บทที่ 1
บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันนาโนเทคโนโลยี (nanotechnology) เป็นเทคโนโลยีที่ถือกำเนิดขึ้นมาใหม่ และมีความน่าสนใจมาก โดยเป็นการศึกษาสมบัติทางด้านกายภาพของวัสดุที่มีขนาดเล็กมากในระดับอะตอม หรือโมเลกุล (ประมาณ 1.0-100 นาโนเมตร) จากพฤติกรรมนี้เองทำให้โครงสร้างของวัสดุหรือสสารมีคุณสมบัติที่พิเศษ ซึ่งส่งผลทำให้มีความสำคัญอย่างยิ่งเกี่ยวข้องกับมนุษย์ทั้งทางตรงและทางอ้อม ในปัจจุบันนี้ "วัสดุนาโนสารกึ่งตัวนำ" (semiconductor nanomaterials) เป็นหนึ่งในวัสดุพื้นฐานที่สำคัญในด้านนาโนเทคโนโลยี เนื่องจากวัสดุในกลุ่มนี้มีสมบัติทางไฟฟ้า (electrical properties) และสมบัติทางแสง (optical properties) ที่โดดเด่น ดังนั้นวัสดุประเภทนี้จึงถูกนำไปใช้ประโยชน์ เป็นชิ้นส่วนในอุปกรณ์ทางอิเล็กทรอนิกส์อย่างแพร่หลาย (Service, 1997)

ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) เป็นหนึ่งในสารประกอบกึ่งตัวนำ (semiconductor compound) ที่จัดอยู่ในกลุ่ม II-VI ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบ เฮกซะโกนอล (hexagonal) และมีการจัดเรียงโครงสร้างผลึกแบบเวิร์ตไซต์ (wurtzite structure โดยมีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ a = 0.325 nm และ c = 0.521 nm) เป็นวัสดุที่ได้รับความสนใจมาก เนื่องจากมีสมบัติเฉพาะที่โดดเด่น เช่น มีแถบช่องว่างพลังงานที่กว้าง (wide band gap) ประมาณ 3.37 eV มีค่า exciton binding energy ที่สูง (60 meV) มีความโปร่งใส (transparency) ทำให้แสงสามารถผ่านได้ดี สามารถดูดกลืนแสงได้ดีในช่วงแสงเหนือม่วง (Ultraviolet : UV) และไม่มีความเป็นพิษ (nontoxicity) (Pearton et al., 2003) ด้วยสมบัติพื้นฐานที่สำคัญนี้เองทำให้ ZnO ถูกนำมาใช้ประโยชน์ทางด้านกระบวนการโฟโตแคตาไลซิส (photocatalysis) (Dodd et al., 2006) ใช้เป็นตัวตรวจจับก๊าซไฮโดรเจน (hydrogen gas sensor) (Lupan et al., 2008) ใช้เป็นวัสดุเพียโซอิเล็กทริก (piezoelectric) (Wang et al., 2006) ใช้เป็นโฟโตดีเทคเตอร์ในช่วงความยาวคลื่นแสงอัลตราไวโอเลต (ultraviolet photodetectors) (Hsu et al., 2005) ใช้ในกระบวนการช่วยในการดูดกลืนแสงในย่านที่ตามองเห็น (visible light) ของโมเลกุลของสีย้อมในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง (dye sensitized solar cells) (Umar et al., 2009) เป็นต้น

เมื่อไม่นานมานี้ได้มีการศึกษา โดยทำการเจือสารมลทิน (impurity) เข้าไปในโครงสร้างของสารประกอบ ZnO จากนั้นได้ทำการศึกษาสมบัติเฉพาะพบว่า เกิดพฤติกรรมที่น่าสนใจเปลี่ยนแปลงขึ้นในวัสดุ อาทิเช่น พฤติกรรมทางแสง (optical behaviour) จากรายงานพบว่าเมื่อมีการเจือ Mg ในโครงสร้างของ ZnO (ปริมาณ Mg คือ 2-30 %) เตรียมโดยวิธี non-hydrolytic route พบว่าค่าแถบพลังงาน (band gap) มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 3.30-3.84 eV เมื่อเพิ่มปริมาณการ

เจือของ Mg (Wang, 2007) นอกจากนี้มีรายงาน การเตรียมฟิล์มบาง $Mg_xZn_{1-x}O$ (x = 0, 0.05, 0.1, 0.15) multilayer ซึ่งใช้ c-Al_2O_3 เป็นแผ่นรองรับ (substrates) โดยเลือกวิธี pulsed laser deposition ในการปลูกฟิล์ม พบว่าค่าแถบพลังงานมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 3.27 eV เงื่อนไข x = 0 เป็น 3.54 eV เงื่อนไข x = 0.15 (Cho et al., 2009) จากงานวิจัยข้างต้น พบว่าผลของการเจือ Mg เข้าไปในโครงสร้างของ ZnO ส่งผลทำให้ค่าแถบพลังงานมีค่าที่สูงขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือ Mg ซึ่งผลดังกล่าวยังส่งผลทำให้ค่าการดูดกลืนแสง (absorption) ของวัสดุมีการเปลี่ยนแปลงตามไปด้วย จากพฤติกรรมที่เกิดขึ้นเราสามารถนำวัสดุที่ได้ไปพัฒนาเป็นวัสดุที่ใช้ในด้านอิเล็กทรอนิกส์ และออปโตอิเล็กทรอนิกส์ (Yang et al., 2005) หรือในอีกกรณี ที่มีรายงานการวิจัยการเจือสารมลทิน เพื่อศึกษาพฤติกรรมทางแม่เหล็ก (magnetic behaviour) หรือที่เรียกว่าวัสดุสารกึ่งตัวนำเจือแม่เหล็ก (dilute magnetic semiconductor, DMS) ที่กำลังได้รับความสนใจและมีการศึกษาอย่างกว้างขวาง โดยสารมลทินที่เจือเป็นธาตุโลหะแทรนซิชัน (transition metal) เช่น Fe, Co, Ni, V, Cr, และ Mn เข้าไปในโครงสร้างของ ZnO ที่ทำให้พฤติกรรมของวัสดุเปลี่ยนสมบัติจากสารที่ไม่มีความเป็นแม่เหล็ก (non-magnetic) หรือมีสภาพความเป็นแม่เหล็กแบบไดอา (diamagnetic) ซึ่งเป็นสมบัติกายภาพพื้นฐานทางแม่เหล็กของ ZnO เปลี่ยนเป็นสารแม่เหล็กที่มีสภาพความเป็นแม่เหล็กแบบเฟอร์โร (ferromagnetic) ที่มีอุณหภูมิคูรี (Curie temperature, T_c) สูงกว่าอุณหภูมิห้อง (Pan et al., 2008) อย่างเช่น ได้มีรายงานการแสดงพฤติกรรมความเป็น ferromagnetic ของการเจือ Co เข้าไปในโครงสร้างของ ZnO ($Zn_{1-x}Co_xO$, x = 0, 0.029, 0.056 และ 0.099) ที่มีลักษณะเป็นแท่งนาโน (nano rods) เตรียมโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal) พบว่ามีค่า saturation magnetization (M_s) คือ 0.0221 emu/g ที่เงื่อนไข x = 0.056 (Yang et al., 2006) ต่อมา Liu et al., 2006 ได้รายงานการพบพฤติกรรมความความเป็นเฟอร์โรแมกเนติกในวัสดุ $Zn_{0.8}Mn_{0.2}O$ เตรียมโดยวิธี chemical vapor deposition ซึ่งใช้วัสดุแผ่นรองรับซิลิกอน มีค่า M_s คือ 0.005 emu/g ขณะที่ Hilo et al., 2009 ได้รายงานพฤติกรรมความความเป็นเฟอร์โรแมกเนติก ของการเจือ Ni เข้าไปในโครงสร้างของ ZnO ($Zn_{1-x}Ni_xO$, x = 0, 0.01, 0.043, 0.074 และ 0.225) เตรียมโดยวิธี การตกตะกอน (precipitation) มีค่า M_s คือ 0.055 emu/g ที่เงื่อนไข x = 0.225 จากพฤติกรรมที่เปลี่ยนแปลงของวัสดุสารกึ่งตัวนำที่แสดงความเป็นแม่เหล็กแบบเฟอร์โรแมกเนติกทำให้การประยุกต์ใช้งานของวัสดุประเภทนี้มีความหลากหลาย โดยเฉพาะด้านสปินทรอนิกส์ (spintronic) (Pearton et al., 2004)

ในการสังเคราะห์วัสดุนาโน ZnO ปัจจุบันได้มีกลุ่มงานวิจัยต่าง ๆรายงานการสังเคราะห์หรือกรรมวิธีการเตรียมที่หลายหลาย เช่น sol-gel (Chu et al., 2000; Caglar et al., 2009; Wanga et al., 2009; Maensiri et al., 2006), spray pyrolysis (Breedon et al., 2010), precipitation (Chen et al., 2008; Hilo et al., 2009), hydrothermal (Sun et al., 2002; Chen et al., 2009; Kim et al., 2010; Yang et al., 2006; Zhao et al., 2009), solvothermal (Yang et al., 2005; Li et al., 2008), chemical vapor deposition (Kima et al., 2006; Liu

et al., 2006), mechanochemical (Moballegh et al., 2007) และ thermal evaporation (Feng et al., 2010) เป็นต้น แต่อย่างไรก็ตามวิธีส่วนใหญ่ที่ได้กล่าวมาในข้างต้นส่วนมาก จะมีการเตรียมที่ค่อนข้างซับซ้อน ยุ่งยาก หรือมีการใช้สารเคมีบางชนิดที่มีความเป็นพิษต่อร่างกาย และสิ่งแวดล้อม ดังนั้นในโครงการวิจัยนี้ จึงได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ วัสดุนาโน ZnO บริสุทธิ์ และที่เจือด้วยสารมลทิน ด้วยวิธีแบบใหม่ ที่มีขั้นตอนการเตรียมไม่ซับซ้อน ประหยัดค่าใช้จ่าย และหลีกเลี่ยงการใช้สารเคมีที่เป็นพิษ พร้อมทั้งศึกษาสมบัติพื้นฐานต่าง ๆ เช่น สมบัติทางแสง และสมบัติทางแม่เหล็ก ของวัสดุสารตัวอย่างที่เตรียมเพื่อเป็นองค์ความรู้ใหม่สำหรับการพัฒนาและประยุกต์ใช้งานในด้านอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1 เพื่อสังเคราะห์วัสดุนาโน ZnO และ $Zn_{1-x}A_xO$ เมื่อ A คือ Mg, Co และ Mn ซึ่งเตรียมโดยวิธีแบบใหม่

1.2.2 เพื่อศึกษาสมบัติพื้นฐานของวัสดุนาโนที่เตรียมได้ เช่น ลักษณะสัณฐานวิทยา โครงสร้างผลึก สมบัติทางแสง และสมบัติทางแม่เหล็ก

1.2.3 อธิบายพฤติกรรมทางแสงของวัสดุนาโนที่เตรียมได้ และผลการเจือสารแม่เหล็กต่อความเป็นแม่เหล็กของวัสดุนาโนที่เตรียมได้

1.3 ขอบเขตและข้อจำกัดของงานวิจัย

ในงานวิจัยนี้มีขอบเขต และข้อจำกัดของงานวิจัย ดังรายละเอียดต่อไปนี้

1.3.1 สังเคราะห์วัสดุนาโน ZnO โดยแบ่งขั้นตอนการสังเคราะห์ออกเป็นสองส่วนในส่วนแรกเป็นวิธีการสังเคราะห์ซึ่งแบ่งออกเป็น 3 วิธี ได้แก่ 1) วิธีโซล-เจล แบ่งเป็น 3 ชุดคือชุดที่ใช้สารละลายไข่ขาว ชุดที่ใช้ว่านหางจะเข้ และชุดที่ใช้ใบตะไคร้สกัดเป็นตัวทำละลาย โดยสารตัวอย่างในแต่ละชุดถูกแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400-600 °C ในอากาศ 2) วิธีการทำปฏิกิริยาทางเคมีด้วยคลื่นอัลตราโซนิค โดยใช้สารตั้งต้นเป็นเกลือโลหะของ ซิงค์ไนเทรต ($Zn(NO_3)_2$ $.6H_2O$), ซิงค์คลอไรด์ ($ZnCl_2$), ซิงค์ซัลเฟต ($ZnSO_4.6H_2O$) และซิงค์อะซิเทรต ($Zn(CH_3COO)_2$) ส่วนตัวทำปฏิกิริยาการตกตะกอนใช้ โซเดียมคลอไรด์ (NaCl) และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เงื่อนไขในการสั่นด้วยคลื่นอัลตราโซนิคใช้เวลา 1 ชั่วโมง และ 3) วิธีการสลายตัวทางความร้อนโดยตรง โดยใช้ซิงค์อะซิเทรตเป็นสารตั้งต้นทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400-700 °C ในอากาศ ส่วนที่สองเป็นการเจือสารมลทิน (impurity) 3 ชนิดเข้าไปในโครงสร้างของ ZnO คือ $Zn_{1-x}Mg_xO$ ใช้เงื่อนไขการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C ในอากาศ ส่วน $Zn_{1-x}Co_xO$ และ $Zn_{1-x}Mn_xO$ จะใช้เงื่อนไขการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 °C ในอากาศโดยเลือกวิธีการสลายตัวทางความร้อนโดยตรงในการเตรียมวัสดุนาโน

1.3.2 ศึกษาสมบัติพื้นฐานเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกลักษณะสัณฐานวิทยาสมบัติทางแสงและสมบัติทางแม่เหล็กของวัสดุที่เตรียมได้ ด้วยเครื่องมือต่าง ๆดังนี้คือ TG-DTA, XRD, FT-IR, Raman, SEM, TEM, UV-Vis, PL และVSM

1.4 สถานที่ทำการวิจัย

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

ภาควิชาชีววิทยา คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี

สถานบริการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.5.1 สามารถสังเคราะห์วัสดุนาโน ZnO และ $Zn_{1-x}A_xO$ เมื่อ A คือ Mg, Co และ Mn ซึ่งเตรียมโดยวิธีแบบใหม่

1.5.2 สามารถเข้าใจถึงกลไกการมีสมบัติทางแสงของวัสดุนาโนที่สังเคราะห์ด้วยวิธีแตกต่างกัน

1.5.3 สามารถเข้าใจถึงกลไกการเจือสารแม่เหล็กที่มีผลต่อความเป็นแม่เหล็กของวัสดุนาโน

1.6 โครงสร้างของวิทยานิพนธ์

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ได้นำเสนอผลจากการดำเนินการวิจัย โดยแบ่งเนื้อหาออกเป็น 6 บท ดังมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

บทที่ 1 บทนำ ในบทนี้กล่าวถึงความเป็นมาและความสำคัญของปัญหาที่มีความน่าสนใจในการทำการวิจัยในครั้งนี้ รวมถึงวัตถุประสงค์ของงานวิจัย ขอบเขตข้อจำกัด และประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัยนี้

บทที่ 2 วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง ในบทนี้กล่าวถึงงานวิจัยที่มีผู้ทำการศึกษามาในก่อนหน้านี้ ที่มีความเกี่ยวข้องและมีความสำคัญกับงานวิจัยที่ดำเนินการ

บทที่ 3 ทฤษฎีพื้นฐาน เป็นบทที่ให้ความรู้พื้นฐานทางสมบัติเชิงแสง และสมบัติเชิงแม่เหล็กของวัสดุนาโน ZnO ที่ใช้สำหรับการอธิบายปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้น

บทที่ 4 วิธีการวิจัย ในบทนี้กล่าวถึงวัสดุ สารเคมี และอุปกรณ์ต่าง ๆที่ใช้ในการวิจัย รวมถึงขั้นตอนวิธีการต่าง ๆ และกลไกลการเกิดปฏิกิริยาของสารตั้งต้นอย่างละเอียด

บทที่ 5 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล ในบทนี้กล่าวถึงผลการวิจัยและการอภิปรายผลที่เกี่ยวข้องกับคุณสมบัติต่าง ๆของวัสดุนาโน ZnO และ $Zn_{1-x}A_xO$ เมื่อ A คือ Mg, Co และ Mn ซึ่งเตรียมโดยวิธีอย่างง่าย ด้วยเทคนิคต่าง ๆ รวมถึงสรุปที่ได้จากการเตรียมในแต่ละวิธี

บทที่ 6 สรุปและข้อเสนอแนะ ในบทสุดท้ายกล่าวถึงสรุปผลของการดำเนินการวิจัยทั้งหมด รวมทั้งข้อเสนอแนะสำหรับการวิจัยที่เกี่ยวข้องในลำดับต่อไป