

บทที่ 2

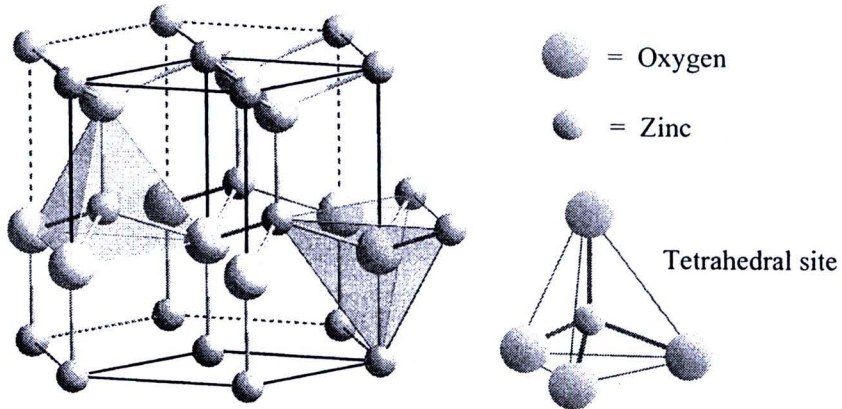
วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับวัสดุนาโน ZnO ที่รายงานในบทนี้มีเนื้อหาประกอบด้วย ความรู้ทั่วไปของคุณลักษณะและโครงสร้าง ZnO การสังเคราะห์วัสดุนาโน การศึกษาพฤติกรรมทางแสงของวัสดุนาโน ZnO ผลของสมบัติทางแสงของการเจือธาตุโลหะ Mg ในโครงสร้าง ZnO ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับสารประกอบออกไซด์เจือแม่เหล็ก กลไกที่ใช้อธิบายความเป็นแม่เหล็กของสารประกอบออกไซด์เจือแม่เหล็ก ผลของสมบัติทางแม่เหล็กของการเจือธาตุโลหะแทรนซิชันในโครงสร้าง ZnO และการเตรียมวัสดุนาโน โดยในรายละเอียดประกอบด้วย วิธี โซล-เจล, วิธีการทำปฏิกิริยาทางเคมีด้วยคลื่นอัลตราโซนิก และวิธีการสลายตัวทางความร้อนโดยตรง

2.1 ความรู้ทั่วไปของคุณลักษณะและโครงสร้าง ZnO

ซิงค์ออกไซด์ เป็นหนึ่งในสารประกอบกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor compound) มีแถบพลังงานที่กว้างประมาณ 3.37 eV อยู่ในกลุ่ม II-VI โดยจัดเป็นสารประกอบอนินทรีย์ (inorganic compound) มีลักษณะเป็นผงสีขาว มีน้ำหนักโมเลกุล 81.408 g/mol มีความหนาแน่น 5.606 g/cm³ และมีจุดหลอมเหลวประมาณ 1975 °C ซึ่งคุณสมบัติพื้นฐานของวัสดุ ZnO ได้สรุปไว้ในตารางที่ 2.1 โดยทั่วไปแล้วซิงค์ออกไซด์ จะมีโครงสร้างอยู่ 3 แบบคือ เฮกซะโกนอลแบบเวิร์ตไซด์ (hexagonal wurtzite), ลูกบาศก์แบบซิงค์เบลนด์ (cubic zinc blende) และลูกบาศก์แบบเกลือหิน (cubic rocksalt) ซึ่งโครงสร้างแบบ เฮกซะโกนอลแบบเวิร์ตไซด์ จะมีความเสถียรมากที่สุดทุกสภาวะ ส่วนโครงสร้างลูกบาศก์แบบซิงค์เบลนด์ มีความเสถียรก็ต่อเมื่อมีการปลูกวัสดุ ZnO ลงบนแผ่นรองรับที่มีโครงสร้างแลตทิซแบบลูกบาศก์เท่านั้น และโครงสร้างลูกบาศก์แบบเกลือหิน จะเกิดขึ้นได้ที่สภาวะความดันสูง ~10 GPa ซึ่งจาก 3 โครงสร้างของ ZnO ที่สามารถเกิดขึ้นได้นั้นพบว่าโครงสร้างเฮกซะโกนอลแบบเวิร์ตไซด์ สามารถนำมาใช้ประโยชน์ในงานที่หลากหลายกว่าโครงสร้างในแบบอื่นๆ อีกทั้งยังสามารถสังเคราะห์ได้ง่ายอีกด้วย ในการจัดเรียงตัวของอะตอมของโครงสร้าง เฮกซะโกนอลแบบเวิร์ตไซด์ ในวัสดุซิงค์ออกไซด์ คือเป็นโครงสร้างที่ไม่มีอะตอมกลางและลักษณะผิวมีขั้ว ซึ่งโครงสร้างสารประกอบออกไซด์ของวัสดุชนิดนี้เกิดจากการยึดเกาะกันของอะตอมโลหะ (ไอออนบวก) อะตอมออกซิเจน (ไอออนลบ) ด้วยพันธะไอออนิก โดยอะตอมออกซิเจนเรียงตัวกันแน่นชิดกันมากที่สุดแบบเฮกซะโกนอล (hexagonal close packing) เกิดช่องว่างเตตระฮีดรัล (tetrahedral hole) โดยมีอะตอมของโลหะแทรกอยู่ ในช่องว่างเพียงครึ่งหนึ่งของจำนวนช่องที่มีอยู่ทั้งหมด หรือแบบโฮลเว้นโฮล ซึ่งในโครงสร้างแบบเวิร์ตไซด์ของ ZnO ประกอบด้วยไอออนบวกของซิงค์ (Zn^{2+}) จะเกิด

โคออร์ดิเนตกับไอออนลบของออกซิเจน (O^{2-}) และไอออนชนิดหนึ่งจะถูกล้อมรอบด้วยไอออนชนิดตรงข้ามเป็นแบบเตตระฮีดรอล มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 4:4 แสดงดังภาพที่ 2.1



ภาพที่ 2.1 โครงสร้างแบบ hexagonal wurtzite ของ ZnO (ดัดแปลงจาก <http://www.answers.com/topic/zinc-oxide>, 24 มิ.ย. 2553)

ตารางที่ 2.1 คุณสมบัติพื้นฐานของวัสดุซิงค์ออกไซด์ (ZnO)

คุณสมบัติ (Property)	ค่า (Value)
Lattice parameters at 300 K	
a_0	0.32495 nm
c_0	0.52069 nm
a_0/c_0	1.602 (ideal hexagonal structure shows 1.633)
Density	5.606 g/cm ³
Stable phase at 300 K	Wurtzite
Melting point	1975 °C
Thermal conductivity	0.6, 1–1.2
Minimum pressure at melting point	7.82 atm
Static dielectric constant	8.656
Energy gap	3.37 eV
Exciton binding energy	60 meV
Electron effective mass	0.24
Hole effective mass	0.59

(ดัดแปลงจาก Pearton et al., 2003)

2.2 การสังเคราะห์ และการศึกษาพฤติกรรมทางแสงของวัสดุนาโน ZnO

เนื่องจากในปัจจุบันได้มีการนำวัสดุนาโน ZnO มาพัฒนาในด้านต่างๆ ดังนั้นจึงทำให้มีการสังเคราะห์ และศึกษาสมบัติของวัสดุในกลุ่มนี้อย่างแพร่หลายด้วยวิธีการที่แตกต่างกันออกไป โดยทั่วไปการสังเคราะห์วัสดุประเภทนี้ส่วนมากจะแบ่งออกเป็น 3 ประเภท คือ

(1) Gas-phase processes ได้แก่วิธี arc discharge, chemical vapor deposition และ thermal evaporation เป็นต้น

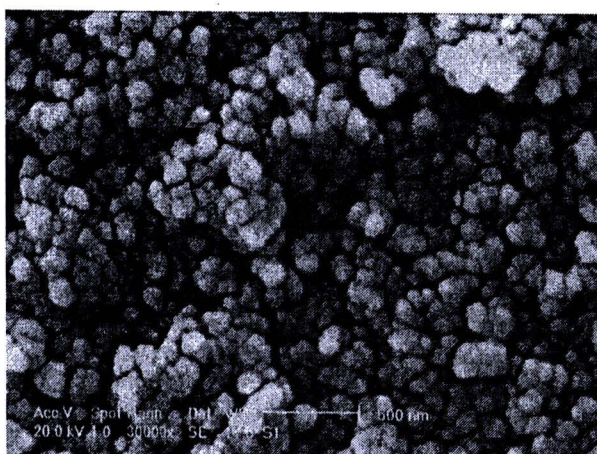
(2) Liquid-phase processes ได้แก่วิธี sol-gel, precipitation, hydrothermal, solvothermal และ sonochemical เป็นต้น

(3) Solid-phase processes ได้แก่วิธี mechanochemical, direct thermal decomposition และ solid-state reaction เป็นต้น

จากวิธีการสังเคราะห์วัสดุนาโน ZnO ที่แตกต่างกันส่งผลทำให้โครงสร้างของวัสดุ และพฤติกรรมทางแสงแตกต่างกันด้วย ซึ่งจากวิธีการเตรียมที่ต่างกันนี้ ขึ้นอยู่กับการนำมาประยุกต์กับงานที่แตกต่างกันออกไปด้วย

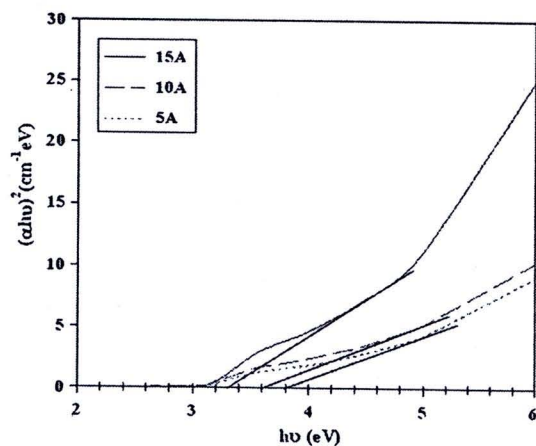
2.2.1 Gas-phase processes

Ashkarrana et al. (2009) ได้สังเคราะห์อนุภาคนาโน ZnO โดยวิธี arc discharge ขั้นตอนการเตรียมเริ่มต้นจาก ให้ไฟฟ้ากระแสตรง 5-15 แอมแปร์ ความต่างศักย์ ประมาณ 2-3.5 โวลต์ ตกคร่อมระหว่างขั้วไฟฟ้าของซิงค์ (zinc electrodes) สองตัวใกล้ๆ กัน ส่งผลให้แท่ง ขั้วไฟฟ้าของซิงค์ที่ขั้วแคโทด (cathode) และแอโนด (anode) ระเหยกกลายเป็นไอ แล้วใช้น้ำในการควบแน่น ได้วัสดุนาโนซิงค์ออกไซด์ โดยพบว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีการเกาะกลุ่มกัน (agglomeration) ซึ่งมีขนาดอนุภาคประมาณ 14 nm แสดงดังภาพที่ 2.2



ภาพที่ 2.2 ภาพถ่าย SEM ของอนุภาคนาโน ZnO เจือนไขให้ไฟฟ้ากระแสตรงที่ 5 แอมแปร์ (Ashkarrana et al., 2009)

จากนั้นทางกลุ่มวิจัยได้ศึกษาสมบัติของการดูดกลืนแสง โดยเทคนิค UV-Visible spectroscopy (UV-vis) พบว่าการดูดกลืนเริ่มต้นที่ความยาวคลื่น 370 nm จากนั้นยอดกราฟเริ่มเลื่อนไปที่ความยาวคลื่นที่สูงขึ้น เมื่อเพิ่มการให้กระแส (5, 10 และ 15 แอมแปร์) ในการ arc discharge จากนั้นเมื่อพิจารณาค่าแถบพลังงาน แสดงดังภาพที่ 2.3(ก) พบว่ามีค่าลดลง (3.8, 3.6 และ 3.2 eV) เมื่อมีการเพิ่มกระแสในระหว่างการ arc discharge จากพฤติกรรมที่เกิดขึ้นเป็นผลเนื่องจาก ถ้ามีการให้กระแสที่สูงขึ้นจะส่งผลให้ขนาดของอนุภาคที่เตรียมได้จะมีขนาดเพิ่มขึ้นตาม และขนาดของอนุภาคที่เปลี่ยนแปลงนี้เอง ส่งผลทำให้ค่าแถบพลังงานมีค่าลดลง จากนั้นเมื่อพิจารณาการเปล่งแสง (emission) โดยใช้เทคนิค Photoluminescence spectroscopy (PL) แสดงดังภาพที่ 2.3(ข) พบว่าเกิดการคายพลังงานของแสงในช่วงเหนือม่วง (UV) ที่ความยาวคลื่นประมาณ 383 nm



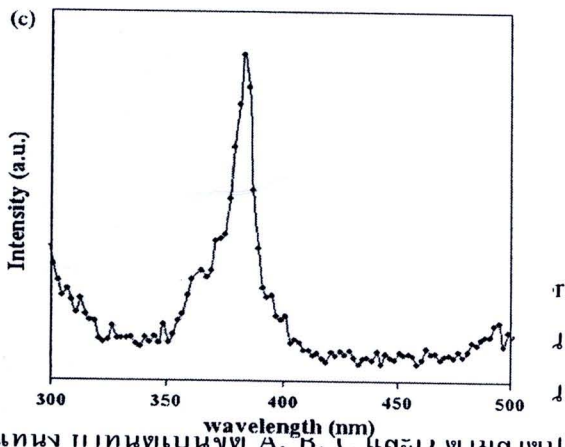
(ก)

(ข)

ภาพที่ 2.3 (ก) แสดงค่าแถบช่องว่างพลังงาน

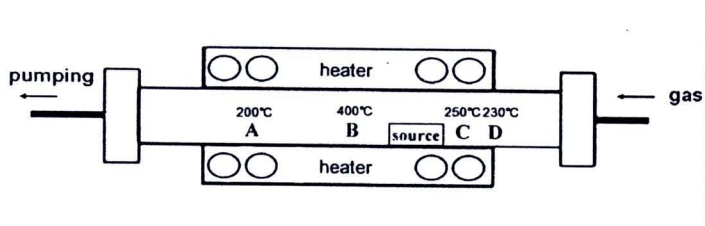
(ข) สเปกตรัมจากเทคนิค Photolu

ไฟฟ้ากระแสตรงที่ 5 แอมแปร์ (

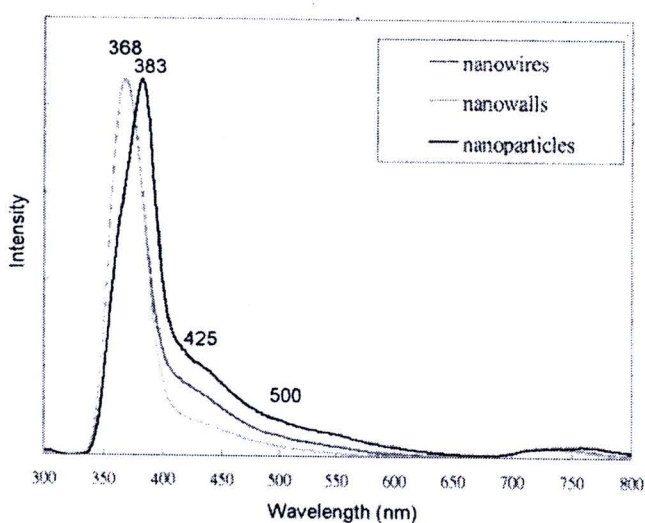


Wang et al. (2009) ได้ deposition (CVD) ขั้นตอนการเตรียมเริ่มจาก aluminum boat แล้วนำเข้าท่อควอตซ์ (quar) รองรับทำจากซิลิกอนวางไว้ที่บริเวณต่างๆ 4 ตำแหน่ง แทนที่เบนซีนจุด A, B, C และ D ตามภาพแสดงดังภาพที่ 2.4 จากนั้นให้ความร้อนแก่ระบบที่อุณหภูมิ 400 °C โดยใช้เทอร์โมคัปเปิล (thermal couple) วัดอุณหภูมิของตำแหน่งที่วางแผ่นรองรับซิลิกอน ซึ่งพบว่าอุณหภูมิคือ 200, 400, 250 และ 230 °C ตามลำดับ จากนั้นใช้อัตราการให้ความร้อน 20 °C/นาทีก ในขั้นตอนนี้

ต้องให้ก๊าซอาร์กอน ผ่านเข้าไปในระบบใช้อัตราการไหลของก๊าซที่ 54 sccm พร้อมทั้งปั๊มความดันให้แก่ระบบที่ 10 torr ให้ก๊าซออกซิเจนผ่านเข้าไปในระบบใช้อัตราการไหลของก๊าซที่ 1.2 sccm ซึ่งเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยาของระบบที่ทำให้เกิดวัสดุนาโน ZnO ในกระบวนการนี้จะใช้เวลา 10 นาที หลังจากนั้นลดอุณหภูมิลงจนถึงอุณหภูมิห้อง สุดท้ายได้วัสดุ นาโน ZnO ซึ่งจากงานวิจัยนี้พบว่าวัสดุนาโนที่เตรียมได้ มีลักษณะแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับตำแหน่งของการวางแผ่นรองรับซิลิกอน ซึ่งสรุปได้ว่า ที่ตำแหน่ง A และ B วัสดุมีลักษณะเป็นอนุภาคนาโน (nanoparticles) ที่ตำแหน่ง C วัสดุมีลักษณะเป็นแผ่นนาโน (nanowall) และตำแหน่ง D วัสดุมีลักษณะเป็นเส้นใยนาโน (nanowire) เมื่อพิจารณาการเปล่งแสง โดยใช้เทคนิค PL แสดงในภาพที่ 2.5 พบว่าอนุภาคนาโน, แผ่นนาโน และเส้นใยนาโน มีการคายพลังงานของแสงในช่วง UV ที่ความยาวคลื่น 368, 368 และ 383 nm ตามลำดับ นอกจากนี้พบว่าวัสดุทั้งหมดมีการคายพลังงานช่วงแสงสีม่วง ที่ความยาวคลื่น 425 nm และแสงสีเขียวที่ 500 nm



ภาพที่ 2.4 แผนภาพแสดงการสังเคราะห์วัสดุนาโน ZnO โดยวิธี chemical vapor deposition (CVD) (Wang et al, 2009)

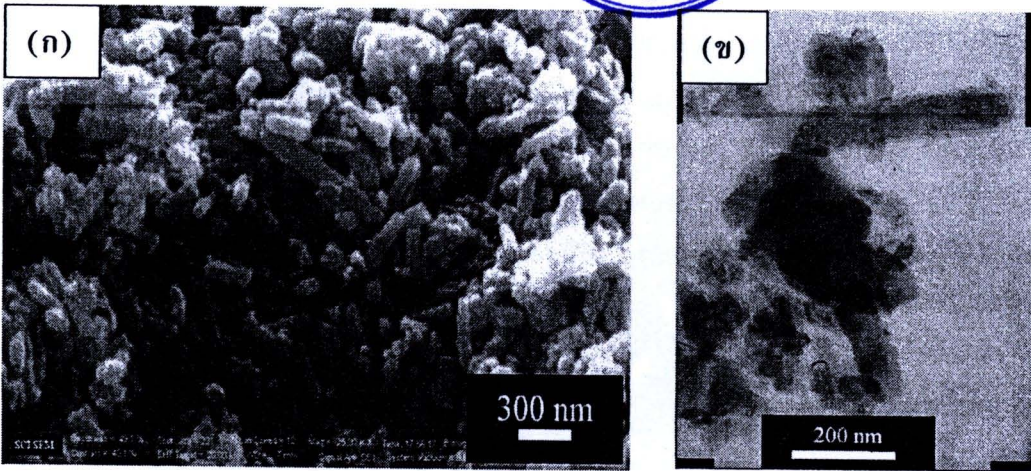


ภาพที่ 2.5 สเปกตรัมจากเทคนิค Photoluminescence ของวัสดุนาโน ZnO ที่มีลักษณะเป็นอนุภาคนาโน, แผ่นนาโน และเส้นใยนาโน (Wang et al, 2009)

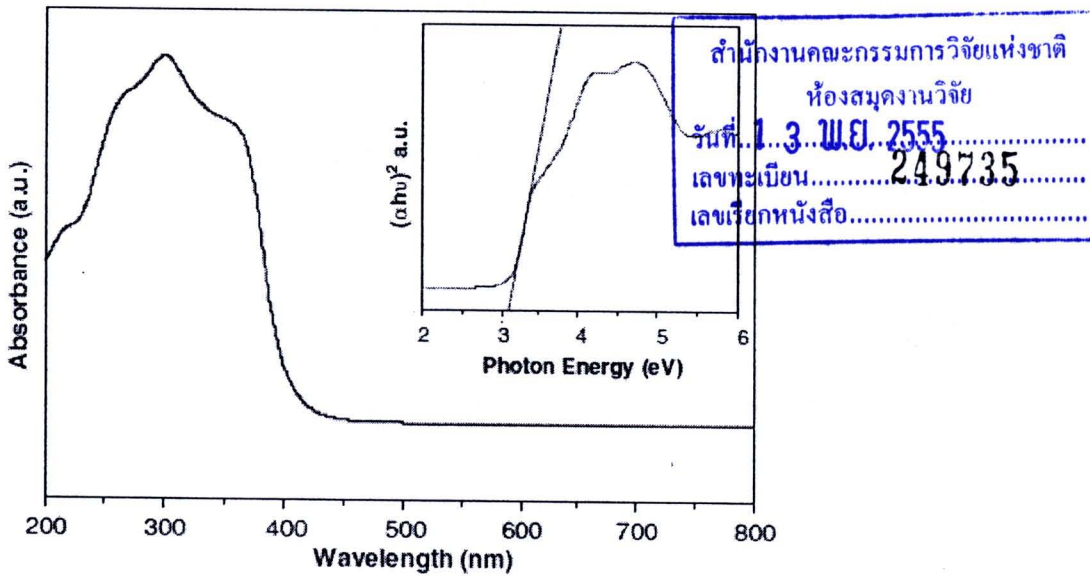
Liang et al. (2008) ได้รายงานการเตรียมวัสดุนาโน ZnO โดยใช้วิธี thermal evaporation ขั้นตอนการเตรียมเริ่มต้นจากการนำสารตั้งต้นของซิงค์ (Zn) ที่มีลักษณะเป็นสีเทา เข้าไปวางที่แผ่นรองรับในเตาท่อ และนำแผ่นรองรับซิลิกอนวางไว้ใกล้บริเวณสารตั้งต้น ทำการปั๊ม อากาศภายในระบบให้มีความดันที่ 1 Pa พร้อมทั้งให้ก๊าซอาร์กอน (Ar) ผ่านเข้าไปในระบบใช้อัตราการไหลของก๊าซที่ 120 sccm และเพิ่มอุณหภูมิเข้าไปภายในระบบที่ 400–600 °C โดยใช้ เวลา 1 ชั่วโมง โดยในขั้นตอนนี้จะรักษาความดันที่ 5 Pa จากนั้นให้ก๊าซออกซิเจนผ่านเข้าไปใน ระบบใช้อัตราการไหลของก๊าซที่ 40 sccm กระบวนการนี้ทำให้ได้สารประกอบนาโน ZnO หลังจากระบบทำปฏิกิริยาลิ้นสุดลงก็ทำการลดอุณหภูมิลงจนถึงอุณหภูมิห้อง วัสดุที่เตรียมได้มี ลักษณะสีขาว จากการศึกษาลักษณะอนุภาคที่สังเคราะห์ได้พบว่าที่อุณหภูมิ 400 °C วัสดุมี ลักษณะเป็นแท่งนาโน (nanorods) และที่อุณหภูมิ 600 °C วัสดุมีลักษณะเป็นเส้นใยนาโน จากนั้นเมื่อศึกษาการเปล่งแสง โดยใช้เทคนิค PL พบว่าวัสดุที่มีลักษณะแท่งนาโน มีการคาย พลังงานแสงในช่วงเหนือม่วง ความยาวคลื่น 380 nm ส่วนวัสดุที่มีลักษณะเป็นเส้นใยนาโน มีการ คายพลังงานแสง 2 ช่วง คือ ช่วงแสงสีเขียว (497 nm) และในช่วงเหนือม่วง (380 nm)

2.2.2 Liquid-phase processes

Maensiri et al. (2006) ได้ทำการเตรียมวัสดุนาโน ZnO โดยวิธีโซล-เจล ขั้นตอนการเตรียมเริ่มต้นจากการนำสารตั้งต้นเตรียมสารละลาย PVP (poly(vinyl pyrrolidone)) โดยนำ PVP ปริมาณ 7.5 กรัม ละลายในน้ำ DI ปริมาณ 500 มิลลิลิตร ทำการคนอย่างต่อเนื่อง เมื่อสารละลายเข้ากันแล้ว จึงเติมสารตั้งต้นของ zinc acetate dehydrate ปริมาณ 5 กรัม ลงไปใน PVP พร้อมคนให้เข้ากัน ในระหว่างนี้ใช้อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 2 นาที ในขั้นตอนนี้ สารละลายจะเกิดการเปลี่ยนสภาพกลายเป็นเจลแห้งเรียกว่าสารตั้งต้น “precursor” จากนั้นนำ สารตั้งต้นที่ได้มาเผาแคลไซน์ (calcined) ที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ได้วัสดุนาโน ZnO ที่มีลักษณะเป็นผงสีขาว เมื่อศึกษาพื้นผิวของวัสดุพบว่ามีลักษณะปะปนกันระหว่างอนุภาค นาโน และแท่งนาโน แสดงดังภาพที่ 2.6 จากการศึกษาสมบัติของการดูดกลืนแสงของวัสดุ โดย เทคนิค UV-vis แสดงดังภาพที่ 2.7 พบว่าการดูดกลืนเริ่มต้นที่ความยาวคลื่นต่ำกว่า 400 nm และพบว่าการดูดกลืนมากที่สุดที่ความยาวคลื่น 300 nm เมื่อนำข้อมูลการดูดกลืนแสงมา คำนวณหาค่าช่องว่างแถบพลังงาน จากสมการความสัมพันธ์ $\alpha h\nu = E_D (h\nu - E_g)^2$ เมื่อ α คือ สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง, $h\nu$ คือ พลังงานของโฟนอน, E_g คือ ช่องว่างแถบพลังงาน และ E_D คือ ค่าคงที่ (Ziegler et al., 1981) จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ และ E_g พบว่าวัสดุนาโน ZnO มีค่าแถบช่องว่างพลังงานประมาณ 3.37 eV และจากการศึกษาการ เปล่งแสง โดยใช้เทคนิค PL พบว่าวัสดุมีการคายพลังงานในรูปของแสงอยู่ 4 ช่วงคือแสง เหนือม่วง (416 nm), แสงสีฟ้า (440 nm), แสงสีฟ้า-เขียว (485 nm) และแสงสีเขียว (530 nm) โดยมีช่วงของความเข้มสูงสุดในช่วงเหนือม่วง



ภาพที่ 2.6 (ก) ภาพถ่าย SEM (ข) ภาพถ่าย TEM ของวัสดุนาโน ZnO เตรียมโดยวิธีโซล-เจล (Maensiri et al., 2006)

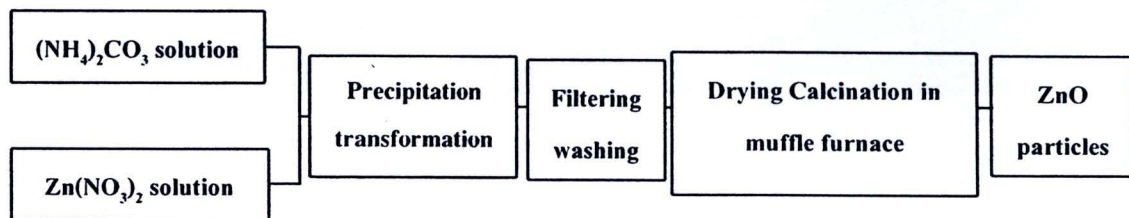


ภาพที่ 2.7 สเปกตรัมการดูดกลืนแสง โดยเทคนิค UV-vis ของวัสดุนาโน ZnO (ภาพแทรก แสดงค่าแถบช่องว่างพลังงานจากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ และ E_g) (Maensiri et al., 2006)

Chen et al. (2008) ได้รายงานการเตรียมวัสดุนาโน ZnO โดยใช้วิธีตกตะกอน (precipitation) ขั้นตอนการเตรียมเริ่มต้นจากการละลาย zinc nitrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) และ ammonium carbonate ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) ในน้ำ DI ในอัตราส่วน 1.5 และ 2.25 โมล/ลิตร ตามลำดับ จากนั้นนำสารละลาย $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ผสมในสารละลาย $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ในขั้นตอนนี้ต้อง

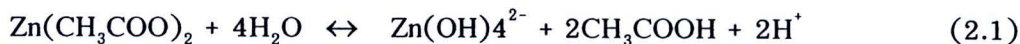


ค่อย ๆ เติมลงไป พร้อมทำการคนสารละลายด้วยด้วยแท่งแม่เหล็กจนเกิดการตกตะกอน นำไปกรอง แล้วล้างด้วย น้ำ DI และเอทานอล (ethanol) แล้วทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 2 นาที จากนั้นนำวัสดุที่ได้ไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 550 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ได้วัสดุนาโนที่มีสีขาว กระบวนการเตรียมวัสดุโดยวิธีตกตะกอน แสดงดังภาพที่ 2.8 เมื่อศึกษาลักษณะพื้นผิวของวัสดุพบว่ามีความหนาในระดับนาโน โดยอนุภาคที่สังเกตค่อนข้างกลมสม่ำเสมอแต่ยังมีการเกาะตัวกันของอนุภาค

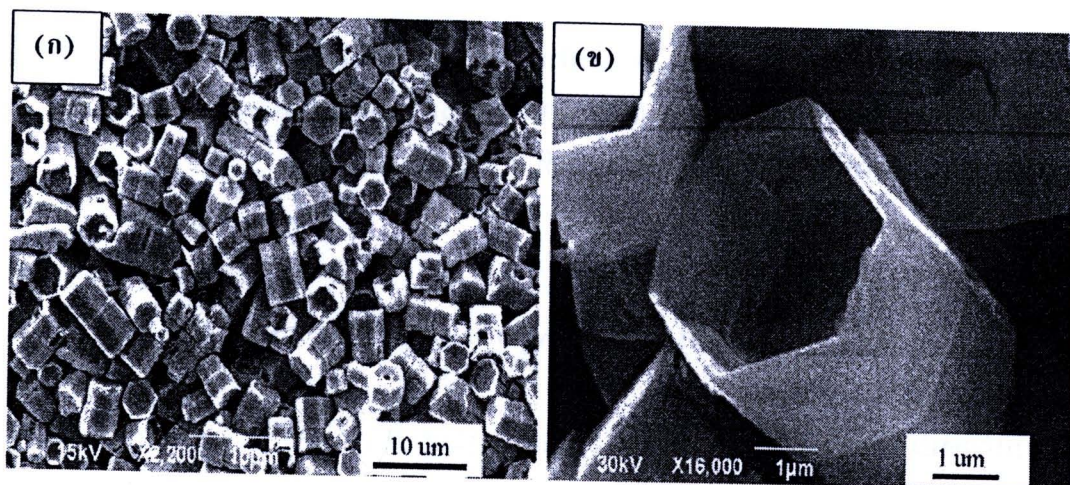


ภาพที่ 2.8 แผนภาพแสดงกระบวนการเตรียมวัสดุนาโน ZnO โดยวิธีตกตะกอน
(Chen et al., 2008)

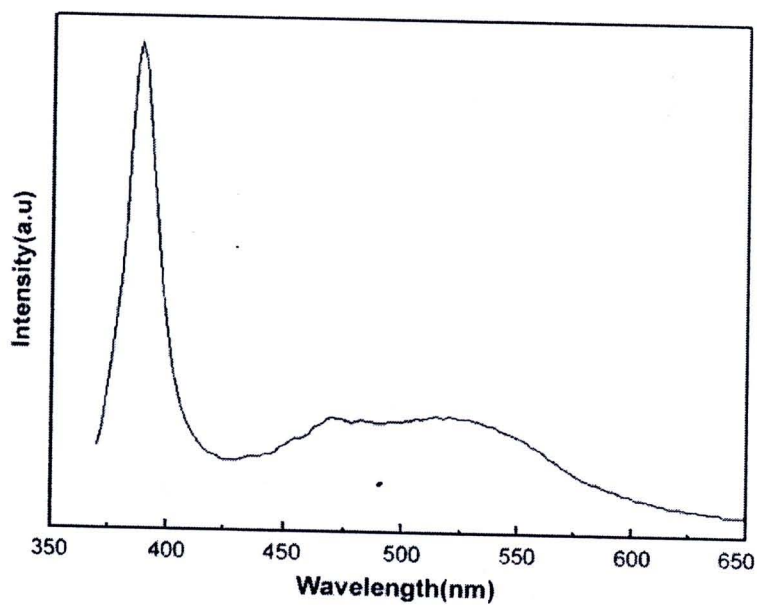
Zhao et al. (2008) ได้เตรียมวัสดุนาโน ZnO โดยวิธี hydrothermal ขั้นตอนการเตรียมเริ่มต้นจากการนำสารตั้งต้นของ Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide (CTAB) ปริมาณ 0.03 กรัม ละลายในน้ำ DI ปริมาณ 30 มิลลิลิตร ให้เป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นนำสารตั้งต้นของ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ปริมาณ 0.65 กรัม ละลายในสารละลาย CTAB ที่เตรียมไว้พร้อมทั้งคนให้สารละลายเข้ากัน จากนั้นเทสารละลายที่เตรียมได้ลงไปใน Teflon-lined stainless steel autoclave ปิดระบบให้แน่น ให้ความร้อนที่ 180 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาแสดงดังสมการที่ 2.1 และ 2.2



ลดอุณหภูมิลงจนถึงอุณหภูมิห้อง กรองส่วนของวัสดุที่ได้ แล้วนำไปล้างด้วยน้ำ DI และเอทานอลหลาย ๆ ครั้ง กรองและนำมาอบในระบบสุญญากาศ (vacuum) ที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากการศึกษาลักษณะพื้นผิวของวัสดุที่เตรียมได้พบว่ามีรูปร่างเหมือนถ้วย (cup-like) แสดงดังภาพที่ 2.9 จากการศึกษาการเปล่งแสง โดยใช้เทคนิค PL แสดงดังภาพที่ 2.10 พบว่าวัสดุเกิดการคายพลังงานแสงอยู่ 2 ช่วง คือ แสงเหนือม่วง (388 nm) และแสงสีเขียว (520 nm) โดยความเข้มสูงสุดเกิดในช่วงเหนือม่วง และการคายพลังงานในช่วงแสงสีเขียวมีค่าความเข้มที่ต่ำกว่าในช่วงเหนือม่วงค่อนข้างมาก

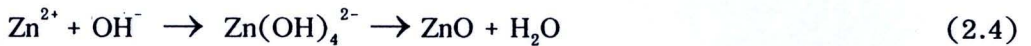


ภาพที่ 2.9 ภาพถ่าย SEM ของวัสดุนาโน ZnO ที่มีรูปทรงเหมือนถ้วย (cup-like)
 (ก) ภาพถ่ายกำลังขยายต่ำ (ข) ภาพถ่ายกำลังขยายสูง (Zhao et al., 2008)

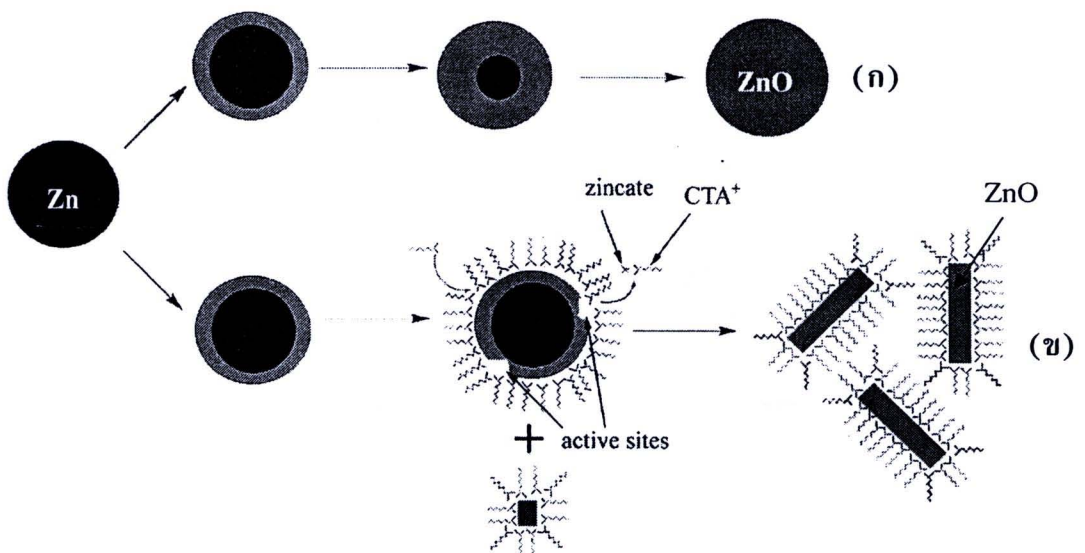


ภาพที่ 2.10 สเปกตรัมจากเทคนิค Photoluminescence วัสดุนาโน ZnO ที่มีรูปทรงเหมือนถ้วย
 (Zhao et al., 2008)

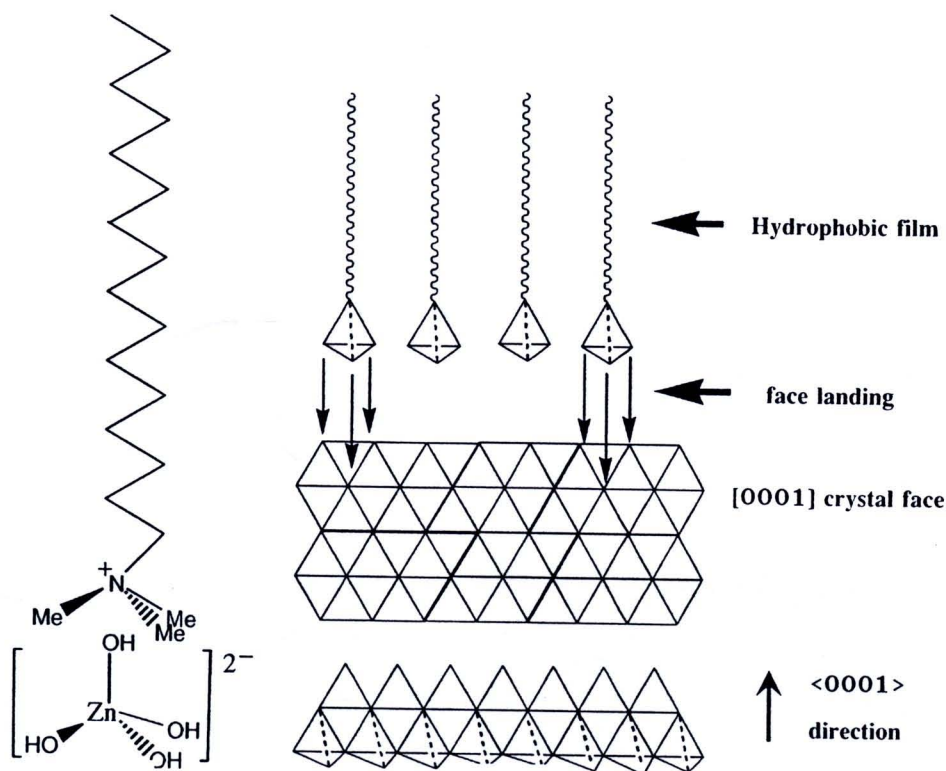
Sun et al. (2002) ได้ทำการศึกษาการใช้ CTAB ในกระบวนการ ไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ผงซิงค์ (zinc powder) ผสมกับสารละลาย CTAB พบว่าขั้นตอนที่เกิดขึ้นภายในระบบไฮโดรเทอร์มอล มีกลไกดังสมการที่ 2.3 และ 2.4



ในระบบของปฏิกิริยากรณีที่ไม่มี CTAB อะตอมของโลหะ Zn ที่อยู่บริเวณผิวของอนุภาค ZnO จะทำปฏิกิริยากับน้ำเป็นอันดับแรก ทำให้เกิดตะกอนของ $\text{Zn}(\text{OH})_2$ โดยภายใต้สภาวะของไฮโดรเทอร์มอล $\text{Zn}(\text{OH})_2$ สามารถสลายโมเลกุลของน้ำให้ ZnO ซึ่งจะปกคลุมตำแหน่งที่ไวต่อปฏิกิริยา (active site) ที่ผิวของโลหะซิงค์ได้ เป็นการป้องกันการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง Zn และ H_2O ส่วนในกรณีของ CTAB มีอิทธิพลต่อ ZnO ที่ปกคลุมโลหะ Zn โดยจะไปกักร่อน ทำให้เกิดการเติบโตของ ZnO ในกรณีนี้จะมี $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ เกิดขึ้น ดังนั้นไอออนบวกจาก CTA^+ จะเข้าทำปฏิกิริยากับ $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ที่มีไอออนลบ จะเกิดการเติบโตเป็นฟิล์ม หรือแท่งนาโนขึ้นได้ ส่วนขั้นตอนการเกิดลักษณะของผลึกแสดงดังภาพที่ 2.11 และ 2.12



ภาพที่ 2.11 ภาพแสดงกระบวนการการเกิดซิงค์ออกไซด์ (ก) ระบบที่ไม่มี CTAB
(ข) ระบบที่มี CTAB (ดัดแปลงจาก Sun et al., 2002)



ภาพที่ 2.12 ภาพแสดงประจวบจาก CTA^+ เข้าทำปฏิกิริยากับ $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$
(ดัดแปลงจาก Sun et al., 2002)

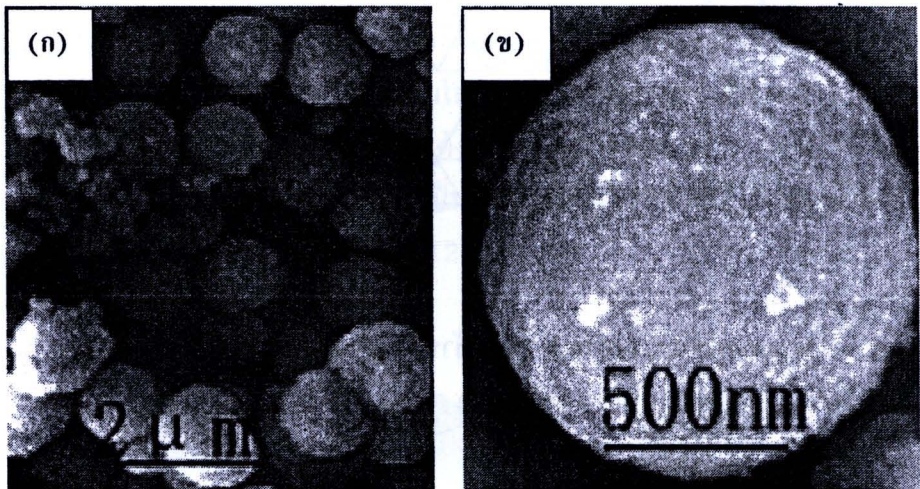
Zhao et al., (1998) ได้รายงานการสังเคราะห์อนุภาคนาโน ZnO ด้วยกระบวนการสเปรย์ไพโรไลซิส (spray pyrolysis) โดยใช้สารละลาย $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{OO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ซึ่งถูกทำให้เป็นละออง และสลายตัวด้วยความร้อนในหลอดทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงกว่า 650°C พบว่าได้อนุภาค ZnO ที่บริสุทธิ์ และมีขนาดอนุภาคประมาณ 20–30 nm สำหรับรูปร่างลักษณะทางสัณฐาน และผลของอุณหภูมิที่มีต่อสมบัติของอนุภาคสามารถอธิบายโดยกลไกและรูปแบบของการเกิดนิวเคลียสแบบสุ่ม (random nucleation) ซึ่งมีรูปแบบกลไกตามสมการ 2.5

$$\frac{d\alpha}{dt} = 1.8 \times 10^7 \exp(-103 \times 10^3 / RT)^3 (1 - \alpha) - [-\ln(1 - \alpha)]^{2/3} \quad (2.5)$$

โดยที่ α = เศษส่วนของสารตั้งต้นที่เข้าทำปฏิกิริยา (%)

t = เวลา (วินาที)

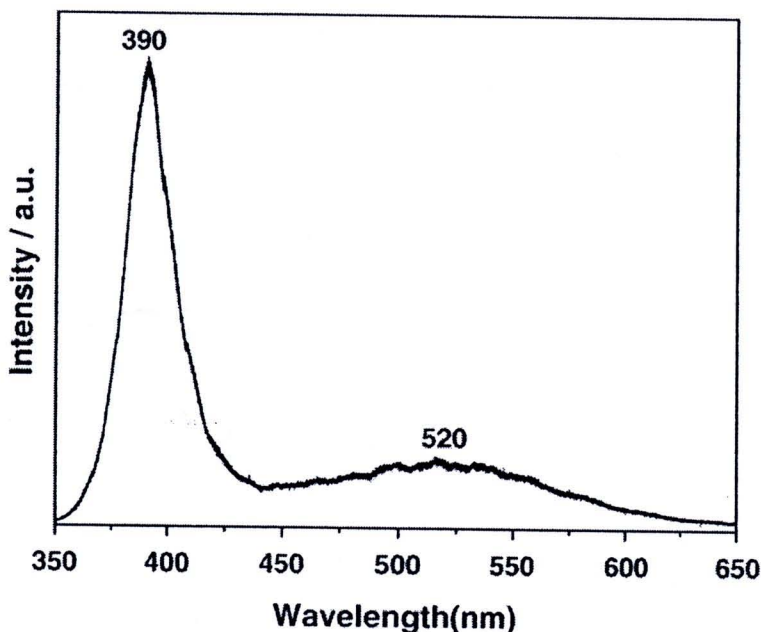
Li et al. (2008) ได้รายงานการเตรียมวัสดุนาโน ZnO โดยวิธี solvothermal ขั้นตอนการเตรียมเริ่มต้นจากการนำสารตั้งต้นของ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ปริมาณ 1 กรัม ผสมเข้ากับ Keggin-type polyoxometalate (POM) $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (PW_{12}) ที่เจือจางในสารละลายเอทานอล ความเข้มข้น 4×10^{-4} โมล ปริมาณ 10 มิลลิลิตร นำสารละลายที่เตรียมได้บรรจุใน Teflon-lined stainless steel autoclave และปิดระบบให้แน่น โดยให้อุณหภูมิของระบบอยู่ที่ 120°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นลดอุณหภูมิลงจนถึงอุณหภูมิห้อง กรอง และล้างตะกอนสีขาวด้วยน้ำ DI และเอทานอล หลายๆ ครั้ง แล้วจึงนำตะกอนมาอบด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ได้วัสดุนาโน ZnO จากการศึกษาลักษณะพื้นผิวพบว่าอนุภาคที่เตรียมได้เป็นทรงกลม (spheres) แสดงดังรูปที่ 2.13



ภาพที่ 2.13 ภาพถ่าย SEM ของวัสดุนาโน ZnO ที่มีรูปทรงเป็นทรงกลม (spheres)

(ก) ภาพถ่ายกำลังขยายต่ำ (ข) ภาพถ่ายกำลังขยายสูง (Li et al. 2008)

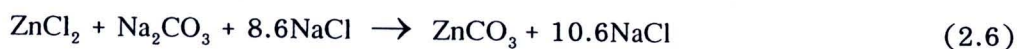
กลุ่มวิจัยได้ศึกษาสมบัติของการดูดกลืนแสงของวัสดุ โดยเทคนิค UV-vis พบว่ามีการดูดกลืนสูงสุดที่ 200 nm และยังเกิดการดูดกลืนพลังงานในช่วงความเข้มที่กว้างมีค่าประมาณ 260 nm เมื่อศึกษาการเปล่งแสง โดยใช้เทคนิค PL แสดงในภาพที่ 2.14 พบว่ามีการคายพลังงานในรูปของแสงอยู่ 2 ช่วง คือ แสงเหนือม่วง (390 nm) และแสงสีเขียว (520 nm) โดยพบว่าช่วงของการคายพลังงานช่วงเหนือม่วง มีค่า ความเข้มของการคายพลังงานสูงสุดและช่วงแสงสีเขียวมีค่าการคายพลังงานในช่วงที่กว้างอีกทั้งความเข้มมีค่าที่ต่ำกว่าในช่วงเหนือม่วงค่อนข้างมาก ซึ่งสอดคล้องกับผลงานของ Zhao และคณะ



ภาพที่ 2.14 สเปกตรัมการคายพลังงานจากเทคนิค Photoluminescence วัสดุนาโน ZnO ที่มีรูปทรงเป็นทรงกลม (Li et al. 2008)

2.2.3 Solid-phase processes

Moballeghe et al., (2007) ได้รายงานการเตรียมวัสดุนาโน ZnO โดยวิธี mechanochemical ขั้นตอนการเตรียมเริ่มต้นจากการนำสารตั้งต้น ZnCl_2 , Na_2CO_3 และ NaCl ผสมกัน โดยใช้ลูกบดเส้นผ่านศูนย์กลางขนาด 10 มิลลิเมตร อัตราส่วนระหว่างลูกบดต่อปริมาณสารเท่ากับ 10 : 1 ใช้เวลาบด 9 ชั่วโมง ที่ความเร็ว 250 รอบ/นาที ในระหว่างนี้วัสดุเกิดการทำปฏิกิริยาดังแสดงในสมการที่ 2.6 จากนั้นนำสารที่ผสมที่เข้ากันมาเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300, 350, 400 และ 450 °C ตามลำดับ เป็นเวลา 30 นาที ในระหว่างนี้จะเกิดการทำปฏิกิริยากันระหว่างสารตั้งต้นแสดงดังสมการที่ 2.7

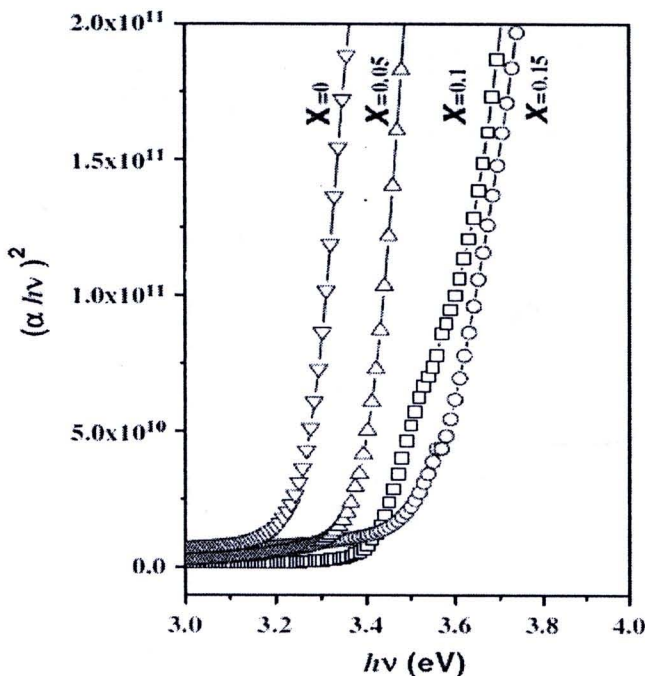


จากการศึกษาลักษณะพื้นผิวของวัสดุที่เตรียมได้พบว่ามีขนาดในระดับนาโนที่แตกต่างกัน โดยขนาดของอนุภาคเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์ จากการศึกษาสมบัติของการดูดกลืนแสงของวัสดุ โดยเทคนิค UV-vis พบว่าทุกเงื่อนไขของอุณหภูมิที่ใช้เผาแคลไซน์ การดูดกลืนแสงเกิดขึ้นที่ความยาวคลื่นต่ำกว่า 400 nm และพบว่าการดูดกลืนมากที่สุดที่ความยาวคลื่นประมาณ 370 nm

2.3 ผลของสมบัติทางแสงของการเจือธาตุโลหะ Mg ในโครงสร้าง ZnO

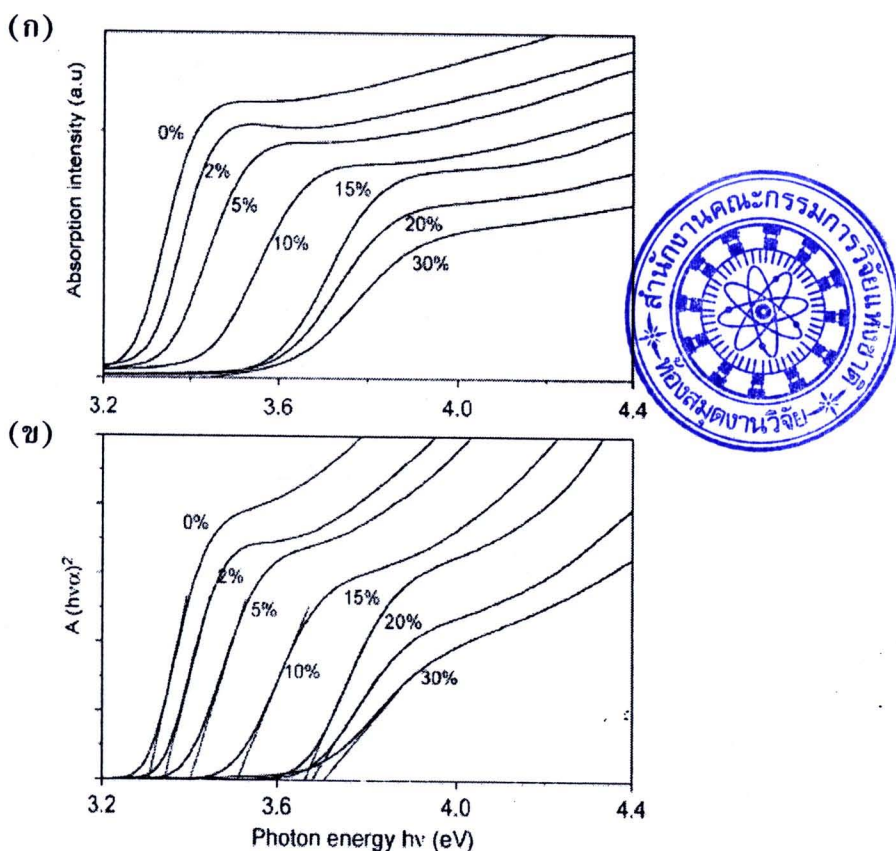
จากรายงานในข้างต้นวัสดุนาโน ZnO ที่เจือด้วย Mg พบว่ามีพฤติกรรมทางแสงเปลี่ยนแปลง ซึ่งมีกลุ่มงานวิจัยต่าง ๆ ที่ทำการสังเคราะห์ และศึกษาสมบัติทางแสงของวัสดุในกลุ่มนี้ด้วยวิธีการที่แตกต่างกันออกไปดังนี้

Cho et al. (2009) รายงานการเตรียมฟิล์มบาง $Mg_xZn_{1-x}O$ ($x = 0, 0.05, 0.1$, และ 0.15) ที่ปลูกบนแผ่นรองรับของ $c-Al_2O_3$ โดยเทคนิค pulsed laser deposition (PLD) ใช้เงื่อนไขที่อุณหภูมิ $600^\circ C$ และให้ก๊าซออกซิเจนผ่านเข้าไปในระบบที่ความดัน 5×10^{-4} Torr จากการศึกษาโดยเทคนิค UV-vis พบว่าความเข้มของการดูดกลืนแสงมีการเลื่อนตำแหน่งจากความยาวคลื่น 360 nm ในเงื่อนไข $x = 0$ ถึง 342 nm ในเงื่อนไข $x = 0.15$ และคำนวณแถบช่องว่างพลังงาน จากสมการความสัมพันธ์ $\alpha h\nu = E_D (h\nu - E_g)^{1/2}$ แสดงในภาพที่ 2.15 พบว่าแถบช่องว่างพลังงานมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 3.27 eV ในเงื่อนไข $x = 0$ เพิ่มขึ้นเป็น 3.54 eV ในเงื่อนไข $x = 0.15$ จากพฤติกรรม的增加ขึ้นของแถบช่องว่างพลังงาน เมื่อมีการเพิ่มปริมาณการเจือ Mg เป็นผลมาจาก Mg ที่เข้าไปในโครงสร้าง ZnO ไม่สมบูรณ์ อาจไปจับกับพันธะกับออกซิเจนได้เป็น MgO ที่มีค่าแถบช่องว่างพลังงาน คือ 7.8 eV มากกว่า ZnO ที่มีค่าแถบช่องว่างพลังงาน คือ 3.4 eV ส่งผลทำให้แถบช่องว่างพลังงานของวัสดุเพิ่มขึ้น



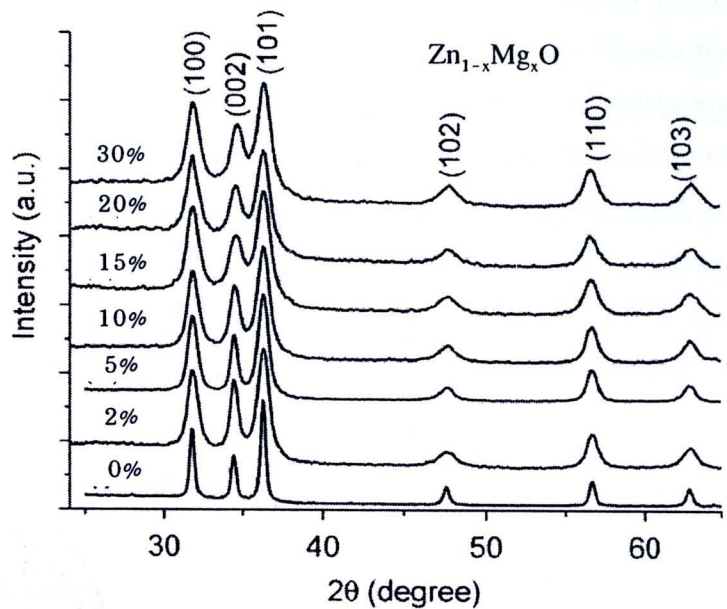
ภาพที่ 2.15 แสดงค่าแถบช่องว่างพลังงานจากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ และ E_g ของวัสดุ $Mg_xZn_{1-x}O$ ($x = 0, 0.05, 0.1$, และ 0.15) (Cho et al., 2009)

Wang (2007) ได้ศึกษาสมบัติของการดูดกลืนแสงของวัสดุ $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ (ปริมาณ Mg คือ 2-30 %) เตรียมโดยวิธี non-hydrolytic route ด้วยเทคนิค UV-vis แสดงดังภาพที่ 2.16 (ก) พบว่าการดูดกลืนแสงเมื่อมีการเจือ Mg จะมีการเลื่อนของยอดกราฟไปที่ความยาวคลื่นแสงสีฟ้า จากการคำนวณช่องว่างแถบพลังงาน โดยใช้สมการความสัมพันธ์ $\alpha h\nu = E_D(h\nu - E_g)^{1/2}$ พบว่าช่องว่างแถบพลังงาน มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 3.30-3.84 eV เมื่อเพิ่มปริมาณการเจือของ Mg แสดงดังภาพที่ 2.16(ข)

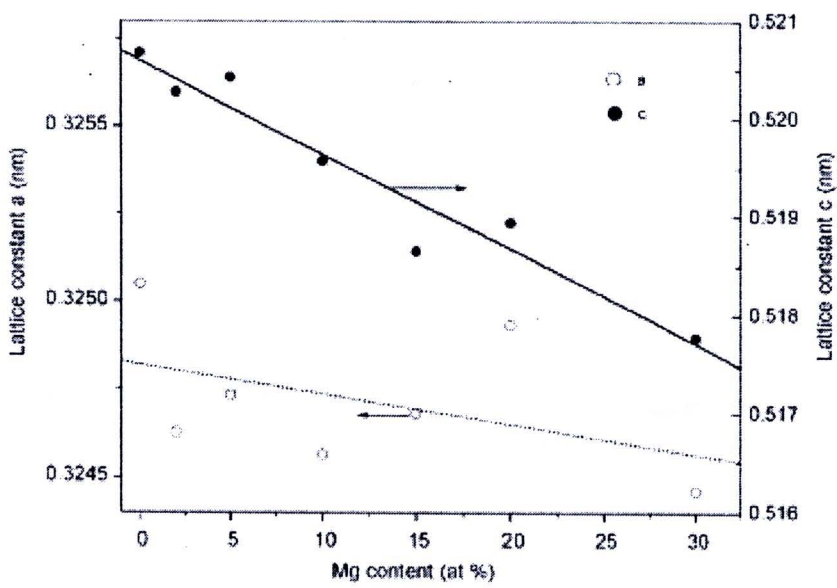


ภาพที่ 2.16 (ก) สเปกตรัมการดูดกลืนแสง โดยเทคนิค UV-vis ของวัสดุนาโน $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$
(ข) แสดงค่าแถบช่องว่างพลังงานของวัสดุนาโน $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ (Wang, 2007)

จากนั้นเมื่อศึกษาเฟสโครงสร้างของวัสดุพบว่าทุกเงื่อนไขที่เจือ Mg มีเฟสโครงสร้างแบบเวิร์ตไซด์ของซิงค์ออกไซด์ ไม่พบเฟสปลอมปนของ MgO แต่อย่างไรก็ตาม แสดงดังภาพที่ 2.17 จากนั้นพิจารณาค่าแลตทิซพารามิเตอร์ a และ c เมื่อมีการเจือ Mg เข้าไปในโครงสร้างของ ZnO แสดงดังภาพที่ 2.18 พบว่ามีค่าที่ลดลง ส่วนพฤติกรรมที่เกิดขึ้นเป็นผลมาจาก Mg^{2+} มีรัศมีไอออนเล็กกว่าเข้าไปแทนที่ตำแหน่งของ Zn^{2+} เป็นผลทำให้ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ a และ c มีแนวโน้มลดลง

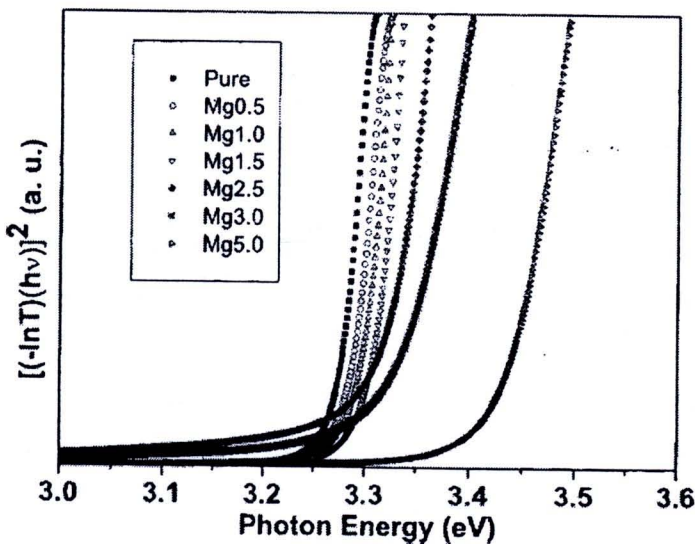


ภาพที่ 2.17 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุ $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ (ปริมาณ Mg คือ 2-30 %) (Wang, 2007)



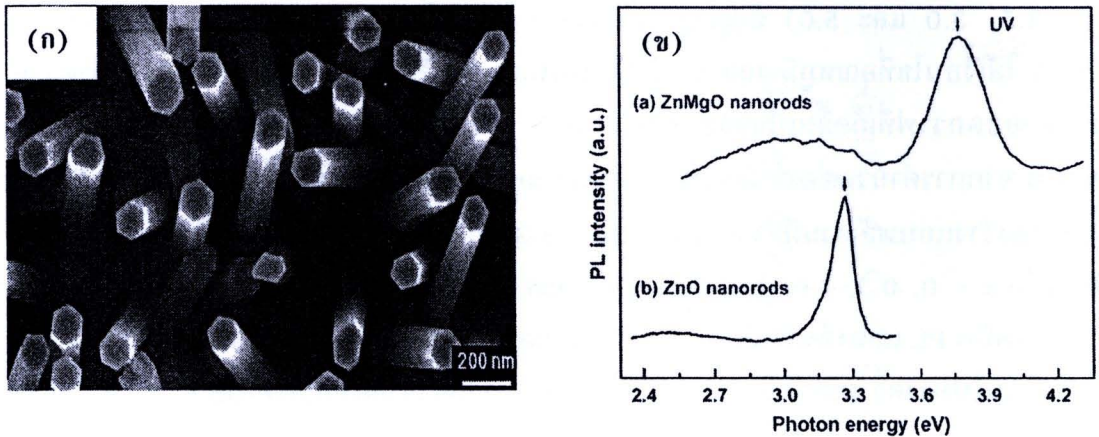
ภาพที่ 2.18 แสดงค่าแลตทิซพารามิเตอร์ *a* และ *c* ของวัสดุ $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ (ปริมาณ Mg คือ 2-30 %) (Wang, 2007)

Shan et al. (2004) ได้รายงานการเตรียมฟิล์มบางของ $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.5, 3.0$ และ 5.0) ที่ปลูกบนแผ่นรองรับกระจก โดยเทคนิค pulsed laser deposition (PLD) ใช้เงื่อนไขที่อุณหภูมิ 400°C เมื่อศึกษาเฟสโครงสร้างด้วยเทคนิค XRD พบว่าค่าความเข้มของยอดกราฟที่เกิดขึ้นเป็นของระนาบ (002) และไม่ปรากฏเฟสปลอมปนของ MgO แต่อย่างใด จากการคำนวณช่องว่างแถบพลังงานด้วยสมการความสัมพันธ์ $\alpha h\nu = E_D(h\nu - E_g)^{1/2}$ พบว่าช่องว่างแถบพลังงานมีค่า 3.274, 3.285, 3.304, 3.317, 3.324, 3.334 และ 3.430 eV ที่เงื่อนไข $x = 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.5, 3.0$ และ 5.0 ตามลำดับ จากผลการศึกษาการเปล่งแสงโดยใช้เทคนิค PL แสดงดังภาพที่ 2.19 พบว่าความเข้มของยอดกราฟในตัวอย่างที่มีการเจือ Mg มีการเลื่อนไปทางความยาวคลื่นของแสงสีฟ้า (blue shift) เมื่อเทียบเงื่อนไข $x = 0$ (ZnO บริสุทธิ์)



ภาพที่ 2.19 แสดงค่าแถบช่องว่างพลังงานของวัสดุ $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.5, 3.0$ และ 5.0) (Shan et al., 2004)

Zhang et al. (2007) ได้รายงานการเตรียมฟิล์มบางของ $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0$ และ 0.23) ที่ปลูกบนแผ่นรองรับซิลิกอน โดยเทคนิค thermal evaporation เมื่อศึกษาเฟสโครงสร้างของวัสดุพบว่าทุกเงื่อนไขที่เจือ Mg มีเฟสโครงสร้างแบบเวิร์ตไซด์ของ ZnO ไม่พบเฟสปลอมปนแต่อย่างใด โดยลักษณะของวัสดุ $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ที่ปลูกลงบนแผ่นรองรับซิลิกอนมีลักษณะเป็นแท่ง แสดงดังภาพที่ 2.20(ก) จากการศึกษาการเปล่งแสงด้วยเทคนิค PL แสดงในภาพที่ 2.20(ข) พบว่าที่เงื่อนไข $x = 0$ มีการคายพลังงานของแสงอยู่ในช่วงเหนือม่วง และการเจือ $x = 0.23$ ทำให้ความเข้มของยอดกราฟเลื่อนไปทางด้านความยาวคลื่นที่สั้นลง

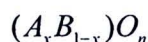


ภาพที่ 2.20 (ก) ภาพถ่าย TEM ของวัสดุ $\text{Mg}_{0.23}\text{Zn}_{0.77}\text{O}$ (ข) สเปกตรัมจากเทคนิค Photoluminescence วัสดุนาโน ZnO และ $\text{Mg}_{0.23}\text{Zn}_{0.77}\text{O}$ (Zhang et al., 2007)

2.4 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับสารประกอบออกไซด์เจือแม่เหล็ก

ความเป็นแม่เหล็ก (magnetism) ของสารออกไซด์เป็นสิ่งที่ได้รับความสนใจ และให้ความสำคัญมานานแล้ว แต่อย่างไรก็ตามหลักการพื้นฐานและกลไกที่อธิบายถึงปรากฏการณ์ทางแม่เหล็กยังซับซ้อนและไม่สามารถอธิบายได้อย่างชัดเจน ทำให้ไม่สามารถทำความเข้าใจให้แจ่มแจ้งได้ ซึ่งความเป็นแม่เหล็กในออกไซด์เกิดจากอิเล็กตรอนเดี่ยวใน $3d$ ออร์บิทัลหรือ $4f$ ออร์บิทัลของโลหะทรานซิชันและธาตุหายากที่เป็นโลหะของไอออนบวกซึ่งเป็นแหล่งกำเนิดของโมเมนต์แม่เหล็กโดยทั่วไปแล้วสารออกไซด์จะเป็นฉนวนหรือสารกึ่งตัวนำที่มีช่องว่างแถบพลังงานกว้าง ซึ่งสามารถเพิ่มอิเล็กตรอนหรือโฮลได้ด้วยการเติมสารเจือปนหรือการทำให้มีสภาพไม่เป็นสัดส่วนที่แน่นอน (nonstoichiometry) โดยปกติแล้วอิเล็กตรอนหรือโฮลดังกล่าวอยู่ในระดับชั้นพลังงานของสารเจือปน (trap) และไม่มีส่วนทำให้นำไฟฟ้าได้ โครงสร้างผลึกแบบต่างๆ ของออกไซด์ทั่วไป ส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปไอออนลบของออกซิเจนอัดตัวกันแน่น (รัศมีไอออน เท่ากับ 0.140 nm) และมีไอออนบวกของ $3d$ ออร์บิทัลแทรกอยู่ตามช่องว่างของทรงแปดหน้า (octahedral interstices) ที่มีออกซิเจนล้อมรอบอยู่ 6 ไอออนหรือทรงสี่หน้า (tetrahedral interstices) ที่มีออกซิเจนล้อมรอบอยู่ 4 ไอออน แสดงดังภาพที่ 2.21

โดยสารประกอบออกไซด์เจือแม่เหล็กมีสูตรทั่วไปคือ

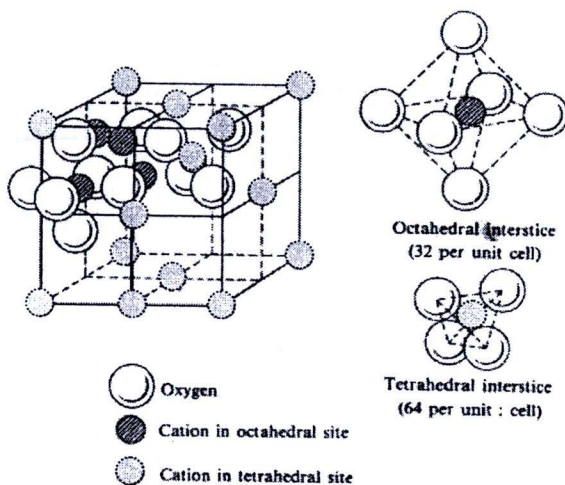


โดยที่ A คือ ไอออนบวกของโลหะที่มีสมบัติเป็นแม่เหล็ก

B คือ ไอออนบวกของโลหะที่ไม่มีสมบัติเป็นแม่เหล็ก

n คือ จำนวนเต็ม หรือเศษส่วน

x คือ ปริมาณการเจือไอออนบวกอยู่ในช่วง $0 \leq x \leq 1$ บางครั้งอาจแสดงเป็นเปอร์เซ็นต์ (Coey et al., 2005)



ภาพที่ 2.21 โครงสร้างของสารประกอบออกไซด์ทั่วไป (After, 1954)

ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับค่า percolation threshold (x_p) ซึ่งเป็นค่าที่บ่งบอกถึงการเริ่มเปลี่ยนสมบัติความเป็นแม่เหล็กแบบเฟอร์โร โดยคำนึงถึงระยะทางของอะตอมรอบๆ ที่อยู่ติดกับอะตอมของไอออนบวก (A) ที่สนใจ โดยค่า x_p ที่มีค่าต่ำๆ จะส่งผลทำให้มีไอออนบวกที่โดดเดี่ยวและอยู่รวมกันเป็นกลุ่มขนาดเล็ก ขณะที่ค่า x_p สูงๆ ทำให้ A อยู่รวมกันเป็นกลุ่มขนาดใหญ่ ซึ่งการเกิดอันตรกิริยาการแลกเปลี่ยนกันระหว่างไอออนรอบๆ ที่อยู่ใกล้กันที่สุดได้นั้นจะเกิดด้วยกลไกที่เรียกว่า superexchange หรือ double exchange แต่จะไม่เกิดขึ้นใน x_p ที่มีค่าต่ำๆ เนื่องจากมีระยะทางที่ไกลกันออกไป สำหรับการคำนวณหาค่า x_p จะประมาณได้จากการประมาณ $x_p = 2/Z_0$ โดยที่ Z_0 คือ coordination number ซึ่งขึ้นอยู่กับลักษณะโครงสร้างผลึก โดย Z_0 จะมีจำนวนตั้งแต่ 6-12 ดังนั้นค่า x_p ที่คำนวณได้จะมีค่าในช่วง 16-33% นั่นคือถ้าปริมาณการเจือ (x) มีค่าต่ำกว่าค่า x_p แล้วจะไม่ส่งผลทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนกันได้ เนื่องจากไอออนแยกออกมาไกลจากไอออนส่วนอื่น ดังนั้นสปินของไอออนจึงเป็นอิสระต่อกันโดยสิ้นเชิง

ในกรณีที่มีการแทนที่ของไอออน (ionic substitution) ในสารละลายของแข็ง (solid solution) โดยสารละลายของแข็ง หมายถึง ของแข็ง (ที่เป็นแร่) ซึ่งมีอะตอมหรือไอออนในโครงสร้างที่สามารถถูกแทนที่ได้ด้วยอะตอมหรือไอออนชนิดอื่น โดยการแทนที่ดังกล่าว อาจเป็นการแทนที่ทั้งหมดหรือบางส่วนก็ได้ และจากตารางที่ 2.2 ได้แสดงไอออนบางชนิดของธาตุ โลหะทรานซิชัน พร้อมระบุสถานะของประจุ (charge state) การจัดเรียงอิเล็กตรอนและรัศมีไอออนของธาตุบางชนิด โดยมีปัจจัยที่เป็นตัวกำหนดการแทนที่ของไอออนในโครงสร้าง ได้แก่

- 1) จำนวนประจุของไอออน ไม่ควรต่างกันเกิน ± 1 เช่น Mg^{2+}/Fe^{2+} หรือ Al^{3+}/Si^{4+} ซึ่งในกรณีที่จำนวนประจุไม่เท่ากันการแทนที่จะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อมีไอออนมาแทนที่เพิ่มเติม (ในตำแหน่งอื่นๆ ในโครงสร้างผลึก) เพื่อให้ประจุเกิดความสมดุล
- 2) ขนาดของไอออน ไม่ควรต่างกันเกิน 15% จึงจะแทนที่ได้ทั้งหมด แต่ถ้าขนาดต่างกันอยู่ในช่วง 15-30% อาจแทนที่ได้บางส่วน ถ้าเกิน 30% มักไม่ค่อยพบว่ามี การแทนที่กันได้
- 3) อุณหภูมิที่อุณหภูมิสูงพันธะระหว่างไอออนจะมีการสั่นมากกว่าปกติจึงทำให้โครงสร้างขยายตัวและรองรับไอออนที่จะมาแทนที่ได้ดีกว่า ดังนั้น ไอออนขนาดใหญ่จึงสามารถเข้าไปแทรกแทนที่ได้ง่ายกว่าที่อุณหภูมิต่ำๆ (แมน อมรสิทธิ์ และ สมชัย อัครทิวา, 2545)

ตารางที่ 2.2 รัศมีไอออนของธาตุโลหะทรานซิชัน พร้อมระบุประจุไอออน และรัศมีไอออนของธาตุบางชนิดที่ใช้เจอในสารประกอบออกไซด์

ไอออน	ประจุของไอออน	รัศมีไอออน (nm)
Sc	3+	0.083
Ti	3+ / 4+	0.069 / 0.061
V	2+	0.072
Cr	3+	0.064
Mn	2+ / 3+ / 4+	0.083 / 0.065 / 0.053
Fe	2+ / 3+	0.082 / 0.065
Co	2+ / 3+	0.082 / 0.061
Ni	2+ / 3+	0.078 / 0.069
Cu	1+ / 2+	0.096 / 0.072

การที่ธาตุต่างๆ รวมกันแล้วกลายเป็นสารละลายของแข็งจะมีสัดส่วนที่จำกัด มีบางระบบเท่านั้นที่สามารถเป็นสารละลายของแข็งได้ทุกอัตราส่วนของธาตุที่นำมาผสมกัน เช่น Cu-Ni ปกติแล้วธาตุ Ni จะเข้าไปผสมในสารละลายของแข็งได้เพียงจำนวนหนึ่งเท่านั้น ทำให้เกิดสารละลายของแข็งปฐมภูมิ (primary solid solution) ซึ่งมีโครงสร้างผลึกเหมือนกับโลหะที่เป็นตัวทำละลาย ถ้าหากธาตุ Ni รวมตัวกับ Cu ในอัตราส่วนที่สูงขึ้น จะเกิดเฟสใหม่ขึ้นมาและโครงสร้างแตกต่างจากเดิม เรียกว่าสารละลายของแข็งทุติยภูมิ (secondary solid solution) ซึ่งถ้าเกิดขึ้นมาก สารละลายของแข็งจะมีเนื้อไม่สม่ำเสมอยิ่งขึ้น

สำหรับสารออกไซด์ที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยวใน 3d ออร์บิทัลของโลหะทรานซิชันจะมีบทบาทสำคัญทางแม่เหล็ก เช่น เหล็ก (Fe^{26}), โคบอลต์ (Co^{27}) และนิกเกิล (Ni^{28}) ซึ่งมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนในชั้น 3d ของโลหะทรานซิชันที่แตกต่างกัน แสดงดังตารางที่ 2.3 ในกรณีของสารแม่เหล็กแบบเฟอร์โร (ferromagnetic material) เช่น ไอออนของโลหะ สปินของอิเล็กตรอนจากแต่ละอะตอมจะคู่ควบกันเป็นค่าโมเมนต์แม่เหล็ก (magnetic moment) ของหน่วยเซลล์ (unit cell) เหล็กมีหน่วยเซลล์รูปลูกบาศก์ สมมุติว่าโมเมนต์ของหน่วยเซลล์ตั้งฉากกับหน้าใดหน้าหนึ่งของหน่วยเซลล์ (ปกติมีหน้าทั้งหมด 3 คู่) ในผลึกที่สมบูรณ์ของเหล็กจะประกอบด้วย โดเมน (domain) หลายโดเมน ซึ่งภายในแต่ละโดเมนจะมีการจัดเรียงตัวที่เป็นระเบียบของโมเมนต์ของหน่วยเซลล์ที่อยู่ติดกัน แต่ถ้าพิจารณาผลึกทั้งก้อนจะประกอบด้วยการจัดเรียงตัวที่ไม่เป็นระเบียบของโมเมนต์เหล่านี้อย่างไรในทิศทาง และทำให้เกิดโมเมนต์แบบถาวร

ตารางที่ 2.3 การจัดเรียงอิเล็กตรอนในชั้น 3d ของโลหะทรานซิชัน

ไอออน	จำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยวในชั้น 3d	การเรียงตัวของอิเล็กตรอนใน 3d ออร์บิทัล	สปินสุทธิ S
$\text{Sc}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$	$3d^0$		0
Ti^{3+}	$3d^1$	↑	1 / 2
$\text{Ti}^{2+}/\text{V}^{3+}$	$3d^2$	↑ ↑	1
$\text{V}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$	$3d^3$	↑ ↑ ↑	3 / 2
$\text{Cr}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$	$3d^4$	↑ ↑ ↑ ↑	2
$\text{Mn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	$3d^5$	↑ ↑ ↑ ↑ ↑	5 / 2
$\text{Fe}^{2+}/\text{Co}^{3+}$	$3d^6$	↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑	2
$\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$	$3d^7$	↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑	3 / 2
$\text{Ni}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$	$3d^8$	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑	1
Cu^{2+}	$3d^9$	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑	1 / 2

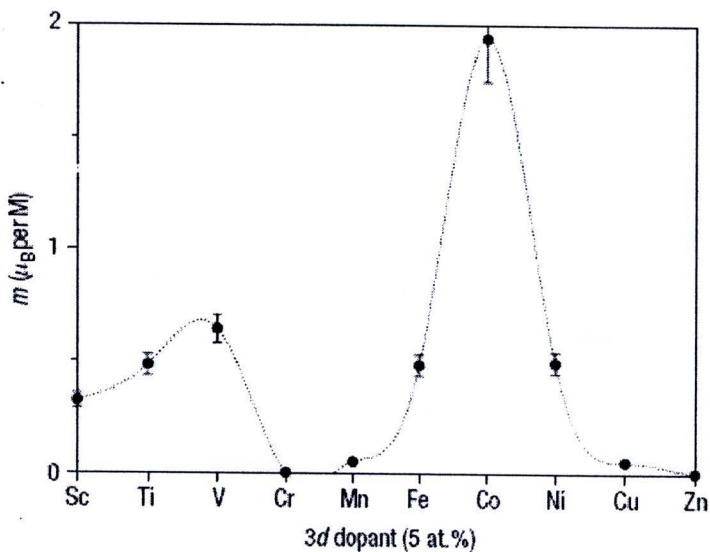
(ดัดแปลงจาก Housecroft & Sharpe, 2549)

2.5 ผลของสมบัติทางแม่เหล็กของการเจือธาตุโลหะทรานซิชันในโครงสร้าง ZnO

Katayama et al. (2001) ได้ศึกษาวิจัยทางด้านทฤษฎีของซิงค์ออกไซด์โดยพบว่า ZnO เจือด้วยโลหะทรานซิชัน 3d เช่น V, Cr, Fe, Co และ Ni แสดงความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรขณะที่ ZnO ที่เจือด้วย Ti และ Cu ได้แสดงพฤติกรรมความเป็นแม่เหล็กแบบพารา ในกรณีที่เจือด้วย Mn ผลการคำนวณแสดงให้เห็นว่าสถานะความเป็นแม่เหล็กแบบเฟอร์โรถูกทำให้เกิดขึ้นได้โดยการเหนี่ยวนำของโฮลที่ถูกเจือ (hole doping) การศึกษาและวิจัยในระบบของ ZnO ส่วนมากเริ่มต้นจากฟิล์มบาง (thin films) และวัสดุนาโนโดยเจือ ZnO ด้วยโลหะทรานซิชัน 3d

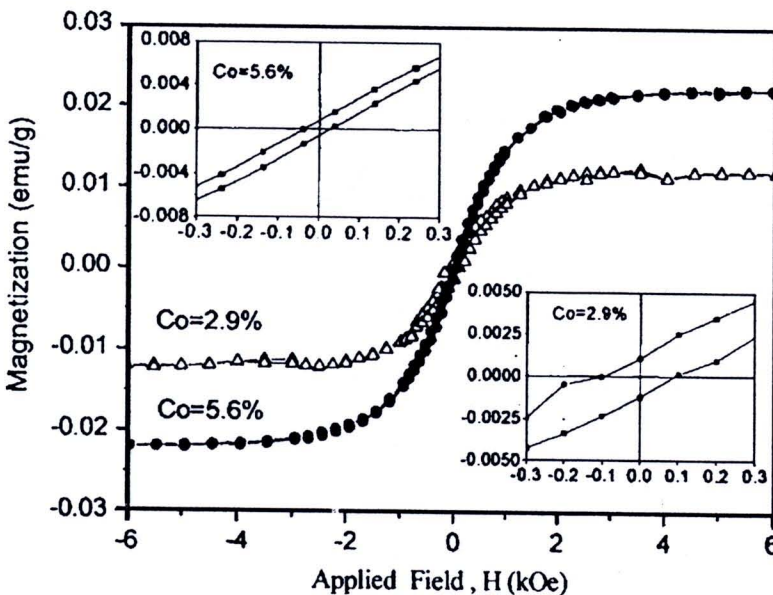
Han et al. (2002) ได้ศึกษาการเจือร่วมของโลหะทรานซิชันตั้งแต่สองชนิดขึ้นไปใน ZnO ผลการศึกษาพบว่าฟิล์มบางของ $\text{Zn}_{0.94}\text{Fe}_{0.05}\text{Cu}_{0.01}\text{O}$ แสดงพฤติกรรมความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรที่อุณหภูมิสูงถึง 550 K โดยมีโมเมนต์แม่เหล็กเท่ากับ $0.75 \mu_B$ การที่สารตัวอย่างแสดงพฤติกรรมทางแม่เหล็กที่อุณหภูมิสูงและมีค่าโมเมนต์แม่เหล็กที่ค่อนข้างมากเมื่อเจือร่วมด้วย Cu เนื่องมาการที่ Cu เข้าไปทำหน้าที่ acceptor ในระบบของ ZnO ทำให้มีผลต่อจำนวนพาหะอิสระ (free carrier) ในสารตัวอย่าง

Venkatesan et al. (2004) ซึ่งพบว่าฟิล์มบางของ ZnO ที่เจือด้วย 5 at% ของ Sc Ti V Fe Co หรือ Ni แสดงพฤติกรรมความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรที่อุณหภูมิห้อง ดังแสดงในภาพที่ 2.22 โดยมีค่าโมเมนต์แม่เหล็กสูงสุดเท่ากับ $2.6 \mu_B$ $0.5 \mu_B$ $0.6 \mu_B$ และ $0.3 \mu_B$ ต่อปริมาณอะตอมของ Co Ti V และ Sc ตามลำดับ



ภาพที่ 2.22 โมเมนต์แม่เหล็กของฟิล์มบาง ZnO ที่เจือด้วย 5 at% ของ โลหะทรานซิชัน 3d (Coey et al., 2005)

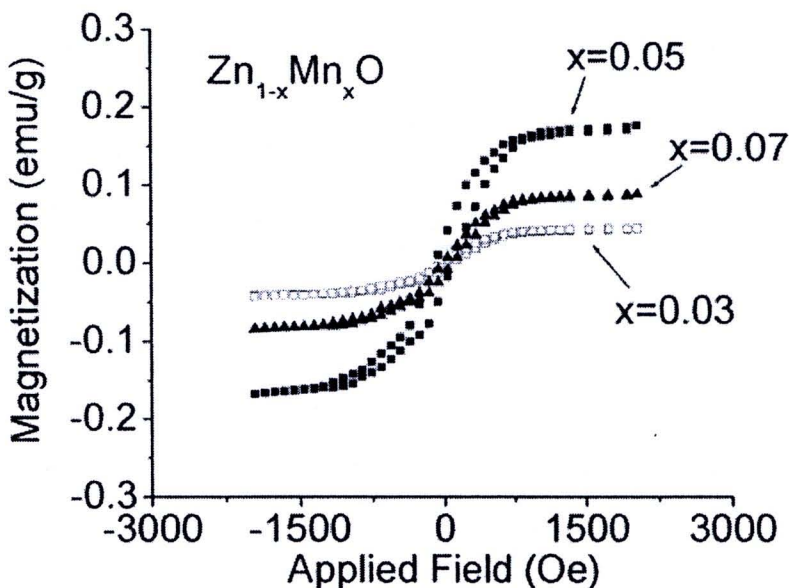
Yang et al. (2008) ได้รายงานการเตรียม $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.029, 0.056$, และ 0.099) ใช้วิธีไฮโดรเทอร์มอล จากการศึกษาลักษณะพื้นผิวของวัสดุที่เตรียมได้พบว่ามีลักษณะเป็นแท่งนาโน มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 40–400 nm เมื่อศึกษาเฟสโครงสร้างของวัสดุพบว่าที่ $x = 0, 0.029$ และ 0.056 มีเฟสโครงสร้างแบบเวิร์ตไซด์ อย่างไรก็ตามที่เงื่อนไข $x = 0.099$ พบว่าเริ่มปรากฏเฟสพลอมปนของ $\text{Co}(\text{OH})_2$ จากการศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กพบว่าทุกเงื่อนไขของการเจือ Co ในโครงสร้างของ ZnO วัสดุแสดงพฤติกรรมแม่เหล็กแบบเฟอร์โร ซึ่งเงื่อนไขที่ $x = 0.056$ มีค่า M_s สูงสุด 0.0221 emu/g และมีค่า H_c ประมาณ 36 Oe ดังแสดงในภาพที่ 2.23 ส่วนวัสดุตัวอย่างแสดงพฤติกรรมทางแม่เหล็กแบบเฟอร์โร เป็นผลเนื่องจาก เมื่อมีการเจือด้วย Co จะเกิดการเหนี่ยวนำให้เกิดการทำอันตรกิริยาระหว่างพาหะอิสระ (free carriers) ที่เกิดจากโฮล หรืออิเล็กตรอน จากชั้นแถบเวเลนซ์ (valence band) กับสปินของอิเล็กตรอนในชั้น d ออร์บิทัล ในไอออนของ Co



ภาพที่ 2.23 การเปลี่ยนแปลงกับสนามแม่เหล็กของค่าแมกนีไทเซชันที่อุณหภูมิห้องของวัสดุ $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x = 0.029$ และ 0.056) ใช้วิธีไฮโดรเทอร์มอล (Yang et al., 2008)

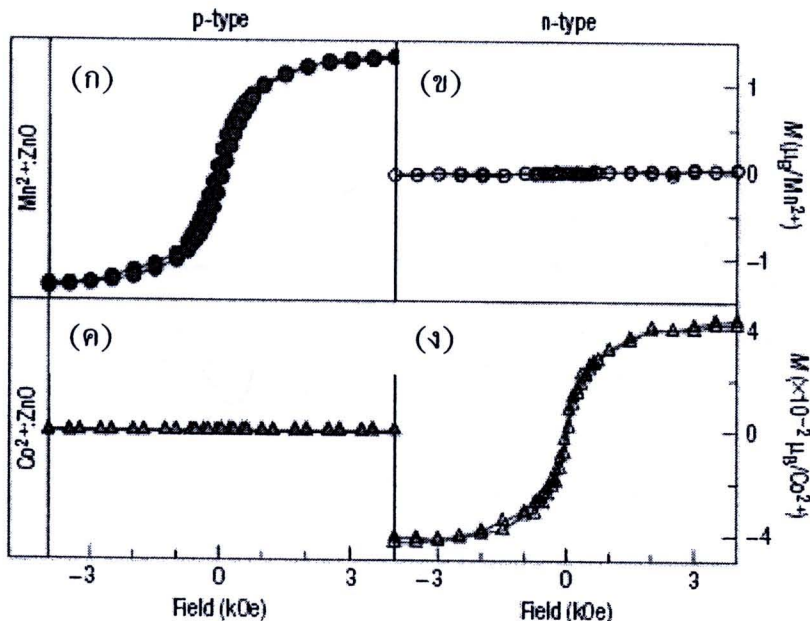
Cong et al. (2005) ได้รายงานการเตรียม $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ ($x = 0.03, 0.05$ และ 0.07) ใช้วิธี rheological จากการศึกษาลักษณะพื้นผิวของวัสดุที่เตรียมได้พบว่ามีลักษณะเป็นอนุภาคนาโนมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10–13 nm เมื่อศึกษาเฟสโครงสร้างวัสดุ พบว่าทุกเงื่อนไขที่เจือ Mn มีเฟสโครงสร้างแบบเวิร์ตไซด์ และไม่พบเฟสพลอมปน จากนั้นเมื่อศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กในวัสดุพบว่าทุกเงื่อนไขที่มีการเจือ Mn ในโครงสร้าง ZnO จะแสดงสมบัติแม่เหล็กแบบเฟอร์โร และเงื่อนไข $x = 0.05$ มีค่า M_s สูงสุดคือ 0.28 emu/g แสดงดังภาพที่

2.24 ส่วนสาเหตุที่ทำให้เงื่อนไข $x = 0.05$ มีค่า M_s สูงสุด เนื่องจากในเงื่อนไขนี้ เมื่อนำมาวิเคราะห์ปริมาณไอออนของ Mn^{2+} ด้วยเทคนิค XPS พบว่ามีปริมาณไอออนของ Mn^{2+} สูงกว่าในเงื่อนไข $x = 0.07$ จากผลที่เกิดขึ้นนำมาเชื่อมโยงกับทฤษฎี RKKY ที่ทำให้เกิดพฤติกรรมแม่เหล็กแบบเฟอร์โร โดยเป็นผลมาจากการทำอันตรกิริยาระหว่าง local spin-polarized electrons (อิเล็กตรอนของ Mn^{2+}) กับอิเล็กตรอนที่เป็นตัวนำ ซึ่งการทำอันตรกิริยานี้ส่งผลทำให้เกิดการ spin-polarized ของอิเล็กตรอนที่เป็นตัวนำเกิดขึ้น ดังนั้นจึงทำให้ทิศทางการสปินของ Mn^{2+} ที่ทำอันตรกิริยาในการเข้าไปแทนที่ในโครง ZnO มีทิศชี้ไปในทิศเดียวกัน ซึ่งทำให้เกิดพฤติกรรมแม่เหล็กแบบเฟอร์โรแมกเนติก จากผลที่เกิดขึ้นทำให้พิสูจน์ได้ว่าปริมาณ Mn^{2+} เป็นตัวที่กำหนดค่าแมกนีไตเซชันในวัสดุตัวอย่างว่ามีค่าแตกต่างกันอย่างไร



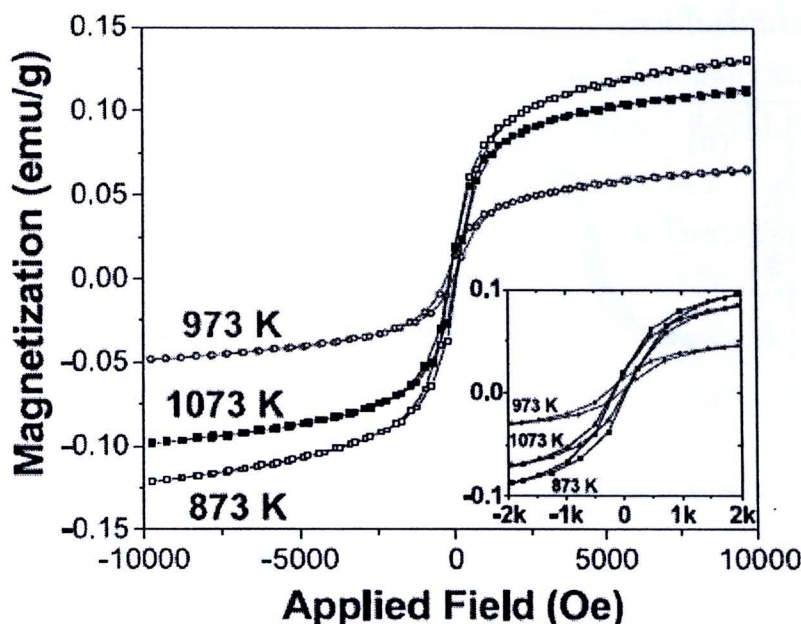
ภาพที่ 2.24 การเปลี่ยนแปลงกับสนามแม่เหล็กของค่าแมกนีไตเซชันที่อุณหภูมิห้องของวัสดุ $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x = 0.03, 0.05$ และ 0.07) ที่เตรียมโดยวิธี rheological (Cong et al., 2005)

Kittilstved et al. (2005) ได้ศึกษาผลของการเจือรวมและไม่เจือรวมด้วยไนโตรเจนเมื่อชนิดของสารแม่เหล็กที่เจือใน ZnO ต่างชนิดกัน (Mn และ Co) ด้วยวิธี spin coating โดยพบว่าฟิล์มบางที่เจือด้วย Mn และเจือรวมด้วยไนโตรเจนแสดงความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โร และแสดงพฤติกรรมความเป็นสารกึ่งตัวนำชนิด p ขณะที่ฟิล์มบางที่เจือด้วย Co และเจือรวมด้วยไนโตรเจนพบว่ามีพฤติกรรมความเป็นแม่เหล็กแบบพารา และแสดงพฤติกรรมความเป็นสารกึ่งตัวนำชนิด n แสดงดังภาพที่ 2.25



ภาพที่ 2.25 โมเมนต์แม่เหล็กที่อุณหภูมิห้องของ 0.2 at% Mn เจือใน ZnO และ 3.5 at% Co เจือใน ZnO (ก) และ (ข) คือฟิล์มบางของ 0.2 at% Mn เจือใน ZnO ที่เจือร่วมและไม่เจือร่วมด้วยไนโตรเจนตามลำดับ (ค) และ(ง) คือฟิล์มบางของ 3.5 at% Co เจือใน ZnO ที่เจือร่วมและไม่เจือร่วมด้วยไนโตรเจนตามลำดับ (Kittilstved et al., 2005)

Maensiri et al. (2008) ได้ศึกษาวัสดุ $\text{Zn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}$ ที่เตรียมโดยวิธีโซล-เจล ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิในช่วง 873–1073 K จากการศึกษาลักษณะพื้นผิวของวัสดุที่เตรียมได้พบว่า มีลักษณะเป็นแท่งนาโน มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 100–200 nm และความยาวประมาณ 200–1000 nm เมื่อศึกษาเฟสโครงสร้างของวัสดุสารด้วยเทคนิค XRD และ FT-IR บ่งชี้ให้เห็นว่าที่เงื่อนไขในการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 873–1073 K มีเฟสโครงสร้างแบบเวอร์ตไซด์ของ ZnO โดยไม่พบเฟสปลอมปนของ Co เกิดขึ้นในทุกเงื่อนไข จากการศึกษาพฤติกรรมทางแม่เหล็กในวัสดุ แสดงดังภาพที่ 2.26 พบว่าทุกเงื่อนไขการเผาแคลไซน์ $\text{Zn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}$ แสดงพฤติกรรมเป็นแม่เหล็กแบบเฟอร์โร ซึ่งเงื่อนไขในการเผาแคลไซน์อุณหภูมิ 873 K มีค่า M_s สูงสุดคือ 0.13 emu/g ส่วนสาเหตุที่อุณหภูมิ 873 K มีค่า M_s มากสูง เนื่องจากผลของค่าแลตทิซพารามิเตอร์ c เงื่อนไขที่อุณหภูมิ 873 K มีค่าที่ต่ำสุด เมื่อเทียบกับเงื่อนไขที่อุณหภูมิอื่น ๆ จากพฤติกรรมที่เกิดขึ้นจึงสันนิษฐานว่า วัสดุตัวอย่างที่มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ c ต่ำทำให้โอกาสของตำแหน่งระหว่าง Co ที่เข้าไปแทนที่ในตำแหน่งของ Zn ในโครงสร้างเกิดการทำอันตรกิริยาได้มากกว่าตัวอย่างที่มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ c ที่สูง

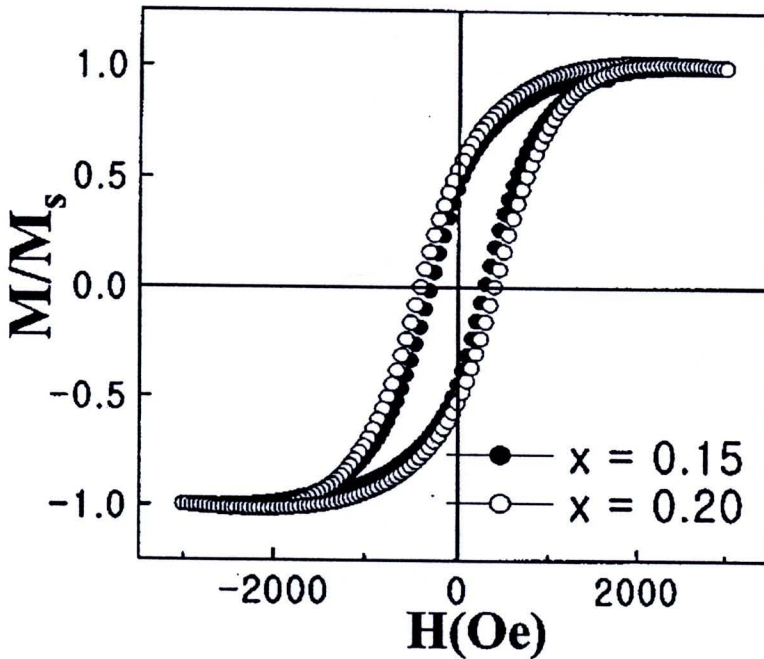


ภาพที่ 2.26 การเปลี่ยนแปลงกับสนามแม่เหล็กของค่าแมกนีไทเซชันที่อุณหภูมิห้องของวัสดุ $\text{Zn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}$ โดยวิธีโซล-เจล ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 873–1073 K (Maensiri et al., 2008)

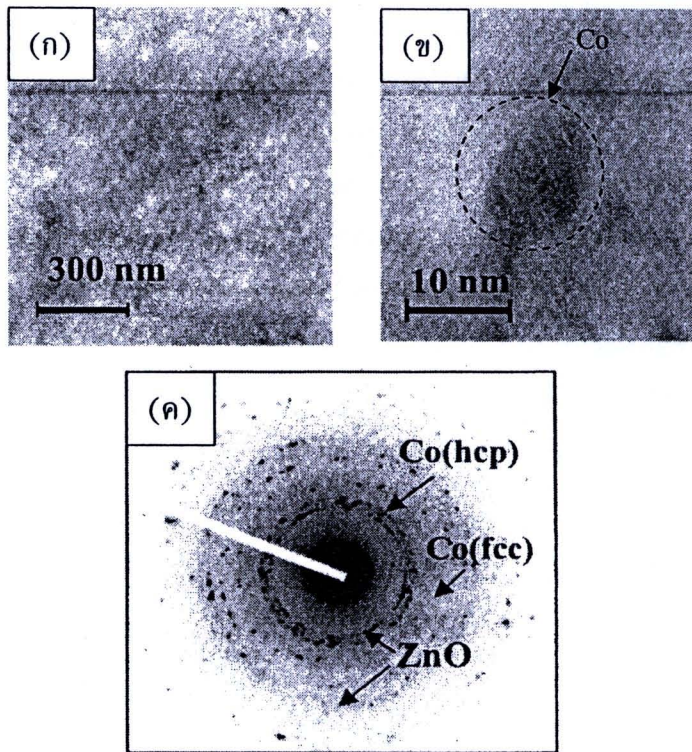
Sharma et al. (2008) ได้รายงานการเตรียม $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x = 0.05, 0.10$ และ 0.15) ใช้วิธีโซล-เจล จากการศึกษาลักษณะพื้นผิวของวัสดุที่เตรียมได้พบว่ามีลักษณะเป็นอนุภาคนาโน มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ $1-2 \mu\text{m}$ เมื่อศึกษาเฟสโครงสร้างของวัสดุในการเผาแคลไซน์ที่ 450°C พบว่ามีเฟสโครงสร้างแบบเวิร์ตไซด์ของ ZnO แต่ยังมีเฟสปลอมปนของ Co_3O_4 เกิดขึ้นในโครงสร้าง จากนั้นเมื่อนำวัสดุตัวอย่างเผาซินเตอร์ (sinter) ในสภาวะก๊าซ Ar/H_2 ที่ 1100°C พบเฟสปลอมปนของ Co ปรากฏขึ้นในตัวอย่าง จากผลของสมบัติทางแม่เหล็กของวัสดุในการเผาแคลไซน์ที่ 450°C ในบรรยากาศทุกเงื่อนไขแสดงพฤติกรรมเป็นแม่เหล็กแบบพารา ซึ่งพฤติกรรมทางแม่เหล็กที่เกิดขึ้นน่าจะเป็นผลของเฟส Co_3O_4 (มีสมบัติทางแม่เหล็กแบบพาราแมกเนติกที่อุณหภูมิห้อง) ส่วนวัสดุเผาแคลไซน์ในสภาวะก๊าซ Ar/H_2 ที่อุณหภูมิเดียวกันจะแสดงพฤติกรรมเป็นแบบแม่เหล็กเฟอร์โร ซึ่งพฤติกรรมทางแม่เหล็กที่เกิดขึ้นน่าจะเป็นผลของเฟส Co (มีสมบัติทางแม่เหล็กแบบเฟอร์โรแมกเนติกที่อุณหภูมิห้อง) โดยในรายงานนี้พยายามอธิบายถึงพฤติกรรมความเป็นแม่เหล็กของวัสดุ $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ว่าเกิดจากอิทธิพลการไม่เข้าไปแทนที่ของ Co ในตำแหน่ง Zn อย่างสมบูรณ์ทำให้เกิดเฟสปลอมปนขึ้น

Park et al. (2004) ได้ศึกษาฟิล์มบาง $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ โดยวิธี rf magnetron sputtering ที่ปลูกลงบนแผ่นรองรับ sapphire (0001) จากผลของสมบัติทางแม่เหล็กของฟิล์มบางพบว่าที่เงื่อนไข $x < 0.12$ มีพฤติกรรมแม่เหล็กแบบพารา ส่วนเงื่อนไข $x > 0.12$ มีพฤติกรรมแม่เหล็ก

แบบเฟอร์โร แสดงดังภาพที่ 2.27 โดยมีค่า M_s ประมาณ 1.00 emu/g ส่วนเหตุผลที่อธิบายผลที่เกิดขึ้น ในงานวิจัยนี้คาดว่าเป็ผลของเฟสปลอมปน เนื่องจากเมื่อศึกษาเฟสโครงสร้างฟิล์มบาง $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0.15$) ด้วยเทคนิค Field-emission SEM และ TEM โดยในภาพที่ 2.28(ก) เป็นลักษณะของผิวฟิล์มบางด้วยเทคนิค Field-emission SEM พบว่ามี จะมีจุดสีขาวที่เป็นเฟสปลอมปนกระจายทั่วบริเวณ ZnO matrix ส่วนภาพที่ 2.28(ข) ใช้เทคนิค TEM พบเฟสปลอมปนของ Co ในตำแหน่งวงกลม โดยมีขนาดประมาณ 10 nm และ ภาพที่ 2.28(ค) แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนของฟิล์มบาง ซึ่งจากภาพพบเฟสปลอมปนของ Co เกิดขึ้นในพร้อมกับเฟสของ ZnO ซึ่งยืนยันได้ว่าความเป็นแม่เหล็กแบบเฟอร์โรที่เกิดขึ้นในเงื่อนไข $x > 0.12$ เป็นผลจากเฟสปลอมปนของ Co ที่อยู่ในโครงสร้างของ ZnO



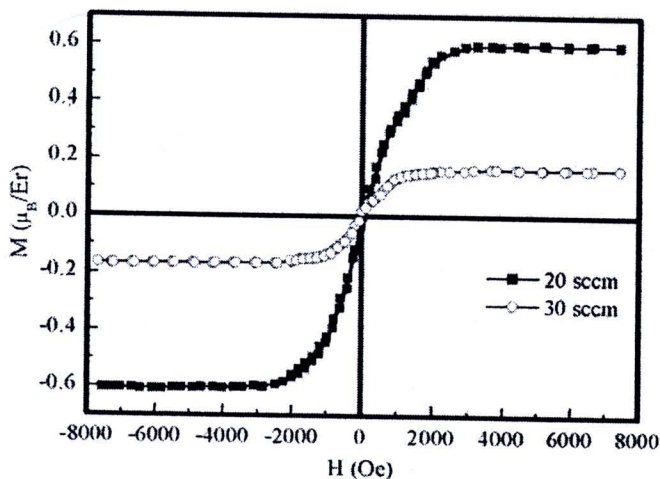
ภาพที่ 2.27 การเปลี่ยนแปลงกับสนามแม่เหล็กของค่าแมกนีไทเซชันที่อุณหภูมิห้องของฟิล์มบาง $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0.15$ และ 0.20) โดยใช้วิธี sol-gel coating route (Park et al., 2004)



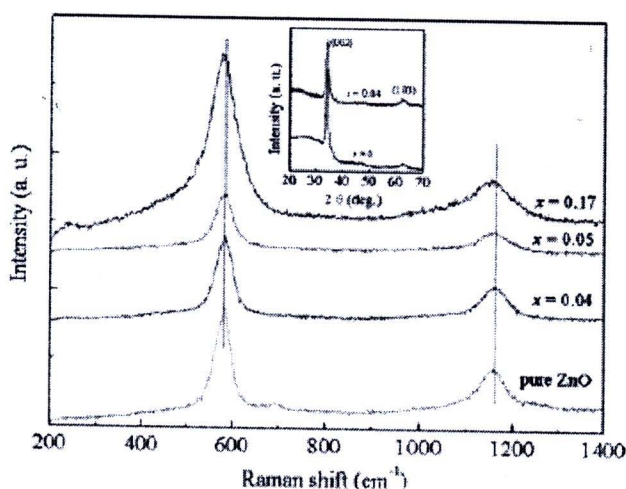
ภาพที่ 2.28 (ก) ภาพถ่าย Field-emission SEM (ข) ภาพถ่าย TEM และ(ค) รูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนของฟิล์มบาง $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x = 0.15$) (Park et al., 2004)

Qi et al. (2004) ได้เตรียมฟิล์มบาง $\text{Zn}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.04, 0.05$ และ 0.17) โดยวิธี rf magnetron sputtering ที่ปลูกลงบนแผ่นรองรับแก้ว จากผลของสมบัติทางแม่เหล็กของฟิล์มบางพบว่ามีความผิดปกติแม่เหล็กแบบเฟอร์โร โดยในกลุ่มวิจัยนี้ได้นำผลของช่องว่างออกซิเจน (oxygen vacancy) หรือรอยตำหนิ (defect) ที่เกิดขึ้นในโครงสร้างมาอธิบาย จากภาพที่ 2.29 เป็นค่าแมกนีโตเซชันของฟิล์มบาง $\text{Zn}_{0.96}\text{Er}_{0.04}\text{O}$ เมื่อให้ก๊าซออกซิเจนในขณะเตรียมวัสดุตัวอย่างที่ต่างกัน พบว่าวัสดุตัวอย่างที่ให้ก๊าซออกซิเจนในปริมาณสูงคือ 30 sccm มีค่าแมกนีโตเซชันที่ต่ำกว่ากรณีให้ก๊าซออกซิเจนปริมาณ 20 sccm ในงานวิจัยนี้ยังได้ศึกษารอยตำหนิ ในโครงสร้างที่เกิดขึ้น ด้วยเทคนิค Raman แสดงดังภาพที่ 2.30 พบว่าตำแหน่งยอดกราฟของวัสดุตัวอย่าง ZnO และ Er-doped ZnO มีตำแหน่งยอดกราฟที่ค่อนข้างเหมือนกัน โดยมีโหมดการสั่นของพันธะที่ตำแหน่งเลขคลื่นที่ 581 และ 1156 cm^{-1} อย่างไรก็ตามไม่พบการสั่นของพันธะที่ตำแหน่งเลขคลื่น 437 cm^{-1} ซึ่งเป็นตำแหน่งที่บ่งบอกถึงวัสดุตัวอย่างที่เป็นองค์ประกอบแบบอสัณฐาน (amorphous) จากนั้นเมื่อพิจารณาดำเนินการของตำแหน่งเลขคลื่นที่ 581 และ 1156 cm^{-1} พบว่าที่ตำแหน่งเลขคลื่น 581 cm^{-1} เป็นตำแหน่งโหมดของ E_1 (LO) ที่เกิดจากความบกพร่องของช่องว่างออกซิเจน และตำแหน่งของอะตอม Zn ที่แทรกขึ้นมาในช่องว่างของโครงสร้าง ส่วนเลข

คลื่นที่ 1156 cm^{-1} เป็นโหมดลำดับที่สองของ LO phonon ที่ยืนยันว่ามีความบกพร่องในโครงสร้างของฟิล์มตัวอย่าง จากสาเหตุการเกิดความบกพร่องของช่องว่างของออกซิเจนนี้ ส่งผลเกิดอันตรกิริยาแบบ *F-center exchange* (FCE) ที่เป็นส่วนหนึ่งของอันตรกิริยาแบบ bound magnetic polaron (BMP) ซึ่งเป็นอันตรกิริยาที่มีช่องว่างของออกซิเจนเป็นตัวกลางในการเกิดการควบคู่กันทำให้เกิดแม่เหล็กแบบเฟอร์โรในฟิล์มบาง Er-doped ZnO



ภาพที่ 2.29 การเปลี่ยนแปลงกับสนามแม่เหล็กของค่าแมกนีไทเซชันที่อุณหภูมิห้องของฟิล์มบาง $\text{Zn}_{0.96}\text{Er}_{0.04}\text{O}$ ที่มีการให้ออกซิเจนที่ 20 และ 30 sccm (Qi et al., 2009)



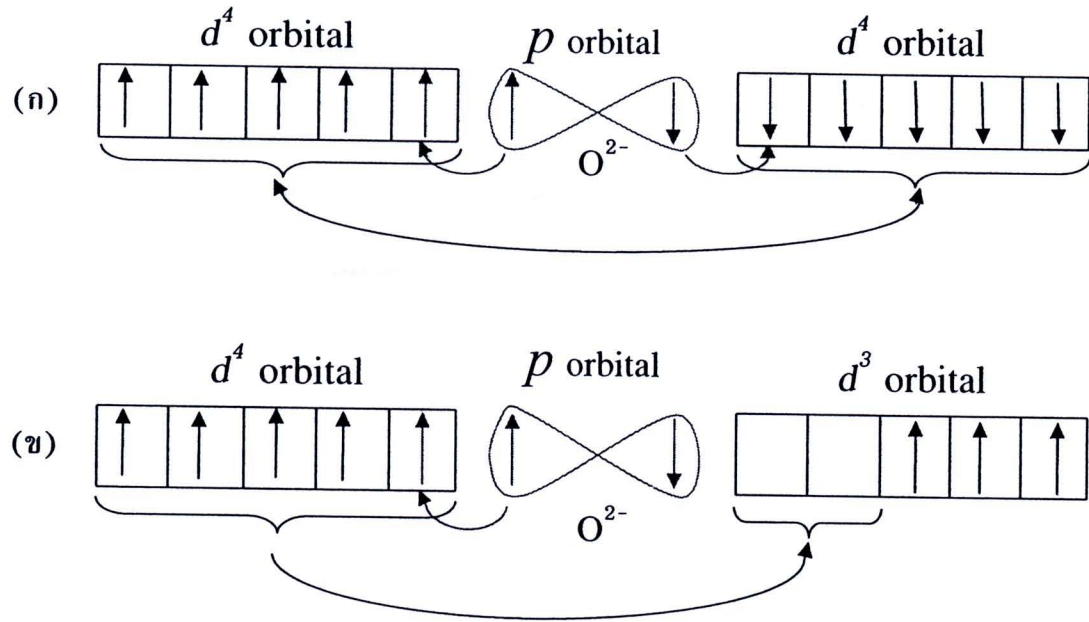
ภาพที่ 2.30 สเปกตรัมจากเทคนิค Raman ของฟิล์มบาง $\text{Zn}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.04, 0.05$ และ 0.17) เตรียมโดยวิธี rf magnetron sputtering (Qi et al., 2009)

2.6 กลไกที่ใช้อธิบายความเป็นแม่เหล็กของสารประกอบออกไซด์เจือแม่เหล็ก

2.6.1 อันตรกิริยาแบบ Superexchange และ Double exchange

ในบางสภาวะของสารประกอบออกไซด์จะแสดงสมบัติความเป็นแม่เหล็กแบบ แอนติเฟอร์โร (antiferromagnetism) ด้วยกลไกการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนที่เรียกว่า superexchange เกิดขึ้นในกรณีที่ไอออนของโลหะ 2 ตัวที่เป็นแม่เหล็กและอยู่ใกล้กันที่สุดโดยมี ไอออนของสารที่ไม่เป็นแม่เหล็กในกรณีนี้คือออกซิเจนทำหน้าที่เชื่อมโยงไอออนของโลหะทั้งสองไว้ โดยไอออนของโลหะทั้งสองตัวนั้นต้องมีจำนวนประจุของไอออนที่เท่ากัน ซึ่งเกิดขึ้นเมื่อ ไอออนโลหะทรานซิชันสองไอออนที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยวเกิดอันตรกิริยาต่อกันโดยผ่านออกซิเจน ในกรณีเช่นนี้โดยทั่วไปจะพบว่า สมบัติทางแม่เหล็กของสารประกอบเกิดเนื่องจากมีอันตรกิริยา ทางแม่เหล็ก (magnetic interactions) เกิดขึ้นระหว่างไอออน จะเป็นการง่ายและสะดวกถ้า พิจารณากรณีที่มีการเกิดพันธะระหว่าง d ออร์บิทัลของโลหะที่มีอิเล็กตรอนเดียวกับ p ออร์บิทัล ของออกซิเจน เริ่มต้นพิจารณาที่ด้านซ้ายของภาพที่ 2.31(ก) อิเล็กตรอนของไอออนโลหะจะมี สปินชี้ขึ้น ถึงแม้ p ออร์บิทัลของไอออน O^{2-} โดยปกติแล้วมีอิเล็กตรอนสองอนุภาคก็สามารถเกิด พันธะกับออร์บิทัลของโลหะได้ ซึ่งเป็นพันธะที่ทำให้เกิดการเข้าคู่กันระหว่างอิเล็กตรอนเดี่ยวของ โลหะและอิเล็กตรอนจาก p ออร์บิทัลของไอออน O^{2-} ซึ่งมีสปินตรงกันข้าม ทำให้อิเล็กตรอนที่ เหลือใน p ออร์บิทัลมีสปินเหมือนกับสปินของอิเล็กตรอนเดี่ยวใน d ออร์บิทัลของโลหะด้านซ้าย ซึ่งจะเข้าคู่กันกับอิเล็กตรอนเดี่ยวใน d ออร์บิทัลของโลหะด้านขวา โดยเป็นไปตามกฎของฮุนด์ (Hund's rule) และหลักการห้ามซ้อนของเพาลี (Pauli exclusion principle) ที่กล่าวว่า “ในออร์ บิทัลที่มีระดับพลังงานเท่ากัน การจัดเรียงอิเล็กตรอนจะต้องบรรจุอิเล็กตรอนที่มีสปินในทิศ เดียวกันให้เต็มชั้นก่อนจึงจะอนุญาตให้อิเล็กตรอนที่มีสปินตรงข้ามไปอยู่ได้” ดังนั้นจึงทำให้ อิเล็กตรอนเดี่ยวใน d ออร์บิทัลของโลหะด้านขวามีสปินตรงกันข้ามกับอิเล็กตรอนเดี่ยวใน d ออร์ บิทัลของโลหะด้านซ้าย กล่าวได้ว่า ไอออนโลหะทั้งสองเชื่อมกันแบบแอนติเฟอร์โรแมกเนติก ใน ตัวอย่างนี้ไอออนโลหะทั้งสองเหมือนกัน กลไกโดยทั่วไปที่เกี่ยวข้องกับออร์บิทัลของออกซิเจน ที่ เป็นตัวกลางในการคู่ควบระหว่างอิเล็กตรอนของโลหะจะเรียกว่า เป็นการเกิด superexchange และทำให้เกิดสมบัติทางแม่เหล็กที่เป็นแบบแอนติเฟอร์โรขึ้น

กรณีที่ไอออนโลหะทั้งสองไม่เหมือนกัน พิจารณา d ออร์บิทัลทางซ้ายของไอออน Mn^{3+} จะเกิดการเข้าคู่ของอิเล็กตรอนตามเงื่อนไขดังที่กล่าวข้างต้นทำให้ d ออร์บิทัลทางขวาไม่ เกิดการซ้อนเหลื่อมกับ p ออร์บิทัลของไอออน O^{2-} อิเล็กตรอนเดี่ยวในออร์บิทัลจะจัดเรียงตัวเป็น ระเบียบโดยมีสปินขนานกันกับอิเล็กตรอนเดี่ยวที่เหลือ ซึ่งการจัดเรียงตัวเช่นนี้จะทำให้มีความ เสถียรมากขึ้น ดังนั้นจากภาพที่ 2.31(ข) อิเล็กตรอนใน d ออร์บิทัลทางขวาจะมีสปินเหมือนกัน กับอิเล็กตรอนใน d ออร์บิทัลทางซ้าย กล่าวได้ว่า ไอออนโลหะทั้งสองเชื่อมกันแบบเฟอร์โรแมก เนติก เรียกว่าเป็นการเกิด double exchange ทำให้เกิดสมบัติทางแม่เหล็กแบบเฟอร์โร (ferromagnetism) ขึ้น



ภาพที่ 2.31 กลไกการเกิดอันตรกิริยาแบบต่างๆ ของสารประกอบออกไซด์

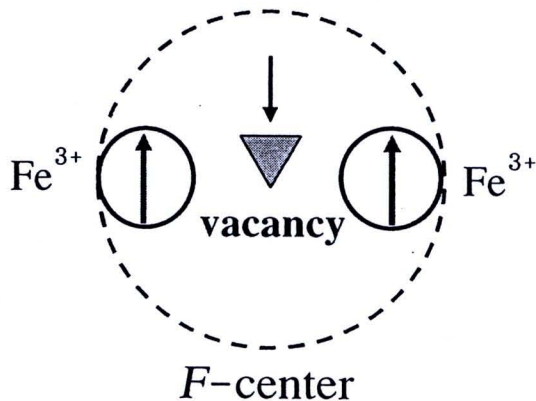
(ก) กลไกการเกิด superexchange (ดัดแปลงจาก Spaldin, 2003)

(ข) กลไกการเกิด double exchange (ดัดแปลงจาก Spaldin, 2003)

2.6.2 อันตรกิริยาแบบ F-center exchange

เมื่อสารประกอบออกไซด์อยู่ในสภาวะอุณหภูมิของกระบวนการเผาจะทำให้มีช่องว่างออกซิเจนเกิดขึ้นที่ผิวหน้าในโครงสร้างได้ง่าย ดังนั้นช่องว่างออกซิเจนจึงมีบทบาทที่สำคัญในการแสดงพฤติกรรมแม่เหล็กแบบเฟอร์โรของสารที่เตรียมได้ ส่งผลทำให้เกิดอันตรกิริยาแบบ F-center exchange (FCE) (Coey et al., 2004) ซึ่งเกิดขึ้นในกรณีที่มีไอออนของโลหะ 2 ตัวที่เป็นแม่เหล็กเกิดอันตรกิริยาต่อกันโดยมีช่องว่างออกซิเจนเป็นตัวกลางในการเกิดการควบคู่กันแบบเฟอร์โรแมกเนติก และไอออนของโลหะทั้งสองตัวนั้นต้องมีจำนวนประจุของไอออนที่เท่ากัน ในกรณีนี้ขอยกตัวอย่างสารประกอบฟิล์มบาง SnO_2 เจือด้วย Fe ซึ่งการเจือไอออนบวกของ Fe เข้าไปในตำแหน่งของ Sn เป็นสาเหตุทำให้เกิดไอออนของ Fe^{2+} และไอออน Fe^{3+} ทำให้เกิดช่องว่างออกซิเจนตามธรรมชาติเพื่อที่จะปรับประจุให้มีสถานะเป็นกลาง ดังนั้นช่องว่างออกซิเจนใน SnO_2 จะทำหน้าที่เหมือนที่เก็บอิเล็กตรอน จาก F-center จะเกิดพันธะของ $\text{Fe}^{3+} - \nabla - \text{Fe}^{3+}$ เมื่อ ∇ แทนช่องว่างออกซิเจน โดยอิเล็กตรอนที่ถูกเก็บในช่องว่างของออกซิเจนจะจับจองสถานะในออร์บิทัล แล้วจะเกิดการซ้อนเหลื่อมกัน (overlap) กับชั้นออร์บิทัล d ในไอออนของ Fe^{3+} ที่อยู่ใกล้กัน โดยรัศมีของออร์บิทัลของออกซิเจนที่ถูกเก็บในช่องว่าง จะประมาณ $a_0\varepsilon$ เมื่อ a_0 เป็นรัศมี

ของบอร์และ E เป็นค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ SnO_2 (~ 13) ซึ่งกว้างพอที่จะเป็นตัวกลางสำหรับการควบคู่กันระหว่างไอออน Fe^{3+} เนื่องจาก Fe^{3+} มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น $3d^5$ ทำให้มีอิเล็กตรอนเดี่ยวไม่มีคู่อิทธิพลต่อการเข้าคู่และแลกเปลี่ยนกับสปินของอิเล็กตรอนที่ถูกเก็บในช่องว่างออกซิเจน ดังนั้นสปินของอิเล็กตรอนที่สามารถเข้าไปอยู่ในสถานะนั้นได้จะต้องมีทิศของสปินชี้ไปในทางตรงข้ามกับสปินของอิเล็กตรอนในไอออน Fe โดยเป็นไปตามกฎของฮุนด์ และหลักการห้ามซ้อนของเพาลี จึงเกิดการควบคู่กันแบบเฟอร์โรแมกเนติก ส่งผลให้แสดงพฤติกรรมแม่เหล็กแบบเฟอร์โร แสดงดังภาพที่ 2.32



ภาพที่ 2.32 แผนภาพการเกิดอันตรกิริยาแบบ F-center (Coey et al., 2004)

2.6.3 อันตรกิริยาแบบ Bound Magnetic Polaron (BMP)

ในกรณีนี้เป็นการอธิบายพฤติกรรมความเป็นแม่เหล็กของสารประกอบออกไซด์เจือด้วยโลหะทรานซิชัน โดยสมมุติว่าไอออนของโลหะทรานซิชัน มีการกระจายอย่างไม่เป็นระเบียบ (random) ในอนุภาคนาโนกลุ่มออกไซด์ และแบ่งไอออนของโลหะทรานซิชันออกเป็น 3 ส่วนย่อย โดยในส่วนแรกเป็นไอออนที่แยกออกมาจากไอออนในส่วนอื่นๆ ดังนั้นสปินของไอออนจึงเป็นอิสระต่อกันอย่างสิ้นเชิง จึงมีอิเล็กตรอนเดี่ยว สารตัวอย่างจะแสดงผลของ แม่เหล็กแบบพารา แบบที่สองคือ การควบคู่กันของไอออนบวกโดยมีทิศของสปินตรงข้ามกันส่งผลต่อพฤติกรรมความเป็นแม่เหล็กแบบแอนติเฟอร์โร แบบที่สามเกิดจากความไม่สมบูรณ์ของโครงสร้าง นั่นคือช่องว่างออกซิเจน เนื่องจากกระบวนการทางความร้อนและบรรยากาศที่ใช้ในการเผา ส่งผลทำให้เกิดอันตรกิริยาแบบ F-center exchange เกิดขึ้น ดังนั้นช่องว่างออกซิเจนจึงมีบทบาทสำคัญในการแสดงพฤติกรรมแม่เหล็กแบบเฟอร์โรของสารที่เตรียมได้ ถ้าช่องว่างออกซิเจนมีปริมาณมากกว่า percolation threshold จะเกิดการซ้อนเหลื่อมกันระหว่างไอออนของตัวที่เจือ (dopant) ที่อยู่ใกล้กันและทำให้สปินมีทิศไปทางเดียวกัน โดยผ่านช่องว่างออกซิเจน

แล้วเกิดการคู่ควบกกันแบบเฟอร์โรแมกเนติก ส่งผลให้แสดงพฤติกรรมแม่เหล็กแบบเฟอร์โรออกมา แสดงดังภาพที่ 2.33



ภาพที่ 2.33 การเกิดอันตรกิริยาแบบ Bound Magnetic Polaron (BMP)

โดย ↑ แทนสปินของโลหะทรานซิชัน, ○ แทนตำแหน่งของโลหะทรานซิชัน
และ □ แทนช่องว่างออกซิเจน (Coey et al., 2005)

2.6.4 อันตรกิริยาของกลุ่มเฟสปลอมปน

จากที่ยกตัวอย่าง 2 กรณีเป็นการที่ไอออนของธาตุทรานซิชันเข้าไปแทนที่ในตำแหน่งโครงสร้างของสารประกอบออกไซด์ ส่งผลทำให้เกิดอันตรกิริยาแบบต่างๆเกิดขึ้น แต่ในกรณีนี้เป็นการอธิบายถึงไอออนของโลหะทรานซิชันไม่เข้าไปแทนที่ในตำแหน่งของสารประกอบออกไซด์ โดยไอออนของโลหะเมื่อมีการทำปฏิกิริยากับอากาศที่อุณหภูมิสูงทำให้เกิดการสร้างสารประกอบในรูปออกไซด์ขึ้นมาใหม่ ที่แทรกภายในโครงสร้างของสารประกอบออกไซด์หลัก ซึ่งสารออกไซด์ที่เกิดจากธาตุทรานซิชันส่วนใหญ่มีพฤติกรรมความเป็นแม่เหล็กแบบเฟอร์โร ดังนั้นจึงส่งผลทำให้สารประกอบออกไซด์ที่เจือแม่เจือด้วยธาตุทรานซิชันเกิดพฤติกรรมแม่เหล็กแบบเฟอร์โร แต่อย่างไรก็ตามในการประยุกต์การใช้งานไม่นิยมให้มีอันตรกิริยานิดนี้เกิดขึ้นในโครงสร้างของวัสดุ

2.7 เทคนิคการเตรียมวัสดุนาโน

2.7.1 การเตรียมด้วยวิธี โซล-เจล (sol-gel) (สุพล อนันตา, ม.ป.ป.)

กระบวนการเตรียมแบบโซล-เจล เป็นกระบวนการเตรียมเชิงเคมีประเภทหนึ่งที่ได้รับคามนิยมอย่างสูง เนื่องจากเนเทคนิคที่มีประสิทธิภาพในการผลิตชิ้นงานที่มีคุณภาพ และนอกจากนี้ยังสามารถนำไปประยุกต์ในการผลิตวัสดุได้หลายรูปแบบ เช่น การผลิตสารเร่งปฏิกิริยา (catalysts) ตัวดูดซับ (adsorbent) แผ่นฟิล์มบาง (thin films) การฉาบผิววัสดุ (coating) เชื้อเพลิงนิวเคลียร์ (nuclear fuel) แผ่นกรองและเส้นใยเซรามิกแก๊วชนิดพิเศษ ผงขัดและวัสดุชีวภาพ (biomaterials) ต่างๆ ซึ่งในที่นี้จะกล่าวถึงการเตรียมวัสดุผง

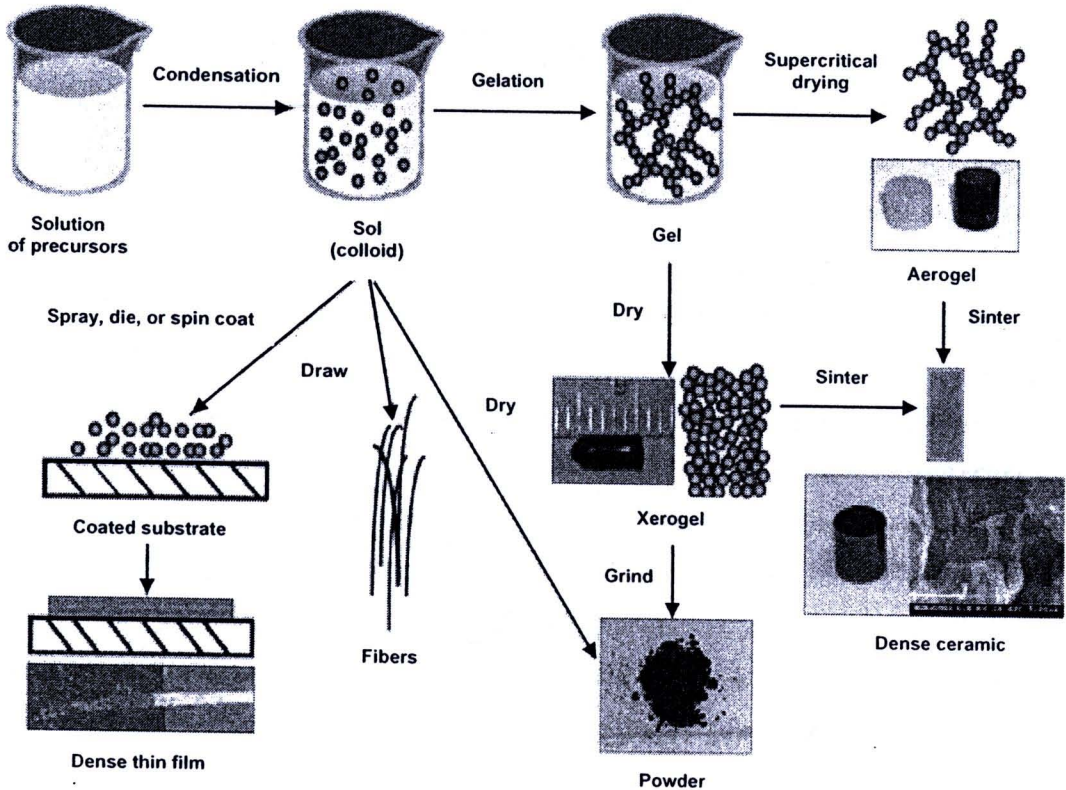
คำว่า “โซล-เจล” เป็นเทอมที่มีลักษณะเฉพาะตัว และเกี่ยวข้องกับเทคนิคต่างๆ มากมายที่สามารถนำมาใช้เพื่อเตรียมสารที่มีความบริสุทธิ์สูง และมีความสม่ำเสมอเป็นเนื้อเดียวกันในระดับโมเลกุล ซึ่งการเตรียมผงละเอียดมากด้วยเทคนิคโซล-เจล นั้นต้องประกอบด้วยขั้นตอนดังนี้

(1) เตรียม “โซล” จากการผสมสารตั้งต้นที่มีขนาดอนุภาคเล็กกว่า $0.1 \mu\text{m}$ ชนิดต่าง ๆ ในปริมาณที่เหมาะสมลงในของเหลวแล้วทำให้อนุภาคเหล่านี้อะกระจายตัวไปทั่วของเหลวอย่างเสถียร (มีสภาพเป็นคอลลอยด์แบบเสถียร)

(2) ทำการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นด้วยการระเหยของเหลวบางส่วนออกไปหรือปล่อยให้เวลานานหรือมีการเติมสารนำไฟฟ้า (electrolyte) ที่เหมาะสมลงไป เพื่อเหนี่ยวนำให้เกิดการสร้างพันธะที่เชื่อมต่อกันเป็นโครงข่ายต่อเนื่องในสามมิติ คล้ายคลึงกระบวนการเกิดพอลิเมอร์ ซึ่งจะทำให้ตัวโซลมีความหนืดมากขึ้นเรื่อยๆ จนกลายเป็น “เจล” (มวลกึ่งแข็ง) กระบวนการที่คล้ายคลึงกับการเกิดพอลิเมอร์ (polymerization) จะเป็นกลไกสำคัญที่คอยควบคุมการยึดเกาะกันขององค์ประกอบทางเคมี และช่วยป้องกันไม่ให้เกิดมีการแยกออกไปกองอยู่ด้านใดด้านหนึ่งมากเกินไปอีกด้วย ในาการเกิดเจล (gelation) นั้นอาศัยกลไกการแยกสลายด้วยน้ำ (hydrolysis) และกลไกการควบแน่น (condensation) เป็นสำคัญ

(3) ทำการระเหยของเหลวที่มีอยู่ในตัวเจลออกไป (dehydration) ความแข็งแรงของตัวเจลจะช่วยป้องกันไม่ให้อะตอมย้ายตำแหน่งหรือหลุดแยกออกจากกันในระหว่างที่มีการทำให้เจลแห้ง จึงช่วยให้สามารถรักษาความสม่ำเสมอและเป็นเนื้อเดียวกันในระดับโมเลกุลให้คงอยู่ได้ นอกจากนี้การกำจัดของเหลวออกไปจากเจลภายใต้สภาวะวิกฤตยวดยิ่ง (supercritical) หรือภาวะวิกฤตมิติเกิน (hypercritical) นั้นแทบจะทำให้ไม่มีการหดตัวเกิดขึ้นเลย เจลที่แห้งแล้วจึงไม่มีการแน่นตัวเกิดขึ้น ทำให้มีความเปราะ จึงสามารถบดย่อยเจลที่แห้งแล้วให้กลายเป็นผงละเอียดได้ง่าย (สามารถใช้ลูกบดพลาสติกในการบดย่อยได้) ทำให้โอกาสการปนเปื้อนเนื่องจากการบดย่อยมีน้อย

(4) ทำการเผาเจลที่ปราศจากน้ำให้เปลี่ยนเป็นสารประกอบตามต้องการต่อไป ซึ่งจากขั้นตอนของกระบวนการเตรียมวัสดุด้วยเทคนิคโซล-เจล สามารถสรุปขั้นตอนในส่วนต่างๆ และการนำไปประยุกต์ดังแสดงดังภาพที่ 2.34

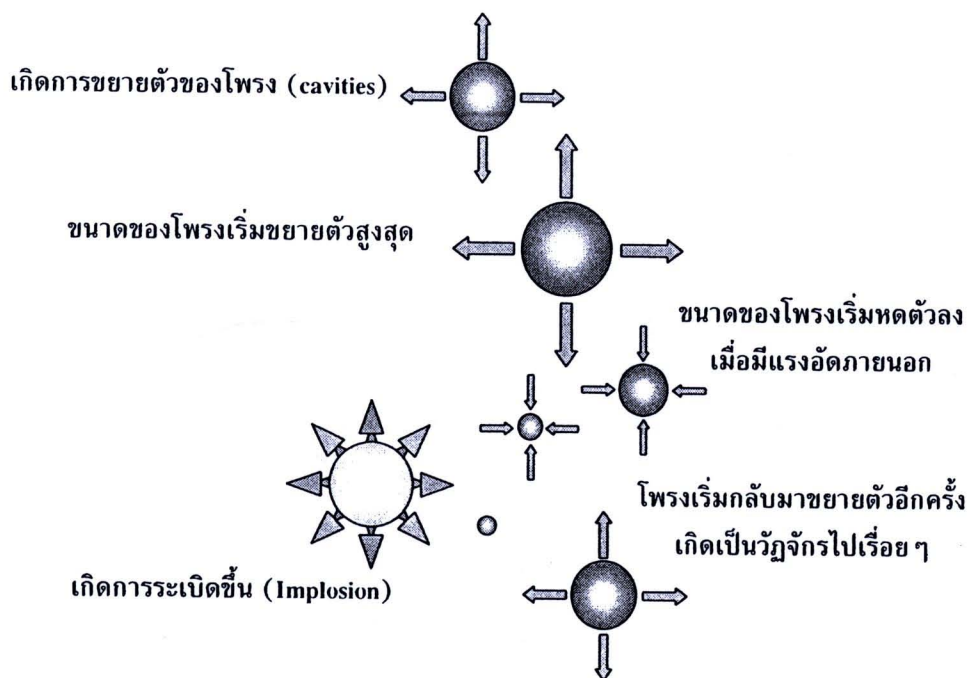


ภาพที่ 2.34 แสดงขั้นตอนของกระบวนการเตรียมวัสดุสารด้วยเทคนิคโซล-เจล
(ดัดแปลงจาก <https://www.llnl.gov/str/May05/Sacher.html>, 26 ก.ค. 2553)

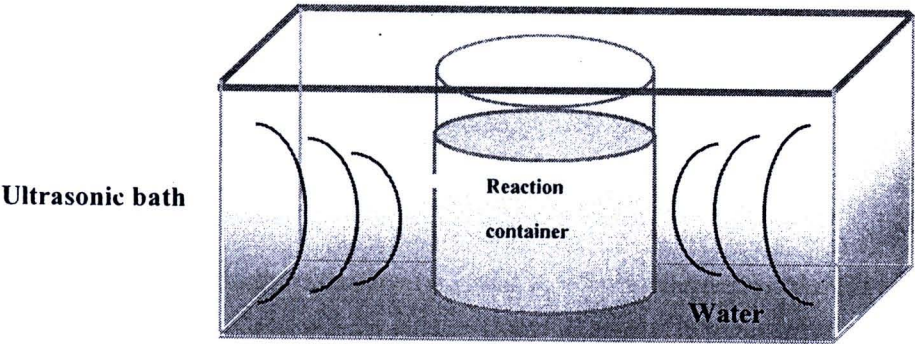
2.7.2 การเตรียมด้วยวิธีการทำปฏิกิริยาทางเคมีด้วยคลื่นอัลตราโซนิก

กระบวนการเตรียมแบบการทำปฏิกิริยาทางเคมีด้วยคลื่นอัลตราโซนิก (ultrasonic wave) เป็นกระบวนการที่ใช้ประโยชน์ของคลื่นอัลตราโซนิก มาช่วยทำให้สารตั้งต้นเกิดการทำปฏิกิริยาทางเคมีขึ้น เพื่อสุดท้ายให้ได้วัสดุที่ต้องการออกมา หลักการการเตรียมวัสดุด้วยวิธีนี้จะใช้หลักการส่งคลื่นอัลตราโซนิก โดยทั่วไปเป็นคลื่นเสียงชนิดหนึ่งที่มีความถี่สูงเกินกว่าที่หูมนุษย์จะได้ยินอยู่ในช่วงระหว่าง 20 kHz-50 kHz ซึ่งส่วนมากอาศัยอุปกรณ์ที่มีส่วนประกอบของวัสดุเพียโซอิเล็กทริก ซึ่งสั่นด้วยความถี่สูงในการสร้างแหล่งกำเนิดคลื่น โดยส่งผ่านตัวกลางของคลื่นชนิดนี้ส่วนมากจะเป็นแบบ non-elastic เช่น น้ำ หรือของเหลว ซึ่งการเปลี่ยนแปลงส่วนใหญ่เกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องตรงตามเท่าที่ความเข้มของเสียงยังอยู่ในเกณฑ์ต่ำแต่เมื่อความเข้มของคลื่น

เสียงเพิ่มขึ้นมีค่ามากพอที่จะทำให้ของเหลวเกิดการแตกตัวและเกิดฟองอากาศขึ้นจำนวนมาก นิยมเรียกฟองเหล่านี้ว่า “โพรง” (cavities) ซึ่งมีผลต่ออนุภาคที่อยู่ข้างเคียงอย่างมาก เมื่อเพิ่มพลังงานสูงขึ้นโพรงเหล่านี้จะเกิดการสร้างจำนวนสูงขึ้นตามอย่างรวดเร็ว และมีการขยายตัวจนมีขนาดที่ไม่เสถียรภาพ โดยในช่วงเวลาสั้น ๆ โพรงเหล่านี้เกิดการระเบิดอย่างรุนแรง ซึ่งเรียกการระเบิดนี้ว่า Implosion และการระเบิดนี้ส่งผลทำให้เกิด shock wave ขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 2.35 ถ้าโพรงจำนวนมากในของเหลวถูกกระตุ้นให้เกิดการระเบิดพร้อมกันด้วยคลื่นอัลตราโซนิก ส่งผลทำให้เกิดความดันที่สูงกว่า 10,000 ปอนด์/ตารางนิ้ว และอุณหภูมิที่สูงกว่า 10,000 °F ณ จุดที่เกิดการระเบิด จากเหตุผลนี้เองเป็นผลทำให้ของเหลวในตัวกลางเกิดการแตกตัวเป็นไอออนอิสระเกิดขึ้น ดังนั้นเมื่อเรานำสารตั้งต้นไปสั่นในเครื่องอัลตราโซนิก จะทำให้สารตั้งต้นเกิดการแตกตัวของไอออนเกิดขึ้นได้ง่าย อย่างเช่น $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ และ $\text{NaOH} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ ซึ่งจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น เป็นผลมาจากการสั่นด้วยคลื่นอัลตราโซนิก ขณะที่เคลื่อนที่ผ่านตัวกลาง จากนั้นไอออนอิสระจากการแตกตัวของสารตั้งต้นทำปฏิกิริยาทางเคมี จนสุดท้ายได้สารตั้งต้นที่เราต้องการออกมา ส่วนระบบในการทดลองจะประกอบไปด้วย Reaction container ในส่วนนี้เป็นส่วนผสมของสารตั้งต้นที่เตรียมในอัตราส่วนที่เหมาะสม เพื่อที่ในกระบวนการสุดท้ายของการทำปฏิกิริยาจะได้ผลิตภัณฑ์ หรือวัสดุสารที่ต้องการออกมา ต่อมาส่วน Ultrasonic bath ส่วนนี้เป็นส่วนที่ส่งคลื่นอัลตราโซนิก ที่ผ่านตัวกลางในที่นี้ใช้น้ำเป็นตัวกลางในการส่งผ่านคลื่น เข้าไปหาส่วนของ Reaction container และเกิดการทำปฏิกิริยาทางเคมีขึ้น ส่วนระบบในการทดลองการทำปฏิกิริยาจากวิธีข้างต้น จะแสดงดังภาพที่ 2.36



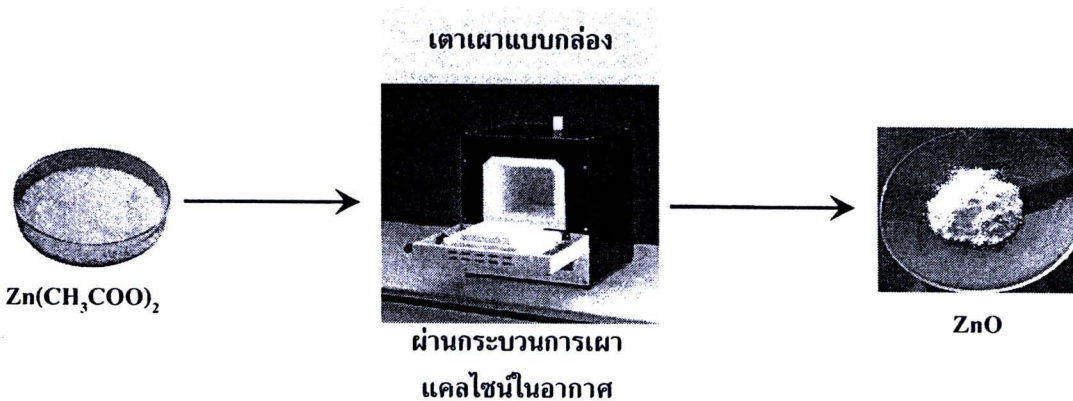
ภาพที่ 2.35 การแตกตัวของฟองอากาศในของเหลว (ดัดแปลงจาก Brow, 1998)



ภาพที่ 2.36 แสดงระบบในการทดลองการทำปฏิกิริยาทางเคมีด้วยคลื่นอัลตราโซนิก (ดัดแปลงจาก Raghvendra et al., 2008)

2.7.3 การเตรียมด้วยวิธีการสลายตัวทางความร้อนโดยตรง

วิธีการนี้เป็นวิธีการเตรียมวัสดุสารที่จัดอยู่ในประเภทของ solid-phase production ซึ่งถือว่าเป็นวิธีการหนึ่งที่มีขั้นตอนในการเตรียมวัสดุสารที่ไม่ยุ่งยากและซับซ้อน อีกทั้งยังเป็นเทคนิคที่เป็นวิธีที่ถูกคิดค้นขึ้นมาใหม่ ซึ่งหลักการเตรียมวิธีการนี้ ใช้หลักการในการเผาสารตั้งต้นโดยตรงกับอากาศ แล้วได้สารตั้งต้นที่อยู่ในรูปของสารประกอบที่เราต้องการออกมา โดยสารตั้งต้นส่วนมากที่ใช้ในเทคนิคนี้ ใช้สารตั้งต้นในรูปของเกลืออะซิเทรต (acetate salt) เผาแคลไซน์ โดยผลทางความร้อนทำให้สารตั้งต้นเกิดการสลายตัวทางความร้อน และเกิดการทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศ สุดท้ายได้วัสดุสาร โดยส่วนมากเป็นสารประกอบในรูปของออกไซด์ เช่น ZnO , SnO_2 , In_2O_3 และ CeO_2 เป็นต้น ซึ่งความน่าสนใจวิธีนี้ไม่เฉพาะวิธีการเตรียมที่ง่าย และรวดเร็วเท่านั้นแต่ยังสามารถสังเคราะห์วัสดุที่มีขนาดระดับนาโนเมตรได้ ซึ่งตัวอย่างของปฏิกิริยาในการเตรียมโดยวิธีนี้ เช่นการเตรียมวัสดุ ZnO โดยใช้สารตั้งต้นเกลืออะซิเทรตของซิงค์ ซึ่งขั้นตอนการเตรียมแสดงดังภาพที่ 2.37



ภาพที่ 2.37 แสดงขั้นตอนการเตรียมวัสดุ ZnO ด้วยวิธีการสลายตัวทางความร้อนโดยตรง