

Thesis Title Characterization of ZnO-TiO₂ Nanoparticle Thin
Films Prepared by Sparking Process

Author Mr. Tewasin Kumpika

Degree Doctor of Philosophy (Materials Science)

Thesis Advisory Committee

Assoc. Prof. Dr. Pisith Singjai	Chairperson
Asst. Prof. Dr. Rattikorn Yimnirun	Member
Asst. Prof. Dr. Supab Choopun	Member
Asst. Prof. Dr. Yongyut Laosiritaworn	Member

Abstract

This study has been carried out to investigate the relationships existed among conditions of fabricating process on morphology, structural, optical, electrical and photocatalytic properties of ZnO and ZnO-TiO₂ nanoparticle thin films. First experiments were done to study influence of tip shape and sparking voltage on the size of nanoparticles. The vertical alignment zinc tips were used for sparking at voltages of 2, 4 and 6 kV in air at atmospheric pressure. The comparison was made among the three tip shapes: sharp, conical and dull tips. The surface morphology was then observed by atomic force microscopy. It was found that the sizes of nanoparticles tended to decrease with increasing sparking voltage and the nanoparticle sizes from the sharp tip are smaller than the dull tip.

From the above results, the sharp zinc tips and the spark at high voltage of 10 kV, were chosen for fabricating the smallest nanoparticles. The two sharp zinc tips with horizontal alignments 3 mm apart and height of 2 mm above the substrate were sparked repeatedly 50–200 times for the film fabrication. The film deposition rate by sparking process was approximately 1.0 nm/spark. The films were subsequently annealed at 400 – 800 °C in air. Structural features of the films were characterized by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. It can be observed that the as-deposited film was mostly an amorphous and transformation to the polycrystalline ZnO films mainly occurs at 600 °C. UV–vis spectrophotometry and ionoluminescence were used for studying optical properties of the films. The optical transmittance in the visible region dropped with increasing the annealing temperature to the minimum transmittance at 600 °C and all samples absorbed ultraviolet. From the ionoluminescence results, the films emitted two broad emission peaks centered at 483 nm (green emission) and 650 nm (orange-red emission).

Finally, the comparison of photocatalytic activities of sparking ZnO, TiO₂ and coupled ZnO-TiO₂ was investigated. For ZnO-TiO₂ coupled, zinc and titanium wires were used as sparking electrodes and X-ray diffraction and Raman spectroscopy results indicated that the films composed of ZnO, α -Zn₂TiO₄, Zn₂TiO₄, and anatase and rutile TiO₂. The photocatalytic activity was evaluated by measuring the UV-vis absorption spectra of dipping the films in methylene blue solution under sunlight irradiation. It was found that the pure ZnO and TiO₂ thin films showed higher photocatalytic activity than the ZnO-TiO₂ coupled. This is probably because there are a lot of non-photocatalyst zinc titanate components, ZnO-TiO₂ in the films.

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์

การหาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางอนุภาคนาโนซิงค์
ออกไซด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมโดยกระบวนการ
สปาร์ก

ผู้เขียน

นายเทวสินธุ์ คำปึกา

ปริญญา

วิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต (วัสดุศาสตร์)

คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

รศ.ดร. พิศัญญา สิงห์ใจ

ประธานกรรมการ

ผศ.ดร. รัตติกร ยี่มนิรัญ

กรรมการ

ผศ.ดร. สุภาพ ชูพันธ์

กรรมการ

ผศ.ดร. ยงยุทธ เหล่าศิริถาวร

กรรมการ

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างเงื่อนไขที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบางของอนุภาคนาโนออกไซด์ของสังกะสีและไทเทเนียมด้วยเทคนิคการสปาร์กต่อรูปร่างและขนาดลักษณะเฉพาะทางโครงสร้าง สมบัติทางไฟฟ้า สมบัติทางแสง และสมบัติการเป็นโฟโตคะตะลิสต์ ขั้นตอนแรกได้ทำการทดลองเพื่อศึกษาผลของรูปร่างของปลายลวดสังกะสี และความต่างศักย์ของการสปาร์ก ต่อขนาดของอนุภาคนาโน โดยใช้ลวดสังกะสีซึ่งมีปลาย 3 รูปร่าง คือ ลวดปลายแหลม รูปกรวย ลวดปลายแหลมที่ตัดด้วยคีม และลวดปลายทู่ จัดวางลวดในแนวตั้งโดยใช้ความต่างศักย์ที่ในการสปาร์ก 2 กิโลโวลต์ 4 กิโลโวลต์และ 6 กิโลโวลต์ โดยทดลองในความดันบรรยากาศ เมื่อใช้กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมศึกษาลักษณะของอนุภาคนาโนพบว่า เมื่อทำการสปาร์กโดยลวดที่มีปลายแหลมจะทำให้เกิดอนุภาคนาโนที่มีขนาดเล็กกว่าลวดปลายทู่และ เมื่อสปาร์กที่ความต่างศักย์สูงจะทำให้ได้อนุภาคนาโนที่มีขนาดเล็กกว่าความต่างศักย์ต่ำ

ดังนั้นในการเตรียมฟิล์มบางของออกไซด์ของสังกะสีเพื่อที่จะให้ได้อนุภาคนาโนที่มีขนาดเล็กที่สุด จึงเลือกใช้ลวดสังกะสีปลายแหลมและสปาร์กที่ความต่างศักย์สูง 10 กิโลโวลต์ โดยสปาร์ก 50-200 ครั้งเพื่อสร้างเป็นฟิล์ม โดยวางลวดสังกะสีในแนวระดับ พบว่าอัตราการเพิ่มความหนาของฟิล์มคือ 1 นาโนเมตรต่อการสปาร์ก 1 ครั้ง จากนั้นได้นำฟิล์มไปทำการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 400 - 600 องศาเซลเซียส และทำการศึกษาลักษณะโครงสร้างของฟิล์มด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD), รามานสเปกโตรสโกปี (Raman spectroscopy) พบว่าถ้าไม่ทำการ

อบอ่อนฟิล์มที่ได้ส่วนใหญ่จะเป็นอสัณฐาน และมีความเป็นผลึกมากขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการอบ และการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสจะทำให้ได้ฟิล์มที่มีความเป็นผลึกดีที่สุด เมื่อศึกษาสมบัติการทะลุผ่านและดูดกลืนแสงโดยใช้วิธีสเปกโตรสโกปี (UV-vis Spectroscopy) พบว่าแสงจะทะลุผ่านฟิล์มได้ดีในช่วงแสงที่มองเห็นได้โดยฟิล์มที่ผ่านการอบอ่อนที่ 600 องศาเซลเซียส แสงทะลุผ่านได้น้อยที่สุด ส่วนรังสีเหนือม่วงจะถูกดูดกลืนเกือบทั้งหมด การศึกษาสมบัติการเปล่งแสงด้วยเครื่องไอออนโนลูมิเนสเซนซ์ (Ionoluminescence, IL) พบว่าฟิล์มที่ได้จากการสปาร์กเปล่งแสงสีเขียวและสีส้มแดงมีความยาวคลื่น 483 นาโนเมตรและ 650 นาโนเมตร

ได้ศึกษาการใช้ฟิล์มที่เตรียมจากเทคนิคการสปาร์กเป็นโฟโตคะตะลิสต์ (photocatalyst) โดยเปรียบเทียบฟิล์มของออกไซด์ของสังกะสี ออกไซด์ของไทเทเนียมและคูควบของออกไซด์ของสังกะสีและไทเทเนียมซึ่งเตรียมโดยใช้ลวดสังกะสีและลวดไทเทเนียมเป็นขั้วไฟฟ้าสำหรับการสปาร์ก ซึ่งจากการศึกษาฟิล์มด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์และรามานสเปกโตรสโกปี พบว่าฟิล์มประกอบด้วยออกไซด์ของสังกะสี (ZnO), ซิงค์ไทเทเนต ($\alpha-Zn_2TiO_4$, Zn_2TiO_4) และออกไซด์ของไทเทเนียม (TiO_2 anatase and rutile) สมบัติความเป็นโฟโตคะตะลิสต์ทดสอบภายใต้แสงแดด โดยการจุ่มฟิล์มในสารละลายเมทิลีนบลู จากการศึกษพบว่าฟิล์มออกไซด์ของสังกะสีและฟิล์มออกไซด์ของไทเทเนียมมีความเป็นโฟโตคะตะลิสต์มากกว่าฟิล์มคูควบของออกไซด์ของสังกะสีและไทเทเนียม ซึ่งน่าจะเป็นเพราะว่าฟิล์มดังกล่าวมีซิงค์ไทเทเนตซึ่งไม่ได้เป็นโฟโตคะตะลิสต์เป็นองค์ประกอบจำนวนมาก