันของอะลูมิเนียมกับโครเมียมดีขึ้น

ตาราง 6 สภาวะในการเคลือบฟิล์มบางอะลูมิเนียม

ชนิดของตัวแปร	ช่วงในการควบคุม
แก๊สอาร์กอน (Ar)	35 sccm
กำลังไฟฟ้า (Power)	150 วัตต์
ความดันขณะเคลือบ (Operate pressure)	3 มิลลิทอร์
เวลาในการเคลือบ	150 นาที

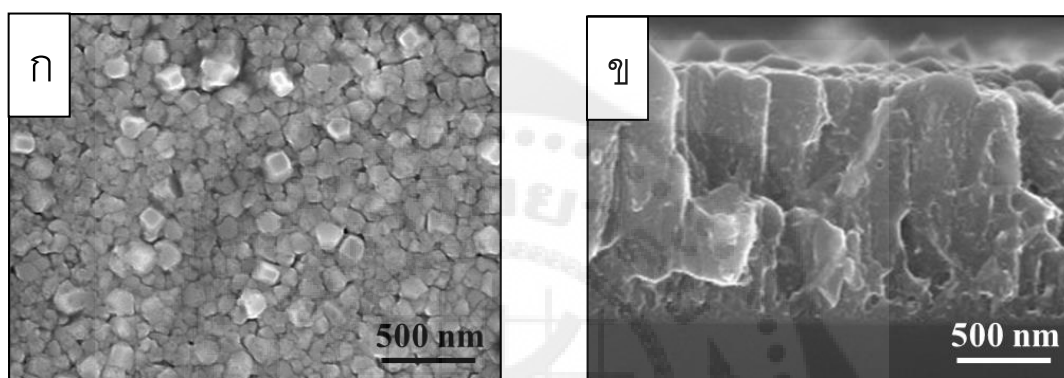


ภาพประกอบ 48 ขณะทำการเคลือบฟิล์มด้วยระบบสปัตเตอร์

(ก) เคลือบฟิล์มบางโครเมียม (ข) เคลือบฟิล์มบางอะลูมิเนียม

เมื่อนำฟิล์มบางอะลูมิเนียมที่เตรียมได้ไปวิเคราะห์ลักษณะพื้นฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าพื้นผิวของฟิล์มบางอะลูมิเนียมมีความขรุขระค่อนข้างสูง และเมื่อพิจารณาที่ภาคตัดขวางจะเห็นว่าสภาพของเนื้อฟิล์มอะลูมิเนียมมีการจัดเรียงอย่างหลวมๆ

โดยมีความหนาของชั้นฟิล์มเท่ากับ 1.37 ไมโครเมตร เนื่องจากโดยธรรมชาติของโลหะอะลูมิเนียมจะมีลักษณะที่ขอบรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อน (Clusters) ลักษณะของฟิล์มบางที่เตรียมได้โดยปกติจึงไม่มีความสม่ำเสมอ (ภาพประกอบ 49) ซึ่งลักษณะดังกล่าวยังไม่เหมาะสมที่จะนำไปทำกระบวนการแอนโนไดซ์เซชัน จึงจำเป็นต้องมีการนำชั้นฟิล์มอะลูมิเนียมที่ได้ไปทำการอบ (anneal) ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ภายในสภาวะสุญญากาศที่ความดัน 10-3 มิลลิทอร์ ใช้เวลาในการอบ 120 นาที ซึ่งจะทำให้ชั้นฟิล์มบางอะลูมิเนียมมีการจัดเรียงตัวกันแน่นขึ้น อีกทั้งยังเพิ่มความเป็นผลึกให้กับฟิล์มบางอะลูมิเนียม (Z. Wang. 2013: S155-S158)

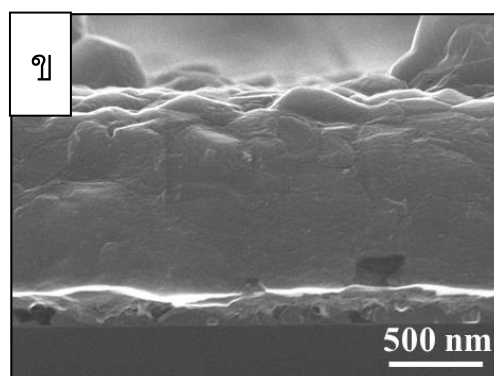
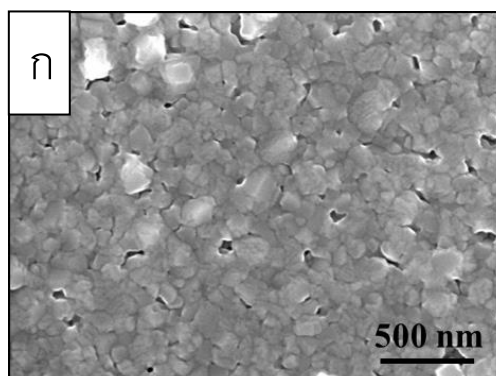


ภาพประกอบ 49 ภาพถ่ายลักษณะสัณฐานวิทยาของฟิล์มบางอะลูมิเนียมก่อนการอบ

(ก) ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางอะลูมิเนียม

(ข) ลักษณะภาคตัดขวางของฟิล์มบางอะลูมิเนียม

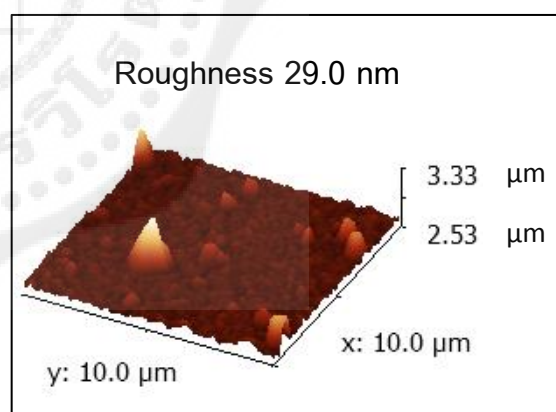
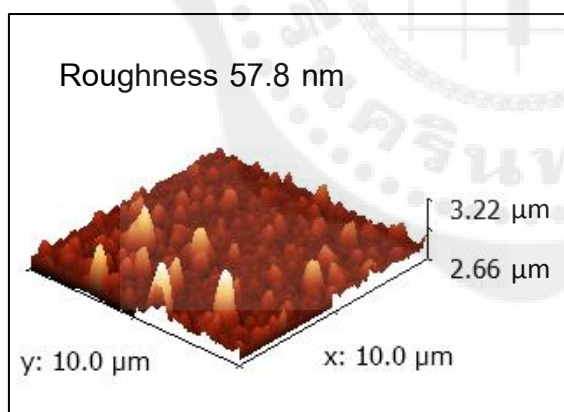
ผลการวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิคการวัดโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของฟิล์มอะลูมิเนียมหลังผ่านการอบ พบว่า พื้นผิวของฟิล์มบางอะลูมิเนียมมีความขรุขระที่ลดลงและมีขนาดของเกรน (Grain size) ที่ใหญ่ขึ้น และเมื่อพิจารณาภาคตัดขวางจะเห็นว่าสภาพของเนื้อฟิล์มอะลูมิเนียมมีการจัดเรียงที่แน่นขึ้น และมีความหนาของชั้นฟิล์มลดลงเพียงเล็กน้อยเท่ากับ 1.21 ไมโครเมตร ซึ่งความหนาที่ลดลงนี้เป็นผลมาจากพลังงานความร้อนในการอบช่วยให้อะลูมิเนียมเกิดการจัดเรียงตัวกันที่แน่นขึ้น (Z. Wang. 2013: S155-S158) แสดงดังภาพประกอบที่ 50



ภาพประกอบ 50 ภาพถ่ายลักษณะสัณฐานวิทยาของฟิล์มบางอะลูมิเนียมหลังการอบ

(ก) ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางอะลูมิเนียม (ข) ลักษณะภาคตัดขวางของฟิล์มบางอะลูมิเนียม

เมื่อนำฟิล์มอะลูมิเนียมก่อนและหลังอบมาวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางอะลูมิเนียมด้วยเทคนิคการวัดโดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอมพบว่า ฟิล์มบางอะลูมิเนียมก่อนการอบมีความขรุขระ 57.8 นาโนเมตร ลดลงเป็น 29.0 นาโนเมตรเมื่อผ่านการอบ แสดงดังภาพประกอบ 51



ภาพประกอบ 51 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางอะลูมิเนียม

(ก) ฟิล์มบางอะลูมิเนียมที่ไม่ผ่านการอบ (ข) ฟิล์มบางอะลูมิเนียมที่ผ่านการอบ

2.2 ศึกษาอิทธิพลของศักย์ไฟฟ้าในกระบวนการแอนโนไดซ์เซชันที่ส่งผลต่อโครงสร้างรูพรุนออกไซด์บนฟิล์มบางอะลูมิเนียม

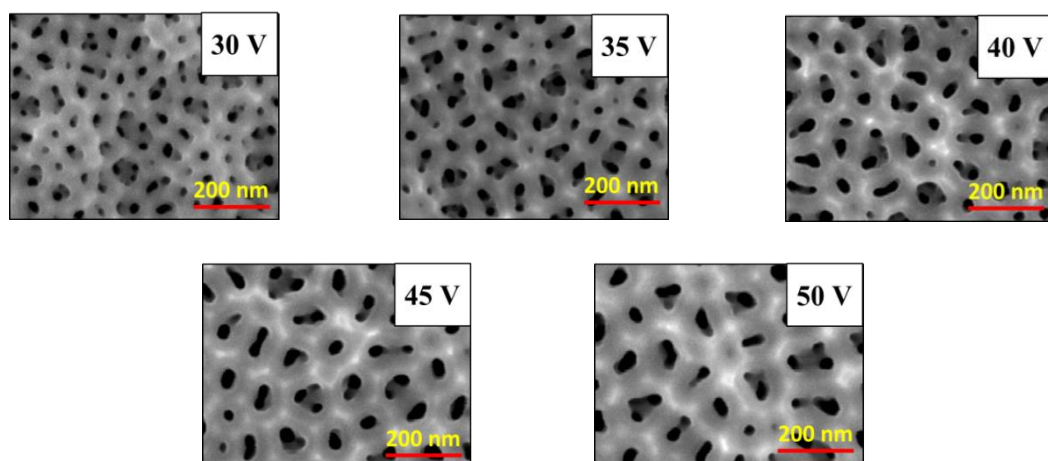
จากหัวข้อ 2.1 ทำการเตรียมฟิล์มบางอะลูมิเนียมจากกระบวนการสปัตเตอริงและทำการอบเพื่อปรับลักษณะฐานฐานวิทยาของฟิล์มบางอะลูมิเนียม ในหัวข้อนี้ผู้วิจัยจึงสนใจศึกษาอิทธิพลของศักย์ไฟฟ้าในกระบวนการแอนโนไดซ์เซชันที่ส่งผลต่อโครงสร้างของรูพรุน AAO โดยนำฟิล์มบางอะลูมิเนียมมาผ่านกระบวนการแอนโนไดซ์เซชันแบบ 2 ขั้นตอน ภายใต้อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส และทำการปรับเปลี่ยนค่าศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ 30 35 40 45 และ 50 โวลต์ ตามลำดับ ดังตารางที่ 7

ตาราง 7 สภาวะในการทำกระบวนการแอนโนไดซ์อะลูมิเนียมออกไซด์

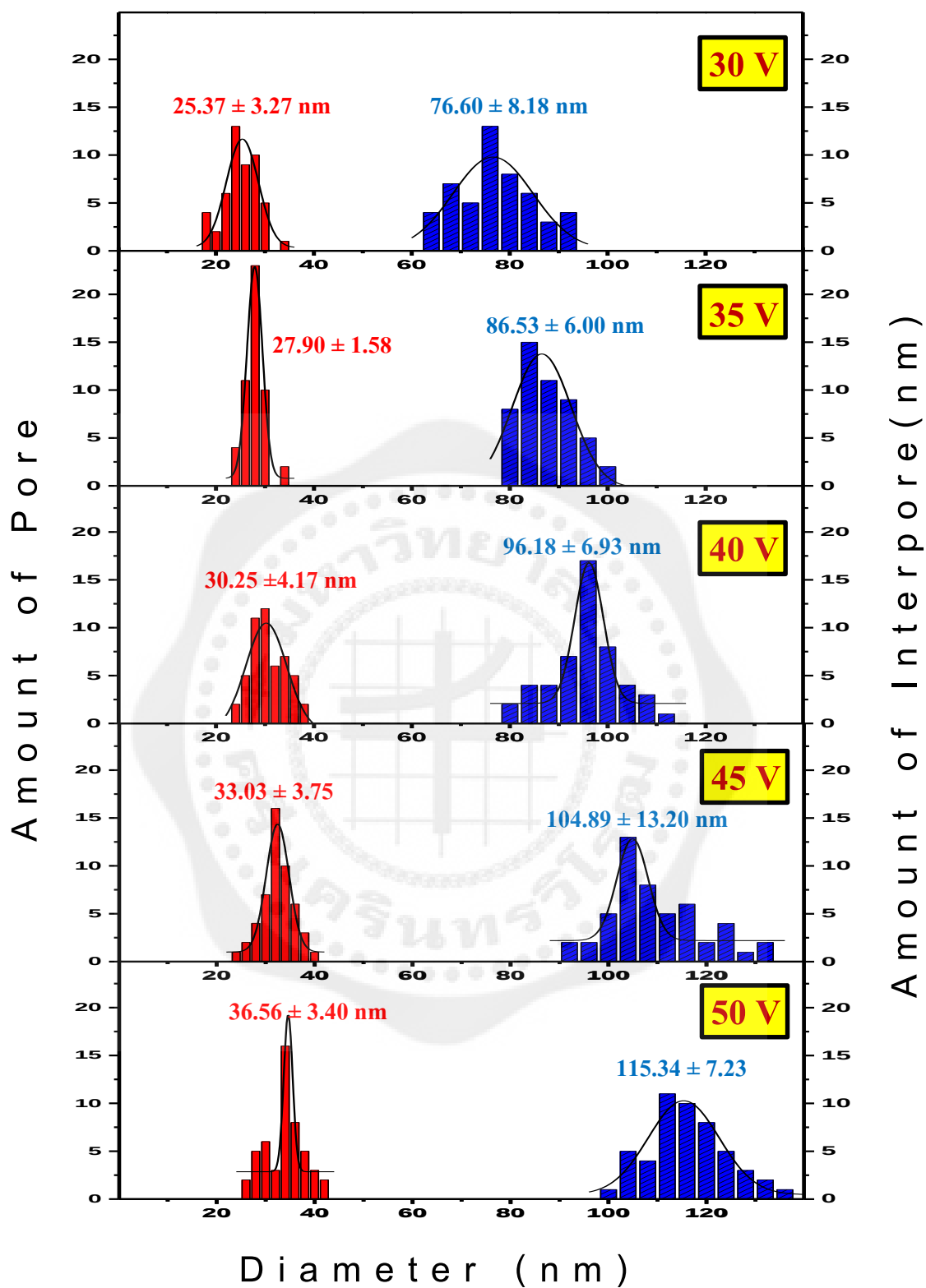
ชนิดของตัวแปร	ช่วงในการควบคุม
อุณหภูมิในระบบ	0±5 องศาเซลเซียส
กรดออกซาลิก	0.3 โมลาร์
เวลาแอนโนไดซ์ครั้งที่หนึ่ง	10 นาที
เวลาในการกัดชั้นออกไซด์	6 นาที
เวลาแอนโนไดซ์ครั้งที่สอง	20 นาที
ศักย์ไฟฟ้า	30, 35, 40, 45 และ 50 โวลต์

2.2.1 อิทธิพลของศักย์ไฟฟ้าในกระบวนการแอนโนไดซ์เซชันที่ส่งผลต่อขนาดและระยะห่างระหว่างรูพรุนออกไซด์

จากการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวและลักษณะของรูพรุนระดับนาโนด้วยเทคนิคการวัดโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าการปรับเปลี่ยนค่าศักย์ไฟฟ้าในกระบวนการแอนโนไดซ์เซชันทำให้ขนาดและระยะห่างระหว่างรูพรุนมีลักษณะที่ต่างกัน แสดงดังภาพประกอบ 52 ทั้งนี้ลักษณะโครงสร้างของรูพรุนบนฟิล์มบางอะลูมิเนียมยังมีความเป็นระเบียบน้อยกว่าโครงสร้างรูพรุนบนแผ่นอะลูมิเนียมพอยล์เนื่องจากพื้นผิวของฟิล์มบางอะลูมิเนียมมีความขรุขระมากกว่าบนแผ่นอะลูมิเนียมพอยล์

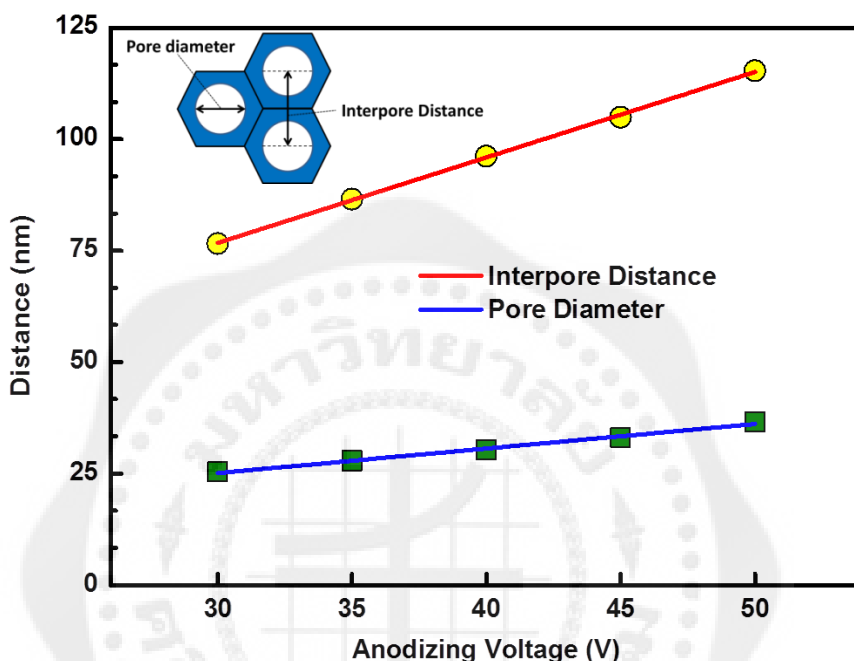


ภาพประกอบ 52 ภาพถ่ายลักษณะพื้นผิวของการสร้างรูพรุนอะลูมิเนียมออกไซด์บนฟิล์มบางอะลูมิเนียมที่เตรียมจากกระบวนการแอโนไดซ์เซชันที่ค่าความต่างศักย์ต่างๆ



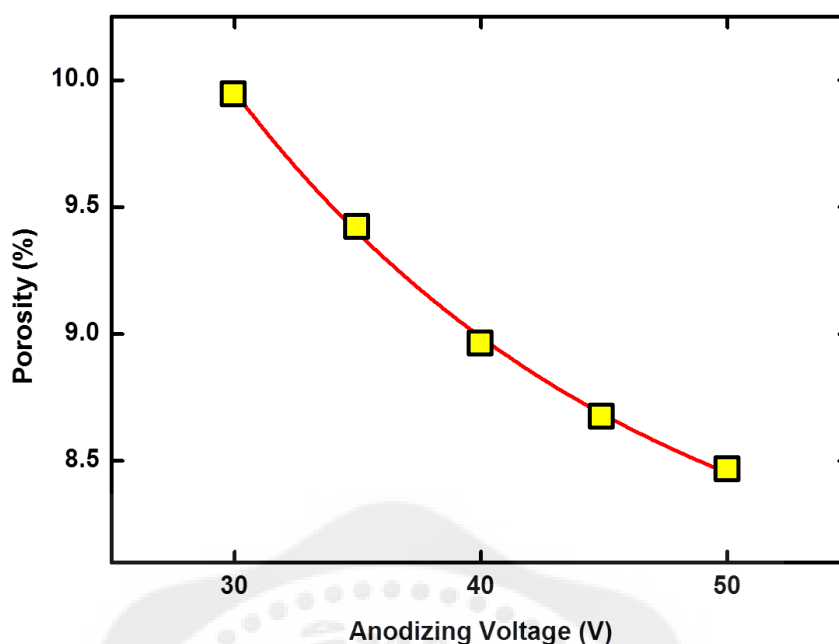
ภาพประกอบ 53 การกระจายตัวแบบเกาส์ (gaussian distribution) ของขนาดและระยะห่างระหว่างรูพรุนที่เตรียมจากกระบวนการแอนโนไดซ์เซชันที่ค่าความต่างศักย์ต่างๆ

จากภาพประกอบ 53 พิจารณาจากการกระจายตัวแบบเกาส์ (gaussian distribution) ขนาดของรูพรุนและระยะห่างระหว่างรูพรุนจะมีค่าที่เพิ่มขึ้น เมื่อศักย์ไฟฟ้าในกระบวนการแอโนไดซ์เพิ่มขึ้น และสามารถหาค่าความสัมพันธ์ของขนาดและระยะห่างระหว่างรูพรุนกับค่าศักย์ไฟฟ้าในกระบวนการแอโนไดซ์ได้ แสดงดังภาพประกอบ 54



ภาพประกอบ 54 ความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับขนาดและระยะห่างระหว่างรูพรุน

เมื่อเราทำการเพิ่มค่าศักย์ไฟฟ้าในกระบวนการแอโนไดซ์เพิ่มขึ้น จะทำให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ในขณะที่ระยะห่างระหว่างรูพรุนของมีค่าที่เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเช่นเดียวกับ AAO บนแผ่นอะลูมิเนียมฟอยล์ ทั้งนี้เป็นเพราะศักย์ไฟฟ้าเป็นตัวแปรสำคัญที่ส่งผลต่อลักษณะของโครงสร้างรูพรุนดังที่กล่าวมาแล้วในหัวข้อที่ 1.3 หลังจากนั้นทำการคำนวณความเป็นรูพรุน (porosity) ของ AAO เนื่องจากในการใช้ศักย์ไฟฟ้าในกระบวนการแอโนไดซ์เซชันที่ต่างกัน ส่งผลให้ชั้นออกไซด์ที่ได้มีลักษณะของความเป็นรูพรุนที่ต่างกันด้วย โดยจากงานวิจัยของ เคลเลอร์ (Keller) และ คณะ (Keller, F; Hunter, M. S; & Robinson, D. L. 1953: 414) สามารถหาได้จากสมการ 21 ในหัวข้อ 1.3 ดังนั้นในกรณีของรูพรุนที่เกิดขึ้นบนฟิล์มบางอะลูมิเนียมนั้นสามารถหาความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับความพรุนของ AAO ได้ดังภาพประกอบ 55

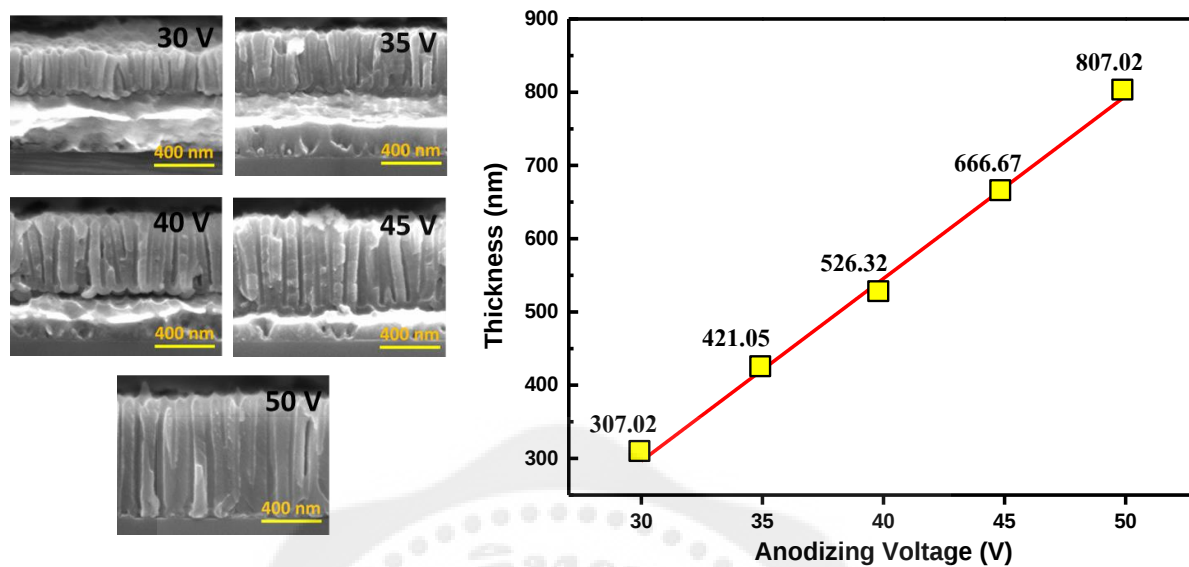


ภาพประกอบ 55 ความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับความพรุนของ AAO

จะเห็นได้ว่าตัวแปรที่ส่งผลต่อความเป็นรูพรุนของ AAO คือขนาดและระยะห่างของรูพรุนซึ่งจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อค่าศักย์ไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้น โดยเราสามารถหาความสัมพันธ์ของศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในกระบวนการแอโนไดซ์เซชันกับความเป็นรูพรุนของ AAO ซึ่งลักษณะความเป็นรูพรุนของ AAO จะมีค่าลดลง เมื่อศักย์ไฟฟ้าในกระบวนการแอโนไดซ์เพิ่มขึ้น แสดงดังภาพประกอบ 57

2.2.2 อิทธิพลของศักย์ไฟฟ้าในกระบวนการแอโนไดซ์เซชันที่ส่งผลต่อความลึกของรูพรุนรูพรุนออกไซด์

การปรับเปลี่ยนค่าศักย์ไฟฟ้าในกระบวนการแอโนไดซ์เซชันนอกจากจะทำให้โครงสร้างของรูพรุนทั้งขนาดของรูพรุน และระยะห่างระหว่างรูพรุนมีลักษณะที่ต่างกันดังที่กล่าวมาในหัวข้อที่แล้ว ยังส่งผลต่อความลึกของรูพรุนออกไซด์อีกด้วย จากการวิเคราะห์ภาคตัดขวางของรูพรุนระดับนาโนด้วยเทคนิคการวัดโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าความลึกของรูพรุนออกไซด์จะเพิ่มขึ้นเมื่อความต่างศักย์ไฟฟ้าในกระบวนการแอโนไดซ์เพิ่มขึ้น ทั้งนี้การเพิ่มศักย์ไฟฟ้าในกระบวนการแอโนไดซ์เซชันนอกจากจะส่งผลให้เกิดการสร้างชั้นออกไซด์ด้านข้างผนังรูพรุนที่มากขึ้น ดังที่อธิบายไว้ในหัวข้อที่ 1.3 ยังส่งผลให้เกิดชั้นออกไซด์บนรูพรุนอีกด้วยเช่นกัน ซึ่งจะทำให้ความลึกของรูพรุนเพิ่ม มากขึ้น เนื่องจากเมื่อมีความต่างศักย์ในกระบวนการแอโนไดซ์เซชันมากก็ทำให้เกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นส่งผลให้ชั้นฟิล์ม AAO เตรียมที่ความต่างศักย์สูงจะมีความลึกมากกว่าชั้นฟิล์ม AAO เตรียมที่ความต่างศักย์น้อยเมื่อทำกระบวนการแอโนไดซ์ที่เวลาเดียวกัน ดังภาพประกอบ 56



ภาพประกอบ 56 ความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับความลึกของรูพรุนออกไซด์

3 ศึกษาการนำแม่แบบรูพรุนไปประยุกต์ใช้เป็นพื้นผิวขยายสัญญาณรามาน (Surface-Enhanced Raman Scattering: SERS)

เทคนิคการวัดสัญญาณรามาน (Raman) เป็นเทคนิคที่สามารถบอกลักษณะเฉพาะของสารชีวเคมีหรือสารชีวโมเลกุล ที่เกิดจากการกระเจิงแบบไม่ยืดหยุ่นของโฟตอนที่มากกระตุ้น ซึ่งมีข้อดีคือให้ผลตรวจวัดที่รวดเร็ว โดยสามารถนำไปพัฒนาเพื่อใช้ในงานด้านต่างๆ (Fernanda, C.; et al. 2014: 251-256) ยกตัวอย่างเช่น ในการแพทย์ใช้ตรวจวัดหาสารประกอบในเลือด ในการเกษตรใช้ตรวจหายาฆ่าแมลงในผักและผลไม้ ด้านสิ่งแวดล้อมใช้ตรวจสารปนเปื้อนในแหล่งน้ำ และด้านนิติวิทยาศาสตร์ใช้ตรวจหาวัตถุระเบิดหรือสารเสพติด อย่างไรก็ตามเทคนิคการวัดสัญญาณรามานยังมีข้อจำกัดในการตรวจวัด เนื่องจากสารเคมีและสารชีวโมเลกุลจะมีการกระเจิงของรามานที่ต่ำจำเป็นต้องใช้ปริมาณของสารเป็นจำนวนมากหรือใช้แสงกระตุ้นที่มีความเข้มข้นสูงในการตรวจวัด จึงจะสามารถตรวจสอบได้ ทำให้เริ่มมีการศึกษาและพัฒนาการขยายสัญญาณรามานขึ้น จากการใช้โลหะเงินที่มีความขรุขระที่พื้นผิวสูงมาเป็นแผ่นรองรับ (Surface-enhanced Raman Spectroscopy: SERS) ซึ่งการขยายสัญญาณรามานที่เพิ่มขึ้นนั้นเกิดจากการที่โฟตอนของแสงเลเซอร์ไปกระตุ้นกลุ่มอิเล็กตรอนอิสระที่อยู่ในบริเวณพื้นผิวของอนุภาคโลหะ ทำให้อิเล็กตรอนอิสระเกิดการสั่นพ้อง ซึ่งเรียกปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นนี้ว่าการกำทอนของคลื่นผิวพลาสมอน (Surface Plasmonic Resonance หรือ SPR) ทั้งนี้ การศึกษาเพื่อพัฒนาและแก้ปัญหาในการตรวจวัดโดยอาศัยการเพิ่มพื้นที่ผิวในการขยายสัญญาณรามานยังเป็นเรื่องที่น่าสนใจที่จะศึกษาเพื่อพัฒนาให้มีประสิทธิภาพที่สูงยิ่งขึ้น

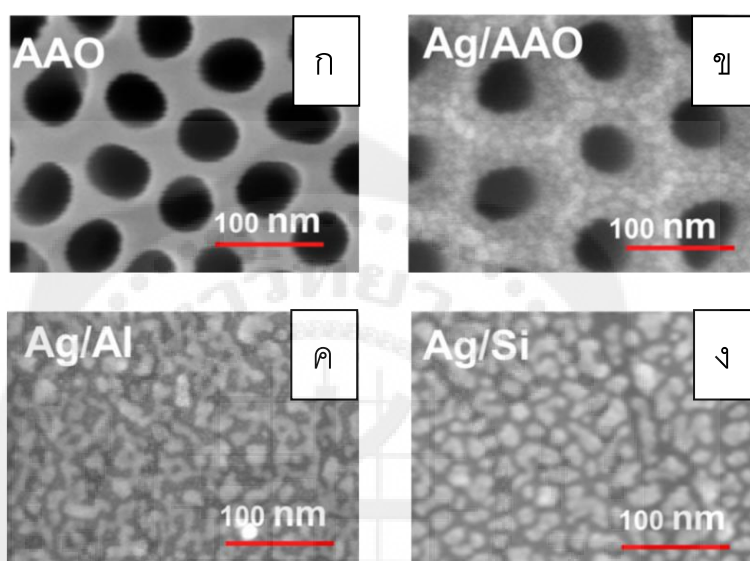
ในหัวข้อนี้ จึงทำการศึกษาการนำแม่แบบ AAO ทั้งจากแผ่นอะลูมิเนียมฟอยล์และฟิล์มบางอะลูมิเนียมที่เตรียมขึ้นด้วยค่าศักย์ไฟฟ้าต่างๆ มาประยุกต์ใช้เป็นแผ่นรองรับในการขยายสัญญาณรามาน (SERS) โดยมีจุดมุ่งหมายคือลดต้นทุนในการผลิต และเพิ่มประสิทธิภาพในการขยายสัญญาณรามาน โดยแม่แบบ AAO ที่จะนำมาใช้จะถูกขยายรูพรุนด้วยสารละลายกรดฟอสฟอริก (6 wt% H_3PO_4) ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที และทำการเคลือบอนุภาคของเงินลงบนแม่แบบ AAO ด้วยระบบสเป็คโตริงภายใต้สภาวะในการเคลือบดังตาราง 8

ตาราง 8 สภาวะในการเคลือบอนุภาคเงิน

ชนิดของตัวแปร	ช่วงในการควบคุม
แก๊สอาร์กอน (Ar)	20 sccm
กำลังไฟฟ้า (Power)	150 วัตต์
ความดันขณะเคลือบ (Operate pressure)	5 มิลลิทอร์
เวลาในการเคลือบ	8 วินาที

3.1 การพัฒนาพื้นผิวขยายสัญญาณรามาน (SERS) จากแม่แบบ AAO ที่เตรียมจากแผ่นอะลูมิเนียมฟอยล์

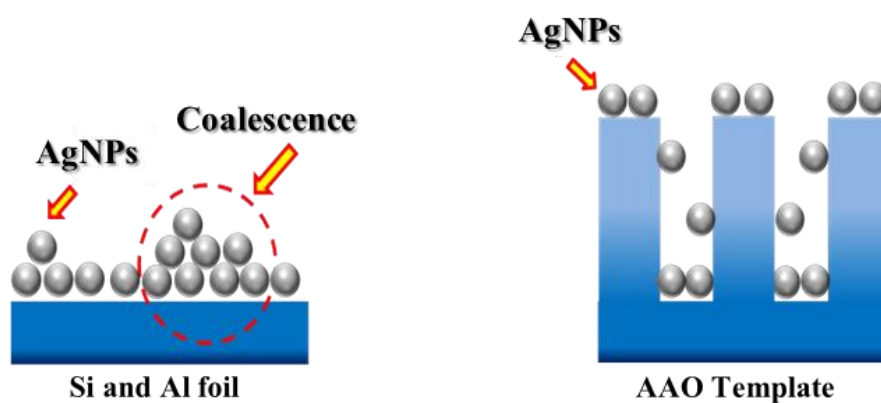
ในการทดลองนี้ทำการนำแม่แบบ AAO ที่เตรียมจากแผ่นอะลูมิเนียมฟอยล์มาทำการเคลือบอนุภาคเงินด้วยระบบสปัตเตอริง (3D-hybrid SERS) โดยทำการเปรียบเทียบหาประสิทธิภาพการขยายสัญญาณรามานกับแม่แบบ AAO แผ่นอะลูมิเนียมฟอยล์ที่มีการเคลือบอนุภาคเงิน และแผ่นซิลิกอนที่มีการเคลือบอนุภาคของเงินภายใต้สภาวะเดียวกัน (ตาราง 9)



ภาพประกอบ 57 ภาพถ่ายลักษณะพื้นผิวของพื้นผิวขยายสัญญาณรามานที่ต่างกัน

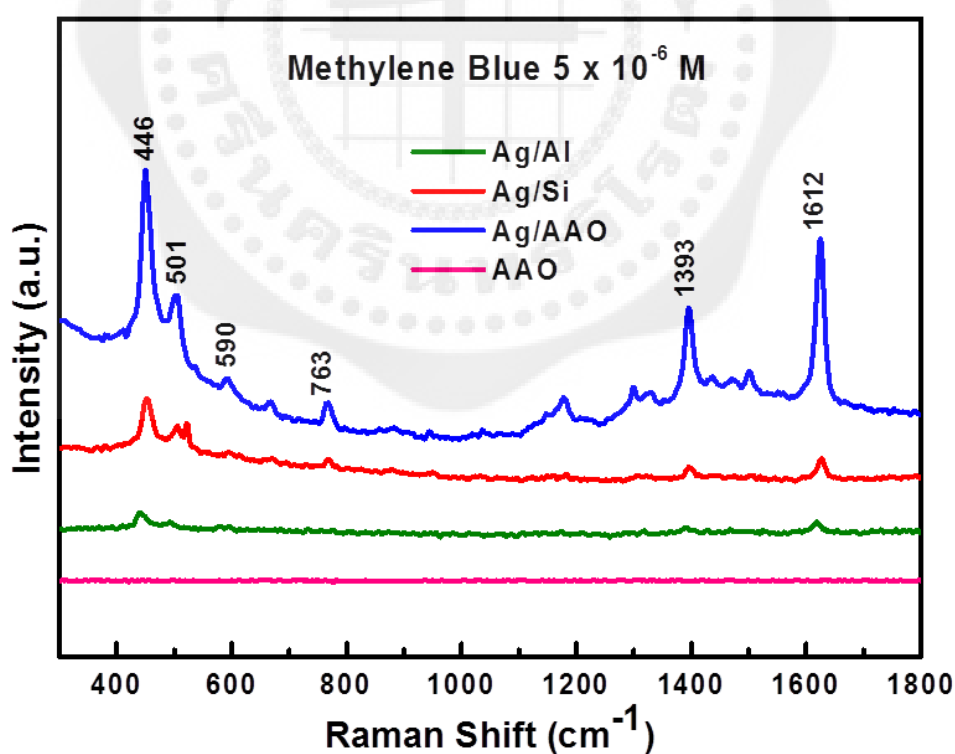
- ก) รูพรุนอะลูมิเนียมออกไซด์ ข) 3D-hybrid SERS (Ag/AAO)
ค) อนุภาคเงินบนแผ่นอะลูมิเนียม ง) อนุภาคเงินบนแผ่นซิลิกอน

จากภาพประกอบ 57 แสดงลักษณะพื้นผิวที่ต่างกัน 4 ชนิด โดยภาพประกอบ 57 (ก) แสดงลักษณะพื้นผิวของแม่แบบ AAO ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนประมาณ 50 นาโนเมตร ภาพประกอบ 57 (ข) แสดงอนุภาคนาโนของเงินเมื่อเคลือบลงบนแม่แบบ AAO มีขนาดประมาณ 5-10 นาโนเมตร ส่วนในภาพประกอบ 57 (ค) และ (ง) อนุภาคนาโนของเงินเมื่อเคลือบลงบนอะลูมิเนียมฟอยล์และแผ่นซิลิกอนโดยอนุภาคนาโนของเงินมีขนาดตั้งแต่ 20-40 นาโนเมตร ทั้งนี้เมื่อพิจารณาขนาดของเงินบนแม่แบบ AAO พบว่าจะมีขนาดที่เล็กกว่าขนาดของเงินบนแผ่นอะลูมิเนียมฟอยล์และซิลิกอน เนื่องจากแม่แบบ AAO มีลักษณะเป็นรูพรุน เมื่อทำการเคลือบอนุภาคเงินด้วยระบบสปัตเตอริงลักษณะพื้นผิวแบบรูพรุนนี้ จะช่วยป้องกันไม่ให้อนุภาคของเงินเกิดการรวมตัวกัน (Coalescence) ได้ง่าย ดังแสดงในภาพประกอบ 58 จึงส่งผลให้ขนาดอนุภาคของเงินบนแม่แบบ AAO มีขนาดที่เล็กกว่านั่นเอง



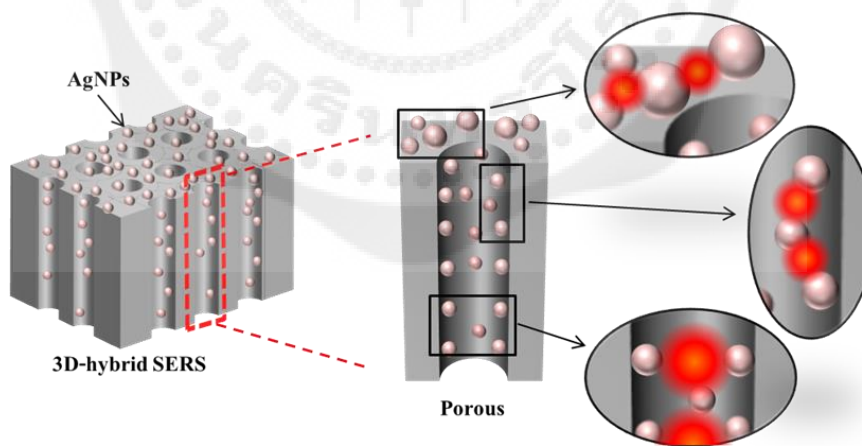
ภาพประกอบ 58 แบบจำลองการจัดเรียงตัวของเงินบนแม่แบบ AAO เมื่อเปรียบเทียบกับแผ่นอะลูมิเนียมฟอยล์และซิลิกอน

หลังจากนั้นนำพื้นผิวทั้งสองชนิดมาทดสอบประสิทธิภาพการขยายสัญญาณรามานด้วยสารละลายเมทิลีนบลูที่มีความเข้มข้น 5×10^{-6} โมลาร์ โดยใช้เครื่องวิเคราะห์รามานรุ่น EZ Raman ในขั้นตอนต่อไป



ภาพประกอบ 59 ประสิทธิภาพในการขยายสัญญาณรามานของพื้นผิวทั้งสองชนิด

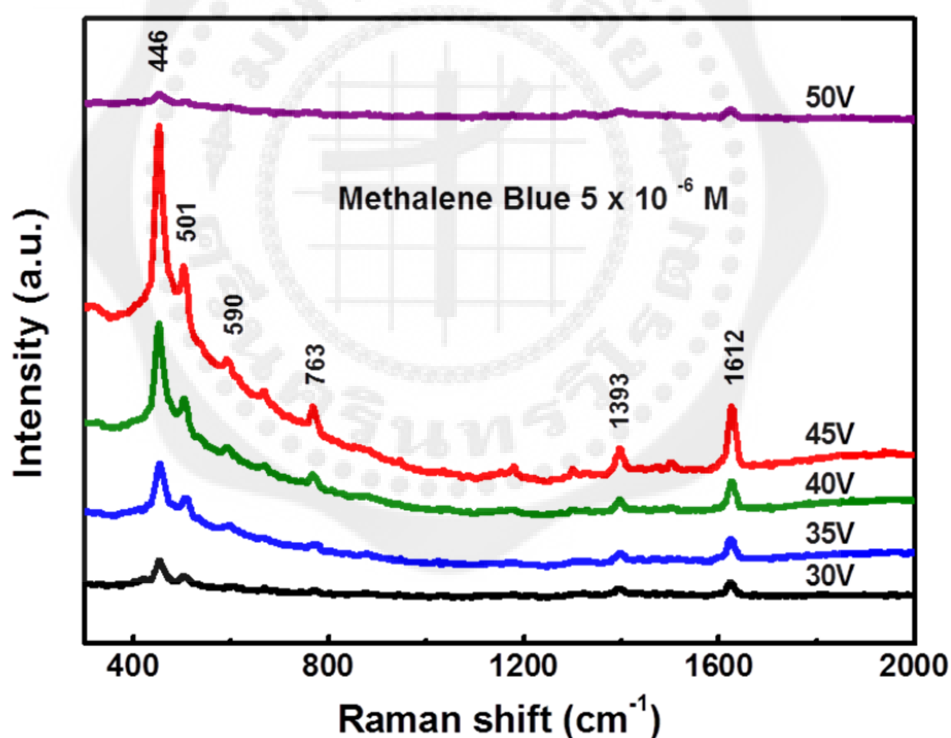
จากภาพประกอบ 59 แสดงให้เห็นว่า พื้นผิวขยายสัญญาณรามานที่เตรียมขึ้นจากการเคลือบอนุภาคเงินลงบนแม่แบบ AAO (Ag/AAO) มีประสิทธิภาพในการขยายสัญญาณรามานของสารละลายเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้นต่ำ 5×10^{-6} โมลาร์ ดีที่สุด รองลงมาคืออนุภาคเงินบนแผ่นซิลิกอน (Ag/Si) และ อนุภาคของเงินบนแผ่นอะลูมิเนียม (Ag/Al) ตามลำดับ ส่วนบนพื้นผิวของแม่แบบ AAO เปล่า ไม่สามารถขยายสัญญาณรามานได้ ทั้งนี้ การที่ 3D-hybrid SERS (Ag/AAO) มีประสิทธิภาพการขยายสัญญาณรามานที่ดีที่สุด เนื่องจากมีพื้นที่ผิวสัมผัสสูงและขนาดของอนุภาคนาโนของเงินมีขนาดเล็ก เมื่อคลื่นแสงเลเซอร์ไปกระตุ้นให้กลุ่มอิเล็กตรอนอิสระที่อยู่บนพื้นผิวอนุภาคนาโนของเงินทำให้อิเล็กตรอนอิสระเกิดการสั่นพ้อง เรียกว่าปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นนี้ว่า การกำทอนของคลื่นผิวพลาสมอน (Surface Plasmonic Resonance หรือ SPR) โดยปรากฏการณ์นี้จะเหนี่ยวนำให้เกิดสนามไฟฟ้า โดยบริเวณที่มีความเข้มของสนามไฟฟ้าสูงจะเรียกบริเวณนั้นว่า “Hot Spots” ซึ่งบริเวณนี้จะช่วยเพิ่มการดูดกลืนหรือการกระเจิงของคลื่นแสงและแสดงผลการปลดปล่อยพลังงานออกมาทำให้ได้สัญญาณรามานที่สูงขึ้น ดังนั้นจากการศึกษางานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าตำแหน่งในการเกิด “Hot Spots” สามารถเกิดได้หลายตำแหน่ง (Ruobing Han.; et al. 2008: 1047-1050) ในส่วนที่ 1 คือพื้นผิวด้านบนของ 3D - hybrid SERS ส่วนที่ 2 คือ ด้านข้างผนังของรูพูน และสุดท้ายคือบริเวณระหว่างผนังอีกด้านหนึ่งกับอีกด้านหนึ่งของรูพูนนั้นๆ ดังแสดงในภาพประกอบ 60



ภาพประกอบ 60 ตำแหน่งในการเกิด Hot Spots ของ พื้นผิวขยายสัญญาณรามานที่เตรียมขึ้นจากแม่แบบ AAO (3D-hybrid SERS)

3.2 ศึกษาประสิทธิภาพการขยายสัญญาณรามานของ 3D-hybrid SERS ที่เตรียมจากแม่แบบ AAO จากอะลูมิเนียมฟอยล์ที่ความต่างศักย์ต่างๆ

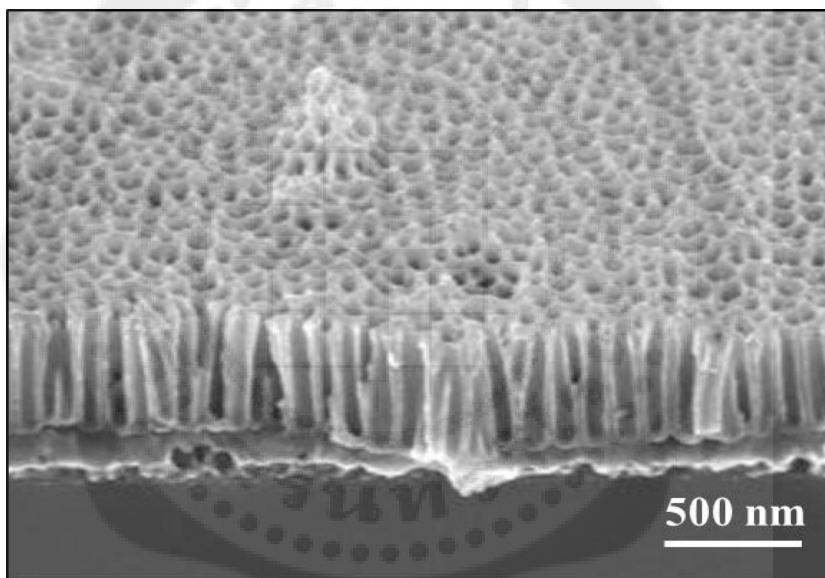
แม่แบบ AAO สามารถนำมาประยุกต์ใช้เป็นพื้นผิวขยายสัญญาณรามานได้เป็นอย่างดี ในหัวข้อนี้ จึงนำเอาแม่แบบ AAO ที่เตรียมขึ้นจากอะลูมิเนียมฟอยล์โดยใช้ศักย์ไฟฟ้า 30 35 40 45 และ 50 โวลต์ ขยายรูปพูนที่เวลา 60 นาที หลังจากนั้นทำการเคลือบอนุภาคเงินด้วยระบบสเป็คโตรอิเล็กโทรลิซิส และนำไปทดสอบการขยายสัญญาณรามานของสารละลายเมทิลีนบลูที่มีความเข้มข้นต่ำ 5×10^{-6} โมลาร์ โดยจากผลการทดลอง 3D-hybrid SERS ที่สร้างจากแม่แบบ AAO ที่ความต่างศักย์ต่างๆ สามารถขยายสัญญาณรามานของสารละลายเมทิลีนบลูได้ทุกชั้น โดย 3D-hybrid SERS ที่สร้างจากแม่แบบ AAO ที่ค่าความต่างศักย์ 45 โวลต์ มีประสิทธิภาพการขยายสัญญาณรามานดีที่สุดเนื่องจากมีขนาดของรูพูนและระยะห่างระหว่างรูพูนที่เหมาะสมที่ทำให้เกิดจุด “hot spots” ที่สูง แสดงดังภาพประกอบ 61



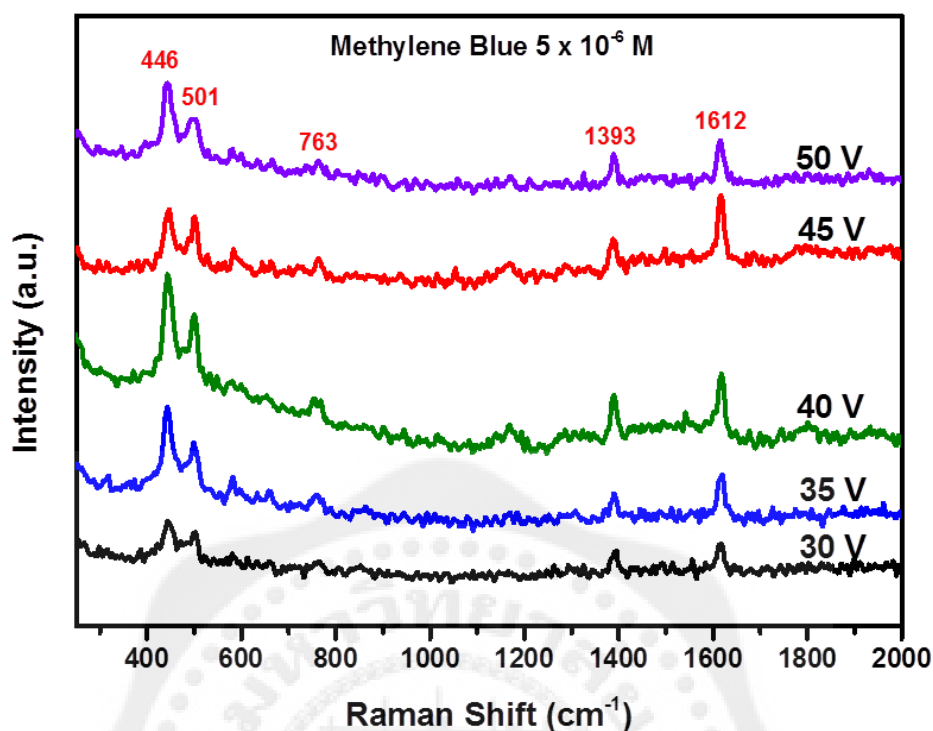
ภาพประกอบ 61 การขยายสัญญาณรามานของ 3D-hybrid SERS ที่เตรียมจากแม่แบบ AAO ฟอยล์ ที่ค่าความต่างศักย์ต่างๆ

3.3 ศึกษาประสิทธิภาพการขยายสัญญาณรามานของ 3D-hybrid SERS ที่เตรียมจากแม่แบบ AAO จากฟิล์มบางอะลูมิเนียมที่มีความต่างศักย์ต่างๆ

นำแม่แบบ AAO ที่เตรียมขึ้นจากอะลูมิเนียมฟิล์มบางที่ค่าความต่างศักย์ๆ และทำการขยายรูปจนเป็นเวลา 60 นาที มาเคลือบอนุภาคของเงินด้วยระบบสเป็คเตอริง (ภาพประกอบ 62) หลังจากนั้น ทำการทดสอบประสิทธิภาพการขยายสัญญาณรามานของสารละลายเมทิลีนบลูที่มีความเข้มข้นต่ำ 5×10^{-6} โมลาร์ เช่นเดียวกับในหัวข้อ 3.2 ซึ่งจากการทดสอบประสิทธิภาพ 3D-hybrid SERS ที่เตรียมขึ้นจากแม่แบบ AAO ที่ความต่างศักย์ต่างๆ สามารถขยายสัญญาณรามานของสารละลายเมทิลีนบลูได้ทุกชิ้น โดย 3D-hybrid SERS ที่สร้างจากแม่แบบ AAO ที่ค่าความต่างศักย์ 40 โวลต์ มีประสิทธิภาพการขยายสัญญาณรามานดีที่สุด แสดงดังภาพประกอบ 63



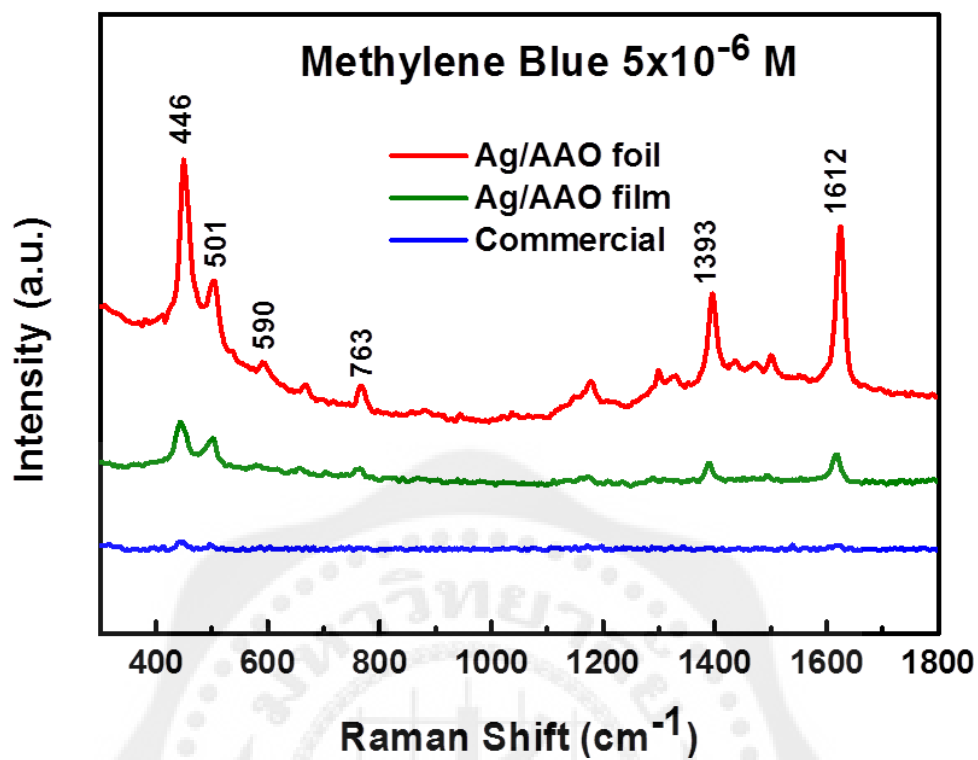
ภาพประกอบ 62 ลักษณะโครงสร้างของ 3D-hybrid SERS ที่เตรียมจากแม่แบบ AAO ฟิล์มบาง



ภาพประกอบ 63 การขยายสัญญาณรามานของ 3D-hybrid SERS ที่เตรียมจากแม่แบบ AAO ฟิล์มบางที่ค่าความต่างศักย์ต่างๆ

3.4 เปรียบเทียบประสิทธิภาพของ 3D-hybrid SERS ที่เตรียมขึ้นจากอะลูมิเนียมฟอยล์และอะลูมิเนียมฟิล์มบางกับ SERS ทั่วไป

จุดมุ่งหมายของงานวิจัยในครั้งนี้คือลดต้นทุนในการผลิตและเพิ่มประสิทธิภาพในการขยายสัญญาณรามานของ SERS เนื่องจาก SERS ทั่วไปเตรียมด้วยเทคนิคลิโทกราฟี (Lithography) และเคลือบด้วยอนุภาคนาโนของทองจึงทำให้ต้นทุนในการผลิตสูงมาก ทั้งนี้ได้นำ 3D-hybrid SERS ที่เตรียมจากอะลูมิเนียมฟอยล์และอะลูมิเนียมฟิล์มบางที่มีประสิทธิภาพสูงที่สุดมาเปรียบเทียบกับ SERS พบว่า 3D-hybrid SERS ที่เตรียมจากอะลูมิเนียมฟอยล์มีประสิทธิภาพการขยายสัญญาณรามานของสารละลายเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้นต่ำ 5×10^{-6} โมลาร์ สูงที่สุด รองลงมาคือ 3D-hybrid SERS ที่เตรียมจากอะลูมิเนียมฟิล์มบาง โดย SERS ทั่วไปไม่สามารถขยายสัญญาณรามานของสารละลายเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้นต่ำได้ แสดงดังภาพประกอบ 64



ภาพประกอบ 64 การขยายสัญญาณรามานของ 3D-hybrid SERS ที่เตรียมจากอะลูมิเนียมฟอยล์และอะลูมิเนียมฟิล์มบาง กับ SERS ทั่วไป

บทที่ 5

สรุปผลการดำเนินงานวิจัยและข้อเสนอแนะ

1. การเตรียมรูพรุนบนแผ่นอะลูมิเนียมฟอยล์และบนฟิล์มบางอะลูมิเนียม

จากการศึกษาพบว่า ในการเตรียมโครงสร้างรูพรุนด้วยกระบวนการแอโนไดซ์เซชันทั้งบนแผ่นอะลูมิเนียมฟอยล์และบนฟิล์มบางอะลูมิเนียม พื้นผิวของอะลูมิเนียมก่อนทำกระบวนการแอโนไดซ์เซชันมีอิทธิพลต่อโครงสร้างรูพรุนที่เตรียมได้ โดยพื้นผิวที่เรียบจะให้โครงสร้างรูพรุนที่มีความเป็นระเบียบสูง ดังนั้น การปรับสภาพพื้นผิวให้มีความเรียบก่อนทำกระบวนการแอโนไดซ์เซชันจึงเป็นสิ่งที่สำคัญ โดยในอะลูมิเนียมฟอยล์ มีการปรับสภาพพื้นผิวด้วยกระบวนการไฟฟ้าเคมี (Electropolishing: EP) ทำให้ความขรุขระของพื้นผิวลดลงจาก 28.72 นาโนเมตร เหลือ 9.58 นาโนเมตร ซึ่งลดลงอย่างเห็นได้ชัด

ในกรณีของอะลูมิเนียมฟิล์มบาง ไม่สามารถทำการปรับสภาพพื้นผิวด้วยกระบวนการไฟฟ้าเคมีได้ ดังนั้น การเตรียมฟิล์มบางอะลูมิเนียมให้มีพื้นผิวที่เรียบจึงเป็นสิ่งที่จำเป็น โดยในงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมฟิล์มบางอะลูมิเนียมด้วยระบบสเป็คเตอร่า หลังจากนั้นทำการอบ (Annealing) ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสในสภาวะสุญญากาศเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ผลที่ได้คือความขรุขระของฟิล์มมีค่าลดลงจาก 57.8 นาโนเมตร เหลือ 29.0 นาโนเมตร และเมื่อพิจารณาที่ภาคตัดขวางของฟิล์มบางอะลูมิเนียมด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning Electron Microscopy: FE-SEM) พบว่า ฟิล์มบางที่ผ่านการอบมีการรวมตัวที่แน่นดียิ่งขึ้นทำให้ความหนาของฟิล์มลดลงจาก 1.37 ไมโครเมตร เหลือ 1.21 ไมโครเมตร ซึ่งเป็นความหนาที่ต่อการเตรียมรูพรุนด้วยกระบวนการแอโนไดซ์เซชันแบบ 2 ขั้นตอน

โดยในการสร้างรูพรุนด้วยกระบวนการแอโนไดซ์เซชันได้ทำภายใต้ระบบที่ควบคุมอุณหภูมิอยู่ที่ 0 องศาเซลเซียส และทำแบบ 2 ขั้นตอน โครงสร้างรูพรุนที่เตรียมได้จึงมีความเป็นระเบียบทั้งบนอะลูมิเนียมฟอยล์และบนฟิล์มบางอะลูมิเนียม

2. อิทธิพลของศักย์ไฟฟ้าในกระบวนการแอโนไดซ์เซชันที่ส่งผลต่อโครงสร้างรูพรุนแอโนดิกอะลูมิเนียมออกไซด์ (AAO)

ในกระบวนการแอโนไดซ์เซชัน มีตัวแปรมากมายที่ส่งผลต่อโครงสร้างรูพรุนที่เตรียมได้ แต่ที่สำคัญที่สุดคือ ศักย์ไฟฟ้า เพราะศักย์ไฟฟ้าเป็นตัวควบคุมการเกิดปฏิกิริยาต่างๆในระบบ ซึ่งจากการทดลองโดยทำการปรับค่าของศักย์ไฟฟ้าในกระบวนการแอโนไดซ์เซชันตั้งแต่ 30 35 40 35 และ 50 โวลต์ เมื่อวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่า ขนาดของรูพรุนและระยะห่างระหว่างรูพรุนมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อความต่างศักย์ในกระบวนการเตรียมเพิ่มขึ้น ซึ่งให้ผล

ที่ตรงกันทั้งบนอะลูมิเนียมฟอยล์และบนฟิล์มบางอะลูมิเนียม ทั้งนี้ ยังสามารถหาค่าความพรุน (Porosity) ของรูพรุนออกไซด์ที่เตรียมได้ทั้งบนอะลูมิเนียมฟอยล์และบนฟิล์มบางอะลูมิเนียม โดย ค่าของความพรุนจะมีค่าลดลงเมื่อศักย์ไฟฟ้าในกระบวนการเตรียมสูงขึ้นซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Grzegorz D. Sulka และ Krzysztof G. Parkoaa ที่ได้รายงานไว้ในปี 2006 (Grzegorz D. 2006: 338-345) ทั้งนี้ความพรุนของ AAO ยังแสดงถึงความเป็นระเบียบของรูพรุนที่เตรียมได้ โดยในงานวิจัยของ KorneliusNielsch และคณะ (KorneliusNielsch. 2002: 7) ได้รายงานไว้ว่า ค่าความพรุนของรูพรุนแอโนดิกอะลูมิเนียมออกไซด์ที่มีความเป็นระเบียบสูงจะอยู่ที่ประมาณ 10%

3. ประสิทธิภาพในการขยายสัญญาณรามานของเงินบนแผ่น AAO ฟอยล์ และ AAO ฟิล์มบาง (3D-Hybrid SERS)

แม่แบบรูพรุน (AAO Template) ที่เตรียมขึ้นจากแผ่นอะลูมิเนียมฟอยล์และฟิล์มบางอะลูมิเนียมที่ค่าความต่างศักย์ 30 35 40 45 และ 50 โวลต์ ถูกนำมาใช้เป็นแผ่นรองรับในการเคลือบอนุภาคของเงินเพื่อประยุกต์ใช้เป็นพื้นผิวขยายสัญญาณรามาน (3D-Hybrid SERS) โดยทดสอบประสิทธิภาพการขยายสัญญาณรามานของสารละลายเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้นต่ำ 5×10^{-6} โมลาร์ จากการทดลองพบว่า 3D-hybrid SERS ทุกค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าสามารถขยายสัญญาณรามานของสารละลายเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้นต่ำ 5×10^{-6} โมลาร์ได้ และเมื่อนำ 3D-hybrid SERS ที่มีประสิทธิภาพสูงที่สุดทั้งของอะลูมิเนียมฟอยล์และฟิล์มบางอะลูมิเนียมมาเปรียบเทียบกับ SERS ทั่วไปพบว่า 3D-hybrid SERS มีประสิทธิภาพที่สูงกว่า SERS ทั่วไป ทั้งที่มีต้นทุนในการผลิตต่ำกว่ามาก

4. ข้อเสนอแนะ

จากการวิจัยในครั้งนี้ทำให้เราทราบถึงผลกระทบของศักย์ไฟฟ้าที่ส่งผลต่อลักษณะโครงสร้างรูพรุนที่เตรียมด้วยกระบวนการแอโนไดซ์เซชัน (AAO) และประสบผลสำเร็จในการเตรียม 3D-hybrid SERS จากการเคลือบอนุภาคเงินลงบนแม่แบบ AAO โดย 3D-hybrid SERS สามารถลดต้นทุนในการผลิตลงอย่างมากเมื่อเทียบกับ SERS ทั่วไป อีกทั้งยังมีประสิทธิภาพสูงกว่าอย่างเห็นได้ชัด ทั้งนี้ประสิทธิภาพของ 3D-hybrid SERS ขึ้นอยู่กับลักษณะโครงสร้างของรูพรุนรวมกับขนาดและการวางตัวบนแม่แบบ AAO ของอนุภาคเงิน เพื่อให้เกิดจุด “hot spots” ที่สูงที่สุด ดังนั้น การหาช่วงระยะเวลาของการขยายรูพรุน และ ระยะเวลาในการเคลือบอนุภาคเงินลงบนแม่แบบ AAO เพื่อที่จะเพิ่มประสิทธิภาพการขยายสัญญาณรามานของ 3D-hybrid SERS จึงเป็นสิ่งที่น่าสนใจในการที่จะศึกษาต่อไป



บรรณานุกรม

บรรณานุกรม

- Fernanda, C.; et al. (2014). The effect of artificial seawater on SERS spectra of amino acids-Ag colloids: An experiment of prebiotic chemistry. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 118, 251-259.
- Han, Ruobing.; et al. (2008). Scripta Materialia. Templated nanoporous copper and nickel: Novel substrates for surface-enhanced Raman scattering. *Scripta Materialia*, 59, 1047-1050.
- Huebner, U.; et al. (2012). Microfabricated polymer-substrates for SERS Microelectronic. *Engineering*, 98, 444-447.
- Jalili, Nader.; & Laxminarayana, Karthik. (2004). A review of atomic force microscopy imaging systems: application to molecular metrology and biological sciences. *Mechatronics*, 14, 907-945.
- Keller, F.; Hunter, M. S.; & Robinson, D. L. (1953). *J. Electrochem, Soc.* 100, 414.
- Kim , Mun Ja.; et al. (2003). Growth of carbon nanotubes with anodic aluminum oxide formed on the catalytic metal-coated Si substrate. *Diamond and Related Materials*, 11, 870-873.
- Kima, Young Jo.; et al. (2013). Three-dimensional (3-D)microfluidic-channel-based DNA biosensor for ultra-sensitive electrochemical detection. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 702, 72-78.
- Masuda, H.; & Fukuda, K. (1995). Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina. *Science*, 268, 1466-1468.
- Ning, Han. (2010). Electrophoretic deposition of metal oxide films aimed for gas sensors application: The role of anodic aluminum oxide (AAO)/Al composite structure. *Sensors and Actuators*, 144, 267-273.
- Noppadon Nuntawong.; et al. (2010). Surface-enhanced Raman scattering substrate of silver nanoparticles depositing on AAO template fabricated by magnetron sputtering. *Vacuum*, 84, 1415-1418.
- Oh, Jihun.; & Thompson, Carl V. (2011).The role of electric field in pore formation during aluminum anodization. *Electrochimica Acta*, 56, 4044-4051.

- Song, Ye.; et al. (2012). Effect of solvent on the structural features and the degree of ordering of porearrays in porous anodic alumina. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 682, 110-115.
- Tu, J.P.; et al. (2005). Friction and wear properties of aligned film of amorphous carbon nanorods on anodic aluminum oxide template in vacuum. *Surface and Coatings Technology*, 198, 464-468
- Wang, Z.; et al. (2013). Preparation of polycrystalline silicon thinfilm for solar cells on glass by aluminum-induced layer exchange. *Surface & Coatings Technology*, 228, S155-S158.
- Yu, Chen-Un.; et al. (2007). Pore-size dependence of AAO films on surface roughness of Al-1050 sheets controlled by electropolishing coupled with fractional factorial design. *Surface & Coatings Technology*, 201, 7259-7265.
- ZHU, Guang-jun. (2009). Transport phenomena [M]. Beijing: Metallurgical Industry, Press 1-305.
- Zhang, Lisheng.; Zhang, Pengxiang.; & Fang, Yan. (2007). A new active substrate of surface enhanced Raman scattering and an investigation of its enhanced mechanism. *Analytica Chimica Acta*, 591, 214-218.



ประวัติย่อผู้วิจัย

ประวัติย่อผู้วิจัย

ชื่อ สกุล นายอรรถวิทย์ สุปัติ
 วัน เดือน ปีเกิด 7 เมษายน 2530
 สถานที่เกิด อำเภอเมือง จังหวัดศรีสะเกษ
 สถานที่อยู่ปัจจุบัน 53/1 ตำบลหนองบอน อำเภอเมือง จังหวัดสระแก้ว
 27000

ประวัติการศึกษา

พ.ศ.2554 ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต วท.บ (ฟิสิกส์)
 จากมหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์
 พ.ศ.2558 ปริญญาการศึกษามหาบัณฑิต กศ.ม (ฟิสิกส์)
 จากมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

ผลงานด้านการวิจัย

Attawit Supatti, Puenisara Limnonthakul, Saksorn Limwichean, Woraphan Chaisriratanakul, Pitak Eiamchai, Mati Horprathum, Supanit Porntheeraphat, Noppadon Nuntawong, Viyapol Patthanasetakul and Pongpan Chindaudom. (2014). Fabrication of 3D-hybrid Nanostructure for Surface-Enhanced Raman Scattering Substrate: Effect of Applied Voltage on Porous Size of AAO Template. *Advanced Materials Research*, Vol. 979 pp 255-258.

Jameekorn Jadto, Attawit Supatti, Apiluck Eiad-ua. (2014). Morphology and Mechanical Properties of Anodic Aluminum Oxide by Chemical Etching Solution. *Pure and Applied Chemistry International Conference 2014 (PACCON2014)*, pp 453-456.