

บทที่ 5

ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

ในบทนี้เป็นผลการวิจัย และการอภิปรายผล โดยภายหลังจากการเตรียมตัวอย่าง ซึ่งแบ่งรายละเอียดออกเป็นสองส่วน ในส่วนแรกศึกษาการสังเคราะห์วัสดุนาโน ZnO จากผลของการเตรียมในวิธีต่าง ๆ จากนั้นเปรียบเทียบถึงข้อดี และข้อด้อยในแต่ละวิธีของการเตรียมวัสดุนาโน ZnO รวมถึงเลือก และให้เหตุผลวิธีที่นำมาใช้ในการเตรียมนาโน โดยการพิจารณาผลที่นำไปในโครงสร้างหลักของ ZnO ส่วนที่สองสังเคราะห์วัสดุนาโน $Zn_{1-x}A_xO$ เมื่อ A คือ Mg, Co และ Mn ใช้วิธีการเตรียมด้วยการสลายตัวทางความร้อนโดยตรง ซึ่งวัสดุดังกล่าวได้ถูกนำมาศึกษาด้วยเทคนิคต่าง ๆ เพื่อศึกษาองค์ประกอบการเกิดเฟสโครงสร้าง และลักษณะพื้นฐานวัสดุ นอกจากนั้นยังได้ศึกษาสมบัติเฉพาะของวัสดุตัวอย่าง ได้แก่ สมบัติทางแสงและสมบัติทางแม่เหล็ก โดยมีรายละเอียดของผลการวิจัย และอภิปรายผลดังต่อไปนี้

5.1 การสังเคราะห์วัสดุนาโน ZnO โดยการเตรียมในวิธีต่าง ๆ

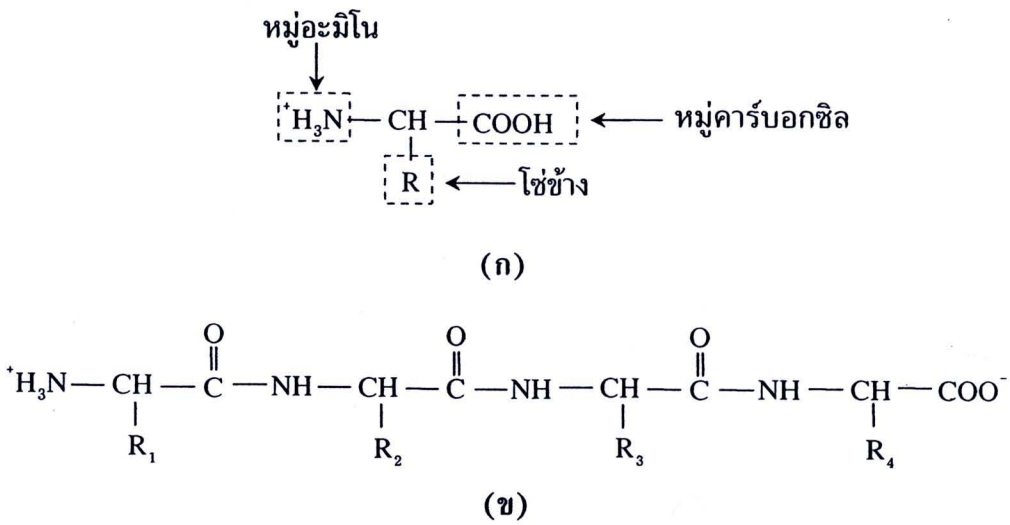
5.1.1 ผลการสังเคราะห์วัสดุนาโน ZnO เมื่อใช้สารละลายไข่ขาวเป็นตัวทำละลาย

การสังเคราะห์วัสดุนาโน ZnO ด้วยวิธีโซล-เจล ซึ่งอาศัยกระบวนการทางพอลิเมอร์เมื่อใช้สารละลายไข่ขาวเป็นตัวทำละลาย วัสดุที่อยู่ในรูปแบบสารตั้งต้น พบว่ามีลักษณะอ่อนนุ่ม และง่ายในการบดละเอียด เนื่องจากละลายไข่ขาวมีสมบัติเหมือนพอลิเมอร์ที่มีสายโซ่ยาว ดังนั้นในขณะที่ทำให้ความร้อนแก่สารละลายเพื่อให้เกิดเป็นเจลนั้น สารละลายไข่ขาวมีหน้าที่สร้างพันธะระหว่างไอออนของโลหะจับกันเป็นโครงข่าย ทำให้อนุภาคที่เตรียมได้มีความเสถียร และลดการตกตะกอน ดังนั้นเมื่อสารละลายเกิดเป็นเจลแห้ง เมื่อนำมาบดจึงได้ผงที่ละเอียด และมีขนาดเล็ก ในเงื่อนไขนี้ใช้อุณหภูมิแคลไซน์ที่ 400, 500 และ 600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในอากาศ

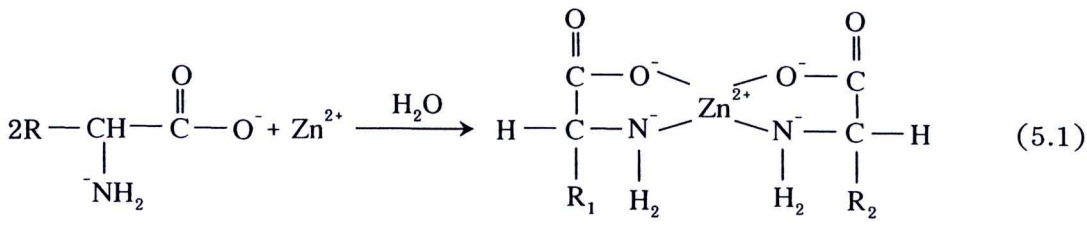
5.1.1.1 การศึกษากลไกการเกิดโครงสร้าง ZnO

การสังเคราะห์วัสดุนาโน ZnO เมื่อใช้สารละลายไข่ขาวเป็นตัวทำละลาย มีขั้นตอนทางเคมีที่ทำให้เกิดโครงสร้างในระดับนาโนมีหลักการคือ เมื่อสารตั้งต้นของ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ละลายในสารละลายไข่ขาวที่มีส่วนประกอบหลักคือ น้ำ และไข่ขาว พบว่าในขั้นตอนแรกเกิดการแตกตัวของอนุภาคโลหะในสารตั้งต้นเป็น Zn^{2+} จากนั้นส่วนของไข่ขาวมีบทบาทสำคัญในการสร้างโครงข่ายที่มีประจุลบไปจับกับประจุบวกของซิงค์ ซึ่งจากการศึกษารายงานวิจัยของ Huntington et al. (2001) พบว่าไข่ขาวเป็นโปรตีนชนิดหนึ่งที่มีองค์ประกอบของโปรตีนหลายชนิด เช่น คอนอัลบูมิน (conalbumin) โอวัลบูมิน (ovalbumin) อะวิดิน (avidin) และไลโซไซม์ (lysozyme) แต่โปรตีนที่มีมากที่สุดคือ โอวัลบูมิน (ovalbumin)

มีถึง 85% ของส่วนประกอบในไข่ขาว จากหน่วยย่อยของโปรตีนที่มีผลในการเกิดโครงสร้างนาโนคือกรดอะมิโน ซึ่งมีโครงสร้างดังแสดงในภาพที่ 5.1(ก) โดยประกอบด้วยหมู่ อะมิโน หมู่คาร์บอกซิล (-COOH) ที่ต่อกับหมู่ CH โดยมีตำแหน่งของ R หรือโซ่ข้างเป็นตัวกำหนดลักษณะของกรดอะมิโนแต่ละชนิด กรณีส่ข้างที่มีสมบัติเป็นกรด ได้แก่กรดกลูตามิก และกรดแอสปาทิก หรือในกรณีส่ข้างไม่มีขั้ว ได้แก่ ไกลซีน อะลานีน ลิวซีน ไอโซลิวซีน และฟีลาอะลานีน เป็นต้น แสดงดังภาพที่ 5.2 จากนั้นเมื่อนำกรดอะมิโนมาต่อกันเป็นโซ่สายยาว (polypeptide) แสดงดังภาพที่ 5.1(ข) ซึ่งทำให้ที่ปลายของโซ่ มีหมู่ H_3N^+ และ COO^- ที่มีไอออนทั้งสองด้าน โดยไอออนอิสระที่เกิดขึ้นนั้น กรดอะมิโนมีการเข้าไปจับ Zn^{2+} ที่แสดงไอออนบวก ซึ่งแตกตัวในขั้นตอนแรกเสมือนเป็นอะตอมกลางในลักษณะแบบล้อมรอบไม่ให้ไอออนที่ยึดอยู่ไปทำปฏิกิริยากับสารตัวอื่นในกรณีนี้ H_3N^+ จะหันด้าน N^- ที่แสดงไอออนลบเข้าไปจับ Zn^{2+} โดยเรียกปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นว่า “คีเลชัน” (chelation) ซึ่งมีหมู่ H_3N^+ และ COO^- ทำหน้าที่เป็น ลิแกนด์¹ (ligand) สามารถเขียนสมการแสดงปฏิกิริยาจากกระบวนการข้างต้นได้ดังแสดงในสมการที่ 5.1

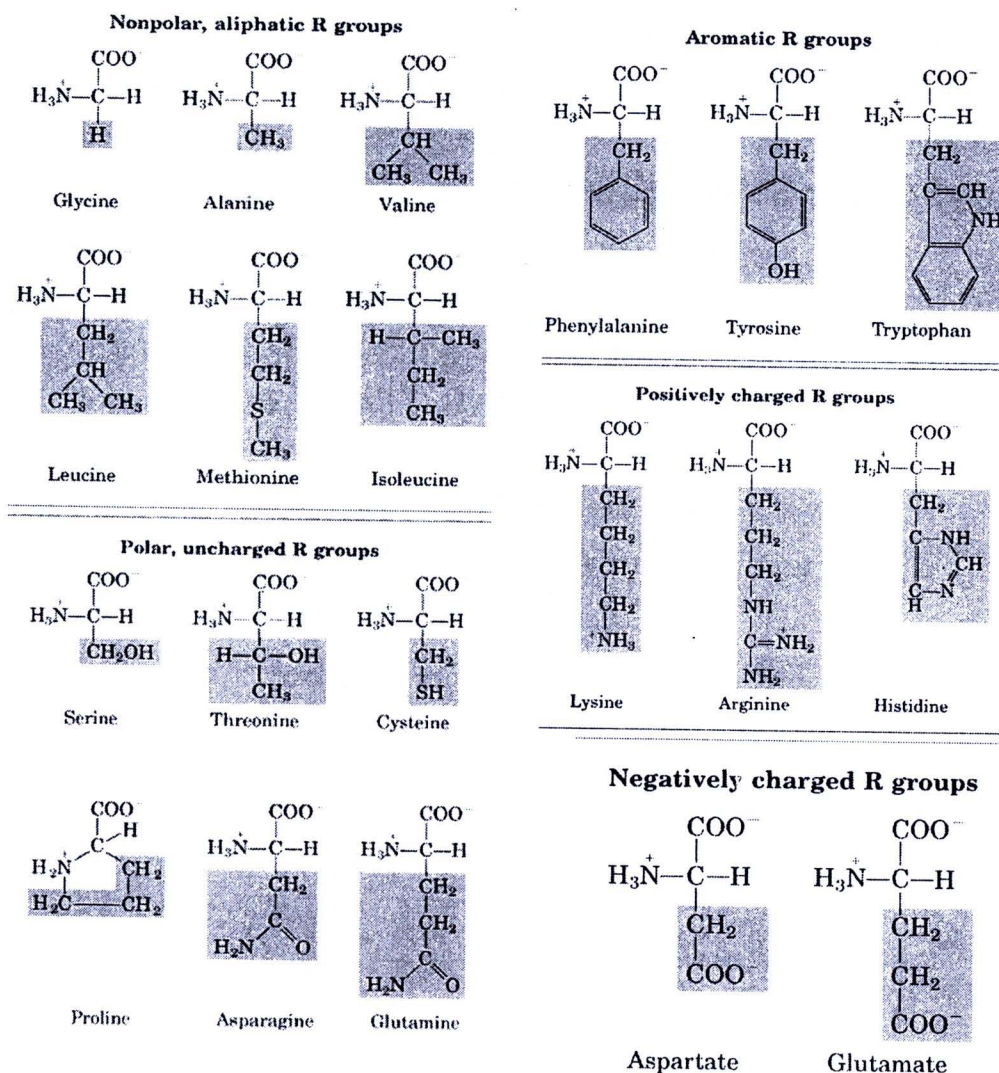


ภาพที่ 5.1 (ก) โครงสร้างของกรดอะมิโน (ข) แสดงการต่อกันของกรดอะมิโนด้วยพันธะเปปไทด์เป็นสายโซ่ยาว (polypeptide)



¹ลิแกนด์ (ligand) หมายถึง อีออน อะตอม หรือโมเลกุลที่เกาะติดกับอะตอมกลาง โดยการสร้างพันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์ ลิแกนด์ส่วนมากมีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูง

เมื่อ Zn^{2+} ถูกหมู่อะมิโนล้อมรอบจับกันเป็นโครงข่าย ในระหว่างกระบวนการนี้สารต้นตมมีลักษณะเป็นเจลเหนียว จากนั้นนำเจลที่ได้ผ่านการอบให้แห้ง และนำไปบดให้ละเอียด สุดท้ายนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูง ขั้นตอนนี้วัสดุจะทำปฏิกิริยากับก๊าซออกซิเจนในอากาศ ซึ่งส่งผลให้โครงสร้างของกรดอะมิโนถูกทำลายด้วยความร้อน เป็นผลให้เกิดการสร้างโครงสร้างผลึกของวัสดุนาโน ZnO ที่มีลักษณะผงสีขาวปรากฏขึ้นมา



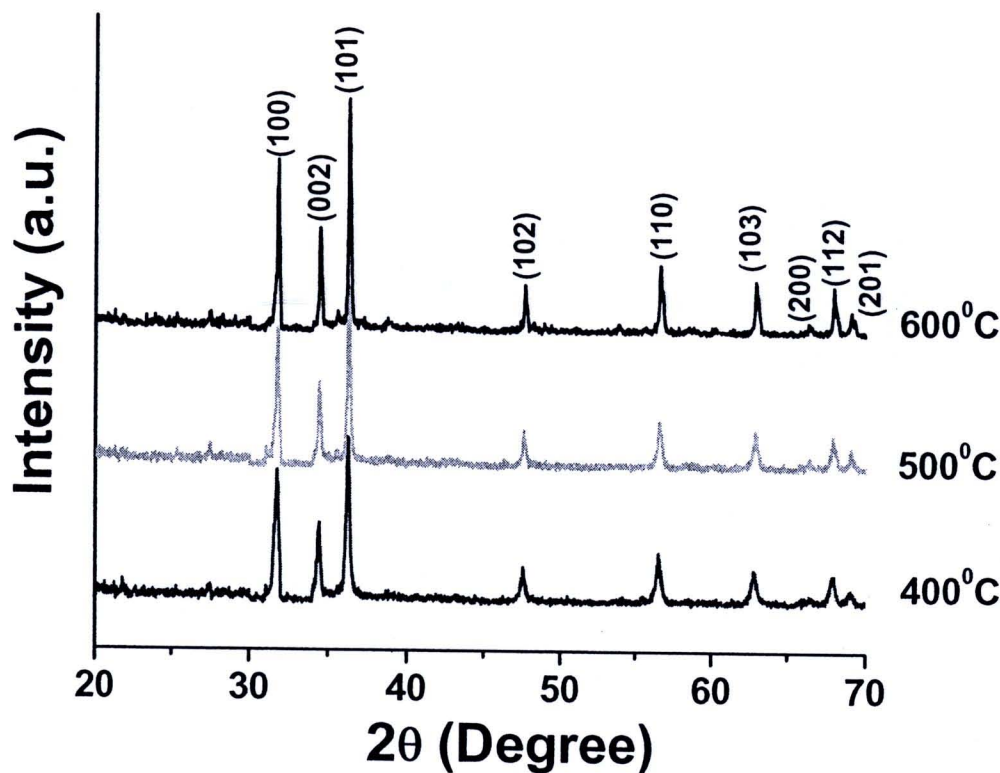
ภาพที่ 5.2 โครงสร้างกรดอะมิโนประเภทต่างๆ

(<http://learners.in.th/file/dawood/view/143692>, 23 พ.ย. 2553)

5.1.1.2 การศึกษาพฤติกรรมการเกิดเฟสโครงสร้างโดยเทคนิค XRD

การศึกษาเฟส และโครงสร้างของวัสดุนาโน ZnO เมื่อใช้สารละลายโซ่ขาวเป็นตัวทำละลาย ซึ่งผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิในช่วง 400–600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในอากาศ โดยเทคนิค XRD ผลการศึกษาแสดงในรูปแบบของกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบน (intensity) กับมุมการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ซึ่งใช้มุม 2θ เริ่มต้น และสิ้นสุดที่ 20–70 องศา ตามลำดับ แสดงดังภาพที่ 5.3 พบว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของวัสดุนาโน ในทุกเงื่อนไขการเผาแคลไซน์สอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐานที่มีโครงสร้างเป็นเฮกซะโกนอลแบบเวอร์ตไซด์ของ ZnO (JCPDS เลขไฟล์ที่ 36-1451) และไม่พบการเกิดเฟสปลอมปนของสารประกอบอื่นๆ จากการศึกษาลักษณะของยอดกราฟ พบว่าความเข้มของยอดกราฟการเลี้ยวเบนสูงขึ้น และความกว้างของกราฟมีลักษณะแคบลง เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์ แสดงถึงความเป็นผลึกเพิ่มมากขึ้นเมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น

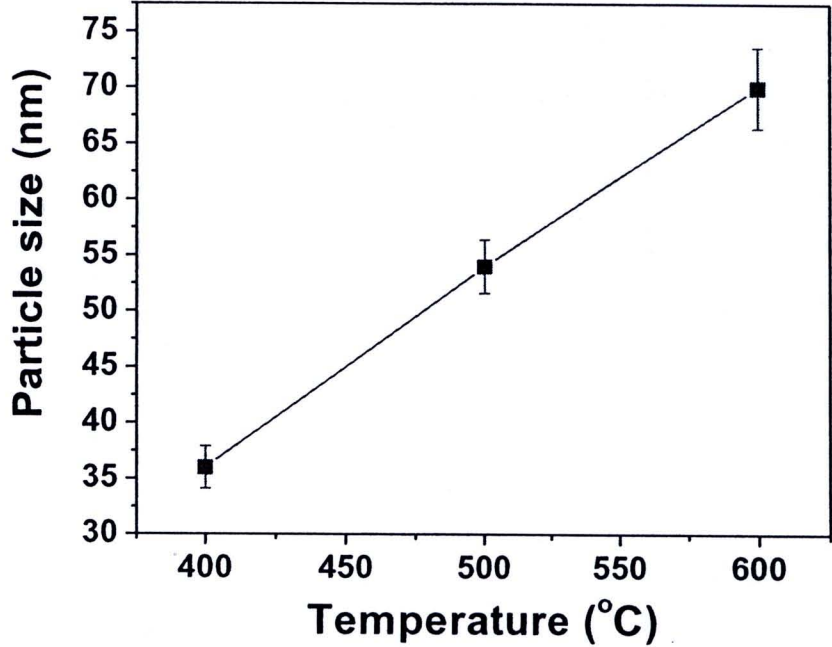
จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์สามารถคำนวณขนาดอนุภาคของวัสดุผงได้ โดยวิธี X-ray line broadening โดยเลือกคำนวณจากการเลี้ยวเบนที่ระนาบ (100), (002), (101) และ (110) ดังแสดงในตารางที่ 5.1 พร้อมค่าคงที่แลตทิซและกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคที่คำนวณได้กับอุณหภูมิที่ใช้แคลไซน์แสดงในภาพที่ 5.4 ซึ่งจากกราฟนี้พบว่าขนาดของอนุภาคเพิ่มมากขึ้นเมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น โดยมีขนาดในช่วง 36 ± 1.9 – 70 ± 3.2 nm กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่แลตทิซ กับอุณหภูมิแคลไซน์แสดงดังภาพที่ 5.5 ซึ่งจากข้อมูลที่ได้มีค่าใกล้เคียงกับค่าคงที่ของแลตทิซมาตรฐานของ ZnO ($a = 0.32488$ nm และ $c = 0.52066$ nm) (JCPDS เลขไฟล์ที่ 36-1451)



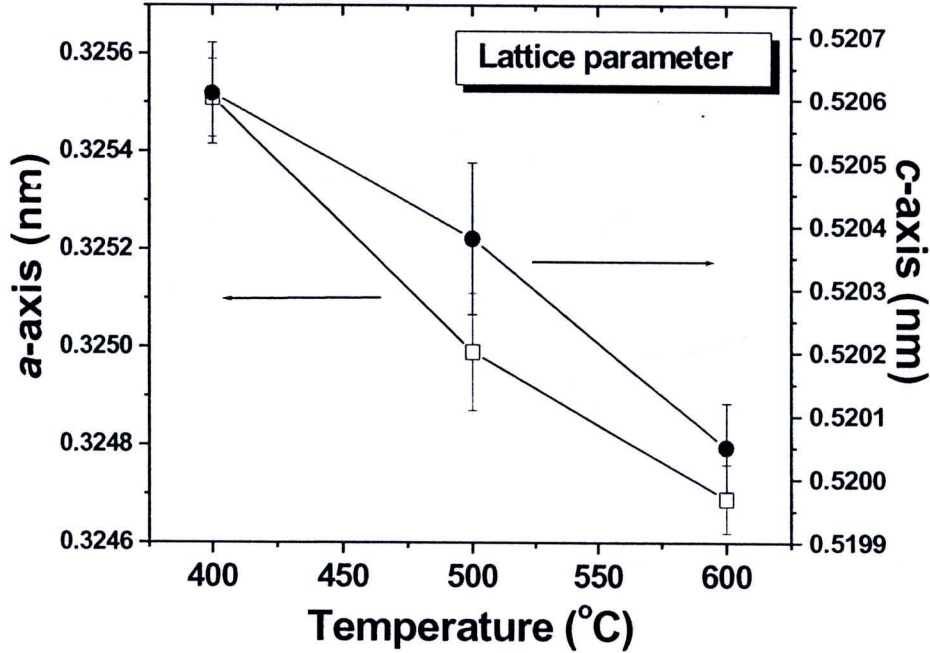
ภาพที่ 5.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุนาโน ZnO โดยเทคนิค XRD แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400, 500 และ600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ตารางที่ 5.1 ขนาดอนุภาค และค่าคงที่แลตทิซของวัสดุนาโน ZnO เมื่อแคลไซน์อุณหภูมิที่ 400, 500 และ600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในอากาศ คำนวณโดยวิธี X-ray line broadening

อุณหภูมิแคลไซน์ (°C)	ขนาดอนุภาค (nm)	ค่าคงที่แลตทิซ (nm)	
		a	c
400	36 ± 1.9	0.32551 ± 0.0008	0.52061 ± 0.0008
500	54 ± 2.4	0.32499 ± 0.0012	0.52038 ± 0.0008
600	70 ± 3.2	0.32469 ± 0.0007	0.52005 ± 0.0007



ภาพที่ 5.4 ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาค กับอุณหภูมิแคลไซน์ของวัสดุนาโน ZnO ที่อุณหภูมิ 400, 500 และ600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



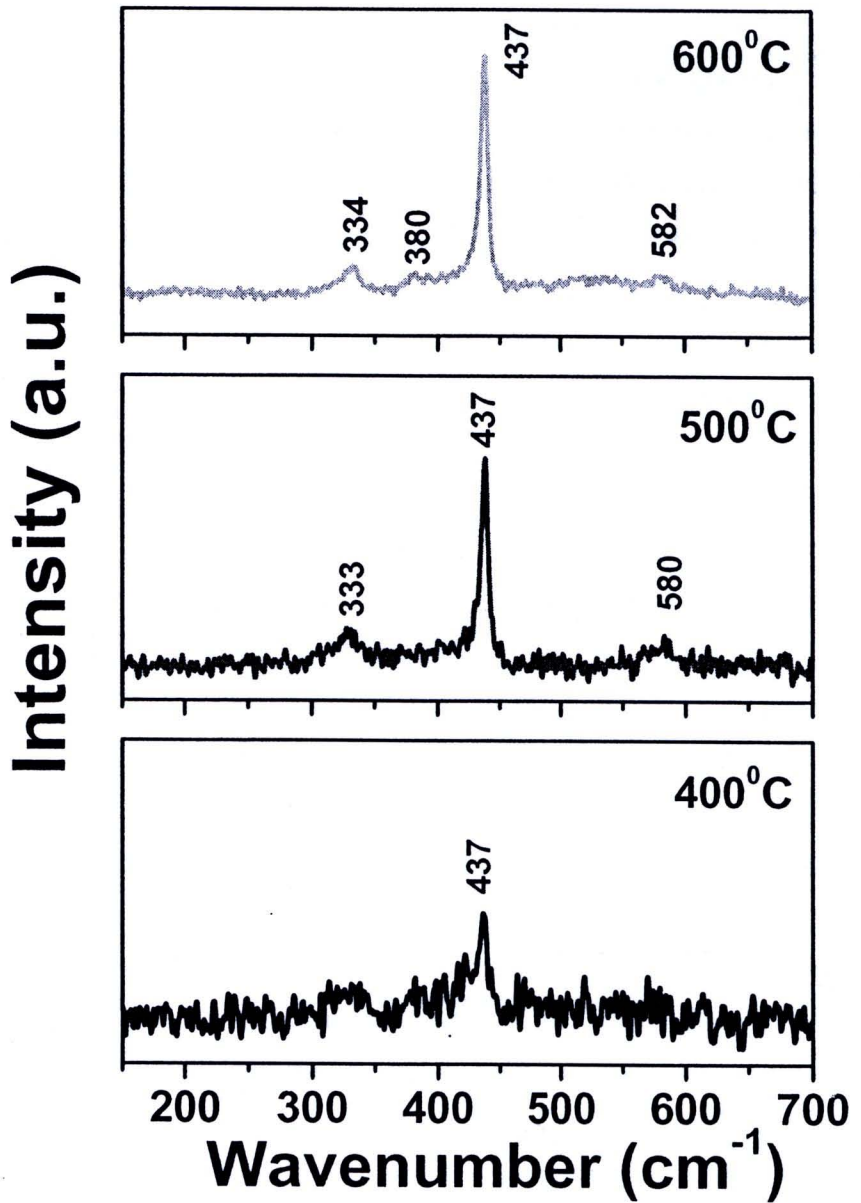
ภาพที่ 5.5 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่แลตทิซ กับอุณหภูมิแคลไซน์ของวัสดุนาโน ZnO ที่อุณหภูมิ 400, 500 และ600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

5.1.1.3 การศึกษาองค์ประกอบเฟสของวัสดุนาโน ZnO โดยเทคนิค Raman

การศึกษาองค์ประกอบเฟสของวัสดุนาโน ZnO เมื่อใช้สารละลายโซ่ขาวเป็นตัวทำละลาย ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ ในช่วง 400–600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในอากาศ โดยเทคนิคการกระเจิงรามาน (Raman scattering) แสดงดังภาพที่ 5.6 จากโครงสร้างแบบเวอร์ตไซต์ของวัสดุ ZnO พบว่ามี space group คือ $C_{6v}^4 (P6_3mc)$ (Damen et al., 1966) ซึ่งสามารถเขียนรูปแบบโหนดของแสง (optical mode) ได้ความสัมพันธ์จัดอยู่ในรูป $\Gamma_{opt} = 1A_1 + 2B_1 + 1E_1 + 2E_2$ (Arguello et al., 1969) เมื่อโหนดการสั่น A_1 and E_1 คือ polar และ split โหนดของโฟนอน (phonon) ที่ตอบสนองต่อแสงแบบตามขวาง (transverse optical : TO) และแบบตามยาว (longitudinal optical : LO) ตามลำดับ โดยทั้ง 2 ค่านี้มีการสั่นของโมเลกุลแบบ Raman-active² และ Infrared-active³ ตามลำดับ ส่วนโหนดการสั่น E_2 และ B_1 คือ nonpolar โหนดของโฟนอน ที่มีการสั่นของโมเลกุลแบบ Raman-active และ Raman-inactive ตามลำดับ จากภาพที่ 5.6 สเปกตรัมรามานที่ได้ในทุกเงื่อนไขการแคลไซน์ พบว่าเกิดพีกที่มีความเข้มของยอดกราฟสูงสุดที่ตำแหน่ง 437 cm^{-1} โดยสังเกตพบว่าการเพิ่มความเข้มของยอดกราฟมีค่าสูงขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์ เมื่อพิจารณาสเปกตรัมรามานที่พิจารณาเฉพาะในแต่ละอุณหภูมิ พบว่าเงื่อนไขแคลไซน์ที่ 400 °C เกิดพีกที่ตำแหน่งเดียวคือ ~437 cm^{-1} ซึ่งต่างจากเงื่อนไขแคลไซน์ที่ 500 และ 600 °C พบว่าเกิดพีกที่ตำแหน่ง ~333 cm^{-1} และ 580 cm^{-1} นอกจากนั้นยังพบว่าการเกิดพีกที่ตำแหน่ง ~380 cm^{-1} ที่เงื่อนไขแคลไซน์ 600 °C จากการเปรียบเทียบสเปกตรัมรามานในฐานข้อมูลของวัสดุตัวอย่าง ZnO (Calleja et al., 1977) พบว่าการเกิดพีกที่ตำแหน่ง 437 cm^{-1} เป็นการยืนยันโหนดการสั่น E_2 ของวัสดุ ZnO ที่มีเฟสโครงสร้างแบบเวอร์ตไซต์ จากนั้นตำแหน่งพีกที่ ~333 cm^{-1} เป็นการระบุการกระเจิงรามานในลำดับที่สอง (second order) โดยโฟนอนที่บริเวณขอบโซน (zone-boundary phonons) ขณะที่การเกิดพีกที่ตำแหน่ง ~380 cm^{-1} เงื่อนไขแคลไซน์ 600 °C เป็นการระบุโหนดการสั่น A_1 แบบ TO สุดท้ายการเกิดพีกที่ตำแหน่ง ~580 cm^{-1} เป็นการระบุโหนดการสั่น E_1 แบบ LO ซึ่งการเกิดโหนดการสั่นนี้ยังยืนยันการเกิดตำหนิ (defect) ในโครงสร้างของวัสดุตัวอย่าง เช่น ช่องว่างของออกซิเจน (oxygen vacancy) และการแทรกที่ของซิงค์ (Zn interstitial) (Rajalakshmi et al., 2000) โดยเมื่อเปรียบเทียบความเข้มของยอดกราฟในโหนดการสั่นที่ยืนยันการเกิดโครงสร้าง ZnO แบบเวอร์ตไซต์ พบว่ายอดกราฟที่ตำแหน่ง E_2 มีค่าสูงกว่าโหนดการสั่นที่ระบุการเกิดตำหนิ $E_1(LO)$ ในทุกเงื่อนไขการแคลไซน์ จึงเป็นการยืนยันในวัสดุนาโน ZnO ที่เตรียมได้มีความบริสุทธิ์ค่อนข้างสูง (Wang et al., 2009)

²Raman-active เกิดจากการเปลี่ยนแปลง polarizability ของโมเลกุลภายในโครงสร้าง

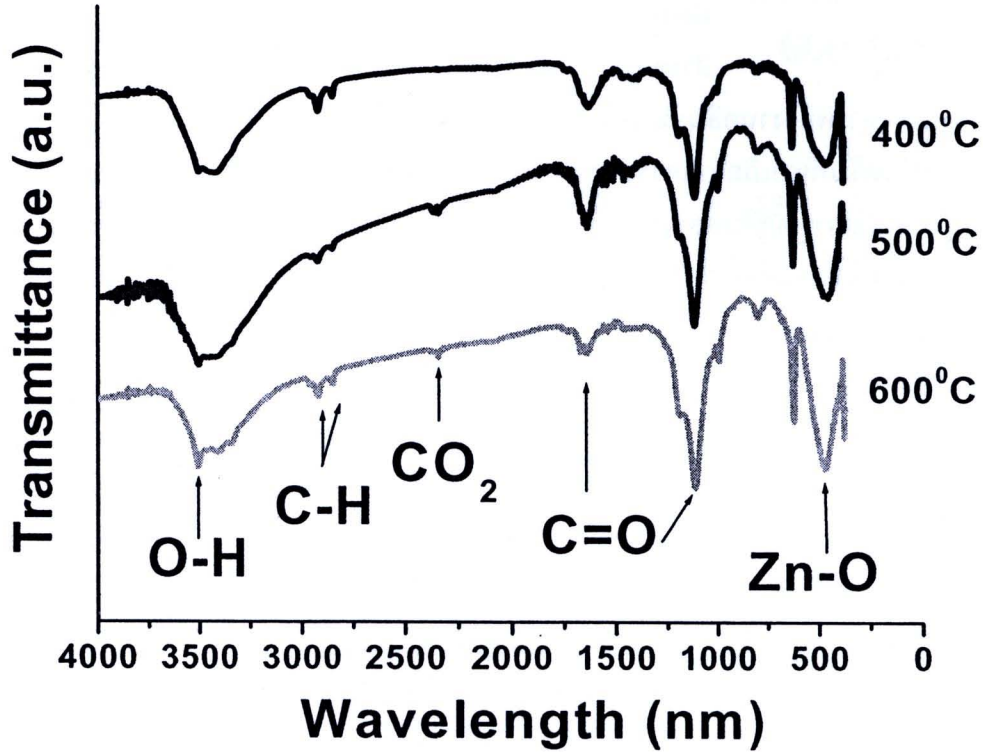
³Infrared-active เกิดจากการเปลี่ยนแปลง dipole moment ของโมเลกุลภายในโครงสร้าง



ภาพที่ 5.6 สเปกตรัมจากเทคนิค Raman ของวัสดุนาโน ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

5.1.1.4 การศึกษาหมู่ฟังก์ชันที่เป็นองค์ประกอบในวัสดุนาโน ZnO โดยเทคนิค FT-IR

สำหรับการศึกษาโดยเทคนิค FT-IR เป็นการวัดค่าการส่งผ่าน (transmittance) พลังงานคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า ในช่วงเลขคลื่นตั้งแต่ $400-4000\text{ cm}^{-1}$ โดยในแต่ละแถบสเปกตรัมที่พบเกิดจากการสั่นของโมเลกุลที่มีการสร้างพันธะกันหรือหมู่ฟังก์ชัน ซึ่งในแต่ละหมู่ฟังก์ชันมีการดูดกลืนพลังงานที่เลขคลื่นต่าง ๆ กัน เป็นลักษณะเฉพาะตัว โดยเรียกตำแหน่งของเลขคลื่นที่เกิดการสั่นนี้ว่าเป็นตำแหน่งของสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด ผลการศึกษาหาหมู่ฟังก์ชันที่มีอยู่ในวัสดุนาโน ZnO ที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิในช่วง $400-600\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยเทคนิค FT-IR แสดงดังภาพที่ 5.7 พบว่าในทุกเงื่อนไขการแคลไซน์ วัสดุนาโน ZnO มีลักษณะเส้นสเปกตรัมการดูดกลืนที่คล้ายคลึงกัน โดยสเปกตรัมการส่งผ่านที่เกิดขึ้นในแต่ละตำแหน่งของเลขคลื่นใด ๆ นั้น สามารถระบุดังตารางที่ 5.2 แสดงให้เห็นว่าวัสดุที่เตรียมได้มีการรวมตัวกันเกิดเป็นโครงสร้างของ ZnO อย่างชัดเจน เนื่องจากในทุกเงื่อนไขการแคลไซน์ ปรากฏเส้นสเปกตรัมการส่งผ่านพลังงานในตำแหน่งเลขคลื่นที่ระบุว่าเป็นการสั่นของพันธะ Zn-O ในโครงสร้างของวัสดุนาโน ZnO ที่ตำแหน่งเลขคลื่น $\sim 452\text{ cm}^{-1}$ นอกจากนี้ในทุกเงื่อนไขยังพบสเปกตรัมที่แสดงถึงการมีอยู่ของหมู่ฟังก์ชัน O-H ที่เลขคลื่น 3500 cm^{-1} หมู่ฟังก์ชัน C-H ที่เลขคลื่น 2920 cm^{-1} หมู่ฟังก์ชัน CO_2 ที่เลขคลื่น 2450 cm^{-1} หมู่ฟังก์ชัน asymmetric C=O stretching modes ที่เลขคลื่น $\sim 1630\text{ cm}^{-1}$ และ หมู่ฟังก์ชัน symmetric C=O stretching modes ซึ่งจากผลการทดลองที่เกิดขึ้นสอดคล้องกับผลงานวิจัยของ Maensiri et al. (2007) ดังนั้นผลการทดลองจากเทคนิค XRD, Raman และ FT-IR เป็นการยืนยันว่าสามารถสังเคราะห์วัสดุนาโน ZnO ที่มีโครงสร้างเป็นเฮกซะโกนอลแบบเวิร์ตไซด์



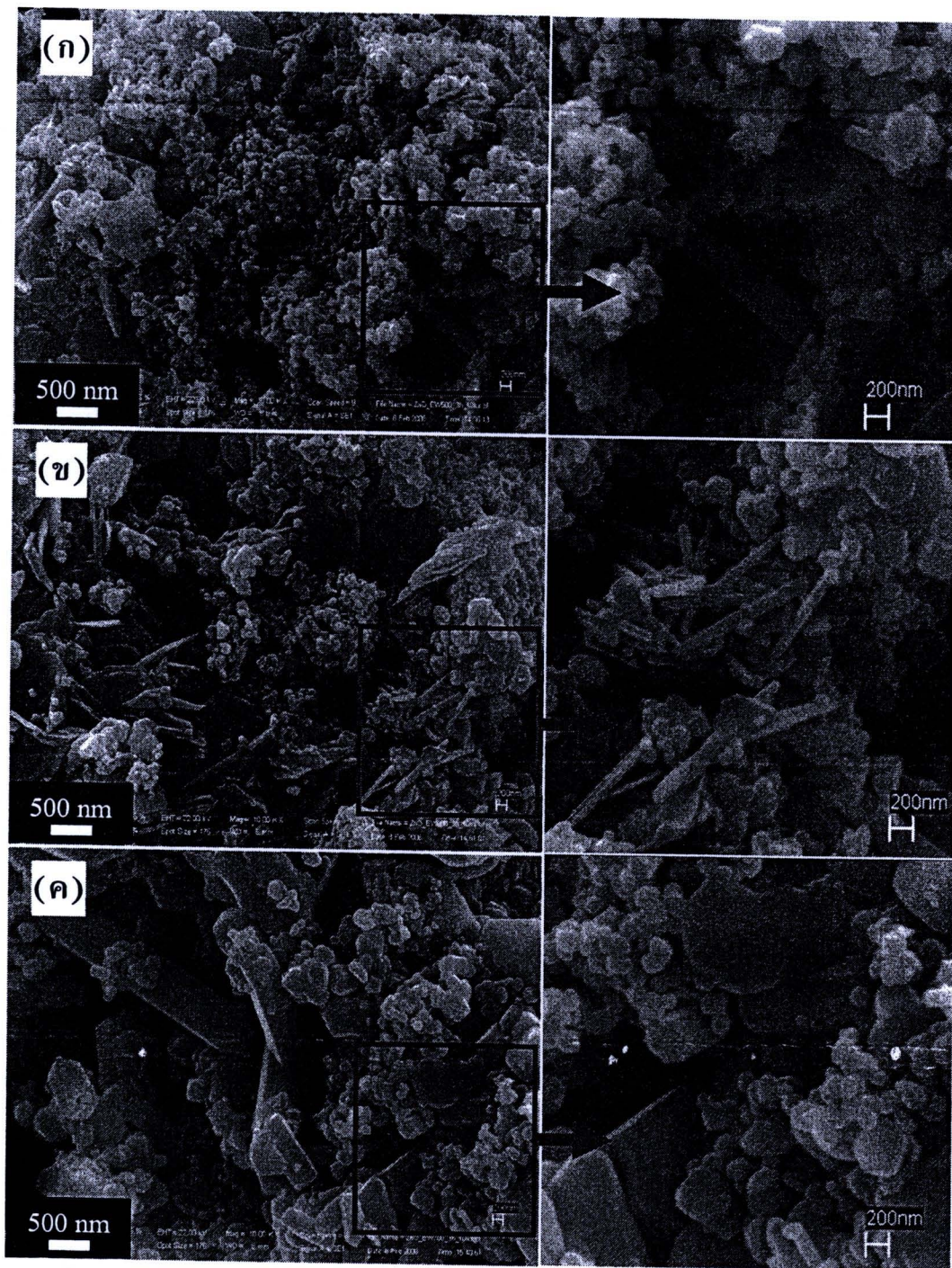
ภาพที่ 5.7 สเปกตรัม FT-IR ของวัสดุนาโน ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ตารางที่ 5.2 ข้อมูลอ้างอิงตำแหน่งเลขคลื่น (wave number) ที่มีการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของหมู่ฟังก์ชันต่างๆ จากกลุ่มวิจัยอื่นๆ

Wave number (cm ⁻¹)	Band assignments	Reference
3400	O-H	Maensiri et al., (2007)
2900	C-H	
1380, 1600	C=O	
2450	CO ₂	
490	Zn-O	
1580, 1430	C-O	Silva et al., (2002)
3000-3600	O-H	
450	Zn-O	
1400, 1588	C=O	Li et al., (2004)
3426	O-H	
1386, 1630	C=O	
472	Zn-O	
3398	O-H	Song et al., (2008)
1229	C-O	
447	Zn-O	

5.1.1.5 ผลการศึกษาสัณฐานวิทยาของวัสดุนาโน ZnO โดยเทคนิค SEM

การศึกษาสัณฐานวิทยาของวัสดุนาโน ZnO ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิในช่วง 400–600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในอากาศ โดยเทคนิค SEM กำลังขยาย 20000 เท่า แสดงดังภาพที่ 5.8 พบว่าวัสดุตัวอย่างทุกเงื่อนไขมีการเกาะตัวกันเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาคขนาดเล็กจำนวนมาก นอกจากนั้นวัสดุตัวอย่างยังมีลักษณะเป็นแท่งขนาดนาโน (nanorods) แสดงดังภาพที่ 5.8 (ภาพขยาย) โดยที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง < 100 nm ขณะที่แท่งนาโนมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 300 nm และมีความยาว ~500–800 nm ที่อุณหภูมิ 500 °C กลุ่มก้อนของอนุภาคมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง < 100 nm ขณะที่แท่งขนาดนาโนมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง ~100–150 nm และมีความยาว 0.5–1 μm และที่อุณหภูมิ 600 °C กลุ่มก้อนของอนุภาคมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง > 100 nm ขณะที่แท่งนาโนมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง ~500–1000 nm และมีความยาว ~1–5 μm ส่วนสาเหตุที่ทำให้วัสดุมีลักษณะของอนุภาคนาโน และแท่งนาโน ปนอยู่ในสารประกอบเดียวกัน เป็นผลของการสลายตัวของสารประกอบของโครงสร้างคิเลตชั้น เนื่องจากในโซ่ขั้วมีกรดอะมิโนหลายรูปแบบ ยกตัวอย่างอย่าง เช่นโอวัลบูมิน สรุปลงในตารางที่ 5.3 ซึ่งเมื่อดูจากโครงสร้างของกรดอะมิโนจากภาพที่ 5.2 สิ่งบ่งบอกความแตกต่างของกรดอะมิโนคือ โซ่ข้าง (R) ดังนั้นโอกาสที่กรดอะมิโนมาจับกับไอออนของซิงค์ในรูปแบบต่าง ๆ ก็มีโอกาสเป็นไปได้สูง เมื่อมีการเผาวัสดุตัวอย่างที่เป็นเจลที่อุณหภูมิสูงจึงส่งผลทำให้วัสดุนาโนมีการเกิดลักษณะที่ไม่มีการเติบโตในเชิงรัศมีทุกทิศทาง (แท่งนาโน) และเกิดผลึกที่มีการเติบโตในเชิงรัศมีทุกทิศทาง (อนุภาคนาโน) หรือ อีกกรณีที่ยืนยันการเกิดแท่งนาโนคือ วัสดุนาโน ZnO โดยพื้นฐานมีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล ซึ่งง่ายในการเกิดผลึกในแนว c-axis จึงเป็นเหตุผลที่ยืนยันว่าวัสดุตัวอย่างมีลักษณะแท่งนาโนเกิดขึ้นจากผลลักษณะสัณฐานวิทยาของวัสดุตัวอย่างที่ได้สอดคล้องกับผลงานวิจัยของ Maensiri et al. (2006)



ภาพที่ 5.8 ภาพถ่าย SEM ของวัสดุนาโน ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ก) 400, (ข) 500 และ (ค) 600 °C เป็น เวลา 2 ชั่วโมง



ตารางที่ 5.3 กรดอะมิโนที่เป็นส่วนประกอบสำคัญของโปรตีนโอวัลบูมิน

กรดอะมิโน	โอวัลบูมิน*
Lysine	6.6
Histidine	4.0
Arginine	5.9
Aspartic Acid	9.4
Threonine	4.5
Serine	8.1
Glutamic Acid	16.1
Proline	3.6
Glycine	3.2
Alanine	5.8
Half Cystine	2.4
Valine	7.1
Methionine	4.9
Isoleucine	7.0
Leucine	10.1
Tyrosin	3.9
Phenylalanine	5.4
Tryptophan	1.2

ที่มา www.neovatech.com

* กรัมต่อ 100 กรัมของโปรตีน

5.1.1.6 การศึกษาสมบัติทางแสงของวัสดุนาโน ZnO โดยเทคนิค UV-vis

การศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของนาโน ZnO ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิในช่วง 400-600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยเทคนิค UV-Vis แสดงดังภาพที่ 5.9 พบว่าลักษณะสเปกตรัมของการดูดกลืนแสงมีความคล้ายคลึงกัน โดยมีการดูดกลืนแสงได้ดีในย่านแสงเหนือม่วง (Ultraviolet : UV) คือที่ความยาวคลื่นต่ำกว่า 400 nm (3.10 eV) และมียอดกราฟของการดูดกลืนที่ความยาวคลื่น ~283 nm (4.38 eV) แสดงดังภาพที่ 5.9(ก) ซึ่งการดูดกลืนแสงของวัสดุนาโน ZnO เกิดจากการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอน (electronic transition) จากแถบวาเลนซ์ (valence band) ไปยังแถบการนำ (conduction band) อีกทั้งผลที่ได้มีค่าใกล้เคียงรายงานของ Maensiri et al. (2006) ที่ศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของวัสดุนาโน ZnO โดยวิธี โซล-เจล พบว่าการดูดกลืนเริ่มต้นที่ความยาวคลื่นต่ำกว่า 400 nm และพบว่าการดูดกลืนมากที่สุดที่ความยาวคลื่น 300 nm แต่อย่างไรก็ตามผลที่ได้ต่างจากรายงานของ Li et al. (2009) ที่รายงานสมบัติของการดูดกลืนทางแสงของวัสดุนาโน ZnO โดยวิธี ultrasound irradiation route ซึ่งมีลักษณะสัณฐานเหมือนดอกไม้ (flower-like) พบว่าการดูดกลืนแสงมากที่สุดที่ความยาวคลื่น 371 nm

จากการคำนวณค่าช่องว่างแถบพลังงานพบว่าเป็นแบบตรง (direct energy) ซึ่งผลจากการคำนวณค่าช่องว่างแถบพลังงานของวัสดุตัวอย่าง โดยใช้สมการ $\alpha h\nu = E_D (h\nu - E_g)^{1/2}$ เมื่อ α คือ สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง, $h\nu$ คือ พลังงานโฟตอน, E_g คือ ช่องว่างแถบพลังงาน, E_D คือ ค่าคงที่ (= 1) พบว่าค่า E_g ของวัสดุที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 °C มีค่าเท่ากับ 2.97, 2.90 และ 3.00 eV ตามลำดับ แสดงดังภาพที่ 5.9(ข) E_g ที่คำนวณได้พบว่ามีค่าต่ำกว่าค่า E_g ของวัสดุ ZnO จากรายงานของ Zu et al. (1997) E_g มีค่าประมาณ 3.37 eV และในรายงานงานของ Ashkarrana et al. (2009) E_g มีค่าประมาณ 3.4 eV เป็นต้น ซึ่งเหตุผลที่ทำให้ค่าแถบพลังงานที่ได้จากการทดลองมีค่าที่ต่ำกว่าค่าแถบพลังงานมาตรฐานของวัสดุ ZnO คือ ~3.37 eV (Pearson et al., 2003) เนื่องจากเป็นผลของตำหนิ (defect) ภายในโครงสร้างของตัวอย่างเช่น ช่องว่างของออกซิเจน และการแทรกที่ของซิงค์ ซึ่งยืนยันสามารถยืนยันด้วยเทคนิค Raman อภิปรายผลในหัวข้อที่ 5.1.1.3 เมื่อนำผลของตำหนิทั้ง 2 มาเขียนเป็นสมการในรูปสัญลักษณ์ของ ครอบเกอร์-วังก์ (Kroger-Vink Notation) สามารถแสดงดังสมการที่ 5.2-5.6

สมการที่ 5.2-5.3 แสดงการเกิดตำหนิเนื่องจากการแทรกที่ของซิงค์ จากปฏิกิริยาพบว่าโครงสร้างวัสดุเกิดความไม่สมบูรณ์แบบเฟรนเคิล (frenkel imperfection) จากสมการที่ 5.2 โดยที่ Zn_i^X แทนอะตอมของซิงค์ที่แทรกอยู่และ V_{Zn}^X แทนช่องว่างของซิงค์ที่เกิดจากการเปลี่ยนตำแหน่ง



เมื่อพิจารณาอะตอมของซิงค์ที่แทรกสามารถเกิดปฏิกิริยาไอออไนเซชัน (Ionization reaction) ส่งผลให้เกิดตัวพาประจุ (charge carrier) แสดงดังสมการที่ 5.3 และ 5.4

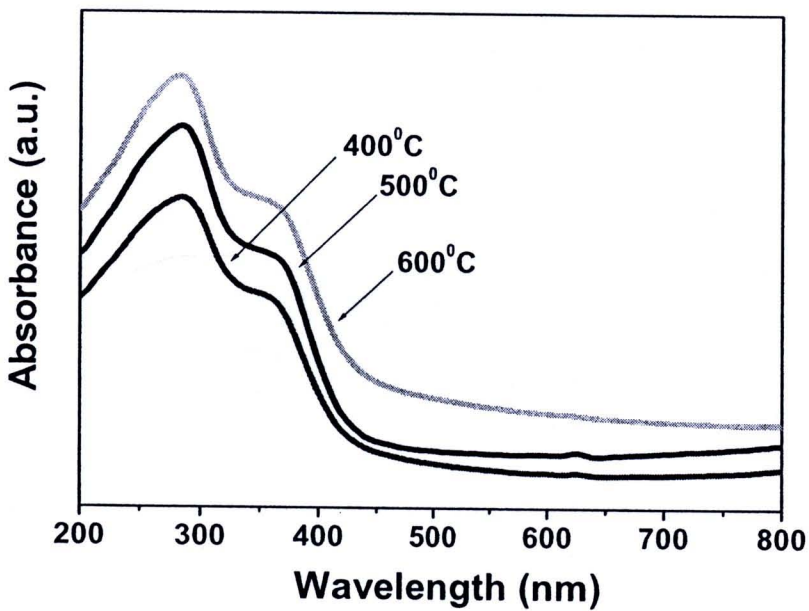


สมการที่ 5.5 และ 5.6 แสดงการเกิดตำหนิช่องว่างของออกซิเจน เมื่อพิจารณาช่องว่างของออกซิเจน สามารถเกิดปฏิกิริยาไอออไนเซชัน และส่งผลให้เกิดตัวพาประจุ

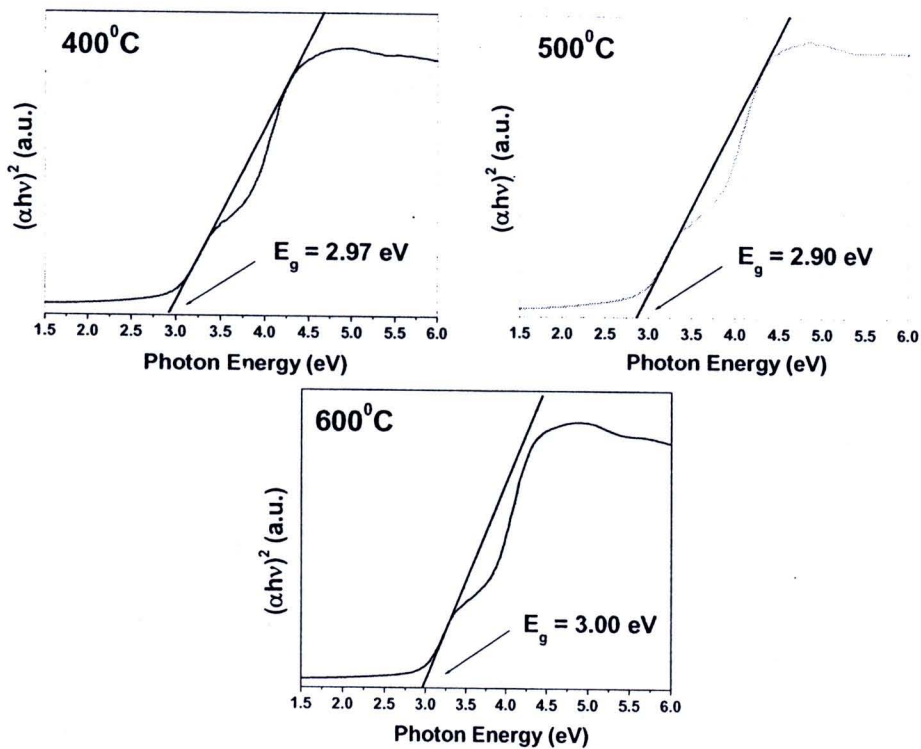


จากการเกิดตัวพาประจุที่เกิดขึ้นในโครงสร้างส่งผลทำให้เกิดระดับพลังงานของชั้นโดเนอร์ (donor level) แสดงดังภาพที่ 5.10 จึงเป็นสาเหตุหลักของการเลื่อนระดับพลังงานในการดูดกลืนแสงในระดับพลังงานที่สั้นลง ส่งผลทำให้ค่าแถบพลังงานจากงานวิจัยมีค่าที่ต่ำลง (Mende et al., 2007) จากการศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของวัสดุนาโน ZnO พบว่าปัจจัยที่ทำให้การดูดกลืนแสง และค่าช่องว่างแถบพลังงานมีค่าที่แตกต่างกันมาจากลักษณะสัณฐาน ขนาดของอนุภาค และตำหนิภายในโครงสร้าง (Chen et al., 2006)

(ก)



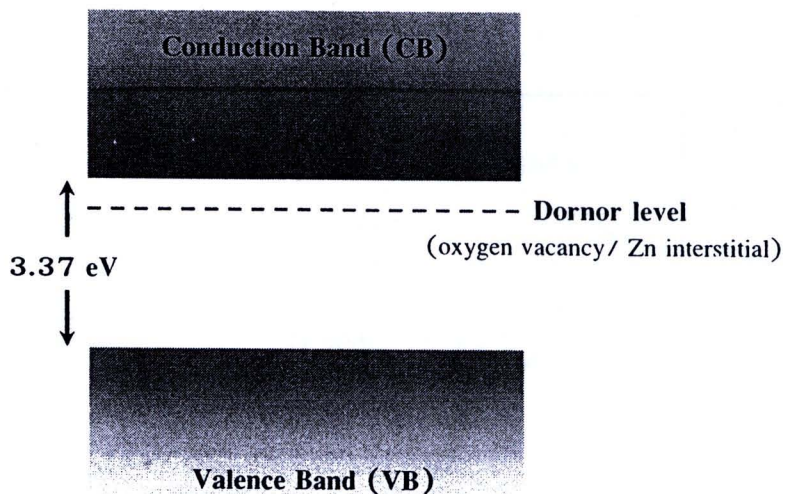
(ข)



ภาพที่ 5.9 สมบัติการดูดกลืนแสงของวัสดุนาโน ZnO โดยเทคนิค UV-vis

(ก) สเปกตรัมการดูดกลืนแสง

(ข) ช่องว่างแถบพลังงาน



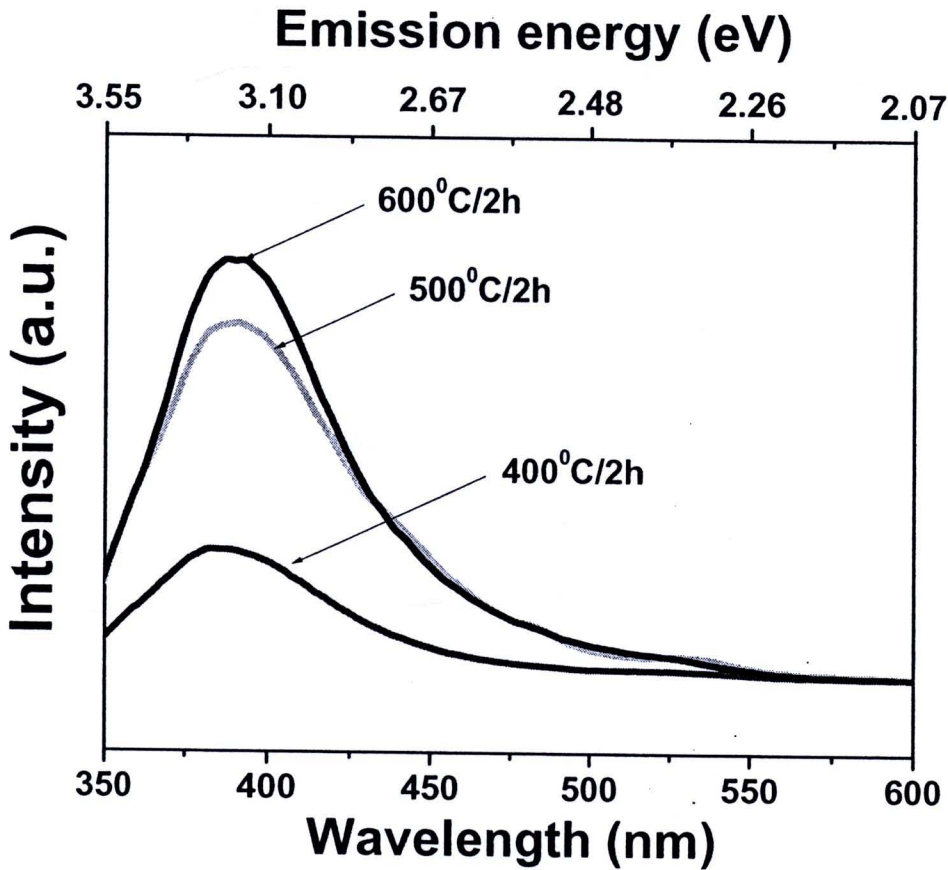
ภาพที่ 5.10 แถบช่องว่างพลังงานของวัสดุ ZnO ที่แสดงระดับพลังงานของชั้นโดเนอร์ (donor level) เมื่อมีตำหนิในโครงสร้าง

5.1.7 การศึกษาสมบัติทางแสงของวัสดุ ZnO โดยเทคนิค PL

ผลการศึกษาสมบัติการเปล่งแสงของวัสดุ ZnO ที่ผ่านการเคลือบที่อุณหภูมิในช่วง 400–600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยเทคนิค Photoluminescence (PL) ที่อุณหภูมิห้อง โดยทำการกระตุ้นสารตัวอย่างด้วยเลเซอร์ซีนอน (Xenon laser) ความยาวคลื่นที่เกิดการดูดกลืนเรียกว่า absorption หรือ excitation wavelength (λ_{ex}) เท่ากับ 325 nm และรังสีที่เปล่งออกมาที่ความยาวคลื่นซึ่งเรียกว่า emission wavelength (λ_{em}) แสดงดังภาพที่ 5.11 จากสเปกตรัมที่ได้พบว่าในทุกเงื่อนไขการเคลือบเกิดพีคที่มีความเข้มของยอดกราฟสูงสุดที่ความยาวคลื่นของรังสีที่เปล่งออกในช่วงเหนือม่วง คือ ~390 nm (3.18 eV) และสังเกตพบว่าการเปล่งแสงของยอดกราฟมีค่าสูงขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเคลือบ การเปล่งรังสีออกในช่วงเหนือม่วงนั้น เป็นผลมาจาก เอกซิตอน⁴ รีคอมบิเนชัน (exciton recombination) ส่งผลให้เกิดการเปล่งแสงใกล้ขอบแถบการนำ (near-band edge emission) ของวัสดุ ZnO (Lyu et al., 2002; Bergman et al., 2004) แต่อย่างไรก็ตามยังเกิดพีคที่มีความเข้มของยอดกราฟต่ำที่ความยาวคลื่นของรังสีที่เปล่งออก ในช่วงแถบสีเขียว (green band) คือ ~535 nm (2.32 eV) ซึ่งเป็นผลจากการไอออไนเซชันของช่องว่างออกซิเจน ($V_o^\bullet$) ภายในโครงสร้างวัสดุ ZnO เขียนดังสมการที่ 5.5 และ 5.6 (Monticone et al., 1998; Vanheusden et al., 1996) ในขณะที่ความเข้มของยอดกราฟสูงสุดของรังสีที่เปล่งออกในช่วงเหนือม่วง บ่งบอกถึงวัสดุ ZnO ที่เตรียมได้มีความบริสุทธิ์ค่อนข้างสูง

⁴เอกซิตอน (exciton) คือ ปรากฏการณ์ เมื่อได้รับการกระตุ้นจากภายนอกอย่างมีประสิทธิภาพเพียงพอ ทำให้อิเล็กตรอนกระโดดจากชั้นนอกสุดที่มีอิเล็กตรอนอยู่ หรือ เวเลนซ์ แบนด์ ไปสู่ชั้นว่างเปล่าที่เรียกว่า คอนดักชัน แบนด์ ทำให้เกิดหลุมบวก (positively charged hole) ในเวเลนซ์ แบนด์ และมีจำนวนอิเล็กตรอนเพิ่มขึ้นใน คอนดักชัน แบนด์

(Maensiri et al. 2006) จากผลการศึกษาสมบัติทางแสงด้วยเทคนิค UV-vis และ PL สรุปได้ว่านาโน ZnO ที่เตรียมได้นั้นมีโครงสร้างเฮกซะโกนอลแบบเวิร์ตไซต์ นอกจากนี้ยังยืนยันการเกิดตำหนิภายในโครงสร้างของวัสดุจริง



ภาพที่ 5.11 สเปกตรัมจากเทคนิค Photoluminescence ของวัสดุนาโน ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 °C เป็น เวลา 2 ชั่วโมง

5.1.2 ผลการสังเคราะห์วัสดุนาโน ZnO โดยใช้สารละลายว่านหางจะเข้เป็นตัวทำละลาย งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการสังเคราะห์วัสดุนาโน ZnO ด้วยวิธีโซล-เจล ซึ่งอาศัยกระบวนการทางพอลิเมอร์โดยใช้สารละลายว่านหางจะเข้เป็นตัวทำละลาย จากการสังเคราะห์วัสดุที่อยู่ในรูปแบบสารตั้งต้น พบว่ามีลักษณะอ่อนนุ่มและง่ายในการบดละเอียด เนื่องจากสารละลายไข่ขาวมีสมบัติเหมือนพอลิเมอร์ที่มีสายโซ่ยาว ดังนั้นในขณะให้ความร้อนแก่สารละลายเพื่อให้เกิดเป็นเจลนั้น ว่านหางจะเข้มีหน้าที่สร้างพันธะระหว่างประจุของโลหะจับกันเป็นโครงข่าย ส่งผลให้อนุภาคของวัสดุมีความเสถียร และลดการตกตะกอน ดังนั้นเมื่อสารละลายเกิดเป็นเจลแห้ง เมื่อนำมาบดจึงได้ผงที่ละเอียด และมีขนาดเล็ก ในเงื่อนไขนี้ใช้อุณหภูมิแคลไซน์ 400, 500 และ 600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในอากาศ

5.1.2.1 การศึกษากลไกการเกิดโครงสร้าง ZnO

การสังเคราะห์วัสดุนาโน ZnO ด้วยสารละลายว่านหางจะเข้ โดยขั้นตอนทางเคมีที่ทำให้เกิดโครงสร้างในระดับนาโนมีหลักการคือ เมื่อสารตั้งต้นของ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ละลายในสารละลายว่านหางจะเข้ที่มีส่วนประกอบหลักคือ น้ำ และว่านหางจะเข้ พบว่าในขั้นตอนแรกเกิดการแตกตัวของอนุภาคโลหะในสารตั้งต้นเป็น Zn^{2+} จากนั้นว่านหางจะเข้จะมีบทบาทสำคัญในการสร้างโครงข่ายที่มีประจุลบไปจับกับประจุบวกของซิงค์ ซึ่งจากการศึกษาในรายงานวิจัยของ Hamman et al. (2008) ได้ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของว่านหางจะเข้ พบว่ามีส่วนประกอบหลายชนิดเช่น เอนไซม์ (Enzymes) คาร์โบไฮเดรต (Carbohydrate) แซคคาไรด์ (Saccharides) สารประกอบอนินทรีย์ (Inorganic compounds) วิตามิน (Vitamins) และกรดอะมิโน (Amino acids) ซึ่งรายละเอียดส่วนประกอบของว่านหางจะเข้สรุปดังตารางที่ 5.4 จากการอภิปรายผลในหัวข้อที่ 5.1.1.1 ได้อธิบายในส่วนของกรดอะมิโนที่มีผลในการทำปฏิกิริยาในการจับ Zn^{2+} ที่เกิดการแตกตัวในขั้นตอนแรกเสมือนเป็นอะตอมกลางในลักษณะแบบล้อมรอบ แสดงดังภาพที่ 5.1 ซึ่งในวิธีการเตรียมวัสดุนาโน ZnO โดยใช้สารละลายว่านหางจะเข้ก็ใช้กลไกในการทำให้เกิดโครงสร้างในลักษณะนี้เช่นกัน แต่สิ่งที่ต่างกันคือชนิดของกรดอะมิโนในโครงสร้างของไข่ขาว และว่านหางจะเข้ จากปัจจัยนี้เองจึงส่งผลถึงลักษณะฐานวิทยาศาสตร์ที่จะอธิบายในหัวข้อถัดไป

ตารางที่ 5.4 ตารางสรุปสารประกอบในว่านหางจระเข้

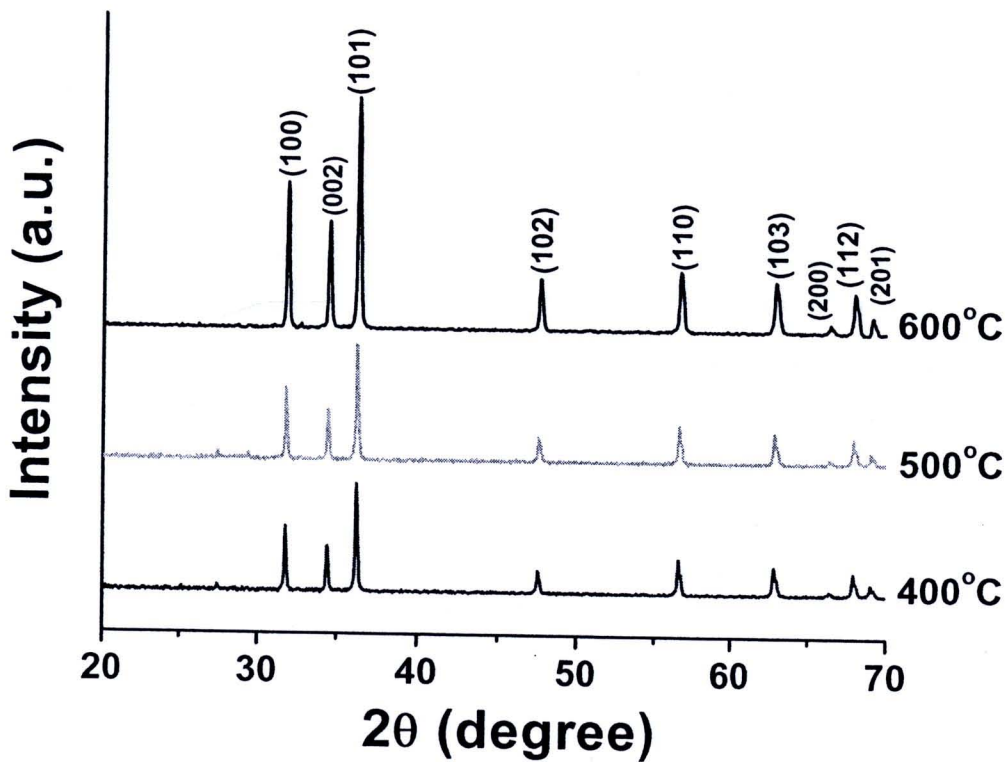
องค์ประกอบทางเคมีใน ว่านหางจระเข้	สารประกอบ
Anthraquinones/anthrones	Aloe-emodin, aloetic-acid, anthranol, isobarbaloin, emodin
Carbohydrates	Pure mannan, acetylated mannan, acetylated glucomannan, glucogalactomannan, galactan, galactogalacturan, arabinogalactangalacto, glucoarabinomannan, pectic substance, xylan, cellulose
Enzymes	Alkaline phosphatase, amylase, carboxypeptidase, catalase, cyclooxygenase, lipase, oxidase, cyclooxygenase, lipase, oxidase, phosphoenolpyruvate carboxylase, superoxide dismutase
Inorganic compounds	Calcium, chlorine, chromium, copper, iron, magnesium, manganese, potassium, phosphorous, sodium, zinc
Non-essential and essential amino acids	Alanine, arginine, aspartic acid, glutamic acid, glycine, histidine, hydroxyproline, isoleucine, leucine, lysine, methionine, phenylalanine, proline, threonine, tyrosine, valine
Proteins	Lectins, lectin-like substance
Saccharides	Mannose, glucose, <i>L</i> -rhamnose, aldopentose
Vitamins	B1, B2, B6, C, β -carotene, choline, folic acid, α -tocopherol

(ดัดแปลงจาก Hamman et al., 2008)

5.1.2.2 การศึกษาพฤติกรรมการเกิดเฟสโครงสร้างโดยเทคนิค XRD

การศึกษาเฟสและโครงสร้างของวัสดุนาโน ZnO เมื่อใช้สารละลายว่านหางจระเข้เป็นตัวทำละลาย ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิในช่วง 400–600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในอากาศ โดยเทคนิค XRD ได้แสดงผลในภาพที่ 5.12 ผลการทดลองพบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุนาโน ในทุกเงื่อนไขการเผาแคลไซน์สอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐานมาตรฐานของโครงสร้างเฮกซะโกนอลแบบเวอร์ตไซต์ของวัสดุ ZnO (JCPDS เลขไฟล์ที่ 36-1451) และไม่พบการเกิดเฟสปลอมปนของสารประกอบอื่น ๆ จากการศึกษาลักษณะของยอดกราฟ พบว่าความเข้มของยอดกราฟการเลี้ยวเบนสูงขึ้น และความกว้างของกราฟมีลักษณะแคบลง เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์ พบว่าวัสดุมีความเป็นผลึกเพิ่มมากขึ้น จากผลข้างต้นที่ได้มีลักษณะคล้ายกับการศึกษาเฟส และโครงสร้างของวัสดุนาโน ZnO ที่เตรียมโดยใช้สารละลายไซขาวเป็นตัวทำละลาย แสดงดังหัวข้อที่ 5.1.1.2

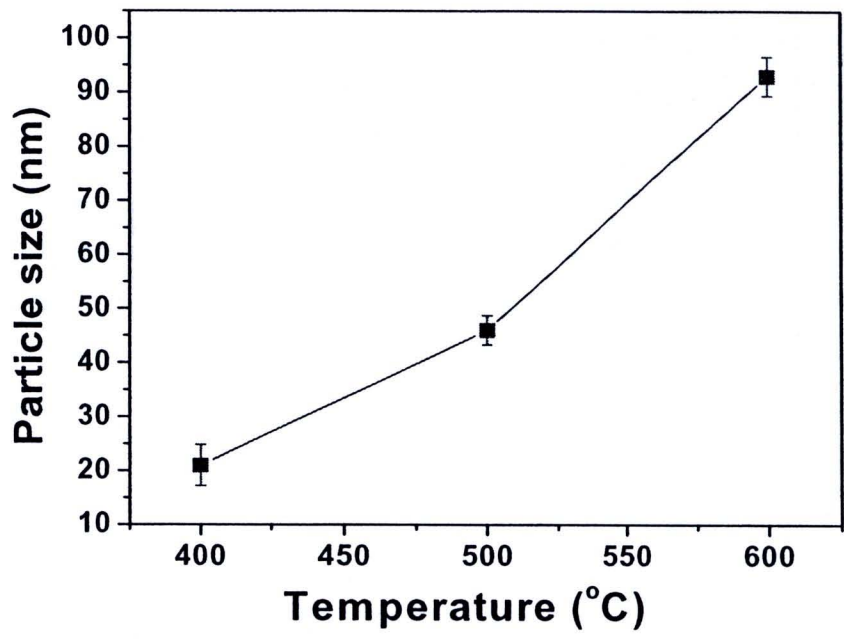
จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์สามารถคำนวณขนาดอนุภาคของวัสดุผงได้ โดยวิธี X-ray line broadening โดยเลือกคำนวณจากการเลี้ยวเบนจากระนาบ (100), (002), (101) และ (110) แสดงดังตารางที่ 5.5 และเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ดังภาพที่ 5.13 ซึ่งจากกราฟนี้พบว่าขนาดของอนุภาคเพิ่มมากขึ้นเมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งมีขนาดในช่วง 21 ± 3.8 – 93.0 ± 3.6 nm สำหรับผลการคำนวณหาค่าคงที่แลตทิซ แสดงดังตารางที่ 5.5 และเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ดังภาพที่ 5.14 จากข้อมูลที่ได้พบว่ามีความใกล้เคียงกันกับค่าคงที่แลตทิซของ ZnO ($a = 0.32488$ nm และ $c = 0.52066$ nm) (JCPDS เลขไฟล์ที่ 36-1451)



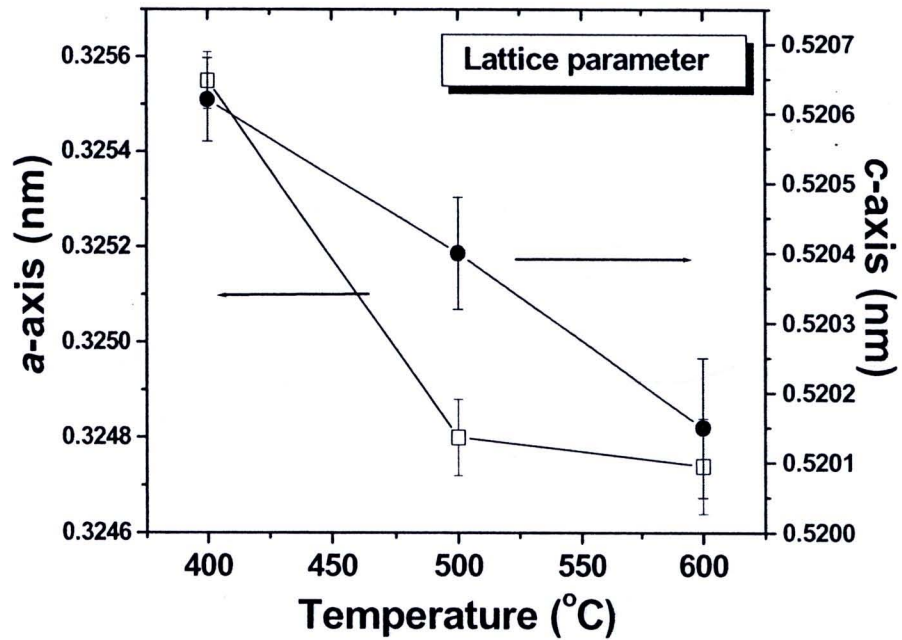
ภาพที่ 5.12 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ จากเทคนิค XRD ของวัสดุนาโน ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400, 500 และ600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ตารางที่ 5.5 ขนาดอนุภาค และค่าคงที่แลตทิซของวัสดุนาโน ZnO เมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400, 500 และ600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในอากาศ คำนวนโดยวิธี X-ray line broadening

อุณหภูมิแคลไซน์ (°C)	ขนาดอนุภาค (nm)	ค่าคงที่แลตทิซ (nm)	
		a	c
400	21 ± 3.8	0.32555 ± 0.0006	0.52062 ± 0.0006
500	46 ± 2.7	0.32480 ± 0.0008	0.52040 ± 0.0008
600	93 ± 3.6	0.32474 ± 0.0010	0.52015 ± 0.0010



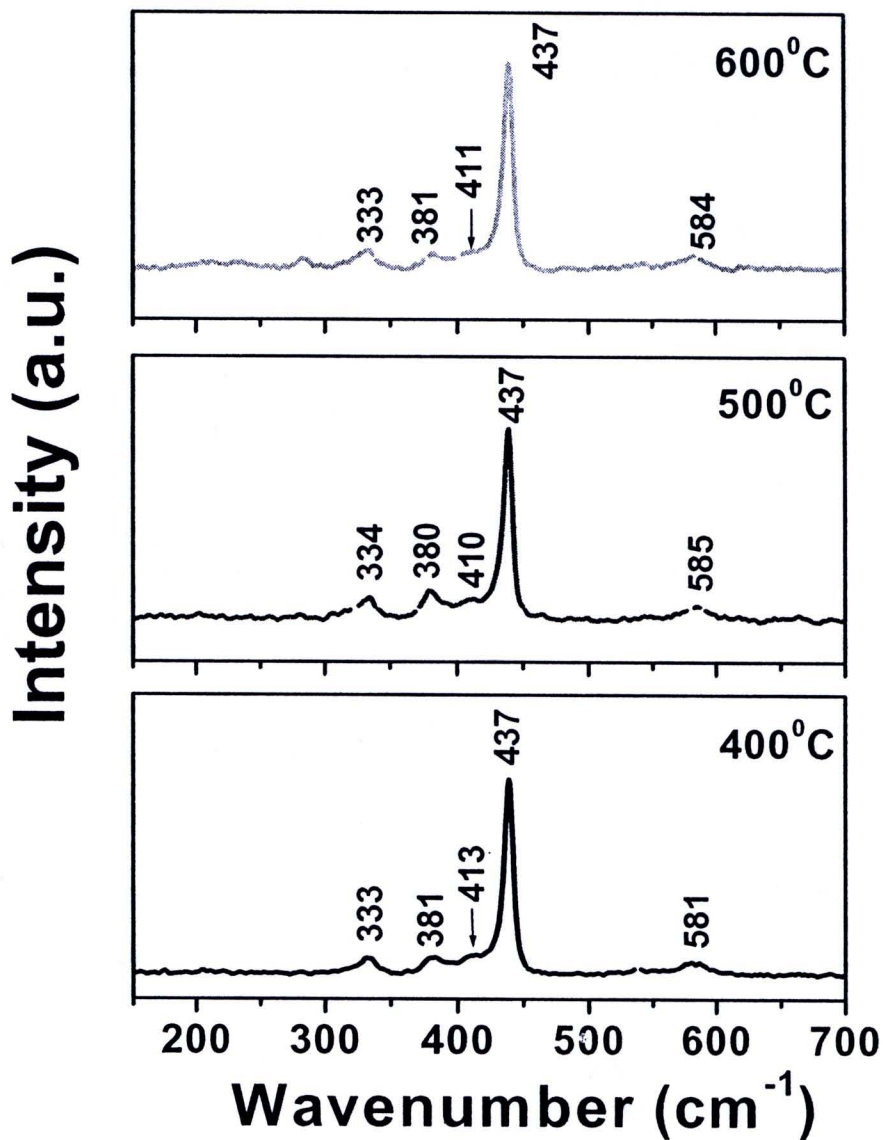
ภาพที่ 5.13 ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาค กับอุณหภูมิแคลไซน์ของวัสดุนาโน ZnO ที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



ภาพที่ 5.14 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่แลตทิซ กับอุณหภูมิแคลไซน์ของวัสดุนาโน ZnO ที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

5.1.2.3 การศึกษาองค์ประกอบเฟสของวัสดุนาโน ZnO โดยเทคนิค Raman

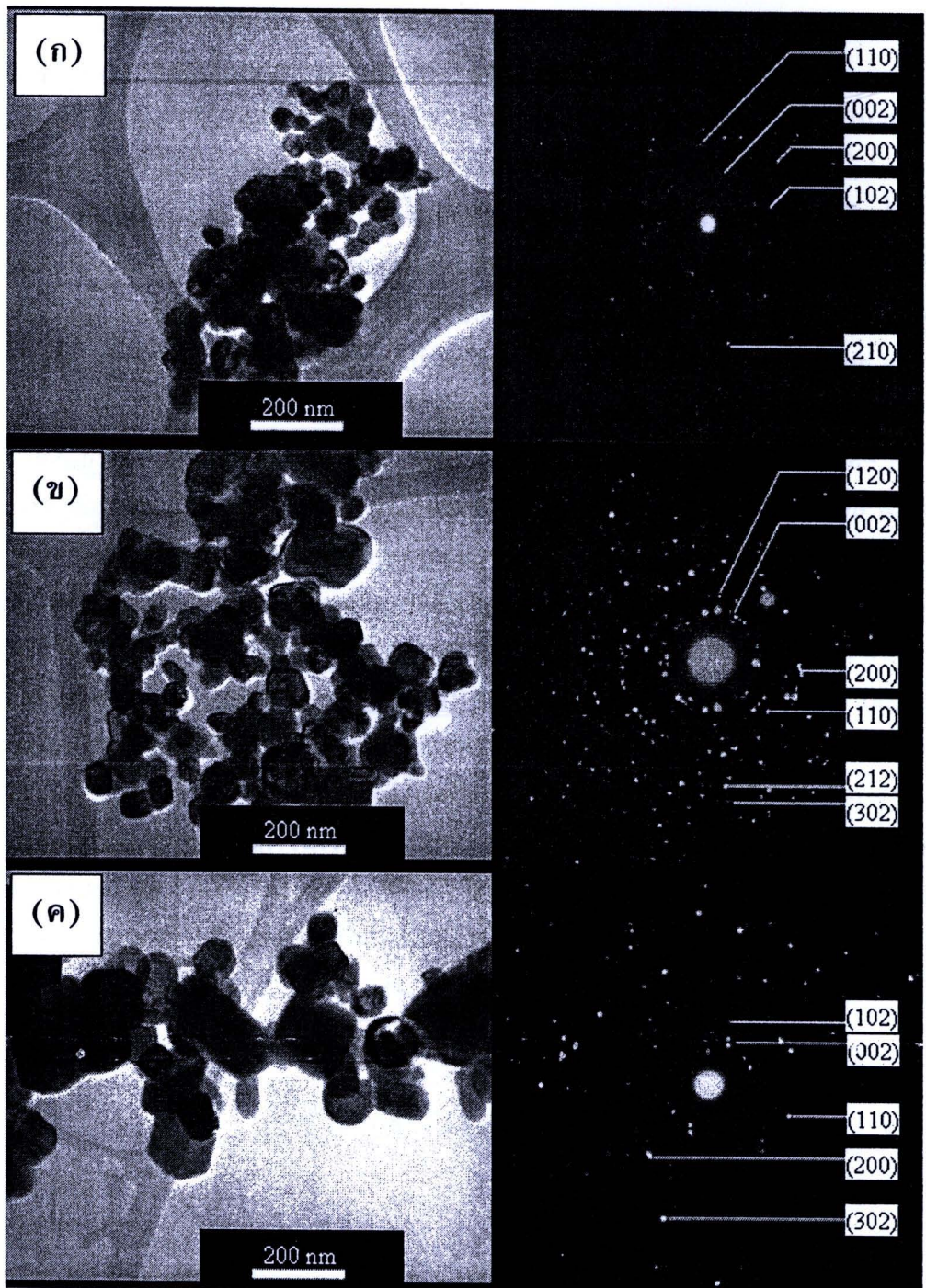
การศึกษาองค์ประกอบเฟสของวัสดุนาโน ZnO เมื่อใช้สารละลายว่านหางจระเข้ทำละลาย แคลไซน์ที่อุณหภูมิในช่วง 400–600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในอากาศ โดยเทคนิคการกระเจิงรามานได้ผล แสดงดังภาพที่ 5.15 จากภาพสเปกตรัมรามานที่ได้ในทุกเงื่อนไขการแคลไซน์ พบว่าเกิดพีคที่มีความเข้มของยอดกราฟสูงสุดที่ตำแหน่ง 437 cm^{-1} นอกจากนั้นยังเกิดพีคที่มีความเข้มของยอดกราฟต่ำที่ตำแหน่ง ~333, 381, 411 และ 581 cm^{-1} ซึ่งสังเกตพบว่าความเข้มของยอดกราฟมีค่าสูงขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์ จากผลข้างต้นที่ได้มีลักษณะสอดคล้องกับรายงานของ Umar et al. (2007) ที่ได้รายงานสเปกตรัมรามานของฟิล์มบาง ZnO ที่ปลูกบนแผ่นรองรับซิลิกอน เตรียมโดยวิธี thermal evaporation จากการศึกษาสเปกตรัมรามานพบว่าเกิดพีคที่ตำแหน่ง 332, 380, 436, 411 และ 581 cm^{-1} โดยพีคที่มีความเข้มของยอดกราฟสูงสุดอยู่ที่ตำแหน่ง 436 cm^{-1} จากการเปรียบเทียบสเปกตรัมรามานกับข้อมูลของวัสดุตัวอย่าง ZnO (Calleja et al., 1977) พบว่าการเกิดพีคที่ตำแหน่ง 437 cm^{-1} เป็นการยืนยันโหมดการสั่น E_2 ของวัสดุ ZnO ที่มีเฟสโครงสร้างแบบเวอร์ตไซต์ นอกจากนั้นตำแหน่งพีคที่ ~ 333 cm^{-1} เป็นการระบุการกระเจิงรามานในลำดับที่สอง โดยโฟนอนที่บริเวณขอบโซน ในขณะที่การเกิดพีคที่ตำแหน่ง ~381 cm^{-1} เป็นการระบุโหมดการสั่น A_1 แบบ TO สุดท้ายการเกิดพีคที่ตำแหน่ง ~411 และ ~580 cm^{-1} เป็นการระบุโหมดการสั่น E_1 แบบ TO และ LO ตามลำดับ ซึ่งถ้าเปรียบเทียบผลข้างต้นที่ได้กับการศึกษาองค์ประกอบเฟสของวัสดุนาโน ZnO โดยใช้สารละลายไขขาวเป็นตัวทำละลาย ในหัวข้อที่ 5.1.1.3 พบว่าเงื่อนไขการเตรียมโดยใช้สารละลายว่านหางจระเข้เป็นตัวทำละลายพบการเกิดพีคที่ตำแหน่ง ~411 cm^{-1} ซึ่งอาจเกิดจากตำหนิในโครงสร้าง โดยรูปแบบของโหมดการสั่น LO เป็นการยืนยันการเกิดตำหนิในโครงสร้างของวัสดุ ZnO เช่น ช่องว่างของออกซิเจนและ การแทรกที่ของซิงค์ (Rajalakshmi et al., 2000) โดยเมื่อเปรียบเทียบความเข้มของยอดกราฟในโหมดการสั่นที่ยืนยันการเกิดโครงสร้าง ZnO แบบเวอร์ตไซต์ พบว่าโหมดการสั่น E_2 มีค่าสูงกว่าโหมดการสั่นที่ระบุการเกิดตำหนิ $E_1(LO)$ ในทุกเงื่อนไขในการแคลไซน์ จึงเป็นการยืนยันวัสดุนาโน ZnO ที่เตรียมได้มีความบริสุทธิ์ค่อนข้างสูง (Wang et al., 2009)



ภาพที่ 5.15 สเปกตรัมจากเทคนิค Raman ของวัสดุนาโน ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

5.1.2.4 ผลการศึกษาโครงสร้างของวัสดุนาโน ZnO โดยเทคนิค TEM

การถ่ายภาพวัสดุนาโน ZnO ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านที่มีความต่างศักย์ 200 KV และกำลังขยาย 200000 เท่าแสดงดังภาพที่ 5.16 การศึกษาด้วยเทคนิค TEM นี้ มีจุดประสงค์คือ ต้องการหาโครงสร้างเฟสที่เกิดขึ้นในวัสดุนาโน ZnO ที่เตรียมได้ โดยการพิจารณาจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน เพื่อใช้ในการยืนยันผลที่ได้จากเทคนิค XRD และ Raman รวมทั้งเพื่อศึกษาลักษณะสัณฐาน และขนาดของอนุภาคจากภาพถ่ายที่ได้และรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนที่ตำแหน่งเฉพาะ (selected-area electron diffraction) พบว่าลักษณะของวัสดุนาโน ZnO ที่เตรียมได้ทั้งหมดมีลักษณะที่คล้ายคลึงกันคือลักษณะของอนุภาคที่เป็นเม็ดเล็กๆ เกาะกลุ่มกัน โดยที่เงื่อนไขอุณหภูมิ 400 °C มีขนาดอนุภาค ~30-100 nm ขณะที่เงื่อนไขอุณหภูมิ 500 °C มีขนาด ~50-200 nm และที่เงื่อนไขอุณหภูมิ 600 °C มีขนาด ~100-200 nm จากผลที่ได้พบว่าเมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นขนาดของอนุภาคจะเพิ่มขึ้นตาม จากนั้นเมื่อศึกษารูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนพบว่า มีลักษณะการกระจายตัวเป็นจุดเกิดขึ้น ซึ่งจากภาพจะพบว่าเมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นความเข้ม และการกระจายตัวของจุดจะเพิ่มสูงขึ้นตาม ซึ่งยืนยันถึงความเป็นผลึกของวัสดุตัวอย่างที่เพิ่มขึ้นตาม (Maensiri et al., 2006) จากรูปแบบการเลี้ยวเบนนี้ยังสามารถใช้ศึกษาโครงสร้างของผลึกโดยการคำนวณระยะห่างระหว่างระนาบหรือค่า d จากรัศมีของแต่ละวง แล้วนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลอ้างอิง พบว่าวัสดุนาโน ZnO ที่เตรียมได้มีโครงสร้างผลึกเป็นเฮกซะโกนอลแบบเวิร์ตไซด์ (JCPDS เลขไฟล์ที่ 36-1451) และไม่พบเฟสโครงสร้างของสารประกอบอื่นเกิดขึ้นแต่อย่างใด จากผลที่ได้ช่วยยืนยันข้อมูลที่วิเคราะห์เฟสโครงสร้างด้วยเทคนิค XRD และ Raman ว่าสามารถสังเคราะห์วัสดุนาโน ZnO ที่มีโครงสร้างเป็นเฮกซะโกนอลแบบเวิร์ตไซด์



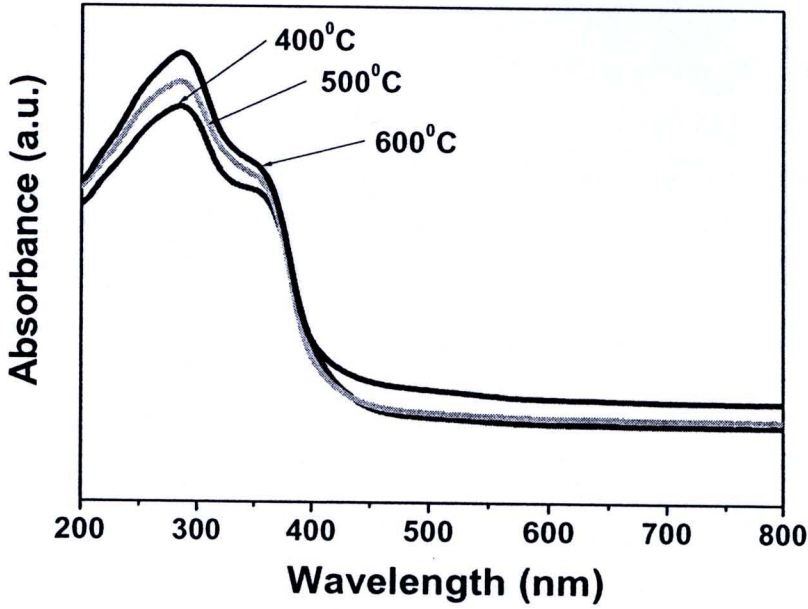
ภาพที่ 5.16 ภาพถ่าย TEM ของวัสดุนาโน ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ก) 400, (ข) 500 และ (ค) 600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

5.1.2.5 การศึกษาสมบัติทางแสงของวัสดุนาโน ZnO โดยเทคนิค UV-vis

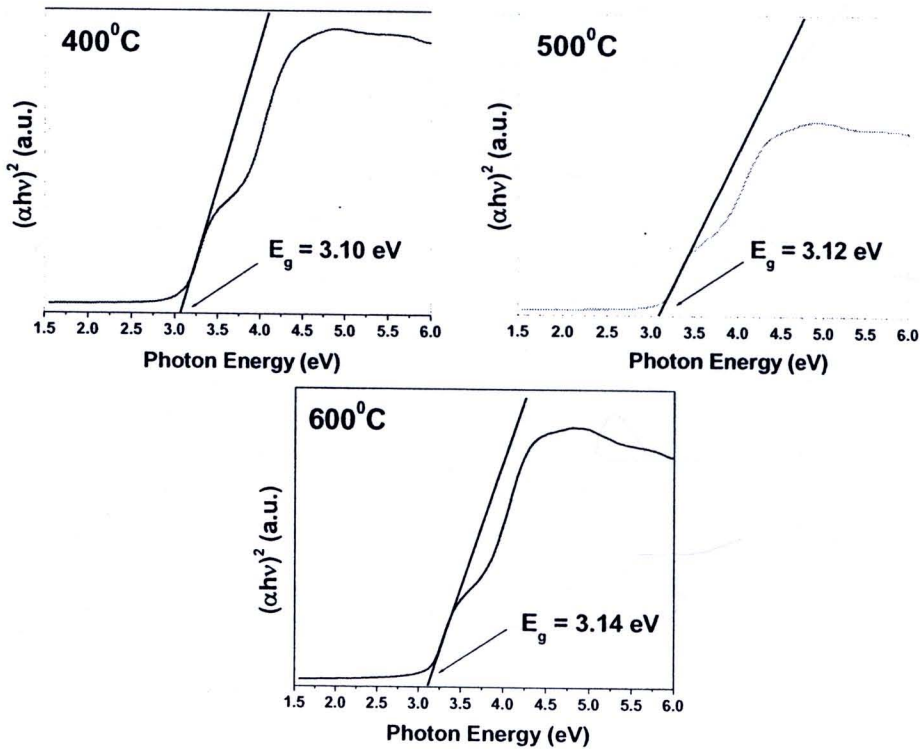
การศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของวัสดุนาโน ZnO ที่ผ่านการเคลือบที่อุณหภูมิในช่วง 400–600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยเทคนิค UV-Vis แสดงดังภาพที่ 5.17 จากการพิจารณาพบว่าลักษณะสเปกตรัมการดูดกลืนแสงมีความคล้ายคลึงกัน นั่นคือสามารถดูดกลืนแสงได้ดีในย่านแสงเหนือม่วง คือที่ความยาวคลื่นต่ำกว่า 400 nm (3.10 eV) และมียอดกราฟของการดูดกลืนสูงสุดที่ความยาวคลื่น ~288 nm (4.31 eV) แสดงดังภาพที่ 5.17(ก) ผลที่ได้นี้สอดคล้องกับการศึกษาสมบัติทางแสงโดยเทคนิค UV-vis ของวัสดุนาโน ZnO โดยใช้สารละลายโซ่ขาวเป็นตัวทำละลาย

จากการคำนวณหาค่าช่องว่างแถบพลังงานเป็นแบบตรง ซึ่งผลจากการคำนวณหาค่าช่องว่างแถบพลังงานของวัสดุตัวอย่าง โดยใช้สมการที่ 4.5 จากการคำนวณพบว่าค่า E_g ของวัสดุที่เคลือบที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 °C มีค่าเท่ากับ 3.10, 3.12 และ 3.14 eV ตามลำดับ แสดงดังภาพที่ 5.17(ข) จากค่า E_g ที่คำนวณได้พบว่ามีค่าที่ต่ำกว่าค่าแถบพลังงานมาตรฐานของวัสดุ ZnO คือ ~3.37 eV (Pearlton et al., 2003; Zu et al., 1997) ซึ่งสาเหตุเนื่องจากเป็นผลของตำหนิภายในโครงสร้างของวัสดุตัวอย่าง คือช่องว่างของออกซิเจนและการแทรกที่ของซิงค์ ที่สามารถยืนยันด้วยเทคนิค Raman ในหัวข้อที่ 5.1.2.2 และสามารถเขียนเป็นสมการในรูปสัญลักษณ์ของ ครอเกอร์-วังก์ ที่อธิบายการเกิดตำหนิในโครงสร้างวัสดุมีผลต่อการดูดกลืนแสงที่แถบพลังงานต่ำลง แสดงดังสมการที่ 5.2–5.6 จากนั้นเมื่อนำผลของตำหนิมาอธิบายในรูปแบบระดับพลังงานของชั้นโดเนอร์เมื่อมีตำหนิในโครงสร้างแสดงดังภาพที่ 5.10 จึงเป็นการอธิบายสาเหตุของการเลื่อนระดับพลังงานในการดูดกลืนแสงในระดับพลังงานที่ลดลง (Mende et al., 2007) จากการศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของวัสดุนาโน ZnO พบว่าปัจจัยที่ทำให้การดูดกลืนแสง และค่าช่องว่างแถบพลังงานมีค่าที่แตกต่างกันเนื่องมาจากลักษณะสัณฐานขนาดของอนุภาค และตำหนิภายในโครงสร้าง (Chen et al., 2006)

(ก)



(ข)



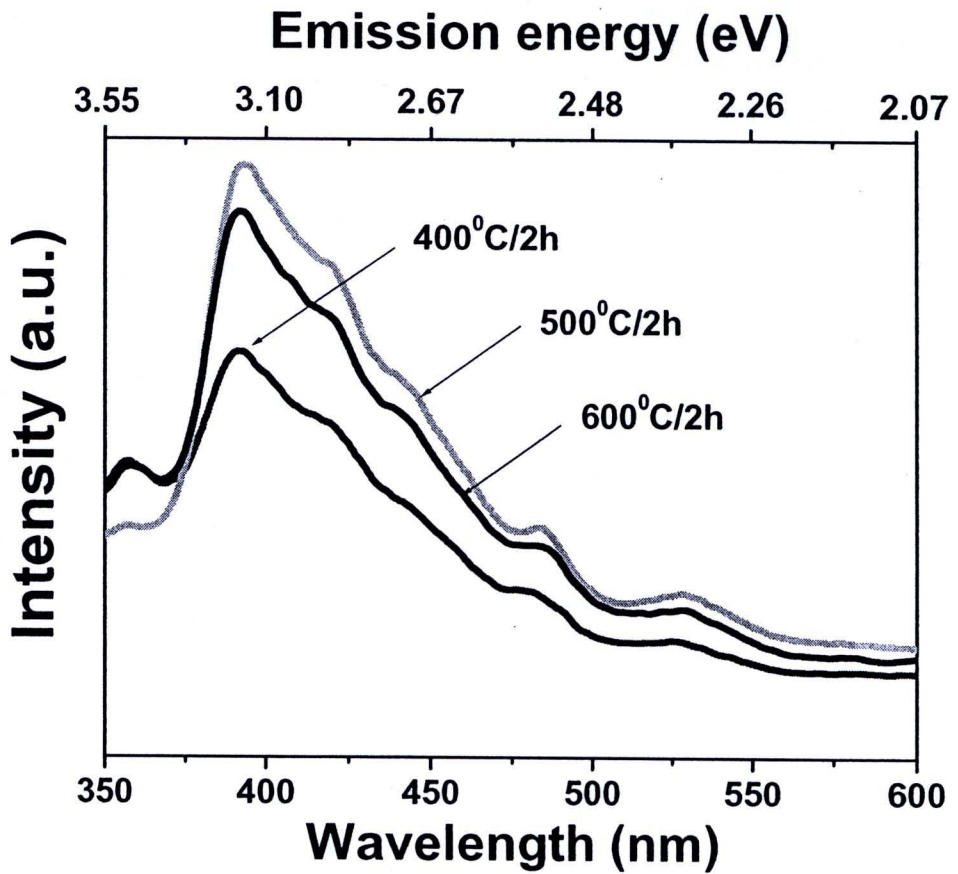
ภาพที่ 5.17 สมบัติการดูดกลืนแสงของวัสดุนาโน ZnO โดยเทคนิค UV-vis
(ก) สเปกตรัมการดูดกลืนแสง
(ข) ช่องว่างแถบพลังงาน

5.1.2.6 การศึกษาสมบัติทางแสงของนาโน ZnO โดยเทคนิค PL

ผลการศึกษาสมบัติการเปล่งแสงของวัสดุนาโน ZnO ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิในช่วง 400-600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยเทคนิค Photoluminescence (PL) ที่อุณหภูมิห้อง แสดงดังภาพที่ 5.18 จากสเปกตรัมที่ได้พบว่าในทุกเงื่อนไขการแคลไซน์ เกิดพีคที่มีความเข้มของยอดกราฟสูงสุดที่ความยาวคลื่นของรังสีที่เปล่งออกในช่วงแสงเหนือม่วง คือ ~392 nm (3.17 eV) นอกจากนั้นยังพบการเกิดพีคที่ความยาวคลื่นของรังสีที่เปล่งออกพบว่ามี 3 ตำแหน่งด้วยกันคือ ในช่วงแถบเหนือม่วงอ่อน มีค่า ~420 nm (2.96 eV) ในช่วงแถบสีฟ้า-เขียว มีค่า ~484 nm (2.57 eV) และในช่วงแถบสีเขียว มีค่า ~530 nm (2.34 eV) โดยสาเหตุของช่วงรังสีเปล่งออกมาเกิดขึ้นเนื่องจาก ในช่วงเหนือม่วงนั้นเป็นผลมาจาก เอกซิตอน รีคอมบิเนชัน ส่งผลให้เกิดการเปล่งแสงใกล้ขอบแถบการนำของวัสดุ ZnO (Lyu et al., 2002; Bergman et al., 2004) แถบสีฟ้า-เขียวอ่อน เป็นผลมาจากเกิดตำหนิบริเวณพื้นผิวของวัสดุ ZnO อย่างเช่น ช่องว่างของออกซิเจน (V_O^X) (Liu et al., 2007) และอะตอมของซิงค์ที่แทรก (Zn_i^X) (Borseth et al., 2006) สุดท้ายแถบแสงสีเขียว ซึ่งเป็นผลมาจากการไอออไนเซชันของช่องว่างของออกซิเจน ($V_O^\bullet$) ภายในโครงสร้างวัสดุ สามารถเขียนแสดงดังสมการที่ 5.5 และ 5.6 (Monticone et al., 1998; Li et al., 2000; Vanheusden et al., 1996) ในขณะที่ความเข้มของยอดกราฟสูงสุดของรังสีที่เปล่งออกในช่วงเหนือม่วงบ่งบอกว่าวัสดุนาโน ZnO ที่เตรียมได้มีความบริสุทธิ์ค่อนข้างสูง (Maensiri et al. 2006)

จากผลการศึกษาสมบัติทางแสงด้วยเทคนิค UV-vis และ PL สรุปได้ว่าวัสดุนาโน ZnO ที่เตรียมได้นั้นมีโครงสร้างเฮกซะโกนอลแบบเวอร์ตไซต์ นอกจากนี้ยังยืนยันการเกิดตำหนิภายในโครงสร้างภายในวัสดุสารจริง





ภาพที่ 5.18 สเปกตรัมจากเทคนิค Photoluminescence ของวัสดุนาโน ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 °C เป็น เวลา 2 ชั่วโมง

5.1.3 ผลการสังเคราะห์วัสดุนาโน ZnO โดยใช้สารละลายไบตะไคร้สกัดเป็นตัวทำละลาย

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการสังเคราะห์วัสดุนาโน ZnO ด้วยวิธีโซล-เจล ซึ่งอาศัยกระบวนการทางพอลิเมอร์โดยใช้ละลายไบตะไคร้สกัดเป็นตัวทำละลาย จากการสังเคราะห์วัสดุสารเริ่มต้นที่อยู่ในรูปแบบสารตั้งต้นหรือพรีเคอร์เซอร์ ซึ่งมีลักษณะอ่อนนุ่มและง่ายในการบดละเอียด เนื่องจากสารละลายไบตะไคร้สกัด มีสมบัติเหมือนพอลิเมอร์ที่มีสายโซ่ยาว ดังเช่นในกรณีที่ใช้สารละลายไซขาว และว่านหางจระเข้ ดังนั้นในขณะที่ทำให้ความร้อนแก่สารละลายเพื่อให้เกิดเป็นเจลนั้น สารละลายไบตะไคร้สกัดมีหน้าที่สร้างพันธะระหว่างประจุของโลหะจับกันเป็นโครงข่าย ส่งผลให้อนุภาคที่เตรียมได้มีความเสถียร และลดการตกตะกอน ดังนั้นเมื่ออบเจลแห้งที่ได้จึงได้ผงที่ละเอียด และมีขนาดเล็ก ในเงื่อนไขที่ใช้อุณหภูมิแคลไซน์ที่ 400, 500 และ 600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในอากาศ

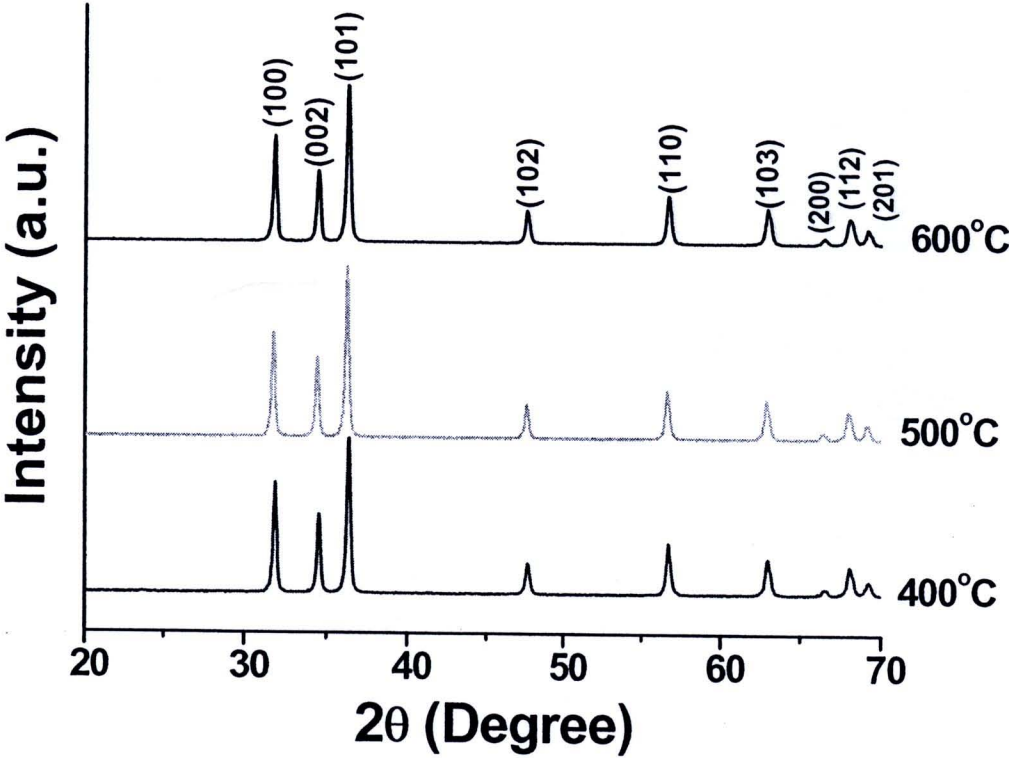
5.1.3.1 การศึกษากลไกการเกิดโครงสร้าง ZnO

การสังเคราะห์วัสดุนาโน ZnO เมื่อใช้ละลายไบตะไคร้สกัดเป็นตัวทำละลาย มีขั้นตอนทางเคมีที่ทำให้เกิดโครงสร้างในระดับนาโนมีดังนี้คือ เมื่อสารตั้งต้นของ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ละลายในสารละลายไบตะไคร้สกัดที่มีส่วนประกอบหลักคือ น้ำ และไบตะไคร้พบว่าในขั้นตอนแรกเกิดการแตกตัวของอนุภาคโลหะของสารตั้งต้นเกิดเป็น Zn^{2+} จากนั้นส่วนของไซขาวมีบทบาทสำคัญในการสร้างโครงข่ายที่มีไอออนลบไปจับกับไอออนบวกของซิงค์ แต่เนื่องจากส่วนประกอบของสารละลายไบตะไคร้สกัดส่วนมากจะมีสารเคมีพวก citral, citronella และ geraneol ที่เป็นน้ำมันหอมระเหย และยังมีส่วนประกอบของสารเคมีชนิดอื่น ๆ อย่างเช่น Iso-orientin, Methylheptenol, Furfural, Luteolin, Phenolic substance, Cymbopogonol, Cymbopogone, vitamin A, beta-carotene, Citral B, Waxes, Nerol, Myrcene, 1-Menthol, Linalool, Geraniol, Dipentene, d-Citronellic acid และ Cymbopol (Masuda et al., 2008) จากข้อมูลข้างต้นพบว่าไม่ปรากฏองค์ประกอบของกรดอะมิโนที่เป็นส่วนประกอบในสารละลายไบตะไคร้สกัดปรากฏอยู่ ดังนั้นอาจเป็นไปได้ว่ามีสารเคมีบางตัวที่ทำหน้าที่ทำหน้าที่คล้ายกรดอะมิโนในการจับ Zn^{2+} ที่เกิดการแตกตัวในระหว่างการทำปฏิกิริยา ส่วนเหตุผลในรายละเอียดยังไม่สามารถระบุได้แน่ชัดว่าสารเคมีชนิดใดที่เป็นองค์ประกอบหลักในการสร้างโครงข่ายทำให้เกิดเฟสของโครงสร้างนาโน ZnO

5.1.3.2 การศึกษาพฤติกรรมการเกิดเฟสโครงสร้างโดยเทคนิค XRD

การศึกษาเฟสและโครงสร้างของวัสดุนาโน ZnO เมื่อใช้ละลายใบตะไคร้สกัดเป็นตัวทำละลาย ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิในช่วง 400–600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในอากาศ โดยเทคนิค XRD ได้ผลแสดงดังภาพที่ 5.19 ซึ่งพบว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของวัสดุ ในทุกเงื่อนไขการเผาแคลไซน์สอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐานของโครงสร้างเฮกซะโกนอลแบบเวิร์ตไซด์ของวัสดุ ZnO (JCPDS เลขไฟล์ที่ 36-1451) และไม่พบการเกิดเฟสปลอมปนของสารประกอบอื่นๆ จากการศึกษาลักษณะของยอดกราฟ พบว่าความเข้มของยอดกราฟการเลี้ยวเบนสูงขึ้น และความกว้างของกราฟมีลักษณะแคบลง เมื่อเพิ่มอุณหภูมิของการแคลไซน์ ซึ่งแสดงถึงความเป็นผลึกเพิ่มมากขึ้นเมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น ผลที่ได้นี้มีลักษณะคล้ายการศึกษาเฟสและโครงสร้างของนาโน ZnO ที่เตรียมโดยใช้สารละลายไข่ขาว และว่านหางจระเข้ เป็นตัวทำละลาย

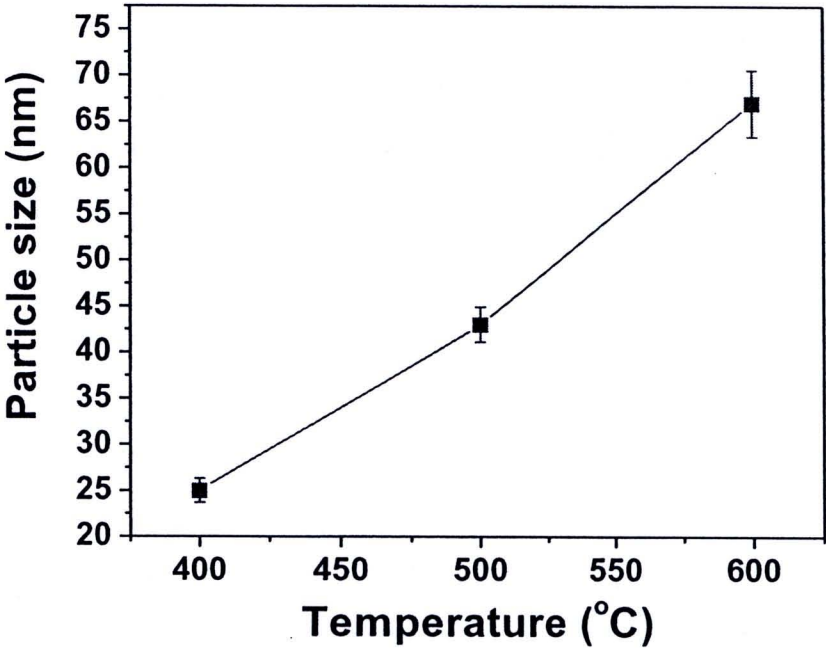
จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์สามารถคำนวณขนาดอนุภาคของวัสดุผงได้ โดยวิธี X-ray line broadening โดยเลือกคำนวณจากการเลี้ยวเบนที่ระนาบ (100), (002), (101) และ (110) ดังแสดงในตารางที่ 5.6 พร้อมค่าคงที่แลตทิซและกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคที่คำนวณได้กับอุณหภูมิที่ใช้แคลไซน์แสดงในภาพที่ 5.20 ซึ่งจากกราฟนี้พบว่าขนาดของอนุภาคเพิ่มมากขึ้นเมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น โดยมีขนาดในช่วง 25 ± 1.6 – 67 ± 2.2 nm กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่แลตทิซ กับอุณหภูมิแคลไซน์แสดงดังภาพที่ 5.6 ซึ่งจากข้อมูลที่ได้มีค่าใกล้เคียงกับค่าคงที่ของแลตทิซมาตรฐานของ ZnO ($a = 0.32488$ nm และ $c = 0.52066$ nm) (JCPDS เลขไฟล์ที่ 36-1451)



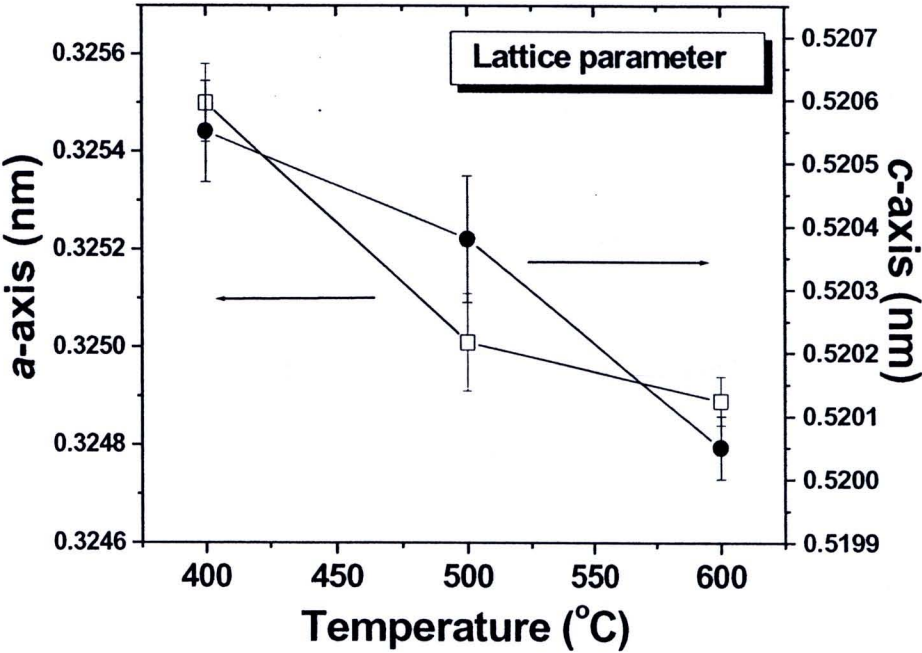
ภาพที่ 5.19 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ จากเทคนิค XRD ของวัสดุนาโน ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400, 500 และ600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ตารางที่ 5.6 ขนาดอนุภาค และค่าคงที่แลตทิซของวัสดุนาโน ZnO เมื่อแคลไซน์อุณหภูมิที่ 400, 500 และ600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในอากาศ คำนวณโดยวิธี X-ray line broadening

อุณหภูมิแคลไซน์ (°C)	ขนาดอนุภาค (nm)	ค่าคงที่แลตทิซ (nm)	
		a	c
400	25 ± 1.6	0.32550 ± 0.0008	0.52055 ± 0.0008
500	43 ± 1.9	0.32501 ± 0.0010	0.52038 ± 0.0010
600	67 ± 2.2	0.32489 ± 0.0005	0.52005 ± 0.0005



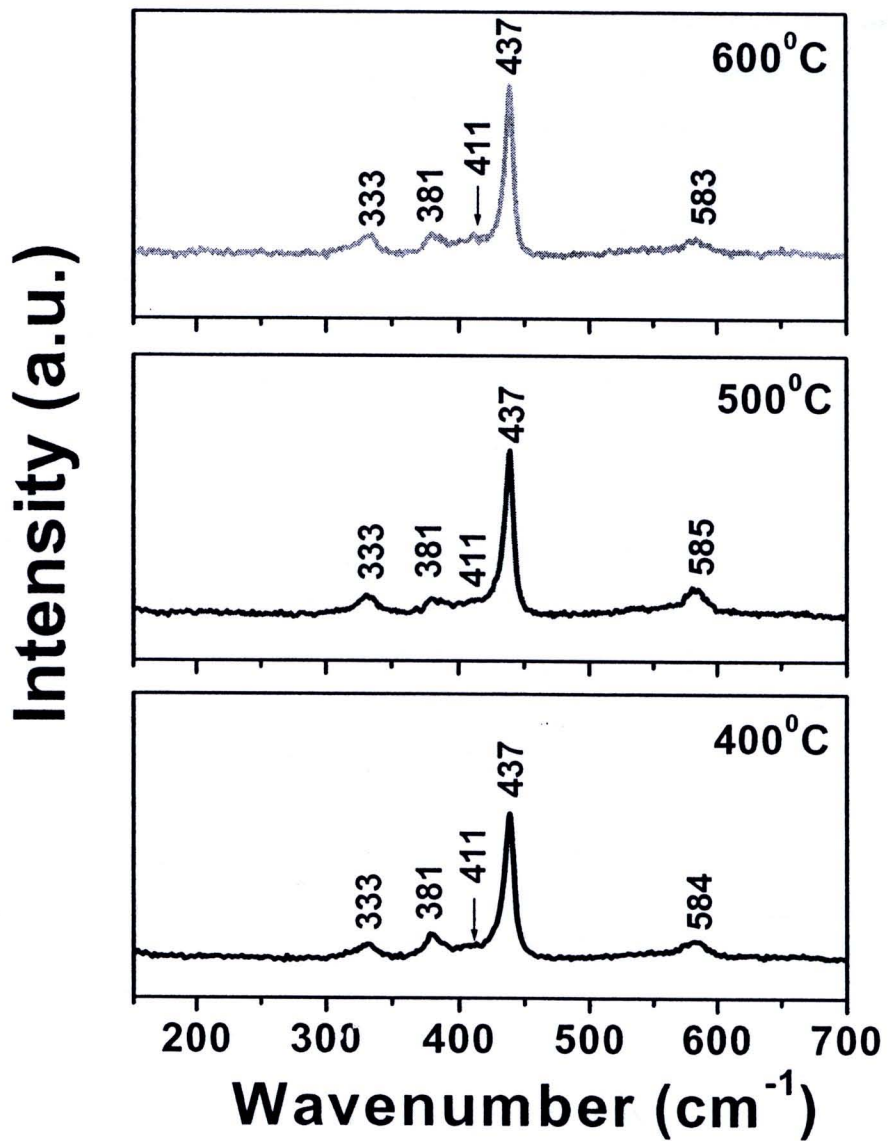
ภาพที่ 5.20 ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาค กับอุณหภูมิแคลไซน์ของวัสดุนาโน ZnO ที่อุณหภูมิ 400, 500 และ600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



ภาพที่ 5.21 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่แลตทิซ กับอุณหภูมิแคลไซน์ของวัสดุนาโน ZnO ที่อุณหภูมิ 400, 500 และ600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

5.1.3.3 การศึกษาองค์ประกอบเฟสของวัสดุนาโน ZnO โดยเทคนิค Raman

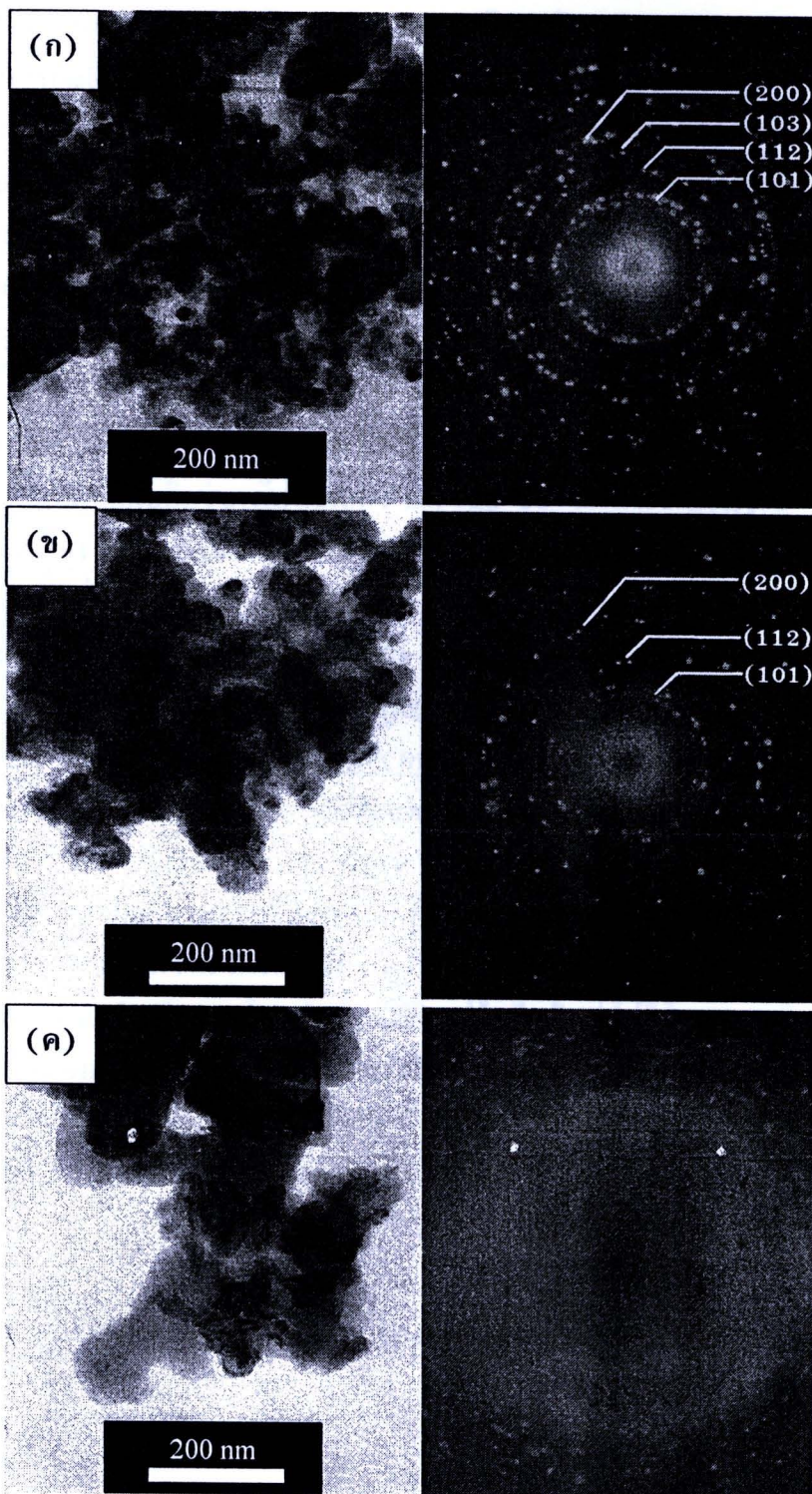
การศึกษาองค์ประกอบเฟสของวัสดุนาโน ZnO เมื่อใช้สารละลายโบตะไคร้สกัดเป็นตัวทำละลาย ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิในช่วง 400–600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในอากาศ โดยเทคนิคการกระเจิงรามาน แสดงดังภาพที่ 5.22 จากสเปกตรัมรามานที่ได้พบว่าในทุกเงื่อนไขการแคลไซน์ พบว่าเกิดพีคที่มีความเข้มของยอดกราฟสูงสุดที่ตำแหน่ง 437 cm^{-1} นอกจากนั้นยังพบการเกิดพีคที่มีความเข้มของยอดกราฟต่ำที่ตำแหน่ง ~333, 381, 411 และ 583 cm^{-1} ซึ่งสังเกตพบว่าความเข้มของยอดกราฟมีค่าสูงขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์ จากผลข้างต้นมีลักษณะคล้ายการศึกษาองค์ประกอบเฟสโดยเทคนิค Raman ของวัสดุนาโน ZnO เมื่อใช้วุ้นหางจระเข้ แสดงดังภาพที่ 5.2.3 และสอดคล้องกับรายงานของ Umar et al. (2007) ที่ได้รายงานสเปกตรัมรามาน ของฟิล์มบาง ZnO ที่ปลูกบนแผ่นรองรับซิลิกอน เตรียมโดยวิธี thermal evaporation เมื่อศึกษาสเปกตรัมรามานพบว่าเกิดรูปแบบพีคที่ตำแหน่ง 332, 380, 436, 411 และ 581 cm^{-1} โดยตำแหน่งพีคที่มีความเข้มของยอดกราฟสูงสุดที่ตำแหน่ง 436 cm^{-1} จากการเปรียบเทียบสเปกตรัมรามานในข้อมูลของวัสดุตัวอย่าง ZnO (Calleja et al., 1977) พบว่าพีคที่ตำแหน่ง 437 cm^{-1} เป็นการยืนยันโหมดการสั่น E_2 ของวัสดุ ZnO ที่มีเฟสโครงสร้างแบบเวิร์ตไซด์ และตำแหน่งพีคที่ ~333 cm^{-1} เป็นการระบุการกระเจิงรามานในลำดับที่สอง โดยโฟนอนที่บริเวณขอบโซน ในขณะที่การเกิดพีคที่ตำแหน่ง ~381 cm^{-1} เป็นการระบุโหมดการสั่น A_1 แบบ TO สุดท้ายการเกิดพีคที่ตำแหน่ง ~411 และ ~581 cm^{-1} เป็นการระบุโหมดการสั่น E_1 แบบ TO และ LO ตามลำดับ ซึ่งถ้าเปรียบเทียบผลข้างต้นที่ได้กับการศึกษาองค์ประกอบเฟสของ วัสดุนาโน ZnO เมื่อใช้สารละลายไข่ขาวเป็นตัวทำละลาย พบว่าเงื่อนไขการเตรียมโดยใช้สารละลายวุ้นหางจระเข้เป็นตัวทำละลายพบการเกิดพีคที่ตำแหน่ง ~411 cm^{-1} เนื่องจากปริมาณตำหนิภายในโครงสร้าง โดยโหมดการสั่นแบบ LO เป็นการยืนยันการเกิดตำหนิในโครงสร้างของวัสดุ ZnO เช่น ช่องว่างของออกซิเจน และการแทรกที่ของซิงค์ (Rajalakshmi et al., 2000) เมื่อเปรียบเทียบความเข้มของยอดกราฟในโหมดการสั่นที่ยืนยันการเกิดโครงสร้าง ZnO แบบเวิร์ตไซด์พบว่าโหมดการสั่น E_2 มีค่าสูงกว่าโหมดการสั่นที่ระบุการเกิดตำหนิ $E_1(LO)$ ในทุกเงื่อนไขในการแคลไซน์ จึงเป็นการยืนยันในวัสดุนาโน ZnO ที่เตรียมได้มีความบริสุทธิ์ค่อนข้างสูง (Wang et al., 2009)



ภาพที่ 5.22 สเปกตรัมจากเทคนิค Raman ของวัสดุนาโน ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

5.1.3.4 ผลการศึกษาลักษณะของวัสดุนาโน ZnO โดยเทคนิค TEM

ภาพถ่ายวัสดุนาโน ZnO ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านที่ความต่างศักย์ 200 KV และกำลังขยาย 200000 เท่าแสดงดังภาพที่ 5.23 การศึกษาด้วยเทคนิค TEM นี้ มีจุดประสงค์คือ ต้องการหาโครงสร้างเฟสที่เกิดขึ้นในวัสดุนาโน ZnO ที่เตรียมได้ โดยการพิจารณาจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน เพื่อใช้ในการยืนยันผลที่ได้จากเทคนิค XRD และ Raman รวมทั้งเพื่อศึกษาลักษณะสัณฐาน และขนาดของอนุภาค จากภาพถ่ายที่ได้ และรูปแบบการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอน พบว่าลักษณะของวัสดุนาโน ZnO ที่เตรียมได้ทั้งหมดมีความคล้ายคลึงกันคือลักษณะอนุภาคเกาะกลุ่มกัน โดยที่เงื่อนไขอุณหภูมิ 400 °C มีขนาดอนุภาค ~30-70 nm ขณะที่เงื่อนไขอุณหภูมิ 500 °C มีขนาดประมาณ ~50-100 nm และที่เงื่อนไขอุณหภูมิ 600 °C มีขนาดประมาณ ~50-200 nm จากผลที่ได้พบว่าเมื่อมีการแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นขนาดของอนุภาคจะมีขนาดเพิ่มขึ้นตาม สอดคล้องกับลักษณะของนาโน ZnO เมื่อใช้สารละลายวานาหางจะเซ้ ด้วยเทคนิค TEM แสดงดังภาพที่ 5.16 จากนั้นเมื่อศึกษารูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนพบว่าที่เงื่อนไขอุณหภูมิ 400 และ 500 °C มีลักษณะการกระจายตัวเป็นจุดเกิดขึ้น ซึ่งจากภาพจะพบว่าเมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นความเข้ม และการกระจายตัวของจุดที่เกิดจากการเลี้ยวเบนจะเพิ่มสูงขึ้นซึ่งยืนยันถึงความเป็นผลึกของวัสดุตัวอย่างที่เพิ่มขึ้นตาม (Maensiri et al., 2006) จากรูปแบบการเลี้ยวเบนนี้ยังสามารถใช้ศึกษาโครงสร้างของผลึกโดยการคำนวณค่าระยะห่างระหว่างระนาบหรือค่า d จากรัศมีของแต่ละวง แล้วนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลอ้างอิงพบว่านาโน ZnO ที่เตรียมได้มีโครงสร้างผลึกเป็นเฮกซะโกนอลแบบเวอร์ตไซต์ของวัสดุ ZnO (JCPDS เลขไฟล์ที่ 36-1451) และไม่พบเฟสโครงสร้างของสารประกอบอื่นเกิดขึ้นแต่อย่างใด จากผลที่ได้ช่วยยืนยันข้อมูลที่วิเคราะห์เฟสโครงสร้างด้วยเทคนิค XRD และ Raman ว่าสามารถสังเคราะห์นาโน ZnO ที่มีโครงสร้างเป็นเฮกซะโกนอลแบบเวอร์ตไซต์ได้จริง อย่างไรก็ตามที่เงื่อนไขอุณหภูมิ 600 พบว่าเกิดปัญหาในการล้างฟิล์มจึงทำให้ได้รูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนไม่ชัดเจน ทำให้ไม่สามารถวิเคราะห์ผลเพื่อหาระนาบที่สอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐานได้



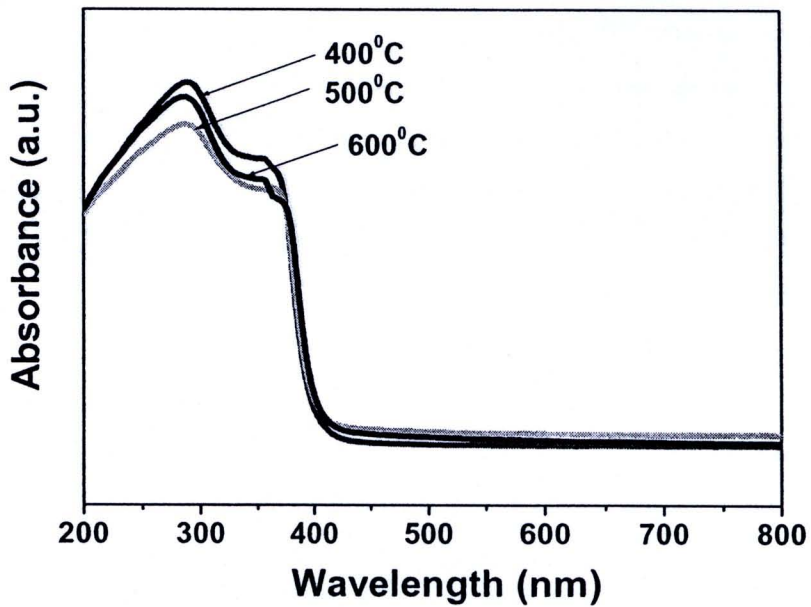
ภาพที่ 5.23 ภาพถ่าย TEM ของวัสดุนาโน ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ก) 400, (ข) 500 และ (ค) 600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

5.1.3.5 การศึกษาสมบัติทางแสงของวัสดุนาโน ZnO โดยเทคนิค UV-vis

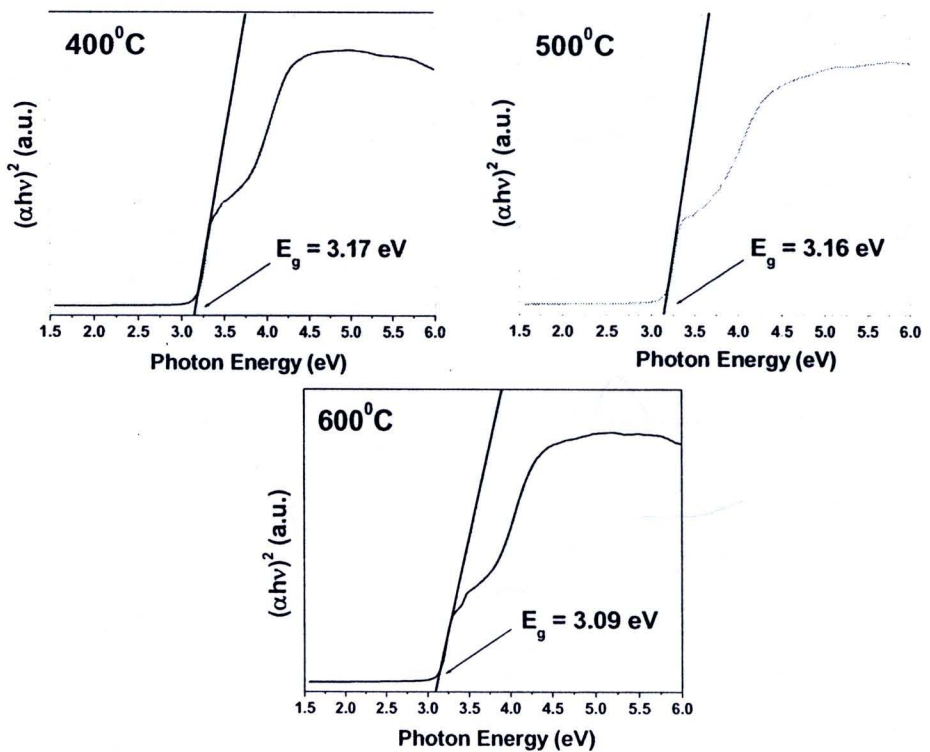
การศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของนาโน ZnO ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ ในช่วง 400–600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยเทคนิค UV-Vis แสดงดังภาพที่ 5.24 การพิจารณาพบว่าลักษณะสเปกตรัมของการดูดกลืนแสงมีความคล้ายคลึงกัน โดยวัสดุสามารถดูดกลืนแสงได้ดีในย่านเหนือม่วง คือที่ความยาวคลื่นต่ำกว่า 400 nm (3.10 eV) และมียอดกราฟของการดูดกลืนที่ความยาวคลื่นประมาณ 288 nm (4.31 eV) ดังแสดงในภาพที่ 5.17(ก) จากผลที่ได้สอดคล้องกับการศึกษาสมบัติทางแสงของวัสดุนาโน ZnO โดยเทคนิค UV-vis โดยใช้สารละลายโซ่ขาว และวุ้นทางจระเข้ เป็นตัวทำละลาย อภิปรายผลในหัวข้อที่ 5.1.1.6 และ 5.1.2.5 ตามลำดับ

จากการคำนวณค่าช่องว่างแถบพลังงานพบว่าเป็นแบบตรง ซึ่งผลจากการคำนวณหาค่าช่องว่างแถบพลังงานของวัสดุตัวอย่าง โดยใช้สมการที่ 4.5 จากการคำนวณพบว่าค่า E_g มีค่าเท่ากับ 3.17, 3.16 และ 3.09 eV สำหรับตัวอย่างที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 °C ตามลำดับ แสดงดังภาพที่ 5.24(ข) จากค่า E_g ที่คำนวณได้พบว่ามีค่าต่ำกว่าค่าแถบพลังงานมาตรฐานของวัสดุ ZnO คือ ~3.37 eV (Pearton et al., 2003; Zu et al., 1997) สาเหตุเนื่องจากเป็นผลของตำหนิภายในโครงสร้างของวัสดุตัวอย่าง คือช่องว่างของออกซิเจน และการแทรกที่ของซิงค์ ที่ยืนยันด้วยเทคนิค Raman ในหัวข้อที่ 5.3.3 ซึ่งสามารถเขียนเป็นสมการในรูปสัญลักษณ์ของ ครอเกอร์-วังก์ ที่อธิบายการเกิดตำหนิในโครงสร้างวัสดุมีผลต่อการดูดกลืนแสงที่แถบพลังงานต่ำลง แสดงดังสมการที่ 5.2–5.6 จากนั้นเมื่อนำผลของตำหนิมาอธิบายในรูปแบบระดับพลังงานของชั้นโดเนอร์เมื่อมีตำหนิในโครงสร้างแสดงดังภาพที่ 5.10 จึงเป็นการอธิบายสาเหตุของการเลื่อนระดับพลังงานในการดูดกลืนแสงในระดับพลังงานที่สั้นลง (Mende et al., 2007) จากการศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของวัสดุนาโน ZnO พบว่าปัจจัยที่ทำให้การดูดกลืนแสง และค่าช่องว่างแถบพลังงานมีค่าที่แตกต่างกันเนื่องมาจากลักษณะสัณฐานขนาดของอนุภาค และตำหนิภายในโครงสร้าง (Chen et al., 2006)

(ก)



(ข)



ภาพที่ 5.24 สมบัติการดูดกลืนแสงจากเทคนิค UV-vis ของวัสดุนาโน ZnO

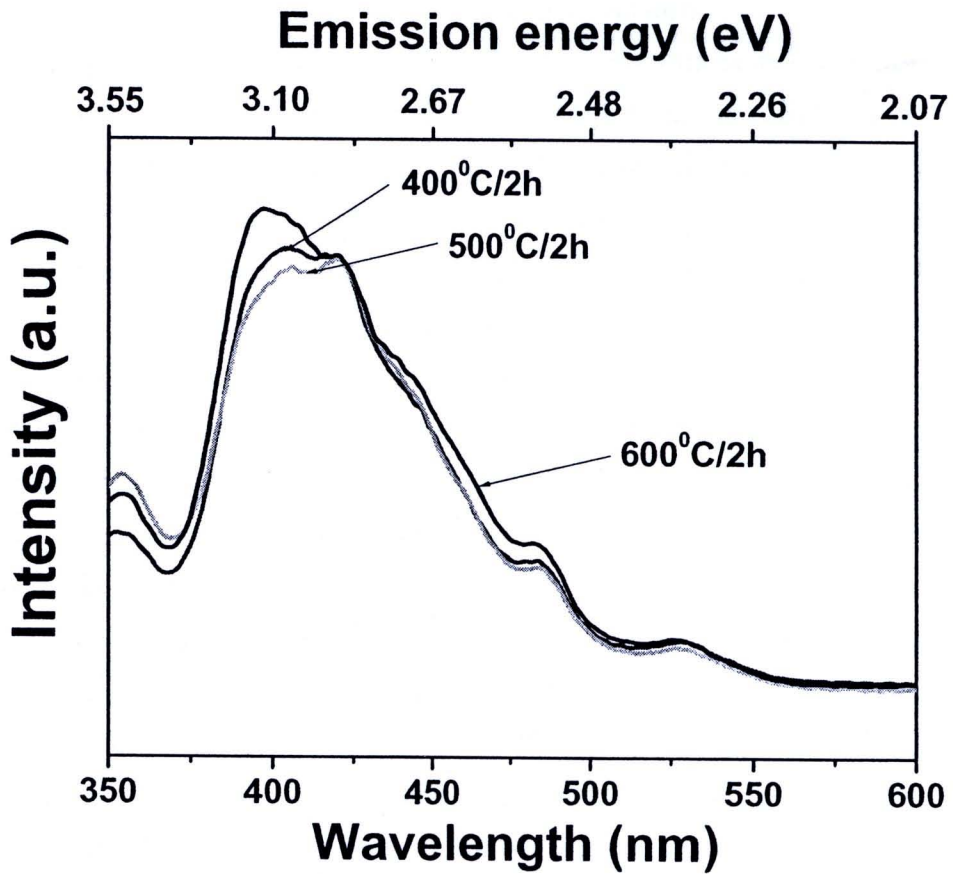
(ก) สเปกตรัมการดูดกลืนแสง

(ข) ช่องว่างแถบพลังงาน

5.1.3.6 การศึกษาสมบัติทางแสงของวัสดุนาโน ZnO โดยเทคนิค PL

ผลการศึกษาสมบัติการเปล่งแสงของวัสดุนาโน ZnO ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิในช่วง 400–600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยเทคนิค Photoluminescence (PL) แสดงดังภาพที่ 5.25 โดยสเปกตรัมการเกิดฟลักที่มีความเข้มของยอดกราฟสูงสุดพบในทุกเงื่อนไขการแคลไซน์ โดยที่เงื่อนไข 400 และ 500 °C เกิดฟลักที่มีความเข้มของยอดกราฟ คือ ~398 nm (3.12 eV) ส่วนที่เงื่อนไข 600 °C เกิดฟลักที่มีความเข้มของยอดกราฟ ~404 nm (3.07 eV) ซึ่งจากตำแหน่งฟลักพบว่ามี การเลื่อนไปทางแสงสีฟ้า (blue shift) ในเงื่อนไขการแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น จากผลที่เกิดขึ้นไม่สามารถใช้ทฤษฎี quantum confined effect มาอธิบายผลของการเลื่อนตำแหน่งฟลักไปทางแสงสีฟ้าได้ เนื่องจากขนาดของวัสดุนาโนที่สังเคราะห์ได้มีขนาดใหญ่มากกว่ารัศมีบอร์ (~1.8 nm) ของวัสดุ ZnO (Hur et al., 2005) แต่อย่างไรก็ตามจากรายงานของ Gopel et al. 1980 อธิบายผลของการเลื่อนตำแหน่งฟลักไปทางแสงสีฟ้า เมื่อขนาดของอนุภาคมีขนาดใหญ่มากกว่ารัศมีบอร์ เนื่องจากเป็นผลของตำนิบริเวณพื้นผิวของโครงสร้างวัสดุนาโน นอกจากนั้นในทุกเงื่อนไขการ แคลไซน์ยังพบการเกิดฟลักที่ความยาวคลื่นของรังสีที่เปล่งออกพบว่ามี 4 ตำแหน่งด้วยกันคือ ช่วงแถบเหนือม่วงอ่อน มีค่า ~420 nm (2.96 eV) ในช่วงแถบสีฟ้าอ่อน มีค่า ~443 nm (2.80 eV) ในช่วงแถบสีฟ้า-เขียว อ่อน มีค่า ~484 nm (2.57 eV) และในช่วงแถบสีเขียว มีค่า ~530 nm (2.34 eV) โดยสาเหตุของช่วงรังสีเปล่งออกมาเกิดขึ้นเนื่องจากช่วงเหนือม่วงนั้นเป็นผลมาจากเอกซิเจน รีคอมบิเนชัน ส่งผลให้เกิดการเปล่งแสงใกล้ขอบแถบการนำของวัสดุ ZnO (Lyu et al., 2002; Bergman et al., 2004) ในช่วงแถบสีฟ้าอ่อน และแถบสีฟ้า-เขียวอ่อน เป็นผลมาจากเกิดตำนิบริเวณพื้นผิวของวัสดุ ZnO อย่างเช่น ช่องว่างของออกซิเจน (V_o^X) (Liu et al., 2007) และอะตอมของซิงค์ที่แทรก (Zn_i^X) (Borseth et al., 2006) สุดท้ายแถบแสงสีเขียว คือ ~535 nm (2.32 eV) เป็นผลจากการไอออไนเซชันของช่องว่างของออกซิเจน ($V_o^\bullet$) ภายในโครงสร้างนาโน ZnO สามารถเขียนแสดงดังสมการที่ 5.5 และ 5.6 (Monticone et al., 1998; Li et al., 2000; Vanheusden et al., 1996) ในขณะที่ความเข้มของยอดกราฟสูงสุดของรังสีที่เปล่งออกในช่วงเหนือม่วงบ่งบอกถึงวัสดุนาโน ZnO ที่เตรียมได้มีความบริสุทธิ์ค่อนข้างสูง (Maensiri et al. 2006) จากผลการศึกษาสมบัติทางแสงด้วยเทคนิค UV-vis และ PL สรุปได้ว่าวัสดุนาโน ZnO ที่เตรียมได้นั้นมีโครงสร้างเฮกซะโกนอลแบบเวิร์ตไซด์ นอกจากนี้ยังยืนยันการเกิดตำนิภายในโครงสร้างภายในวัสดุสาร





ภาพที่ 5.25 สเปกตรัมจากเทคนิค Photoluminescence ของวัสดุนาโน ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 °C เป็น เวลา 2 ชั่วโมง

5.1.2 ผลการสังเคราะห์วัสดุนาโน ZnO โดยวิธีการทำปฏิกิริยาทางเคมีด้วยคลื่นอัลตราโซนิก

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการสังเคราะห์วัสดุนาโน ZnO โดยวิธีการทำปฏิกิริยาทางเคมีด้วยคลื่นอัลตราโซนิก ซึ่งใช้สารตั้งต้นโซเดียมคลอไรด์ และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ที่เป็นเบสเป็นสารตั้งต้นช่วยในการทำปฏิกิริยาการตกตะกอน ส่วนสารตั้งต้นเกลือโลหะของซิงค์คือซิงค์ไนเตรต, ซิงค์คลอไรด์, ซิงค์ซัลเฟต และซิงค์อะซิเทรต เครื่องกำเนิดคลื่นอัลตราโซนิกที่ใช้ในการทำปฏิกิริยามีความถี่ 40 kHz และกำลัง 240 W ส่วนเงื่อนไขในการเตรียมวัสดุตัวอย่างสรุปดังตารางที่ 5.7

ตารางที่ 5.7 เงื่อนไขในการเตรียมวัสดุนาโน ZnO โดยวิธีการทำปฏิกิริยาทางเคมีด้วยคลื่นอัลตราโซนิก ที่ผ่านกระบวนการสั่นด้วยคลื่นอัลตราโซนิกเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

วัสดุตัวอย่าง	สารตั้งต้นของซิงค์	สารทำปฏิกิริยาการตกตะกอน
ZnO_NT_NaOH	ซิงค์ไนเตรต ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH)
ZnO_AT_NaOH	ซิงค์อะซิเทรต ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)	
ZnO_CR_NaOH	ซิงค์คลอไรด์ (ZnCl_2)	
ZnO_SF_NaOH	ซิงค์ซัลเฟต ($\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	
ZnO_NT_KOH	ซิงค์ไนเตรต ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH)
ZnO_AT_KOH	ซิงค์อะซิเทรต ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)	
ZnO_CR_KOH	ซิงค์คลอไรด์ (ZnCl_2)	
ZnO_SF_KOH	ซิงค์ซัลเฟต ($\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	

5.1.2.1 การศึกษาปฏิกิริยา และกลไกการเกิดโครงสร้าง ZnO

หัวข้อนี้อธิบายถึงปฏิกิริยา และกลไกการเกิดโครงสร้าง ZnO โดยวิธีการทำปฏิกิริยาทางเคมีด้วยคลื่นอัลตราโซนิก ซึ่งใช้สารตั้งต้นโซเดียมคลอไรด์ และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เป็นตัวทำปฏิกิริยาการตกตะกอน และสารตั้งต้นของเกลือโลหะของซิงค์คือ ซิงค์ไนเตรต, ซิงค์คลอไรด์, ซิงค์ซัลเฟต และซิงค์อะซิเทรต

5.2.2.1.1 เงื่อนไขการใช้สารละลายเบส NaOH

1) กรณีใช้สารตั้งต้น $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

การเกิดปฏิกิริยาทางเคมีของวัสดุตัวอย่าง ZnO โดยใช้สารละลายเบสของโซเดียมไฮดรอกไซด์ กรณีใช้สารตั้งต้นซิงค์ไนเตรตพบว่า สารตั้งต้นถูก

ทำให้แตกตัว และมีประจุเกิดขึ้นด้วยคลื่นอัลตราโซนิกที่เคลื่อนที่ผ่านตัวกลางดังปฏิกิริยาตามสมการที่ 5.7-5.9 ตามลำดับ



ขั้นตอนต่อไปประจุอิสระทั้งบวก และลบ จะทำปฏิกิริยาได้สารตั้งต้นของ ซิงค์ไฮดรอกไซด์ ($\text{Zn}(\text{OH})_2$), โซเดียมไนเตรต (NaNO_3) และน้ำ (H_2O) แสดงดังสมการที่ 5.10 จากนั้น ซิงค์ไฮดรอกไซด์ ทำปฏิกิริยากับน้ำ ผลที่ได้คือเตตระไฮโดรโซซิงค์เคต ($\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$) และไอออนบวกของไฮโดรเจน (H^{+}) แสดงดังสมการที่ 5.11 ส่วน NaNO_3 ในขั้นตอนนี้จะมีสถานะเป็นของเหลวที่สารนั้นละลายอยู่ในน้ำ (aqueous) ไม่ทำปฏิกิริยากับไอออนอิสระใดๆ ซึ่งมีสมบัติเป็นเกลือ และมีค่า pH ประมาณ 7 โดยการกำจัดสารตั้งต้นชนิดนี้ถูกล้างออกไปด้วยเอทานอล และน้ำ DI สุดท้าย $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ทำปฏิกิริยา และแตกตัวได้ ZnO เป็นตะกอนสีขาว, น้ำ และไอออนลบของหมู่ไฮดรอกซิล (OH^{-}) แสดงดังสมการที่ 5.12



2) กรณีใช้สารตั้งต้น $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

การเกิดปฏิกิริยาทางเคมีของวัสดุตัวอย่าง ZnO กับสารละลายเบสของโซเดียมไฮดรอกไซด์ กรณีใช้สารตั้งต้นซิงค์อะซิเทรตพบว่า สารตั้งต้นถูกทำให้แตกตัว และมีไอออนเกิดขึ้นด้วยคลื่นอัลตราโซนิกที่เคลื่อนที่ผ่านตัวกลางดังปฏิกิริยาตามสมการที่ 5.13 ส่วนในกรณีการแตกตัวเป็นไอออนอิสระของน้ำ และโซเดียมไฮดรอกไซด์ แสดงปฏิกิริยาตามสมการที่ 5.8 และ 5.9



จากนั้นประจุอิสระทั้งบวก และลบ จะทำปฏิกิริยากันได้สารตั้งต้นของซิงค์ไฮดรอกไซด์, โซเดียมอะซิเทรต (CH_3COONa) และน้ำ แสดงในสมการที่ 5.14 จากนั้น ซิงค์ไฮดรอกไซด์ ทำปฏิกิริยากับ น้ำ จะได้ $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ และ H^{+} ในขั้นตอนนี้การเกิดปฏิกิริยาจะเป็นไปตามสมการที่ 5.11 ส่วน CH_3COONa ซึ่งมีสมบัติเป็นเกลือ มีค่า pH ประมาณ 7 และไม่ทำปฏิกิริยากับไอออน

อิสระใดๆ โดยสารประกอบชนิดนี้มีสมบัติใกล้เคียงกับ NaNO_3 สารตั้งต้นชนิดนี้ถูกกำจัดออกไปเมื่อล้างด้วยเอทานอล และน้ำ DI สุดท้าย $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ทำปฏิกิริยาการแตกตัวได้ ZnO ได้เป็นตะกอนสีขาว, น้ำ และไอออนลบหมู่ไฮดรอกซิลแสดงดังสมการที่ 5.12

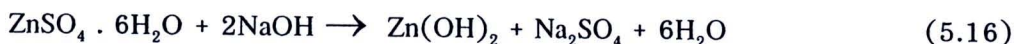


3) กรณีใช้สารตั้งต้น $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

การเกิดปฏิกิริยาทางเคมีของวัสดุตัวอย่าง ZnO โดยใช้สารละลายเบสของโซเดียมไฮดรอกไซด์ กรณีใช้สารตั้งต้นซิงค์ซัลเฟตพบว่า สารตั้งต้นถูกทำให้แตกตัวเป็นไอออนอิสระด้วยคลื่นอัลตราโซนิกที่เคลื่อนที่ผ่านตัวกลาง ดังปฏิกิริยาตามสมการที่ 5.15 ส่วนในกรณีการแตกตัวเป็นไอออนอิสระของน้ำ และโซเดียมไฮดรอกไซด์ แสดงปฏิกิริยาตามสมการที่ 5.8 และ 5.9



ไอออนอิสระทั้งบวก และลบ ทำปฏิกิริยากันได้สารตั้งต้นของ ซิงค์ไฮดรอกไซด์, โซเดียมซัลเฟต แอนไฮไดรส์ (Na_2SO_4) และน้ำ ตามสมการที่ 5.16 จากนั้นซิงค์ไฮดรอกไซด์จะทำปฏิกิริยากับน้ำ ซึ่งผลที่ได้คือ $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ และ H^+ ในขั้นตอนนี้การเกิดปฏิกิริยาจะเหมือนดังสมการที่ 5.11 ส่วนโซเดียมซัลเฟตแอนไฮไดรส์ มีสมบัติเป็นเกลือ และมีค่า pH ประมาณ 6-8 ที่ละลายอยู่ในน้ำจะไม่ทำปฏิกิริยากับไอออนอิสระใดๆ ซึ่งการกำจัดสารตั้งต้นชนิดนี้จะถูกล้างออกด้วยเอทานอล และน้ำ DI สุดท้าย $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ทำปฏิกิริยาการแตกตัวได้ ZnO เป็นตะกอนสีขาว, น้ำ และไอออนลบหมู่ไฮดรอกซิลแสดงดังสมการที่ 5.12

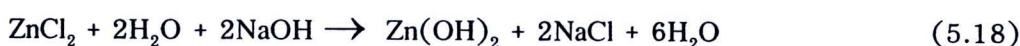


4) กรณีใช้สารตั้งต้นซิงค์คลอไรด์ (ZnCl_2)

การเกิดปฏิกิริยาทางเคมีของวัสดุตัวอย่าง ZnO โดยใช้สารละลายเบสของโซเดียมไฮดรอกไซด์ กรณีใช้สารตั้งต้นซิงค์คลอไรด์พบว่า สารตั้งต้นถูกทำให้เกิดการแตกตัวเป็นไอออนอิสระด้วยคลื่นอัลตราโซนิกที่เคลื่อนที่ผ่านตัวกลางดังปฏิกิริยาตามสมการที่ 5.17 ส่วนในกรณีการแตกตัวเป็นไอออนอิสระของ น้ำ และโซเดียมไฮดรอกไซด์ แสดงปฏิกิริยาตามสมการที่ 5.8 และ 5.9



ขั้นตอนต่อไปไอออนอิสระทั้งบวก และลบ ทำปฏิกิริยากันได้สารตั้งต้นของซิงค์ไฮดรอกไซด์, โซเดียมคลอไรด์ (NaCl) และน้ำ แสดงดังสมการที่ 5.18 จากนั้นซิงค์ไฮดรอกไซด์ จะทำปฏิกิริยากับน้ำ ซึ่งผลที่ได้คือ $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ และ H^+ ในขั้นตอนนี้การเกิดปฏิกิริยาจะเหมือนดังสมการที่ 5.6 ส่วนโซเดียมคลอไรด์ มีสมบัติเป็นเกลือ และมีค่า pH ประมาณ 7 ที่ละลายอยู่ในน้ำจะไม่ทำปฏิกิริยากับไอออนอิสระใดๆ ซึ่งการกำจัดสารตั้งต้นชนิดนี้จะถูกล้างออกด้วยเอทานอล และน้ำ DI สุดท้าย $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ทำปฏิกิริยาการแตกตัวได้ ZnO เป็นตะกอนสีขาว, น้ำ และประจุลบหมู่ไฮดรอกซิลแสดงดังสมการที่ 5.12



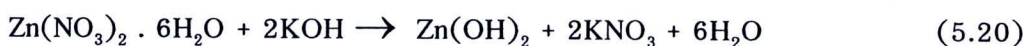
5.2.2.1.2 เงื่อนไขในการใช้สารละลายเบส KOH

1) กรณีใช้สารตั้งต้น $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, H_2O

การเกิดปฏิกิริยาทางเคมีของวัสดุตัวอย่าง ZnO โดยการใช้สารละลายเบสโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ในกรณีใช้สารตั้งต้นซิงค์ไนเตรตพบว่า สารตั้งต้นถูกทำให้เกิดการแตกตัวเป็นไอออนอิสระด้วยคลื่นอัลตราโซนิกที่เคลื่อนที่ผ่านตัวกลางดังปฏิกิริยาเหมือนสมการที่ 5.8 และ 5.9 ในข้างต้น ส่วนการแตกตัวเป็นไอออนอิสระของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์แสดงปฏิกิริยาตามสมการ 5.19



จากนั้นไอออนอิสระทั้งบวก และลบ ทำปฏิกิริยากันได้สารตั้งต้นของซิงค์ไฮดรอกไซด์, โพแทสเซียมไนเตรต (KNO_3) และน้ำ แสดงดังสมการที่ 5.20 จากนั้น ซิงค์ไฮดรอกไซด์ ทำปฏิกิริยากับน้ำ ผลที่ได้คือ $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ และ H^+ ในขั้นตอนนี้การเกิดปฏิกิริยาจะเหมือนดังสมการที่ 5.6 ส่วนโพแทสเซียมไนเตรต มีสมบัติเป็นเกลือ และมีค่า pH ประมาณ 7 ที่ละลายอยู่ในน้ำจะไม่ทำปฏิกิริยากับไอออนอิสระใดๆ ซึ่งการกำจัดสารตั้งต้นชนิดนี้จะถูกล้างออกด้วยเอทานอล และน้ำ DI สุดท้าย $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ทำปฏิกิริยาการแตกตัวได้ ZnO เป็นตะกอนสีขาว, น้ำ และไอออนลบหมู่ไฮดรอกซิลแสดงดังสมการที่ 5.12



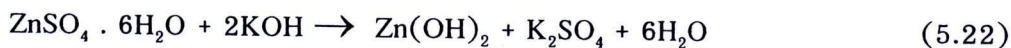
2) กรณีใช้สารตั้งต้น $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

การเกิดปฏิกิริยาทางเคมีของวัสดุตัวอย่าง ZnO โดยการใช้สารละลายเบสของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ในกรณีใช้สารตั้งต้นซิงค์อะซิเทรตพบว่าสารตั้งต้นถูกทำให้เกิดการแตกตัวเป็นไอออนอิสระด้วยคลื่นอัลตราโซนิกที่เคลื่อนที่ผ่านตัวกลางดังปฏิกิริยาเหมือนในสมการที่ 5.8, 5.13 และ 5.19 ตามลำดับ ขั้นตอนต่อไปไอออนอิสระทั้งบวกและลบ จะทำปฏิกิริยากันได้สารตั้งต้นของซิงค์ไฮดรอกไซด์, โพแทสเซียมอะซิเทรต (CH_3COOK) และน้ำ แสดงดังสมการที่ 5.21 จากนั้น ซิงค์ไฮดรอกไซด์ ทำปฏิกิริยากับน้ำ ซึ่งผลที่ได้คือ $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ และ H^+ ในขั้นตอนนี้การเกิดปฏิกิริยาเหมือนดังสมการที่ 5.11 ส่วนโพแทสเซียมอะซิเทรต มีสมบัติเป็นเกลือ และมีค่า pH ประมาณ 7.5 ที่จะละลายอยู่ในน้ำจะไม่ทำปฏิกิริยากับไอออนอิสระใดๆ ซึ่งการกำจัดสารตั้งต้นชนิดนี้จะถูกล้างออกด้วยเอทานอล และน้ำ DI สุดท้าย $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ทำปฏิกิริยาการแตกตัวได้ ZnO เป็นตะกอนสีขาว, น้ำ และไอออนลบหมู่ไฮดรอกซิลแสดงดังสมการที่ 5.12



3) กรณีใช้สารตั้งต้น $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

การเกิดปฏิกิริยาทางเคมีของวัสดุตัวอย่าง ZnO โดยการใช้สารละลายเบสของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ในกรณีใช้สารตั้งต้นซิงค์ซัลเฟตพบว่า สารตั้งต้นถูกทำให้เกิดการแตกตัวเป็นไอออนอิสระด้วยคลื่นอัลตราโซนิกที่เคลื่อนที่ผ่านตัวกลางดังปฏิกิริยาเหมือนสมการที่ 5.8, 5.15 และ 5.14 ตามลำดับ จากนั้นไอออนอิสระทั้งบวกและลบ ทำปฏิกิริยากันได้สารตั้งต้นของซิงค์ไฮดรอกไซด์, โพแทสเซียมซัลเฟต (K_2SO_4) และน้ำ แสดงดังสมการที่ 5.22 จากนั้น ซิงค์ไฮดรอกไซด์ทำปฏิกิริยากับน้ำ ซึ่งผลที่ได้คือ $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ และ H^+ ขั้นตอนนี้การเกิดปฏิกิริยาจะเหมือนดังสมการที่ 5.6 ส่วนโพแทสเซียมซัลเฟต มีสมบัติเป็นเกลือ และมีค่า pH ประมาณ 7 ที่จะละลายอยู่ในน้ำจะไม่ทำปฏิกิริยากับไอออนอิสระใดๆ ซึ่งการกำจัดสารตั้งต้นชนิดนี้จะถูกล้างออกด้วยเอทานอล และน้ำ DI สุดท้าย $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ทำปฏิกิริยาการแตกตัวได้ ZnO เป็นตะกอนสีขาว, น้ำ และไอออนลบหมู่ไฮดรอกซิลแสดงดังสมการที่ 5.12



4) กรณีใช้สารตั้งต้น ZnCl_2

การเกิดปฏิกิริยาทางเคมีของวัสดุตัวอย่าง ZnO โดยการใช้สารละลายเบสของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ กรณีใช้สารตั้งต้นซิงค์คลอไรด์พบว่าสารตั้งต้นถูกทำให้เกิดการแตกตัวเป็นไอออนอิสระ ด้วยคลื่นอัลตราโซนิกที่เคลื่อนที่ผ่านตัวกลางดังปฏิกิริยา

เหมือนสมการที่ 5.8, 5.17 และ 5.14 ตามลำดับปฏิกิริยาในขั้นตอนต่อไปไอออนอิสระทั้งบวกและลบ จะทำปฏิกิริยากันได้สารตั้งต้นของซิงค์ไฮดรอกไซด์, โพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl) และน้ำ แสดงดังสมการที่ 5.23 จากนั้น ซิงค์ไฮดรอกไซด์ทำปฏิกิริยากับน้ำ ซึ่งผลที่ได้คือ $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ และ H^+ ในขั้นตอนนี้การเกิดปฏิกิริยาจะเหมือนดังสมการที่ 5.6 ส่วนโพแทสเซียมคลอไรด์ มีสมบัติเป็นเกลือ และมีค่า pH ประมาณ 7 ที่ละลายอยู่ในน้ำจะไม่ทำปฏิกิริยากับไอออนอิสระใด ๆ ซึ่งการกำจัดสารตั้งต้นชนิดนี้จะถูกล้างออกด้วยเอทานอล และน้ำ DI สุดท้าย $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ทำปฏิกิริยาการแตกตัวได้ ZnO เป็นตะกอนสีขาว, น้ำ และไอออนลบหมู่ไฮดรอกซิลแสดงดังสมการที่ 5.12



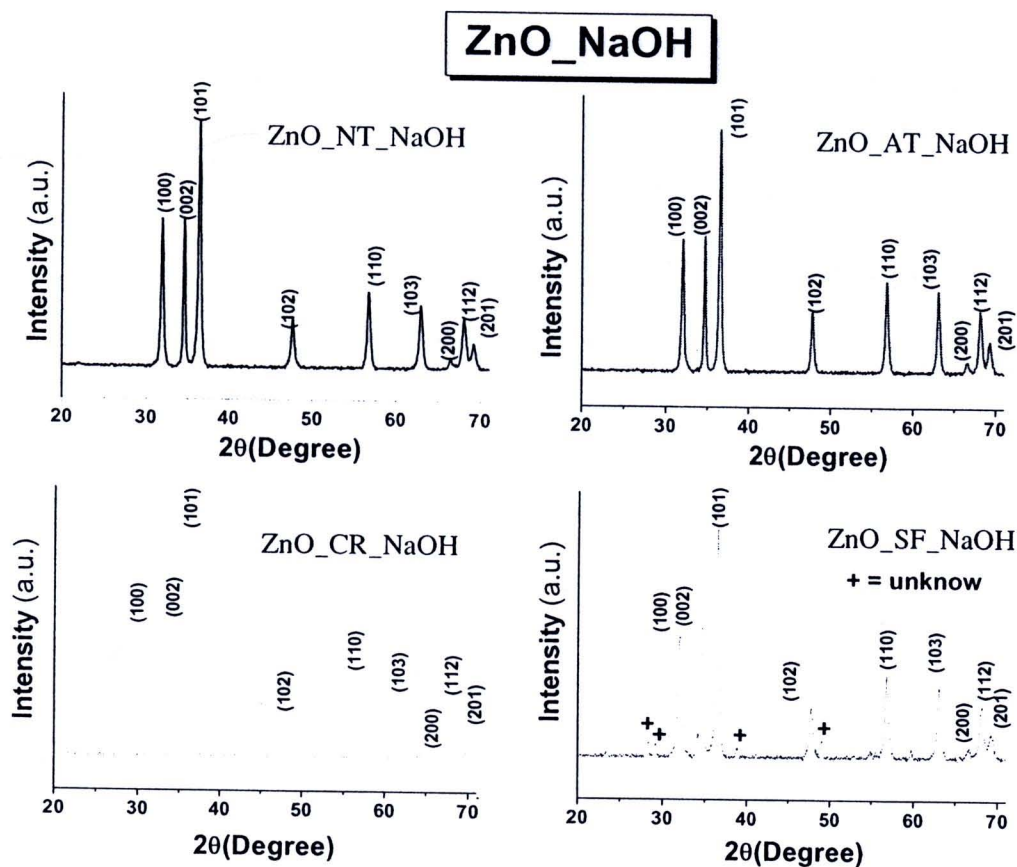
5.1.2.2 การศึกษาพฤติกรรมการเกิดเฟสโครงสร้างโดยเทคนิค XRD

5.1.2.2.1 กรณีใช้สารละลายเบสของ NaOH เมื่อใช้สารตั้งต้นของซิงค์ต่างกัน

การศึกษาเฟส และโครงสร้างของวัสดุนาโน ZnO โดยวิธีการทำปฏิกิริยาทางเคมีด้วยคลื่นอัลตราโซนิก กรณีใช้สารละลายเบสของ NaOH เมื่อใช้สารตั้งต้นของซิงค์ต่างกัน โดยเทคนิค XRD ได้ผลแสดงดังภาพที่ 5.26 จากผลการทดลองพบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของวัสดุนาโน ที่ใช้สารตั้งต้นของซิงค์แตกต่างกันสอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐานของโครงสร้างเป็นเฮกซะโกนอลแบบเวอร์ตไซต์ของวัสดุ ZnO (JCPDS เลขไฟล์ที่ 36-1451) แต่อย่างไรก็ตามในเงื่อนไข ZnO_SF_NaOH พบเฟสปลอมปนของสารประกอบอื่นๆ จากการนำตำแหน่งของยอดกราฟของเฟสปลอมปนไปเทียบกับฐานข้อมูล JCPDS พบว่าไม่พบฐานข้อมูลของสารประกอบที่อ้างอิง ดังนั้นจึงไม่สามารถระบุได้ว่าเฟสปลอมปนที่ปรากฏนั้นคือเฟสของสารประกอบชนิดใด แต่ในข้อสันนิษฐานเฟสปลอมปนที่เกิดขึ้นน่าจะเป็นสารประกอบของซิงค์ไฮดรอกไซด์ ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) และโซเดียมซัลเฟตแอนไฮไดรส์ (Na_2SO_4) ที่ตกค้างในระหว่างการทำปฏิกิริยา แต่เป็นที่น่าสังเกตหลังจากที่นำสารตัวอย่างไปทำการอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง พบว่าสำหรับเงื่อนไขที่ใช้สารตั้งต้นของซิงค์ซัลเฟต วัสดุตัวอย่างที่ได้มีลักษณะเหนียวและมีความชื้น ซึ่งใช้เวลาอบนานกว่าวัสดุตัวอย่างในเงื่อนไขอื่นๆ จากสิ่งที่เกิดขึ้นอาจเป็นผลของเฟสปลอมปนที่ตกค้างในวัสดุตัวอย่าง

จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์สามารถคำนวณขนาดอนุภาคของวัสดุผงได้ โดยวิธี X-ray line broadening โดยเลือกคำนวณจากการเลี้ยวเบนที่ระนาบ (100), (002), (101) และ (110) แสดงดังตารางที่ 5.8 และเขียนกราฟความสัมพันธ์แสดงดังภาพที่ 5.27 ซึ่งจากกราฟนี้พบว่าอนุภาคมีขนาดที่ใกล้เคียงกัน โดยมีขนาดในช่วง $25 \pm 1.6 - 67 \pm 2.2$ nm กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่แลตทิส กับสารตั้งต้นของซิงค์

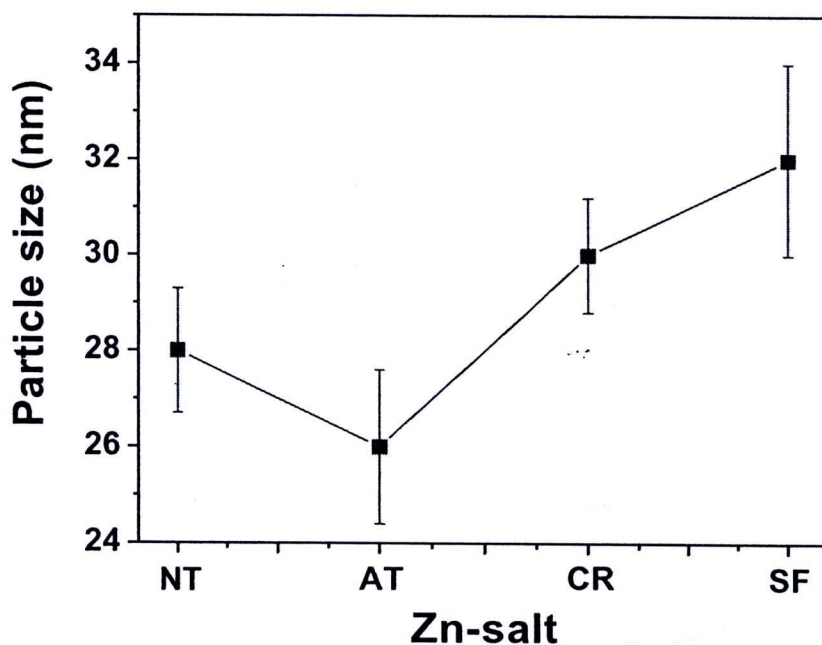
ต่างกัน แสดงดังภาพที่ 5.28 ซึ่งจากข้อมูลที่ได้มีค่าใกล้เคียงกับค่าคงที่ของแลตทิซมาตรฐานของ ZnO ($a = 0.32488$ nm และ $c = 0.52066$ nm) (JCPDS เลขไฟล์ที่ 36-1451)



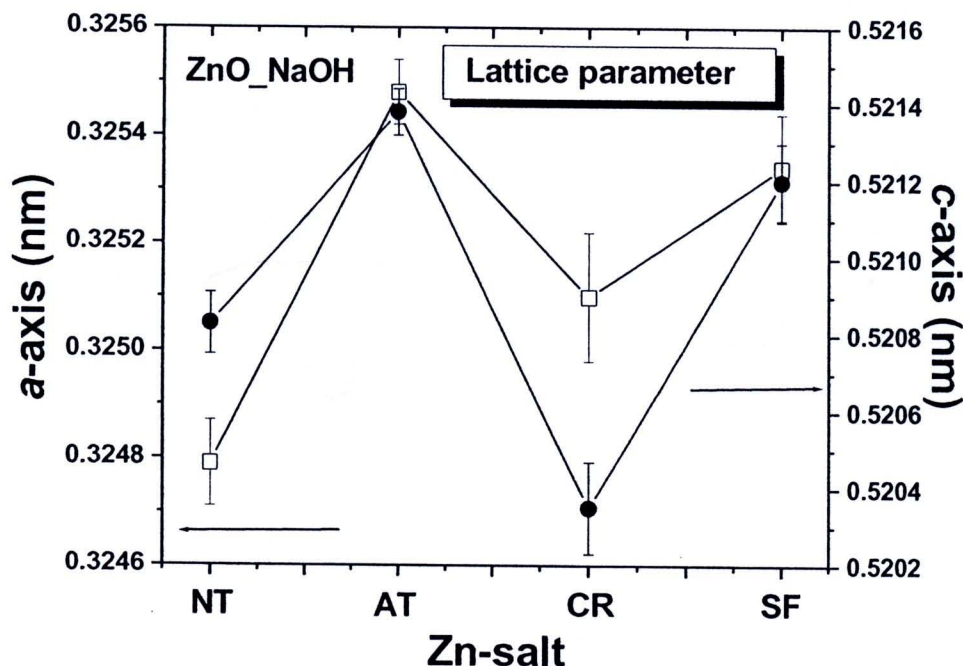
ภาพที่ 5.26 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ จากเทคนิค XRD ของวัสดุนาโน ZnO เมื่อใช้สารละลายเบสของ NaOH โดยที่ใช้สารตั้งต้นของซิงค์ต่างกัน

ตารางที่ 5.8 ขนาดอนุภาค และค่าคงที่แลตทิสของวัสดุนาโน ZnO เมื่อใช้สารละลายเบสของ NaOH โดยที่ใช้สารตั้งต้นเกลือของซิงค์ต่างกัน คำนวณโดยวิธี X-ray line broadening

สารตั้งต้นของซิงค์	ขนาดอนุภาค (nm)	ค่าคงที่แลตทิส (nm)	
		a	c
ZnO_NT_NaOH	28 ± 1.3	0.32479 ± 0.0008	0.52083 ± 0.0008
ZnO_AT_NaOH	26 ± 1.6	0.32548 ± 0.0004	0.52138 ± 0.0004
ZnO_CR_NaOH	30 ± 1.2	0.32510 ± 0.0012	0.52035 ± 0.0012
ZnO_SF_NaOH	32 ± 2.0	0.32534 ± 0.0010	0.52120 ± 0.0010



ภาพที่ 5.27 ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคกับสารตั้งต้นของซิงค์ต่างกันของวัสดุนาโน ZnO เมื่อใช้สารละลายเบสของ NaOH



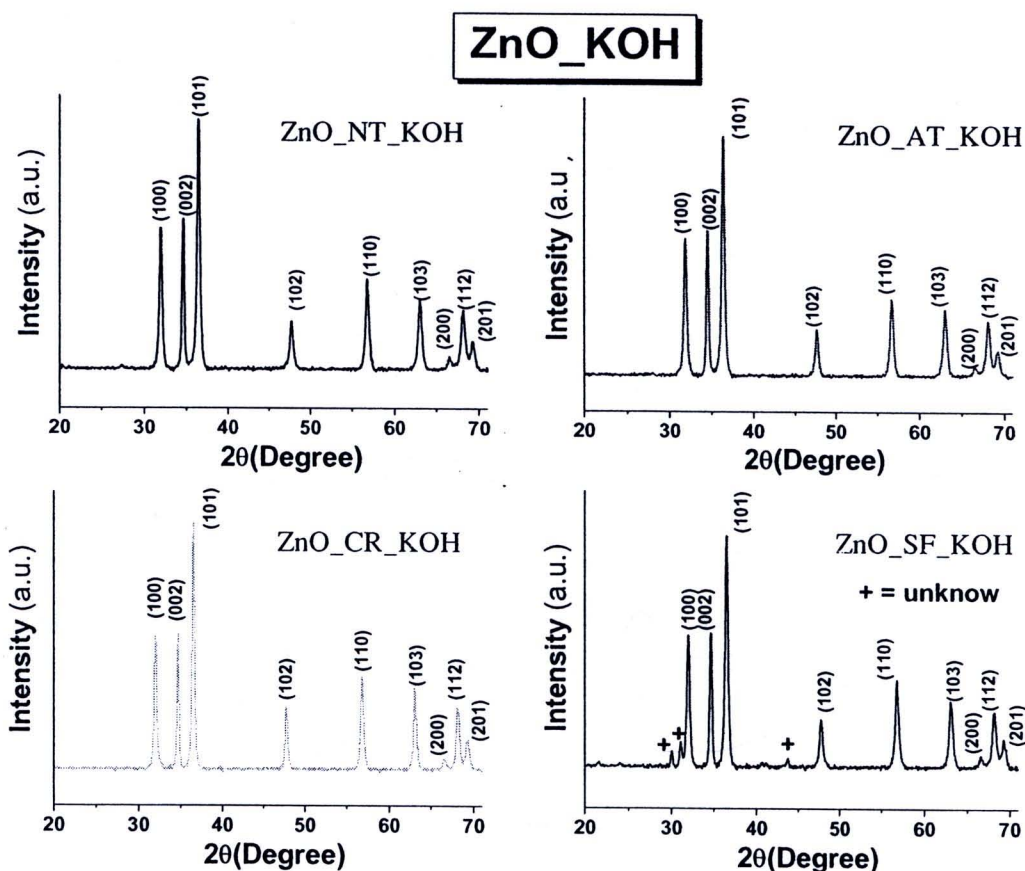
ภาพที่ 5.28 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่แลตทิซกับสารตั้งต้นของซิงค์ต่างกันของวัสดุนาโน ZnO เมื่อใช้สารละลายเบสของ NaOH

5.1.2.2.2 กรณีใช้สารละลายเบสของ KOH เมื่อที่ใช้สารตั้งต้นของซิงค์ต่างกัน

การศึกษาเฟส และโครงสร้างของวัสดุนาโน ZnO โดยวิธีการทำปฏิกิริยาทางเคมีด้วยคลื่นอัลตราโซนิก กรณีใช้สารละลายเบสของ KOH โดยที่ใช้สารตั้งต้นของซิงค์ต่างกัน โดยเทคนิค XRD ได้แสดงดังภาพที่ 5.29 จากผลการทดลองพบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุนาโน ที่ใช้สารตั้งต้นของซิงค์แตกต่างกันสอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS เลขไฟล์ที่ 36-1451) แต่อย่างไรก็ตามสำหรับเงื่อนไข ZnO_SF_KOH พบเฟสปลอมปนของสารประกอบอื่นๆ จากการนำตำแหน่งของยอดกราฟของเฟสปลอมปนไปเทียบกับฐานข้อมูล JCPDS พบว่าไม่พบฐานข้อมูลของสารประกอบที่อ้างอิง ดังนั้นจึงไม่สามารถระบุได้ว่าเฟสปลอมปนที่ปรากฏนั้นคือเฟสของสารประกอบชนิดใด ซึ่งเหมือนในเงื่อนไข ZnO_SF_NaOH จึงสันนิษฐานว่าเฟสปลอมปนที่เกิดขึ้นน่าจะเป็นสารประกอบของซิงค์ไฮดรอกไซด์ ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) และโพแทสเซียมซัลเฟต (K_2SO_4) ที่ตกค้างในระหว่างการทำปฏิกิริยา แต่เป็นที่น่าสังเกตหลังจากที่นำสารตัวอย่างไปทำการอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง พบว่าสำหรับเงื่อนไขที่ใช้สารตั้งต้นของซิงค์ซัลเฟต วัสดุตัวอย่างที่ได้มีลักษณะเหนียวและมีความชื้น ซึ่งใช้เวลาอบนานกว่าวัสดุตัวอย่างในเงื่อนไขอื่นๆ จากสิ่งที่เกิดขึ้นอาจเป็น

ผลของเฟสปลอมปนที่ตกค้างในวัสดุตัวอย่างเหมือนกรณีเงื่อนไขที่ใช้สารละลายเบสของ NaOH ในหัวข้อที่ 5.1.2.2.1

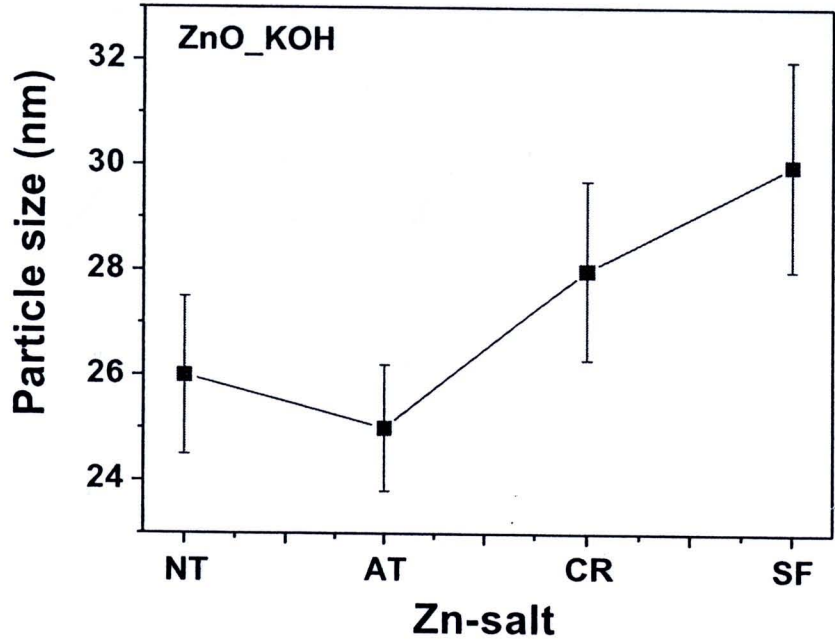
จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์สามารถคำนวณขนาดอนุภาคของวัสดุผงได้ โดยวิธี X-ray line broadening โดยเลือกคำนวณจากการเลี้ยวเบนที่ระนาบ (100), (002), (101) และ (110) แสดงดังตารางที่ 5.9 และเขียนกราฟความสัมพันธ์แสดงดังภาพที่ 5.27 ซึ่งจากกราฟนี้พบว่าอนุภาคมีขนาดที่ใกล้เคียงกัน โดยมีขนาดในช่วง 25 ± 1.6 – 67 ± 2.2 nm กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่แลตทิส กับสารตั้งต้นของซิงค์ต่างกัน แสดงดังภาพที่ 5.31 ซึ่งจากข้อมูลที่ได้มีค่าใกล้เคียงกับค่าคงที่ของแลตทิสมาตรฐานของ ZnO ($a = 0.32488$ nm และ $c = 0.52066$ nm) (JCPDS เลขไฟล์ที่ 36-1451)



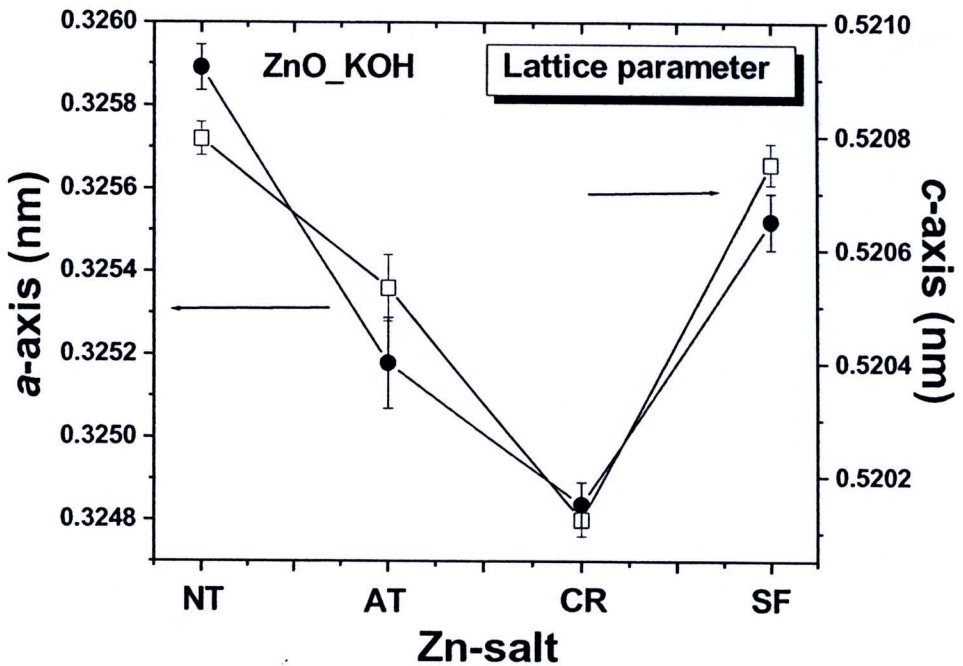
ภาพที่ 5.29 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ จากเทคนิค XRD ของวัสดุนาโน ZnO เมื่อใช้สารละลายเบสของ KOH โดยใช้สารตั้งต้นของซิงค์ต่างกัน

ตารางที่ 5.9 ขนาดอนุภาค และค่าคงที่แลตทิซของวัสดุนาโน ZnO เมื่อใช้สารละลายเบสของ KOH โดยใช้สารตั้งต้นของซิงค์ต่างกัน คำนวณโดยวิธี X-ray line broadening

สารตั้งต้นของซิงค์	ขนาดอนุภาค (nm)	ค่าคงที่แลตทิซ (nm)	
		a	c
ZnO_NT_KOH	26 ± 1.5	0.32591 ± 0.0004	0.52092 ± 0.0004
ZnO_AT_KOH	25 ± 1.1	0.32536 ± 0.0008	0.52040 ± 0.0008
ZnO_CR_KOH	28 ± 2.2	0.32480 ± 0.0004	0.52015 ± 0.0004
ZnO_SF_KOH	29 ± 1.8	0.32566 ± 0.0005	0.52065 ± 0.0005



ภาพที่ 5.30 ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคกับสารตั้งต้นของซิงค์ต่างกันของวัสดุนาโน ZnO เมื่อใช้สารละลายเบสของ KOH โดยใช้สารตั้งต้นของซิงค์ต่างกัน

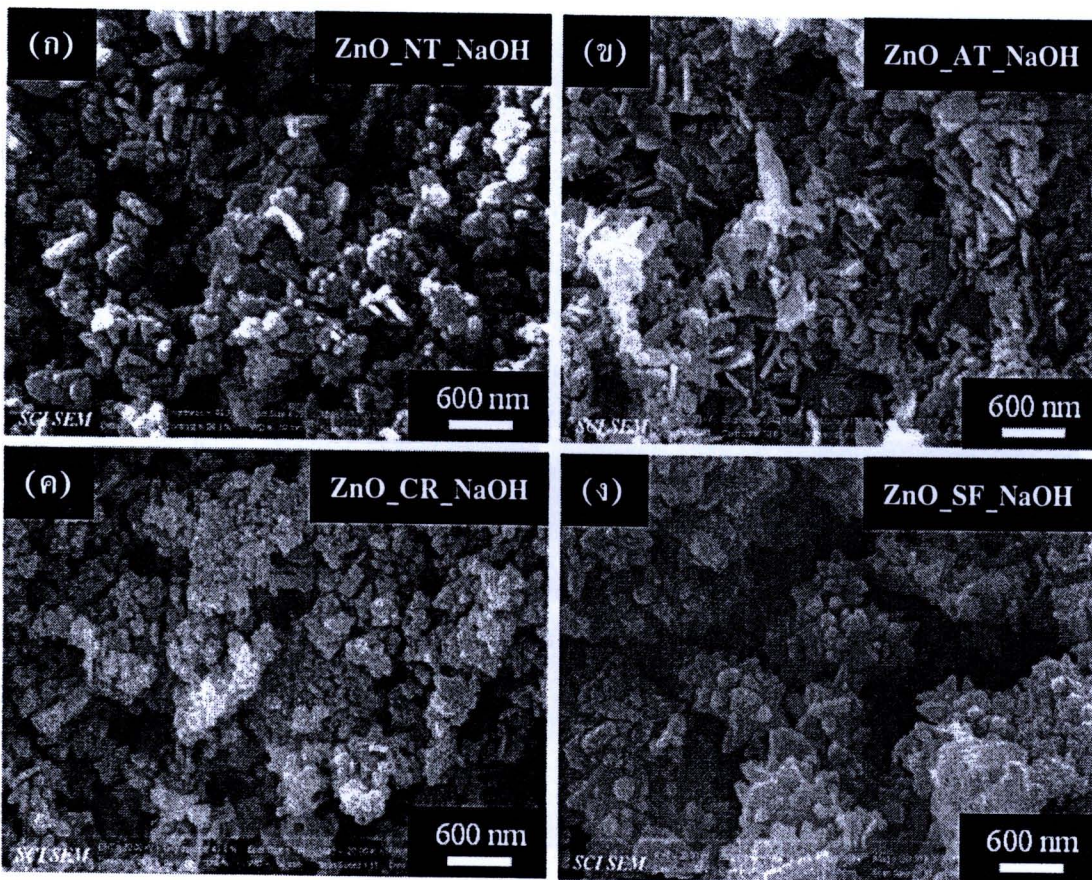


ภาพที่ 5.31 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่แลตทิซกับสารตั้งต้นของซิงค์ต่างกันของวัสดุนาโน ZnO เมื่อใช้สารละลายเบสของ KOH โดยใช้สารตั้งต้นของซิงค์ต่างกัน

5.1.2.3 ผลการศึกษาสัณฐานวิทยาของวัสดุนาโน ZnO โดยเทคนิค SEM

5.1.2.3.1 กรณีใช้สารละลายเบสของ NaOH เมื่อใช้สารตั้งต้นของซิงค์ต่างกัน

การศึกษาสัณฐานวิทยาของวัสดุนาโน ZnO กรณีใช้สารละลายเบสของ NaOH ที่ใช้สารตั้งต้นของซิงค์ต่างกัน โดยเทคนิคการถ่ายภาพ SEM ด้วยกำลังขยาย 20000 เท่า แสดงดังภาพที่ 5.32 พบว่าวัสดุตัวอย่าง ZnO_NT_NaOH, ZnO_AT_NaOH และ ZnO_CR_NaOH มีการเกาะตัวกันเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาคขนาดเล็กจำนวนมาก และขนาดอนุภาคไม่สม่ำเสมอ โดยลักษณะสัณฐานมีทั้งแบบเหมือนแผ่น (sheet-like) ปะปนกับกลุ่มก้อน ซึ่งมีขนาดของอนุภาคประมาณ 50-250 nm จากผลการทดลองที่ได้คล้ายกับรายงานของ Xiao et al. (2008) รายงานการเตรียมนาโน ZnO โดยวิธี sonochemical ด้วยการปรับเงื่อนไขของค่า pH ของ NaOH อย่างไรก็ตามสำหรับ ZnO_SF_KOH พบว่าการเกาะตัวกันเป็นกลุ่มก้อน อีกทั้งวัสดุตัวอย่างยังมีลักษณะสัณฐานเหมือนดอกไม้ (flower-like) และมีขนาดอนุภาคประมาณ 50-150 nm จากการทดลองที่ได้คล้ายกับรายงานของ Li et al., 2009 และ Mishra et al., 2010



ภาพที่ 5.32 ภาพถ่าย SEM ของวัสดุนาโน ZnO เมื่อใช้สารละลายเบสของ NaOH โดยใช้สารตั้งต้นของซิงค์ต่างกัน

(ก) ZnO_NT_NaOH

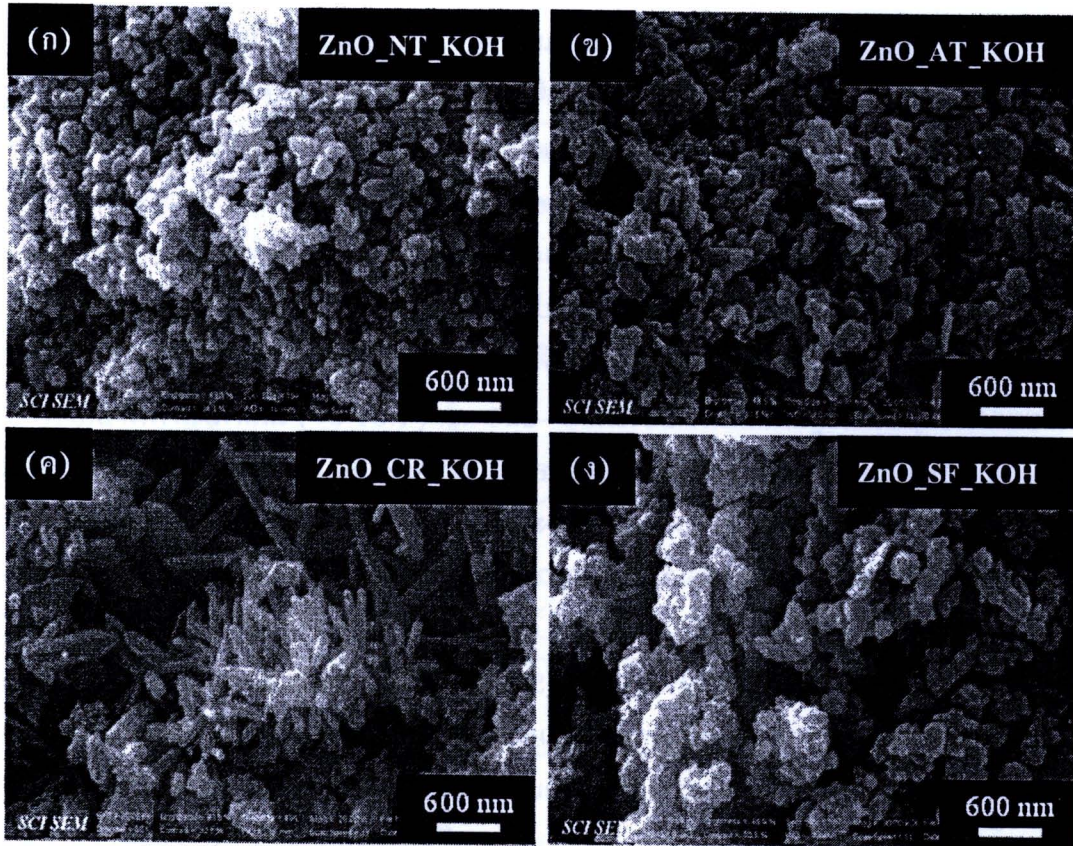
(ข) ZnO_AT_NaOH

(ค) ZnO_CR_NaOH

(ง) ZnO_SF_NaOH

5.1.2.3.2 กรณีใช้สารละลายเบสของ KOH เมื่อใช้สารตั้งต้น ของซิงค์ต่างกัน

การศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของนาโน ZnO กรณีใช้สารละลายเบสของ KOH ที่ใช้สารตั้งต้นของซิงค์ต่างกัน โดยเทคนิคการถ่ายภาพ SEM ด้วยกำลังขยาย 20000 เท่า แสดงดังภาพที่ 5.33 พบว่าวัสดุตัวอย่างเงื่อนไข ZnO_NT_KOH, ZnO_AT_KOH และ ZnO_SF_KOH มีการเกาะตัวกันเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาคขนาดเล็กจำนวนมาก ซึ่งมีขนาดของอนุภาคประมาณ 50-200 nm โดยขนาดอนุภาคมีลักษณะสม่ำเสมอกว่าในกรณีใช้สารละลายเบสของ NaOH ในหัวข้อที่ 5.1.2.3.1 อย่างไรก็ตามในเงื่อนไข ZnO_CR_KOH พบว่ามีลักษณะสัณฐานเป็นแท่งนาโน มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง ~25-100 nm และมีความยาว 0.5-1 μm ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าปัจจัยที่สำคัญต่อลักษณะสัณฐานวิทยาของวัสดุนาโนที่เตรียมด้วยวิธีการทำปฏิกิริยาทางเคมีด้วยคลื่นอัลตราโซนิก คือสารตั้งต้นของซิงค์ที่แตกต่างกัน ชนิดของสารละลายเบส และระดับของค่า pH ของสารละลายตั้งต้น



ภาพที่ 5.33 ภาพถ่าย SEM ของวัสดุนาโน ZnO เมื่อใช้สารละลายเบสของ KOH โดยใช้สารตั้งต้นของซิงค์ต่างกัน

(ก) ZnO_NT_KOH

(ข) ZnO_AT_KOH

(ค) ZnO_CR_KOH

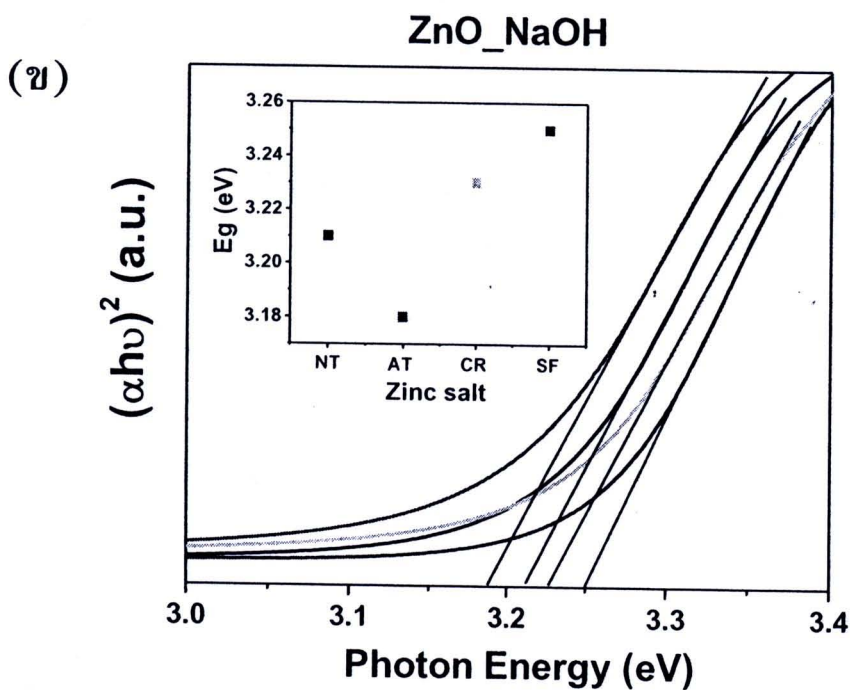
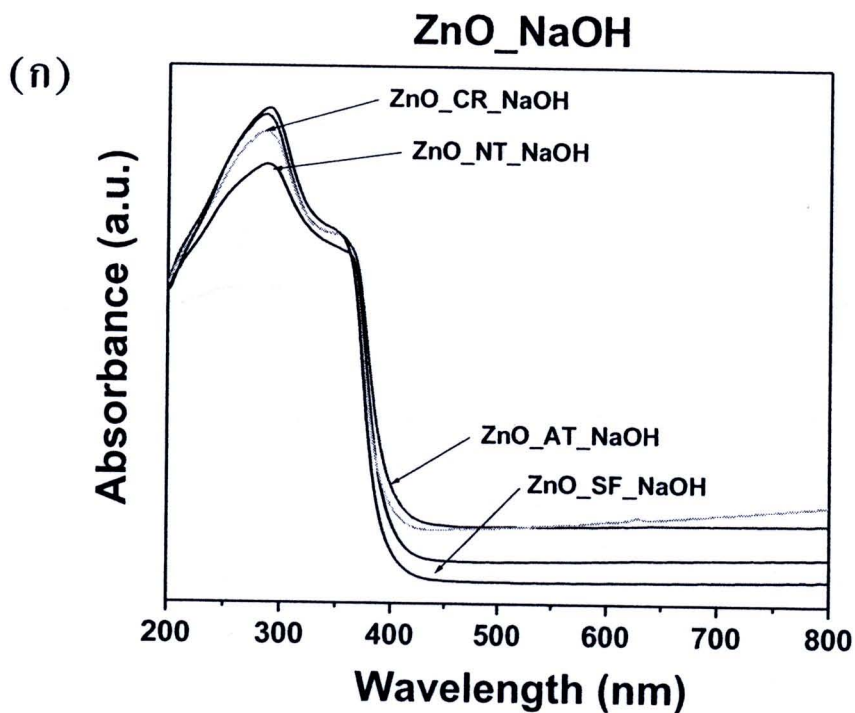
(ง) ZnO_SF_KOH



5.1.2.4 การศึกษาสมบัติทางแสงของวัสดุนาโน ZnO โดยเทคนิค UV-vis

5.1.2.4.1 กรณีใช้สารละลายเบสของ NaOH เมื่อสารตั้งต้นของ ซิงค์ต่างกัน

การศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของวัสดุนาโน ZnO กรณีใช้สารละลายเบสของ NaOH ที่ใช้สารตั้งต้นของซิงค์ต่างกัน โดยเทคนิค UV-Vis แสดงดังภาพที่ 5.34 จากการพิจารณาพบว่าลักษณะสเปกตรัมของการดูดกลืนแสงมีความคล้ายคลึงกัน โดยแสดงการดูดกลืนแสงได้ดีในย่านเหนือม่วง คือที่ความยาวคลื่นต่ำกว่า 400 nm (3.10 eV) และมียอดกราฟของการดูดกลืนที่ความยาวคลื่น ~288 nm (4.31 eV) แสดงดังภาพที่ 5.34(ก) จากนั้นเมื่อศึกษาสมบัติของการดูดกลืนทางแสงของพบการดูดกลืนแสง 2 ช่วงคือที่ความยาวคลื่น 200 และ 260 nm จากการคำนวณค่าช่องว่างแถบพลังงานเป็นแบบตรง ซึ่งผลจากการคำนวณหาค่าช่องว่างแถบพลังงานของวัสดุตัวอย่าง โดยใช้สมการที่ 4.5 จากการคำนวณพบว่าค่า E_g มีค่าเท่ากับ 3.21, 3.18, 3.23 และ 3.25 eV ที่เงื่อนไข ZnO_NT_NaOH, ZnO_AT_NaOH, ZnO_CR_NaOH และ ZnO_SF_NaOH ตามลำดับ แสดงดังภาพที่ 5.34(ข) จากค่า E_g ที่คำนวณได้พบว่ามีค่าที่ต่ำกว่าค่าแถบพลังงานมาตรฐานของวัสดุ ZnO คือ ~3.37 eV (Pearton et al., 2003; Zu et al., 1997) สาเหตุเนื่องจากเป็นผลของตำหนิภายในโครงสร้างของวัสดุตัวอย่าง คือช่องว่างของออกซิเจน และการแทรกที่ของซิงค์ เหมือนดังกรณีของวัสดุนาโนเตรียมโดยใช้สารละลายโซดา, สารละลายวานาตัม และ สารละลายโบตาโครสเกด ซึ่งสามารถเขียนเป็นสมการในรูปสัญลักษณ์ของ ครอบเวอร์-วังก์ ที่อธิบายการเกิดตำหนิในโครงสร้างของวัสดุมีผลต่อการดูดกลืนแสงที่แถบพลังงานต่ำลง แสดงดังสมการที่ 5.2-5.6 จากการนำผลของตำหนิมาอธิบายในรูปแบบระดับพลังงานของชั้นโดเนอร์ เมื่อมีตำหนิภายในโครงสร้างแสดงดังภาพที่ 5.10 จึงเป็นการอธิบายสาเหตุของการเลื่อนระดับพลังงานในการดูดกลืนแสงในระดับพลังงานที่สั้นลง ซึ่งสอดคล้องกับรายงานของ Mende et al. (2007)



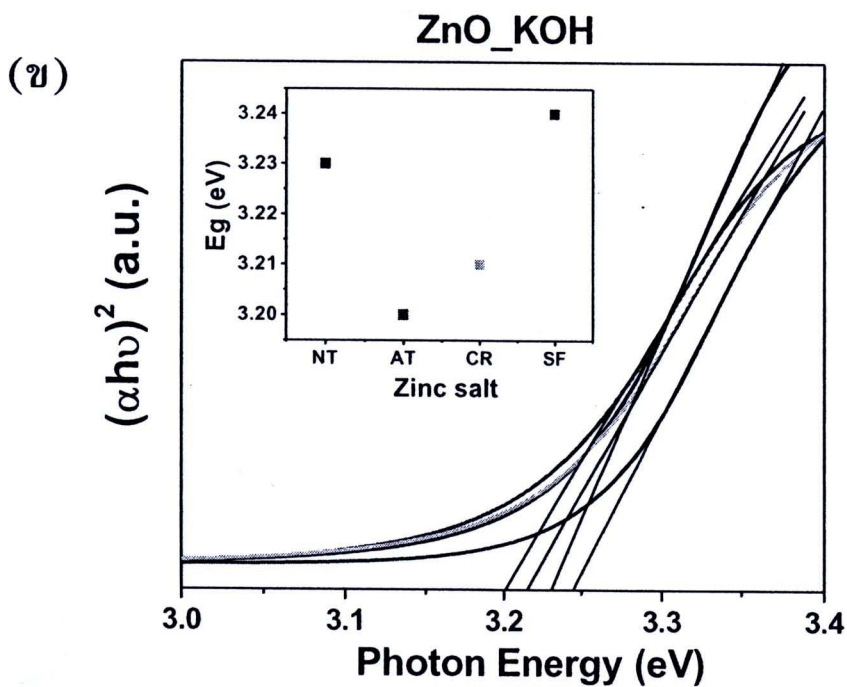
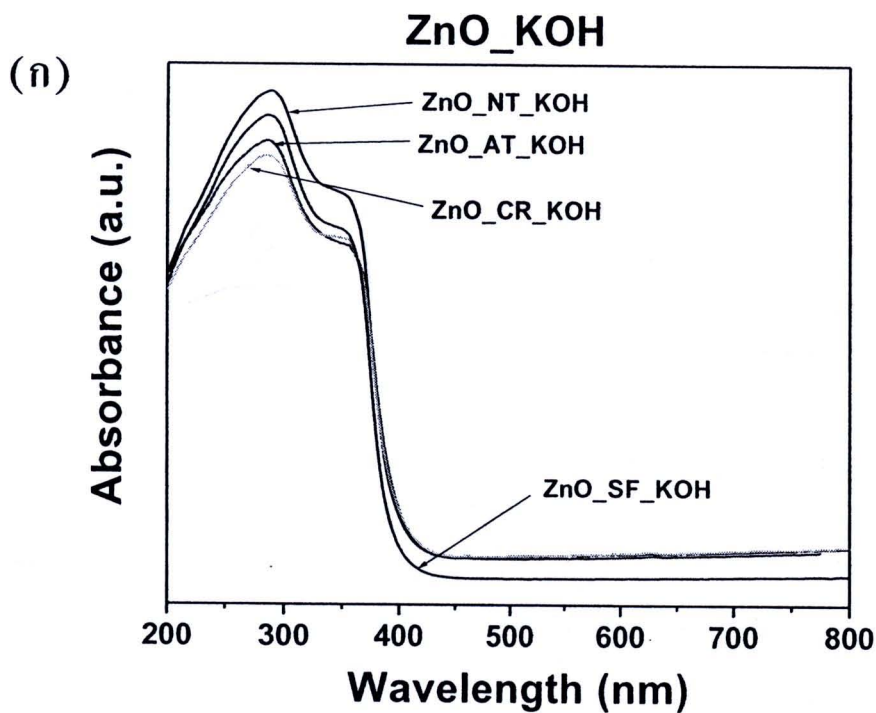
ภาพที่ 5.34 สมบัติการดูดกลืนแสงจากเทคนิค UV-vis ของวัสดุนาโน ZnO_NaOH

(ก) สเปกตรัมการดูดกลืนแสง

(ข) ช่องว่างแถบพลังงาน

5.1.2.4.2 กรณีใช้สารละลายเบสของ KOH เมื่อสารตั้งต้นของ ซิงค์ต่างกัน

การศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของวัสดุนาโน ZnO กรณีใช้สารละลายเบสของ KOH ที่ใช้สารตั้งต้นของซิงค์ต่างกัน โดยเทคนิค UV-Vis แสดงดังภาพที่ 5.35 การพิจารณาพบว่าลักษณะสเปกตรัมของการดูดกลืนแสงมีความคล้ายคลึงกัน โดยแสดงการดูดกลืนแสงได้ดีในย่านเหนือม่วง คือที่ความยาวคลื่นต่ำกว่า 400 nm (3.10 eV) และมียอดกราฟของการดูดกลืนที่ความยาวคลื่น ~288 nm (4.31 eV) แสดงดังภาพที่ 5.35(ก) จากนั้นเมื่อศึกษาสมบัติของการดูดกลืนทางแสงของพบการดูดกลืนแสง 2 ช่วงคือที่ความยาวคลื่น 200 และ 260 nm จากการคำนวณค่าช่องว่างแถบพลังงานเป็นแบบตรง ผลจากการคำนวณหา ค่าช่องว่างแถบพลังงานของวัสดุตัวอย่าง โดยใช้สมการที่ 4.5 จากการคำนวณพบว่าค่า E_g มีค่าเท่ากับ 3.23, 3.20, 3.21 และ 3.24 eV ที่เงื่อนไข ZnO_NT_KOH, ZnO_AT_KOH, ZnO_CR_KOH และ ZnO_SF_KOH ตามลำดับ แสดงดังภาพที่ 5.35(ข) จากการค่า E_g ที่คำนวณได้พบว่ามีค่าที่ต่ำกว่าค่าแถบพลังงานมาตรฐานของวัสดุ ZnO คือ ~3.37 eV (Pearson et al., 2003; Zu et al., 1997) ซึ่งสาเหตุเนื่องจากเป็นผลของตำหนิภายในโครงสร้างของวัสดุ ตัวอย่าง คือช่องว่างของออกซิเจนและการแทรกที่ของซิงค์ เหมือนกรณีของวัสดุนาโน เตรียมโดยใช้สารละลายโซ่ขาว, สารละลายวานหางจะเซ้ และสารละลายโบตะไคร้สกัด ซึ่งสามารถเขียนเป็นสมการในรูปสัญลักษณ์ของ ครอบเกอร์-ริงค์ ที่อธิบายการเกิดตำหนิในโครงสร้างของวัสดุมีผลต่อการดูดกลืนแสงที่แถบพลังงานต่ำลง แสดงดังสมการที่ 5.2-5.6 จากการนำผลของตำหนิมาอธิบายในรูปแบบระดับพลังงานของชั้นโดเนอร์ เมื่อมีตำหนิภายในโครงสร้างแสดงดังภาพที่ 5.10 จึงเป็นการอธิบายสาเหตุของการเลื่อนระดับพลังงานในการดูดกลืนแสงในระดับพลังงานที่สั้นลง ซึ่งสอดคล้องกับรายงานของ Mende et al. (2007)



ภาพที่ 5.35 สมบัติการดูดกลืนแสงจากเทคนิค UV-vis ของวัสดุนาโน ZnO_KOH

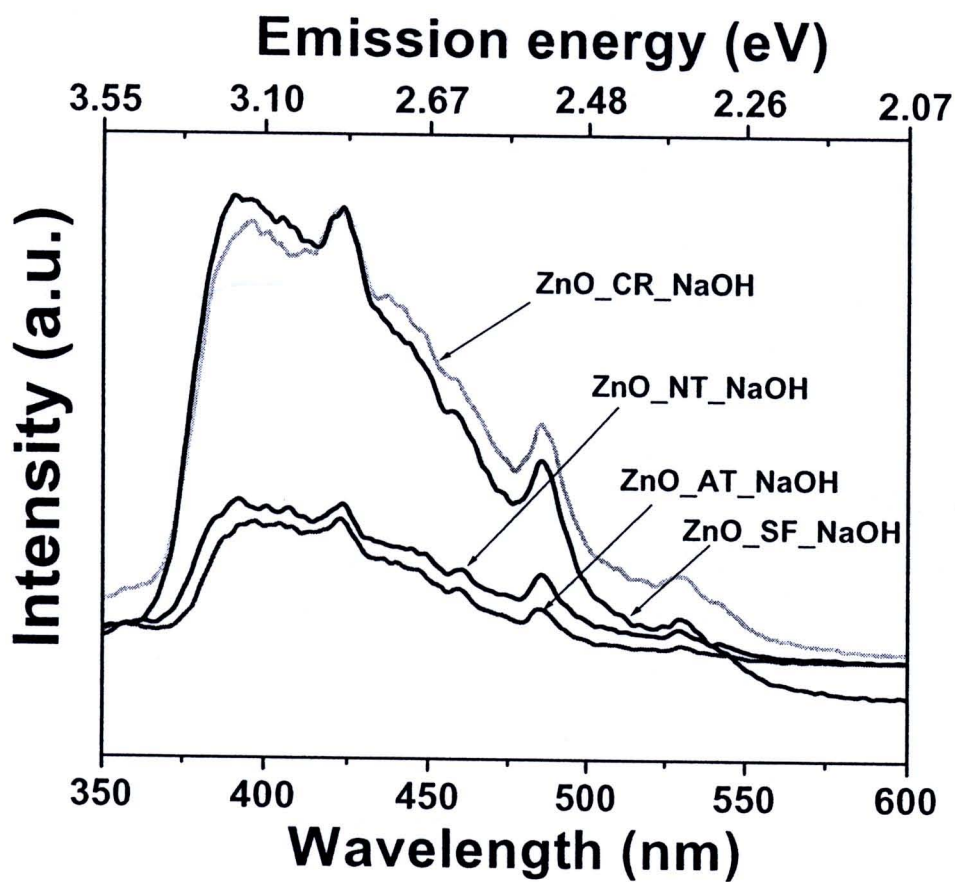
(ก) สเปกตรัมการดูดกลืนแสง

(ข) ช่องว่างแถบพลังงาน

5.1.2.5 การศึกษาสมบัติทางแสงของวัสดุนาโน ZnO โดยเทคนิค PL

5.1.2.5.1 กรณีใช้สารละลายเบสของ NaOH เมื่อสารตั้งต้นของ ซิงค์ต่างกัน

การศึกษาสมบัติการเปล่งแสงของวัสดุนาโน ZnO กรณีใช้สารละลายเบสของ NaOH โดยเทคนิค Photoluminescence (PL) ที่อุณหภูมิห้อง แสดงดังภาพที่ 5.36 พบว่าความเข้มของยอดกราฟในเงื่อนไข ZnO_CR_NaOH และ ZnO_SF_NaOH มียอดกราฟที่สูงกว่ายอดกราฟในเงื่อนไข ZnO_NT_NaOH และ ZnO_AT_NaOH ในทุกตำแหน่ง โดยสเปกตรัมการเกิดฟลูออเรสเซนซ์ที่มีความเข้มของยอดกราฟสูงสุด คือ ~ 398 nm (3.12 eV) นอกจากนั้นในทุกเงื่อนไขยังพบการเกิดฟลูออเรสเซนซ์ที่มีความยาวคลื่นของรังสีที่เปล่งออกพบว่ามี 3 ตำแหน่งด้วยกันคือ ในช่วงแถบเหนือม่วงอ่อน มีค่า ~ 422 nm (2.94 eV) ในช่วงแถบสีฟ้า-เขียว มีค่า ~ 484 nm (2.57 eV) และในช่วงแถบสีเขียว มีค่า ~ 530 nm (2.34 eV) เมื่อเทียบผลที่ได้กับการศึกษาสมบัติทางแสงโดยเทคนิค PL ของวัสดุนาโน ZnO โดยใช้สารละลายโซดา, สารละลายวานาตัม, สารละลายโบรอน และสารละลายโบตาโคโรสเกต พบว่าเกิดยอดกราฟในช่วงแถบเหนือม่วงอ่อนและแถบสีฟ้า-เขียว มีลักษณะยอดกราฟที่ชัดเจนมาก จากนั้นเมื่อพิจารณาส่วนของสาเหตุช่วงรังสีเปล่งออกมาเกิดขึ้นเนื่องจากช่วงเหนือม่วงนั้นเป็นผลมาจากเอกซิเจน ริดคอมบิเนชัน ส่งผลให้เกิดการเปล่งแสงใกล้ขอบแถบการนำ ของวัสดุ ZnO (Lyu et al., 2002; Bergman et al., 2004) ในช่วงแถบสีฟ้า-เขียวอ่อน เป็นผลมาจากเกิดตำหนิบริเวณพื้นผิวของวัสดุ ZnO อย่างเช่น ช่องว่างของออกซิเจน (V_o^X) (Liu et al., 2007) และอะตอมของซิงค์ที่แทรก (Zn_i^X) (Borseth et al., 2006) สุดท้ายแถบแสงสีเขียวเป็นผลจากการไอออไนเซชันของช่องว่างของออกซิเจน ($V_o^\bullet$) ภายในโครงสร้างวัสดุนาโน ZnO แสดงดังสมการที่ 5.5 และ 5.6 สอดคล้องกับรายงานของ Monticone et al. (1998) Li et al. (2000) และ Vanheusden et al. (1996) จากผลของการเกิดยอดกราฟของแถบสีฟ้า-เขียวอ่อน ที่ชัดเจน เป็นการบ่งชี้ถึงปริมาณตำหนิช่องว่างของออกซิเจน และอะตอมของซิงค์ที่แทรกที่เกิดขึ้นในโครงสร้างที่น่าจะมีปริมาณมากกว่าเงื่อนไขการเตรียมวัสดุนาโน ZnO โดยใช้สารละลายโซดา, สารละลายวานาตัม, สารละลายโบรอน และสารละลายโบตาโคโรสเกต จากที่ได้อธิบายถึงความเข้มของยอดกราฟสูงสุดของรังสีที่เปล่งออกในช่วงเหนือม่วง บ่งบอกถึงวัสดุนาโน ZnO ที่เตรียมได้มีความบริสุทธิ์ค่อนข้างสูง (Maensiri et al. 2006) แต่อย่างไรก็ตามค่อนข้างขัดแย้งกับผลการวิจัย เนื่องจากว่าเงื่อนไข ZnO_SF_NaOH มีความเข้มของยอดกราฟสูงที่สุด แต่เมื่อดูผลการศึกษการเปลี่ยนแปลงเฟสโครงสร้างพบว่าในเงื่อนไขนี้ปรากฏเฟสปลอมปนเกิดขึ้น ซึ่งการอธิบายเหตุผลนี้คาดว่าน่าจะเป็นผลของเฟสปลอมปน และตำหนิในโครงสร้างวัสดุทำให้เกิดการคายพลังงานแสงที่มีความเข้มของยอดกราฟสูงกว่าปกติขึ้นมา

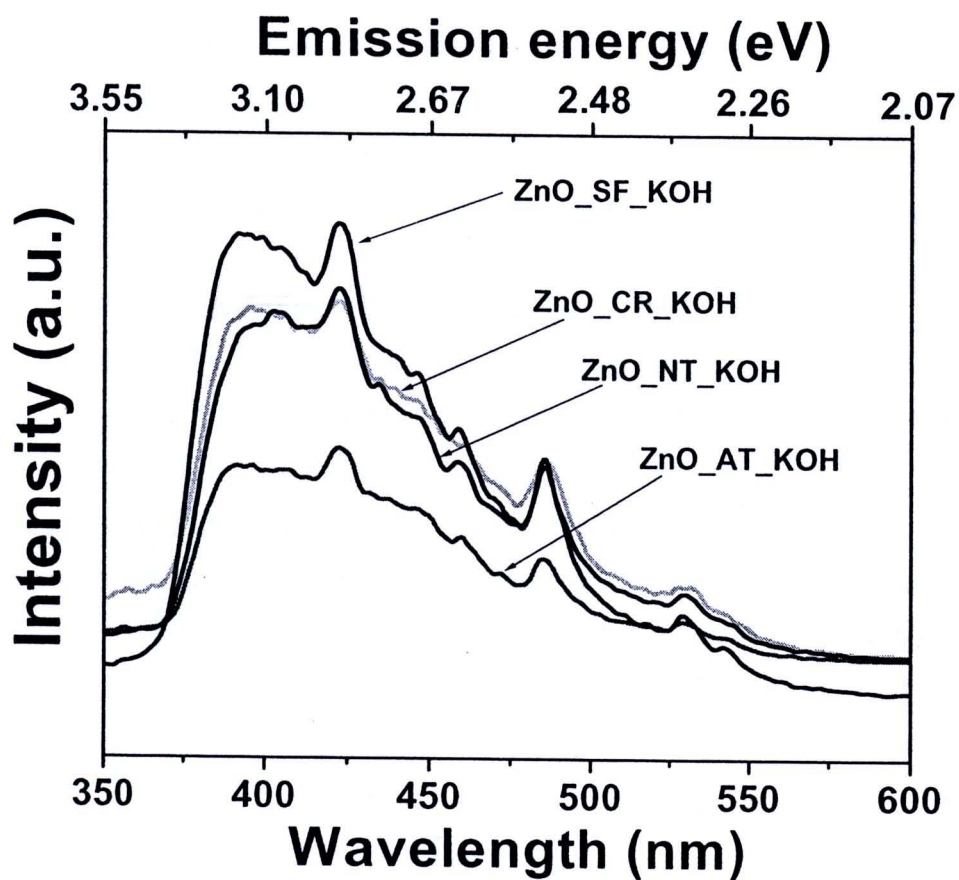


ภาพที่ 5.36 สเปกตรัมจากเทคนิค Photoluminescence ของวัสดุนาโน ZnO กรณีใช้สารละลายเบสของ NaOH เมื่อใช้สารตั้งต้นของซิงค์ต่างกัน

5.1.2.5.2 กรณีใช้สารละลายเบสของ KOH เมื่อสารตั้งต้นของ ซิงค์ต่างกัน

ผลการศึกษาสมบัติการเปล่งแสงของวัสดุนาโน ZnO

กรณีใช้สารละลายเบสของ KOH โดยเทคนิค Photoluminescence (PL) ที่อุณหภูมิห้องแสดงดังภาพที่ 5.37 พบว่าความเข้มของยอดกราฟในเงื่อนไข ZnO_SF_KOH มียอดกราฟที่สูงกว่าในทุกเงื่อนไข โดยสเปกตรัมการเกิดฟลักซ์ที่มีความเข้มของยอดกราฟสูงสุดในทุกเงื่อนไข คือ ~ 398 nm (3.12 eV) นอกจากนั้นในทุกเงื่อนไขการแคลไซน์ยังพบการเกิดฟลักซ์ที่มีความยาวคลื่นของรังสีที่เปล่งออกพบว่ามี 3 ตำแหน่งด้วยกันคือ ช่วงแถบเหนือม่วงอ่อน มีค่า ~ 422 nm (2.94 eV) ในช่วงแถบสีฟ้า-เขียว มีค่า ~ 484 nm (2.57 eV) และในช่วงแถบสีเขียว มีค่า ~ 530 nm (2.34 eV) เมื่อเทียบผลที่ได้กับการศึกษาสมบัติทางแสงโดยเทคนิค PL ของวัสดุนาโน ZnO โดยใช้สารละลายโซดา, สารละลายวานทาเจอร์และสารละลายโบตะไคร้สกัด พบว่าในเงื่อนไขข้างต้นมีการเกิดยอดกราฟในช่วงแถบเหนือม่วงอ่อน และแถบสีฟ้า-เขียว มีลักษณะ ยอดกราฟที่ชัดเจนมากเหมือนในเงื่อนไข ZnO_NaOH แสดงในหัวข้อที่ 5.1.2.5.2 จากนั้นเมื่อพิจารณาสาเหตุช่วงรังสีเปล่งออกมาเกิดขึ้นเนื่องจากช่วงเหนือม่วงนั้นเป็นผลมาจาก เอกซิตอน รีคอมบิเนชัน ส่งผลให้เกิดการเปล่งแสงใกล้ขอบแถบการนำของวัสดุ ZnO (Lyu et al., 2002; Bergman et al., 2004) ในช่วงแถบสีฟ้า-เขียวอ่อน เป็นผลมาจากเกิดตำหนิบริเวณพื้นผิวของวัสดุ ZnO อย่างเช่น ช่องว่างของออกซิเจน (V_o^X) (Liu et al., 2007) และอะตอมของซิงค์ที่แทรก (Zn_i^X) (Borseth et al., 2006) สุดท้ายแถบแสงสีเขียวเป็นผลจากการไอออไนเซชันของช่องว่างของออกซิเจน ($V_o^\bullet$) ภายในโครงสร้างนาโน ZnO แสดงดังสมการที่ 5.5 และ 5.6 สอดคล้องกับรายงานของ Monticone et al. (1998) Li et al. (2000) และ Vanheusden et al. (1996) จากผลของการเกิดยอดกราฟของแถบสีฟ้า-เขียวอ่อน ที่ชัดเจนเป็นการบ่งชี้ถึงปริมาณตำหนิช่องว่างของออกซิเจน และอะตอมของซิงค์ที่แทรกที่เกิดขึ้นในโครงสร้างที่น่าจะมีปริมาณมากกว่าเงื่อนไขการเตรียมนาโน ZnO โดยใช้สารละลายโซดา, สารละลายวานทาเจอร์ และสารละลายโบตะไคร้สกัด จากที่ได้อธิบายไว้ว่าความเข้มของยอดกราฟสูงสุดของรังสีที่เปล่งออกในช่วงเหนือม่วงบ่งบอกถึงนาโน ZnO ที่เตรียมได้มีความบริสุทธิ์ค่อนข้างสูง (Maensiri et al. 2006) แต่อย่างไรก็ตามค่อนข้างขัดแย้งกับผลการวิจัย เนื่องจากว่าในเงื่อนไข ZnO_SF_KOH มีความเข้มของยอดกราฟสูงสุด แต่เมื่อดูผลการศึกษการเปลี่ยนแปลงเฟสโครงสร้าง โดยเทคนิค XRD พบว่าในเงื่อนไขนี้ปรากฏเฟสปลอมปนเกิดขึ้น ซึ่งการอธิบายเหตุผลนี้คาดว่าจะเป็นผลของเฟสปลอมปน และตำหนิในโครงสร้างวัสดุทำให้เกิดการคายพลังงานแสงที่มีความเข้มของยอดกราฟสูงกว่าปรกติขึ้นมา จากการสังเกตผลการทดลองในเงื่อนไข ZnO_SF_NaOH และ ZnO_SF_KOH โดยเทคนิค PL จะเห็นได้ว่าเฟสปลอมปนนั้นมีส่วนเกี่ยวข้องต่อผลในการคายพลังงานแสงที่เกิดขึ้นของวัสดุตัวอย่าง



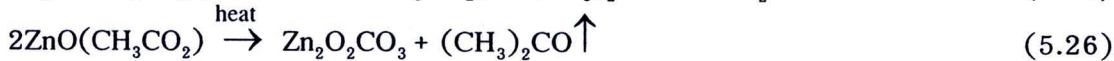
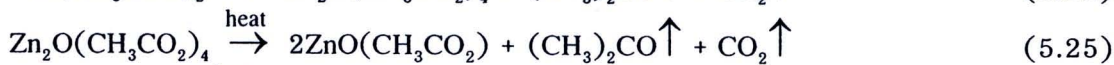
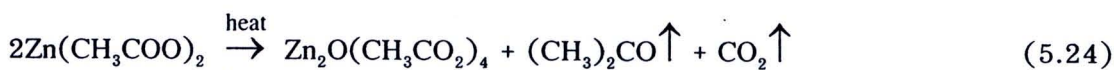
ภาพที่ 5.37 สเปกตรัมจากเทคนิค Photoluminescence ของวัสดุนาโน ZnO กรณีใช้สารละลายเบสของ KOH เมื่อใช้สารตั้งต้นของซิงค์ต่างกัน

5.1.3 ผลการสังเคราะห์วัสดุนาโน ZnO ด้วยวิธีการสลายตัวทางความร้อนโดยตรง

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการสังเคราะห์วัสดุนาโน ZnO ด้วยวิธีการสลายตัวทางความร้อนโดยตรง สารตั้งต้นที่ใช้คือ ซิงค์อะซิเทรต ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) แคลไซน์ที่อุณหภูมิในช่วง 400–700 °C ในอากาศ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ในระหว่างนี้วัสดุสารตั้งต้นมีการสลายตัวของสารประกอบชนิดต่างๆด้วยความร้อน สุดท้ายได้วัสดุนาโน ZnO ที่มีลักษณะเป็นผงสีขาว

5.1.3.1 การศึกษาปฏิกิริยา และกลไกการเกิดโครงสร้าง ZnO

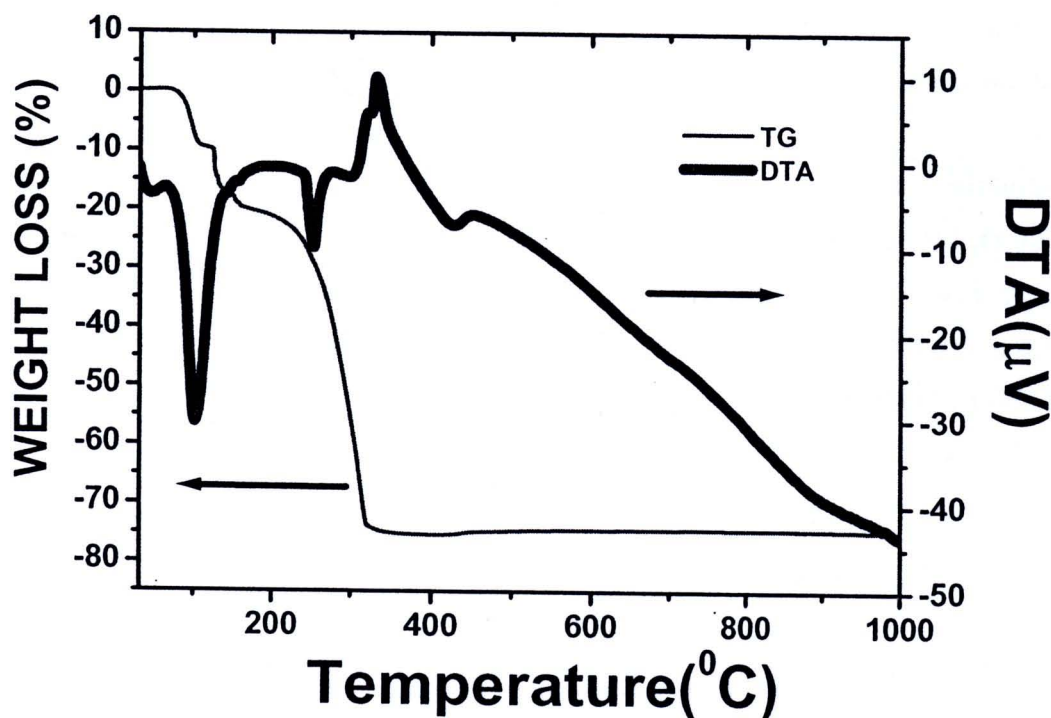
เมื่อพิจารณาการสังเคราะห์นาโน ZnO ด้วยวิธีการสลายตัวด้วยความร้อนโดยตรง เมื่อใช้สารตั้งต้นซิงค์อะซิเทรต ผลของปฏิกิริยาจะแสดงดังสมการที่ 5.24–5.27 พบว่าเมื่อให้ความร้อนแก่สารตั้งต้นจะมีการสลายตัวของ อะซิโตน $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2), คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO), ออกซิเจน (O_2) ซึ่งจะใช้สัญลักษณ์ ↑ แทนการสลายตัวของสารประกอบ สุดท้ายของปฏิกิริยาจะได้ ZnO ที่อยู่ในรูปผงสีขาว สามารถแสดงปฏิกิริยาดังสมการที่ 5.27



5.1.3.2 การศึกษาสมบัติการสลายตัวทางความร้อนของนาโน ZnO โดยเทคนิค TG-DTA

การประมาณอุณหภูมิแคลไซน์วัสดุนาโน ZnO สังเคราะห์โดยวิธีการสลายตัวทางความร้อนโดยตรงสามารถศึกษาได้ โดยใช้เทคนิค TG/DTA ผลการศึกษาแสดงในรูปแบบของกราฟความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักของสารที่เปลี่ยนแปลง (เปอร์เซ็นต์ของน้ำหนักที่ลดลงเทียบกับน้ำหนักเริ่มต้น) กับ อุณหภูมิ และกราฟความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานความร้อนภายใน กับอุณหภูมิ แสดงดังภาพที่ 5.38 เมื่อพิจารณากราฟ TGA ที่แสดงน้ำหนักสารตั้งต้นของซิงค์อะซิเทรต ที่เปลี่ยนแปลง เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น พบว่าในช่วงอุณหภูมิห้องถึง ~197 °C มีการสูญเสียน้ำหนักประมาณ 20 % ของน้ำหนักเริ่มต้น โดยในช่วงนี้น้ำหนักที่สูญเสียไปเกิดจากการเผาไหม้ของ น้ำ และคาร์บอนไดออกไซด์ ส่วนในช่วงอุณหภูมิ ~197–325 °C มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักมากที่สุด โดยมีการสูญเสียน้ำหนักประมาณ 55 % ของน้ำหนักเริ่มต้น น้ำหนักที่สูญเสียไปเกิดจากการเผาไหม้ของอะซิโตน สุดท้ายในช่วงอุณหภูมิ 325–1000 °C เป็นช่วงที่มีการสูญเสียน้ำหนักน้อยมาก และผลดังกล่าวนี้สามารถบ่งชี้ได้ว่าเริ่มมีการเกิดเฟสของ ZnO เมื่อพิจารณากราฟ DTA ในช่วงอุณหภูมิ 305–419 °C ซึ่งมียอดกราฟ

สูงสุดที่อุณหภูมิ 322 °C พบว่าอุณหภูมิของตัวอย่างเปลี่ยนแปลงในลักษณะคายความร้อน (กราฟ DTA มีค่าเป็นบวก) มีผลเนื่องจากการเผาไหม้ของคาร์บอนไดออกไซด์ และอะซิโตน ของสารตั้งต้นจากข้อมูลข้างต้น ในงานวิจัยนี้ได้เลือกอุณหภูมิแคลไซน์สารตั้งต้นของซิงค์อะซิเทรตโดยอาศัยข้อมูลจาก TG/DTA โดยเลือกช่วงอุณหภูมิที่ไม่มีการสูญเสียน้ำหนักและมีการสร้างผลึกเกิดขึ้น คือช่วงอุณหภูมิ 400–700 °C

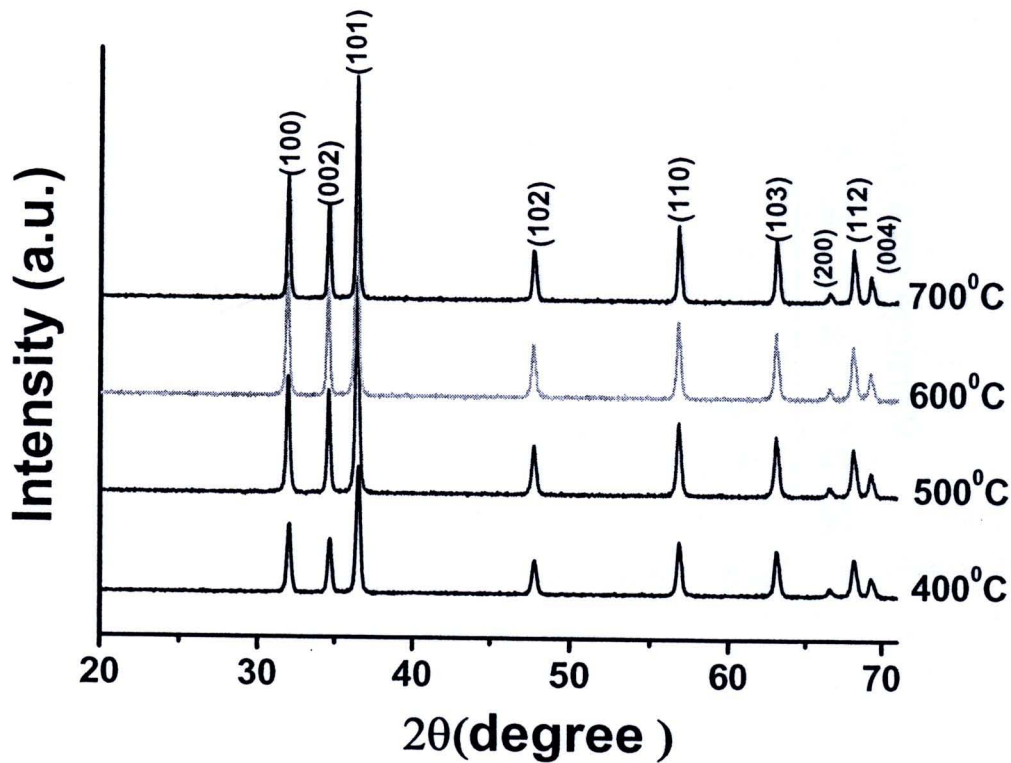


ภาพที่ 5.38 การสลายตัวทางความร้อนของสารตั้งต้นซิงค์อะซิเทรตโดยเทคนิค TG/DTA

5.1.3.3 การศึกษาพฤติกรรมการเกิดเฟสโครงสร้างโดยเทคนิค XRD

การศึกษาเฟส และโครงสร้างของวัสดุนาโน ZnO สังเคราะห์โดยวิธีการสลายตัวทางความร้อนโดยตรง ด้วยเทคนิค XRD แสดงดังภาพที่ 5.39 ผลการทดลองพบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุนาโน ทุกเงื่อนไขการเผาแคลไซน์สอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐานของโครงสร้างเป็นเฮกซะโกนอลแบบเวอร์ตไซต์ของวัสดุ ZnO (JCPDS เลขไฟล์ที่ 36-1451) และไม่พบการเกิดเฟสปลอมปนของสารประกอบอื่นๆ จากการศึกษาลักษณะของยอดกราฟ พบว่าความเข้มของยอดกราฟการเลี้ยวเบนสูงขึ้น และความกว้างของกราฟมีลักษณะแคบลง เมื่อวัสดุเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์ ซึ่งแสดงถึงความเป็นผลึกเพิ่มมากขึ้นเมื่อแคลไซน์อุณหภูมิสูงขึ้น สอดคล้องกับรายงานของ Maensiri et al. (2006)

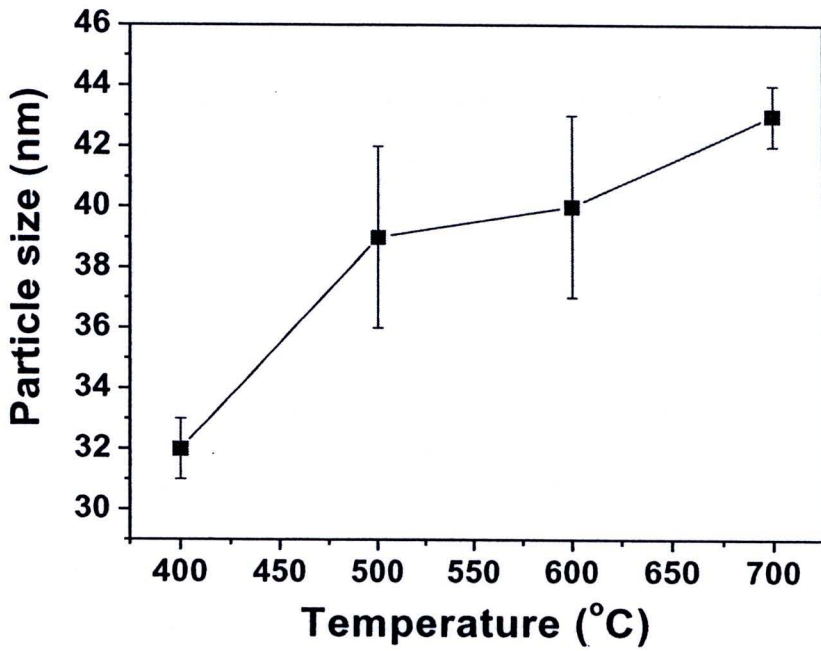
จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์สามารถคำนวณขนาดอนุภาคของวัสดุผงได้ โดยวิธี X-ray line broadening โดยเลือกคำนวณจากการเลี้ยวเบนที่ระนาบ (100), (002), (101) และ (110) แสดงดังตารางที่ 5.10 และเขียนกราฟความสัมพันธ์แสดงดังภาพที่ 5.27 ซึ่งจากกราฟนี้พบว่าอนุภาคมีขนาดที่ใกล้เคียงกัน โดยมีขนาดในช่วง $32 \pm 1.0 - 43 \pm 1.0$ nm กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่แลตทิส กับอุณหภูมิแคลไซน์ แสดงดังภาพที่ 5.41 ซึ่งจากข้อมูลที่ได้มีค่าใกล้เคียงกับค่าคงที่ของแลตทิสมาตรฐานของ ZnO ($a = 0.32488$ nm และ $c = 0.52066$ nm) (JCPDS เลขไฟล์ที่ 36-1451)



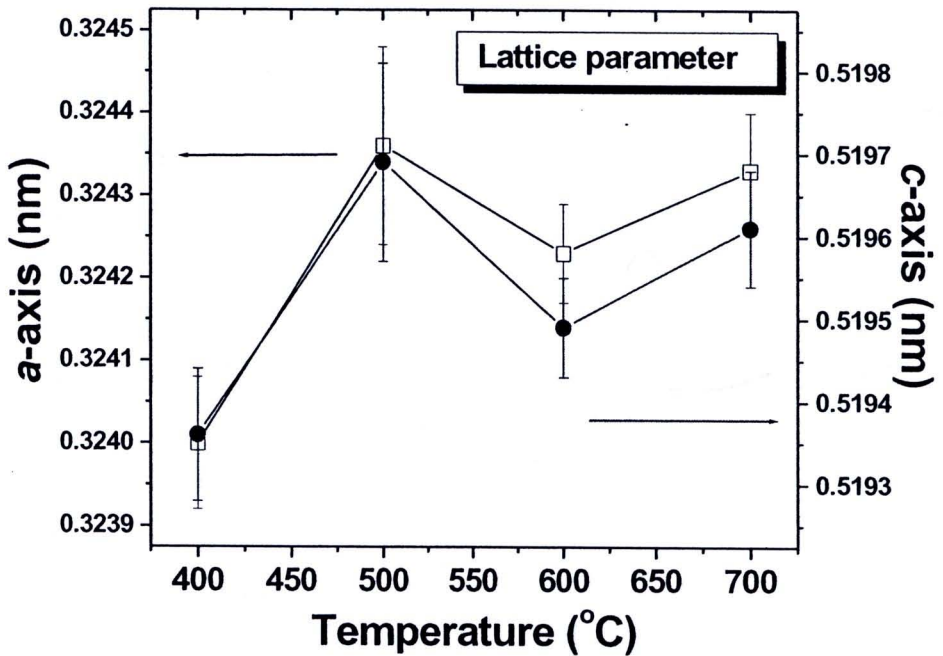
ภาพที่ 5.39 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ จากเทคนิค XRD ของวัสดุนาโน ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400, 500, 600 และ 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

ตารางที่ 5.10 ขนาดอนุภาค และค่าคงที่แลตทิซของวัสดุนาโน ZnO เมื่อแคลไซน์อุณหภูมิที่ 400, 500, 600 และ 700 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในอากาศ คำนวณโดยวิธี X-ray line broadening

อุณหภูมิแคลไซน์ (°C)	ขนาดอนุภาค (nm)	ค่าคงที่แลตทิซ (nm)	
		a	c
400	32 ± 1.0	0.32400 ± 0.0008	0.51936 ± 0.0008
500	39 ± 3.0	0.32436 ± 0.0012	0.51969 ± 0.0008
600	40 ± 3.0	0.32423 ± 0.0006	0.51949 ± 0.0006
700	43 ± 1.0	0.32433 ± 0.0007	0.51961 ± 0.0007



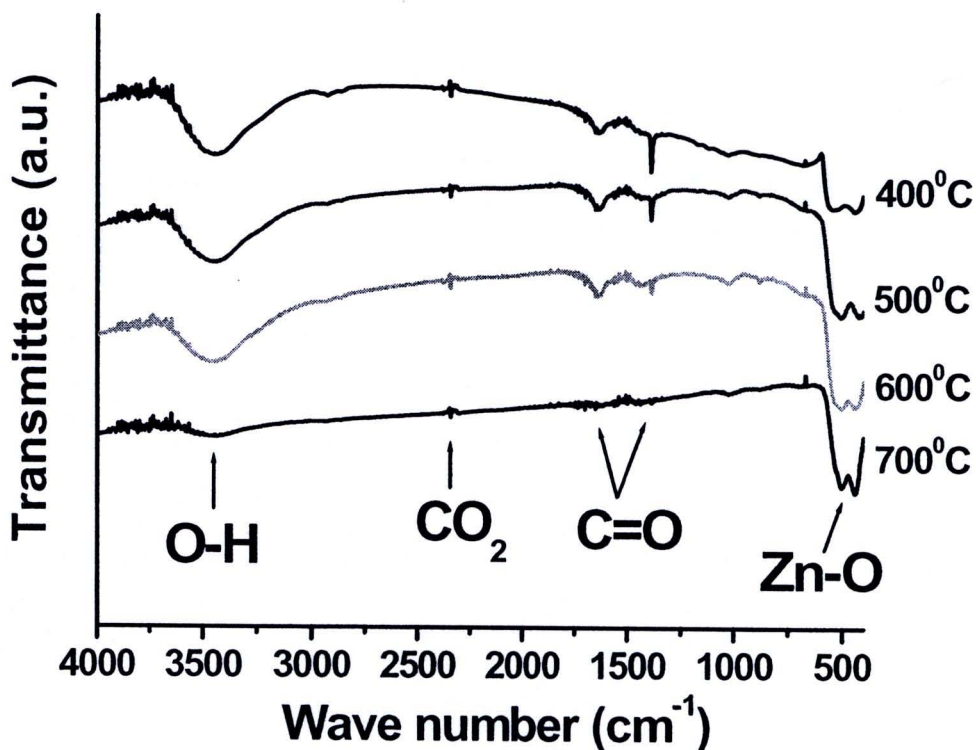
ภาพที่ 5.40 ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคกับอุณหภูมิแคลไซน์ของวัสดุนาโน ZnO ที่อุณหภูมิ 400, 500, 600 และ 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง



ภาพที่ 5.41 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่แลตทิซกับอุณหภูมิแคลไซน์ของวัสดุนาโน ZnO ที่อุณหภูมิ 400, 500, 600 และ 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

5.1.3.4 การศึกษาหมู่ฟังก์ชันที่เป็นองค์ประกอบในวัสดุนาโน ZnO โดยเทคนิค FT-IR

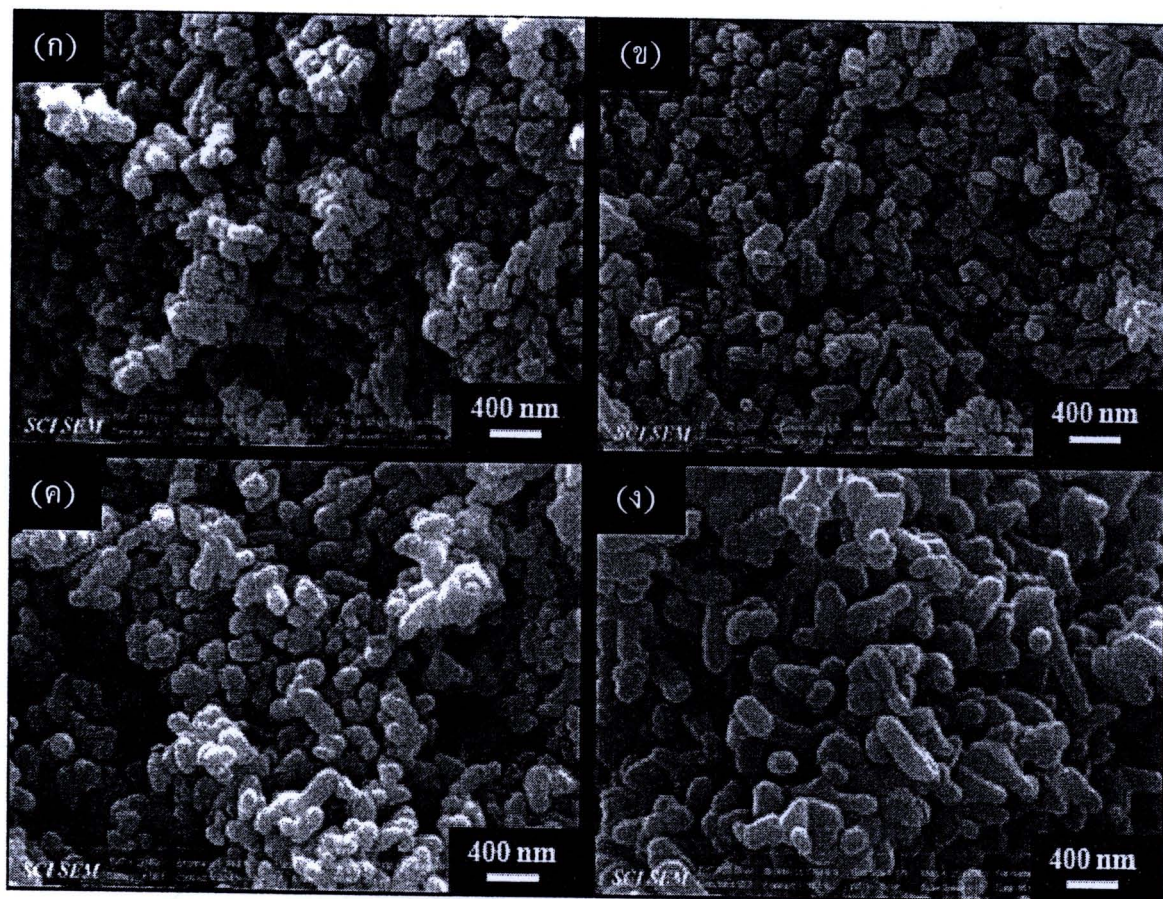
สำหรับการศึกษาโดยเทคนิค FT-IR เป็นการวัดค่าการส่งผ่านพลังงานคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงเลขคลื่นตั้งแต่ $400-4000\text{ cm}^{-1}$ และการศึกษาหาหมู่ฟังก์ชันที่มีอยู่ในวัสดุนาโน ZnO ที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ $500-700\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ได้ผลแสดงดังภาพที่ 5.42 ผลจากการศึกษาพบว่าสำหรับทุกเงื่อนไขการแคลไซน์วัสดุนาโน ZnO มีลักษณะเส้นสเปกตรัมการดูดกลืนที่คล้ายคลึงกัน โดยสเปกตรัมการส่งผ่านที่เกิดขึ้นในแต่ละตำแหน่งของเลขคลื่นใด ๆ นั้นสามารถเปรียบเทียบแถบสเปกตรัมที่เกิดการส่งผ่านกับตารางที่ 5.2 แสดงให้เห็นว่าวัสดุที่เตรียมได้มีการรวมตัวกันเกิดเป็นโครงสร้างของ ZnO อย่างชัดเจน เนื่องจากในทุกเงื่อนไขการแคลไซน์ พบว่าปรากฏเส้นสเปกตรัมการส่งผ่านพลังงานในตำแหน่งเลขคลื่นที่ระบุว่าเป็นการสั่นของพันธะ Zn-O ในโครงสร้างของวัสดุนาโน ZnO ที่ตำแหน่งเลขคลื่น $\sim 452\text{ cm}^{-1}$ นอกจากนี้ในทุกเงื่อนไขยังพบสเปกตรัมของหมู่ฟังก์ชัน O-H ที่เลขคลื่น 3500 cm^{-1} หมู่ฟังก์ชัน C-H ที่เลขคลื่น 2920 cm^{-1} หมู่ฟังก์ชัน CO_2 ที่เลขคลื่น 2450 cm^{-1} หมู่ฟังก์ชัน asymmetric C=O stretching modes ที่เลขคลื่น $\sim 1630\text{ cm}^{-1}$ และหมู่ฟังก์ชัน symmetric C=O stretching modes โดยผลการทดลองที่เกิดขึ้นสอดคล้องกับผลงานวิจัยของ Maensiri et al. (2007) จากนั้นเมื่อพิจารณาความเข้มของเส้นสเปกตรัมการส่งผ่านพลังงานของการสั่นของพันธะ Zn-O พบว่ามีค่าสูงขึ้น และความเข้มของเส้นสเปกตรัมในหมู่ฟังก์ชันอื่น ๆ ก็มีปริมาณที่ลดลง เมื่อเพิ่มอุณหภูมิแคลไซน์จากผลที่เกิดขึ้นจึงมีความเป็นไปได้ที่วัสดุมีเฟสโครงสร้างของ ZnO ที่บริสุทธิ์ขึ้น ดังนั้นผลการทดลองจากเทคนิค XRD และ FT-IR เป็นการยืนยันว่าสามารถสังเคราะห์วัสดุนาโน ZnO ที่มีโครงสร้างเป็นเฮกซะโกนอนแบบเวอร์ติคอลได้



ภาพที่ 5.42 สเปกตรัม FT-IR ของวัสดุนาโน ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400, 500, 600 และ 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

5.1.3.5 ผลการศึกษาสัณฐานวิทยาของวัสดุนาโน ZnO โดยเทคนิค SEM

การศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของวัสดุนาโน ZnO ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ ในช่วง 400-700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ในอากาศ โดยเทคนิค SEM ด้วยกำลังขยาย 20000 เท่า แสดงดังภาพที่ 5.8 พบว่าวัสดุตัวอย่างทุกเงื่อนไขมีการเกาะตัวกันเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาคจำนวนมาก นอกจากนั้นวัสดุตัวอย่างยังมีลักษณะสัณฐานทั้ง 2 ลักษณะคือ อนุภาคนาโน และแท่งขนาดนาโน โดยขนาดของวัสดุทุกเงื่อนไขของการแคลไซน์ได้ พบว่าขนาดอนุภาคมีเส้นผ่านศูนย์กลาง ~50-200 nm ขณะที่แท่งขนาดนาโนมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง ~100-200 nm และมีความยาว ~250-500 nm จากการสังเกตขนาดอนุภาคจากภาพถ่าย SEM พบว่าขนาดอนุภาคจะมีขนาดเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิแคลไซน์ แสดงให้เห็นถึงการเติบโตของผลึกในวัสดุ

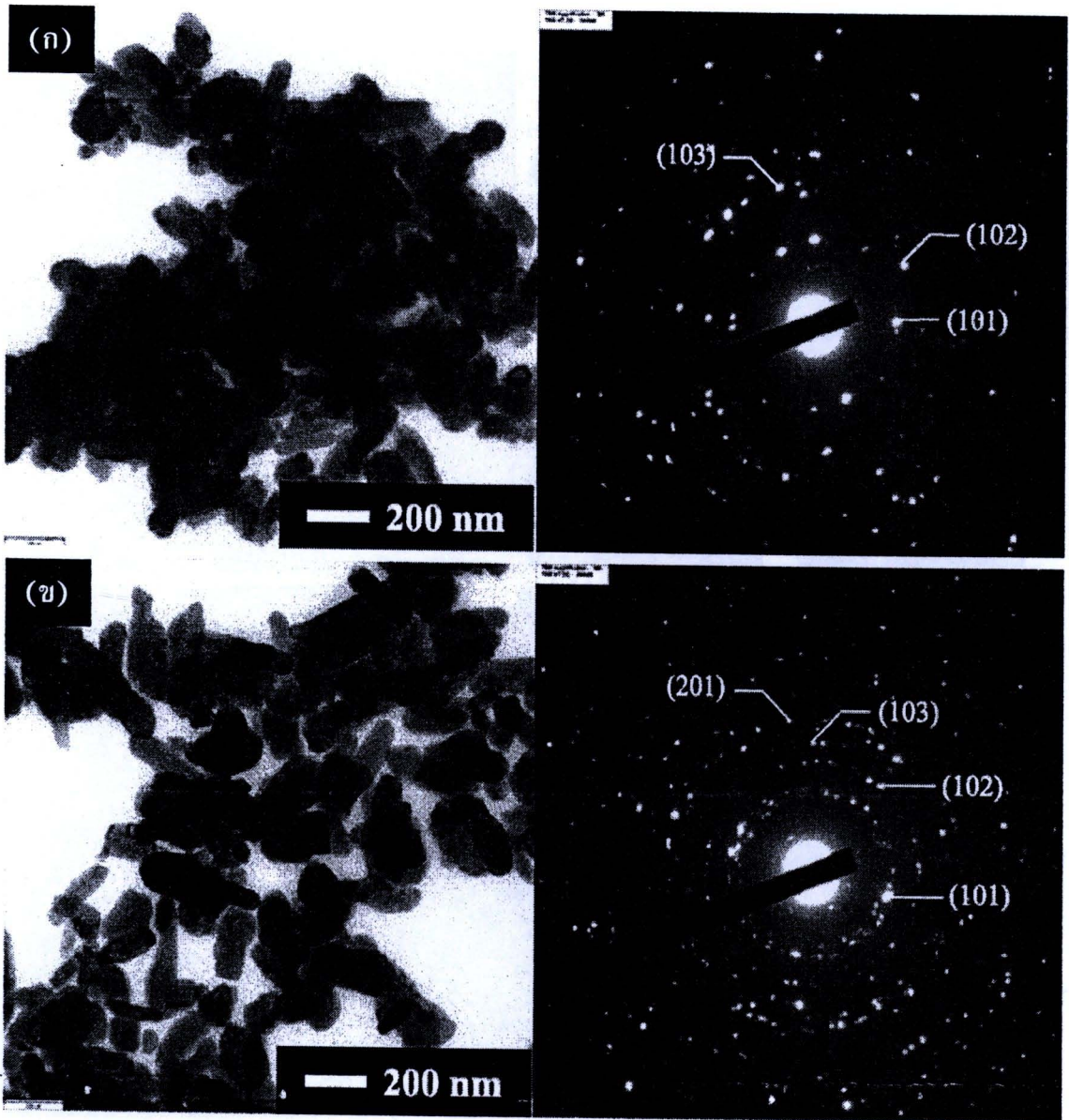


ภาพที่ 5.43 ภาพถ่าย SEM ของวัสดุนาโน ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ก) 400, (ข) 500 (ค) 600 และ (ง) 700 °C เป็น เวลา 4 ชั่วโมง

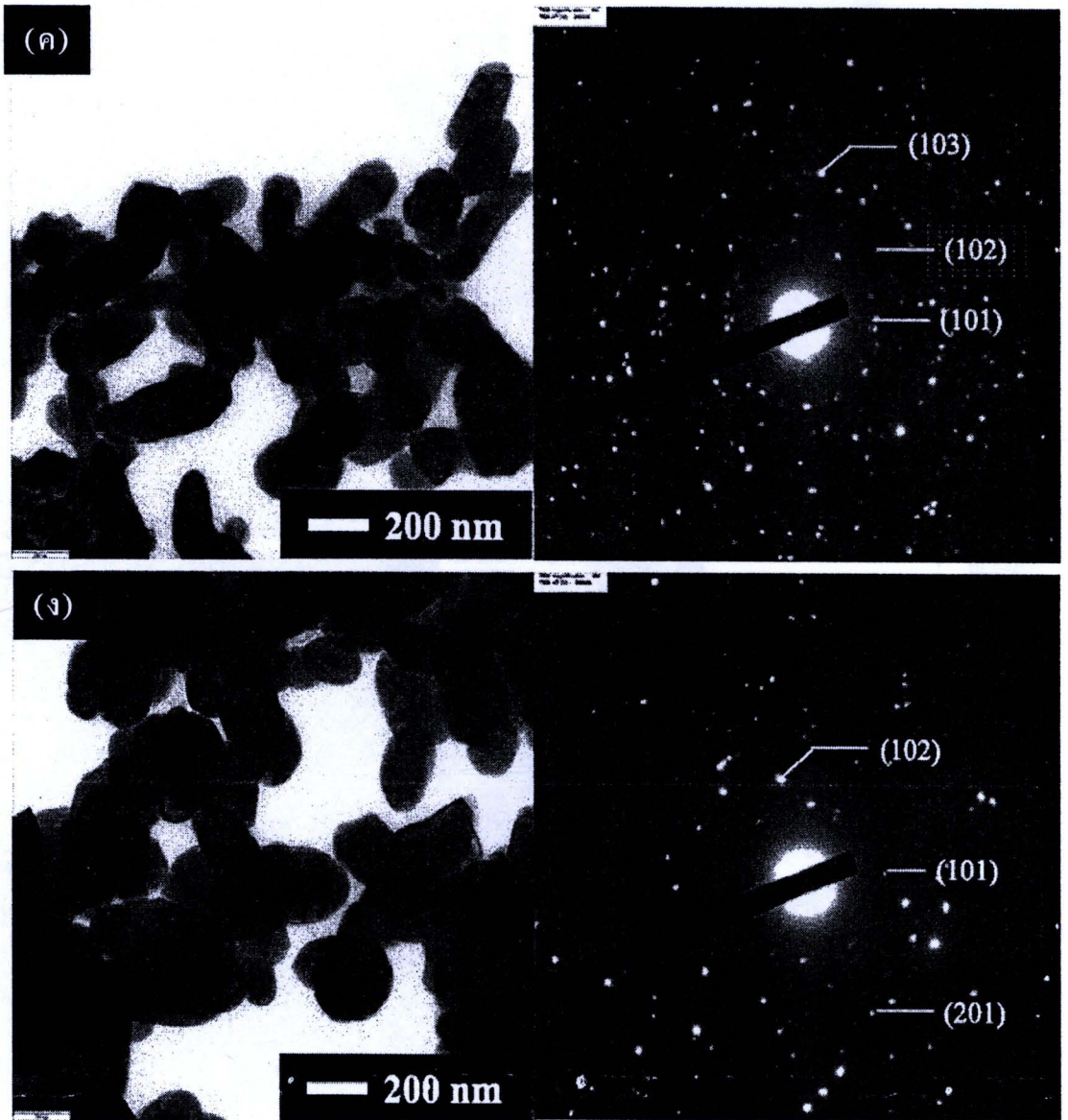


5.1.3.6 ผลการศึกษาโครงสร้างของนาโน ZnO โดยเทคนิค TEM

การถ่ายภาพวัสดุนาโน ZnO ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านที่ความต่างศักย์ 200 KV และกำลังขยาย 200000 เท่าแสดงดังภาพที่ 5.47 ในการศึกษาด้วยเทคนิค TEM นี้ มีจุดประสงค์คือ ต้องการหาโครงสร้างเฟสที่เกิดขึ้นในวัสดุนาโน ZnO ที่เตรียมโดยการพิจารณาจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน เพื่อใช้ในการยืนยันผลที่ได้จากเทคนิค XRD และ FT-IR รวมทั้งศึกษาลักษณะสัณฐาน และขนาดของอนุภาคที่ได้ด้วย ซึ่งจากภาพถ่ายที่ได้ และรูปแบบการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอน พบว่าลักษณะของวัสดุนาโน ZnO ที่เตรียมได้ทั้งหมดมีลักษณะที่คล้ายคลึงกับผลที่ได้จากภาพถ่าย SEM คือวัสดุตัวอย่างยังมีลักษณะสัณฐานทั้ง 2 ลักษณะคือ อนุภาคนาโน และแท่งนาโน โดยเงื่อนไขอุณหภูมิ 400 °C มีการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคอย่างหนาแน่น และพบว่าขนาดอนุภาคมีเส้นผ่านศูนย์กลาง ~50-80 nm ขณะที่แท่งนาโนมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง ~25-100 nm และมีความยาว ~200-300 nm ในเงื่อนไขอุณหภูมิ 500 °C ขนาดอนุภาคมีเส้นผ่านศูนย์กลาง ~50-100 nm ขณะที่แท่งนาโนมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง ~50-150 nm และมีความยาว ~200-300 nm ส่วนเงื่อนไขอุณหภูมิ 600 °C ขนาดอนุภาคมีเส้นผ่านศูนย์กลาง ~150-200 nm ขณะที่แท่งนาโนมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง ~200 nm และมีความยาว ~200-400 nm สุดท้ายเงื่อนไขอุณหภูมิ 700 °C ขนาดอนุภาคมีเส้นผ่านศูนย์กลาง ~350-400 nm ขณะที่แท่งนาโนมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง ~200 nm และมีความยาว ~200-500 nm จากผลที่ได้พบว่าเมื่อมีการแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นขนาดของอนุภาคจะมีขนาดเพิ่มขึ้นตาม จากนั้นเมื่อศึกษารูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนพบว่ามีลักษณะการกระจายตัวเป็นจุดเกิดขึ้น ซึ่งจากภาพจะพบว่าเมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นพบว่าความเข้ม และการกระจายตัวของจุดจะเพิ่มสูงขึ้นตาม ซึ่งยืนยันถึงความเป็นผลึกของวัสดุตัวอย่างที่เพิ่มขึ้นนั่นเอง (Maensiri et al., 2006) จากรูปแบบการเลี้ยวเบนนี้ยังสามารถใช้ศึกษาโครงสร้างของผลึกโดยการคำนวณค่าระยะห่างระหว่างระนาบหรือค่า d จากรัศมีของแต่ละวง แล้วนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลอ้างอิง พบว่าวัสดุนาโน ZnO ที่เตรียมได้มีโครงสร้างผลึกเป็นเฮกซะโกนอลแบบเวอร์ตไซด์ของวัสดุ ZnO (JCPDS เลขไฟล์ที่ 36-1451) และไม่พบเฟสโครงสร้างของสารประกอบอื่นเกิดขึ้นแต่อย่างใด จากผลที่ได้ช่วยยืนยันข้อมูลที่ว่าโครงสร้างเฟสโครงสร้างด้วยเทคนิค XRD และ FT-IR ว่าสามารถสังเคราะห์วัสดุนาโน ZnO ที่มีโครงสร้างเป็นเฮกซะโกนอลแบบเวอร์ตไซด์



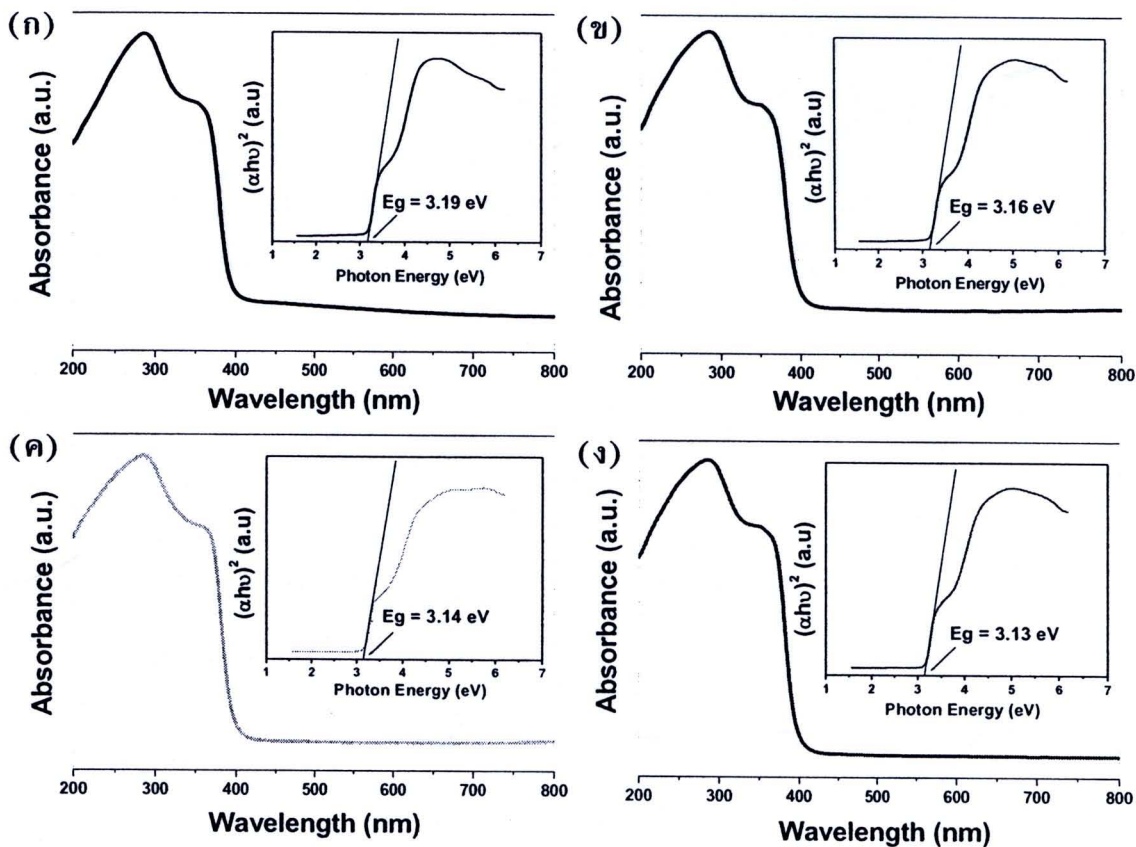
ภาพที่ 5.44 ภาพถ่าย TEM ของวัสดุนาโน ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ก) 400, (ข) 500, (ค) 600 และ (ง) 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง



ภาพที่ 5.44 ภาพถ่าย TEM ของวัสดุนาโน ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ก) 400, (ข) 500, (ค) 600 และ (ง) 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง (ต่อ)

5.1.3.7 การศึกษาสมบัติทางแสงของวัสดุนาโน ZnO โดยเทคนิค UV-vis

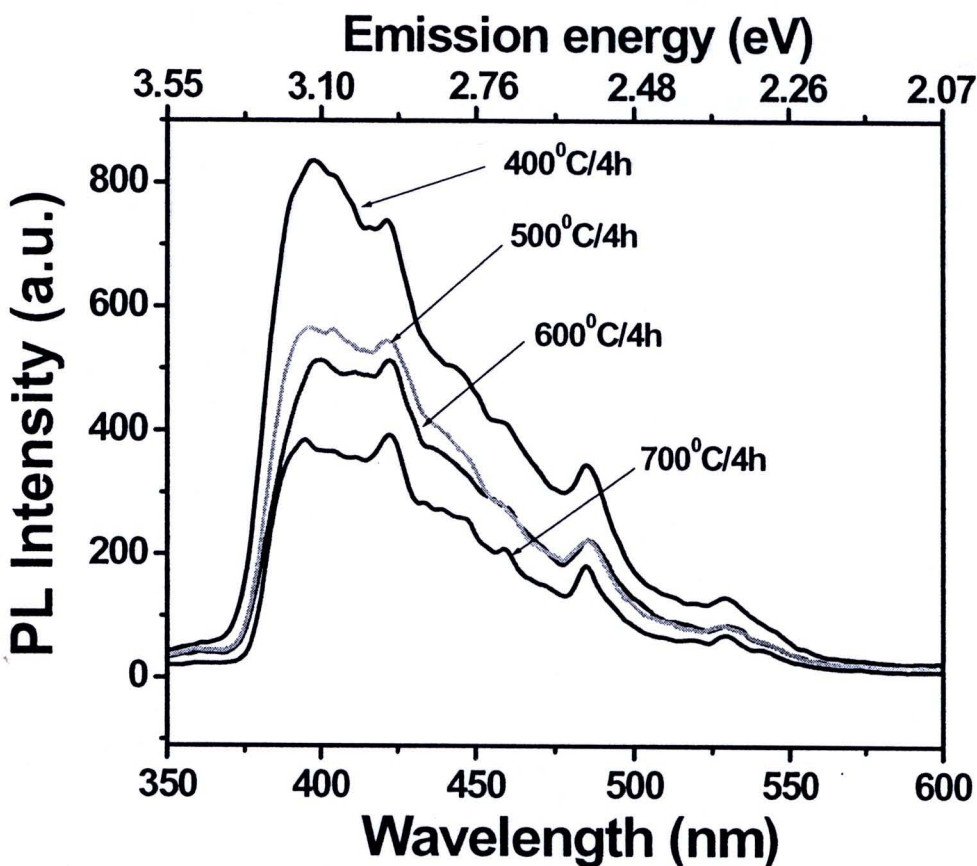
การศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของวัสดุนาโน ZnO ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ ในช่วง $400-700\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยเทคนิค UV-Vis แสดงดังภาพที่ 5.45 การพิจารณาพบว่าลักษณะสเปกตรัมของการดูดกลืนแสงมีความคล้ายคลึงกัน โดยแสดงการดูดกลืนแสงได้ดีในย่านเหนือม่วง คือที่ความยาวคลื่นต่ำกว่า 400 nm (3.10 eV) และมียอดกราฟของการดูดกลืนที่ความยาวคลื่นประมาณ 288 nm (4.31 eV) แสดงดังภาพที่ 5.45 จากการคำนวณหาค่าช่องว่างแถบพลังงานเป็นแบบตรง ซึ่งผลจากการคำนวณหาค่าช่องว่างแถบพลังงานของวัสดุตัวอย่าง โดยใช้สมการที่ 4.5 พบว่าค่า E_g มีค่าเท่ากับ 3.19, 3.16, 3.14 และ 3.13 eV แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400, 500, 600 และ $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ตามลำดับ แสดงดังภาพที่ 5.45(ภาพแทรก) จากการค่า E_g ที่คำนวณได้พบว่ามีค่าที่ต่ำกว่าค่าแถบพลังงานมาตรฐานของวัสดุ ZnO มีค่า $\sim 3.37\text{ eV}$ (Pearton et al., 2003; Zu et al., 1997) ซึ่งสาเหตุเนื่องจากเป็นผลของตำหนิภายในโครงสร้างของวัสดุตัวอย่าง คือช่องว่างของออกซิเจน และการแทรกที่ของซึ่งค์ซึ่งสามารถเขียนเป็นสมการในรูปสัญลักษณ์ของ ครอเกอร์-วังก์์ ที่อธิบายการเกิดตำหนิในโครงสร้างของวัสดุมีผลต่อการดูดกลืนแสงที่แถบพลังงานต่ำลง แสดงดังสมการที่ 5.2-5.6 จากนั้นนำผลของตำหนิมาอธิบายในรูปแบบระดับพลังงานของชั้นโดเนอร์เมื่อมีตำหนิในโครงสร้างแสดงดังภาพที่ 5.10 จึงเป็นการอธิบายสาเหตุของการเลื่อนระดับพลังงานในการดูดกลืนแสงในระดับพลังงานที่สั้นลง ซึ่งสอดคล้องกับรายงานของ Mende et al. (2007)



ภาพที่ 5.45 สเปกตรัมการดูดกลืนแสง และช่องว่างแถบพลังงาน (ภาพแทรก) จากเทคนิค UV-vis ของวัสดุนาโน ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ก) 400, (ข) 500, (ค) 600 และ (ง) 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

5.1.3.8 การศึกษาสมบัติทางแสงโดยเทคนิค PL ของวัสดุนาโน ZnO

ผลการศึกษาสมบัติการเปล่งแสงของวัสดุนาโน ZnO ที่ผ่านการเคลือบที่อุณหภูมิ ในช่วง 400–600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยเทคนิค Photoluminescence (PL) แสดงดังภาพที่ 5.18 โดยสเปกตรัมที่ได้พบว่าในทุกเงื่อนไขการเคลือบพบว่าการเกิดพีคที่มีความเข้มของยอดกราฟสูงสุดที่มีความยาวคลื่นของรังสีที่เปล่งออกในช่วงเหนือม่วง คือ ~395 nm (2.95 eV) นอกจากนั้นยังพบการเกิดพีคที่มีความยาวคลื่นของรังสีที่เปล่งออกพบว่ามี 3 ตำแหน่งด้วยกันคือ ในช่วงแถบเหนือม่วงอ่อน มีค่า ~420 nm (2.96 eV) ในช่วงแถบสีฟ้า-เขียว มีค่า ~485 nm (2.56 eV) และในช่วงแถบสีเขียว มีค่า ~529 nm (2.35 eV) โดยการสาเหตุของช่วงรังสีเปล่งออกมาเกิดขึ้นเนื่องจาก ในช่วงเหนือม่วงนั้นเป็นผลมาจาก เอกซิเจน รีคอมบิเนชัน ส่งผลให้เกิดการเปล่งแสงใกล้ขอบแถบการนำของวัสดุ ZnO (Lyu et al., 2002; Bergman et al., 2004) แถบสีฟ้า-เขียวอ่อน เป็นผลมาจากเกิดตำหนิบริเวณพื้นผิวของวัสดุ ZnO อย่างเช่น ช่องว่างของออกซิเจน (V_o^X) (Liu et al., 2007) และอะตอมของซิงค์ที่แทรก (Zn_i^X) (Borseth et al., 2006) สุดท้ายแถบแสงสีเขียว เป็นผลมาจากการไอออไนเซชันของช่องว่างของออกซิเจน ($V_o^\bullet$) ภายในโครงสร้างวัสดุนาโน ZnO แสดงดังสมการที่ 5.5 และ 5.6 สอดคล้องกับรายงานของ Monticone et al. (1998) Li et al. (2000) และ Vanheusden et al. (1996) จากผลของการเกิดยอดกราฟของแถบสีฟ้า-เขียว ที่ชัดเจนน่าจะเป็นการบ่งชี้ถึงปริมาณตำหนิช่องว่างของออกซิเจน และอะตอมของซิงค์ที่แทรกที่เกิดขึ้นในโครงสร้างที่น่าจะมีปริมาณมากกว่าเงื่อนไขการเตรียมนาโน ZnO โดยใช้สารละลายโซล-เจล, สารละลายวุ้นทางจระเข้และสารละลายไบตะไคร้สกัด ในขณะที่ความเข้มของยอดกราฟสูงสุดของรังสีที่เปล่งออกในช่วงเหนือม่วงในทุกเงื่อนไขการเคลือบบ่งบอกถึงวัสดุนาโน ZnO ที่เตรียมได้มีความบริสุทธิ์ค่อนข้างสูง (Maensiri et al. 2006) จากผลการศึกษาสมบัติทางแสงด้วยเทคนิค UV-vis และ PL สรุปได้ว่าวัสดุนาโน ZnO ที่เตรียมได้นั้นมีโครงสร้างเฮกซะโกนอลแบบเวิร์ตไซด์ นอกจากนี้ยังยืนยันการเกิดตำหนิภายในโครงสร้าง



ภาพที่ 5.46 สเปกตรัมจากเทคนิค Photoluminescence ของวัสดุนาโน ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400, 500, 600 และ 700 °C เป็น เวลา 4 ชั่วโมง

5.2 การเปรียบเทียบถึงข้อดี และข้อด้อยในแต่ละวิธี ของการเตรียมวัสดุนาโน ZnO

หัวข้อนี้อภิปรายผลการเปรียบเทียบถึงข้อดี และข้อด้อยในแต่ละวิธีของการเตรียมนาโน ZnO โดยแบ่งวิธีการเตรียมออกเป็น 3 วิธีคือ 1) วิธีโซล-เจล โดยใช้สารสกัดจากธรรมชาติ เช่น ไข่ขาว วานหางจรเข้ และใบตะไคร้ 2) วิธีการทำปฏิกิริยาทางเคมีด้วยคลื่น อัลตราโซนิก และ 3) วิธีการสลายตัวทางความร้อนโดยตรง ซึ่งสาเหตุของการเปรียบเทียบถึงข้อดี และข้อด้อยของแต่ละวิธี เนื่องจากว่าต้องการเลือก และนำวิธีที่เหมาะสมมาใช้ในการสังเคราะห์ นาโน ZnO ที่มีการเจือสารมลทินเข้าไปในโครงสร้าง เพื่อที่ศึกษากลไกการเกิดโครงสร้าง และสมบัติทางกายภาพต่างๆ ว่ามีการเปลี่ยนแปลงแตกต่างจากนาโน ZnO ที่ไม่มีการเจือสารมลทินอย่างไร ซึ่งข้อมูลการเปรียบเทียบจะแสดงในตารางที่ 5.11

ตารางที่ 5.11 สรุปการเปรียบเทียบถึงข้อดี และข้อด้อยแต่ละวิธีในการเตรียมวัสดุนาโน ZnO

วิธีเตรียม หัวข้อ	วิธีโซล-เจล โดยใช้สารสกัดจากธรรมชาติ	วิธีการทำปฏิกิริยาทางเคมีด้วยคลื่นอัลตราโซนิก	วิธีการสลายตัวทางความร้อนโดยตรง
1. ระยะเวลาที่ใช้ในการเตรียมวัสดุนาโน ZnO	มาก	น้อย	น้อย
2. ความซับซ้อนในการวัสดุนาโน ZnO	มาก	ปานกลาง	น้อย
3. ค่าใช้จ่ายในการเตรียมวัสดุนาโน ZnO	ปานกลาง	ปานกลาง	น้อย
4. ความบริสุทธิ์ของวัสดุนาโน ZnO ที่เตรียมได้	มาก	ปานกลาง	มาก
5. ปัจจัยอื่น ๆ ที่คาดว่าจะมีผลต่อขั้นตอนการเตรียมวัสดุนาโน ZnO บริสุทธิ์ เช่น ค่า pH และสารตั้งต้นที่นำมาใช้	มาก	มาก	ปานกลาง

จากผลการเปรียบเทียบถึงข้อดี และข้อด้อยแต่ละวิธีในการเตรียมนาโน ZnO พบว่าวิธีการสลายตัวทางความร้อนโดยตรง เป็นวิธีที่เหมาะสมที่สุดที่จะถูกนำมาใช้ในการสังเคราะห์วัสดุนาโน ZnO ที่มีการเจือสารมลทินเข้าไปในโครงสร้าง เนื่องจากในกระบวนการเตรียมโดยวิธีนี้เป็นวิธีที่ใช้เวลาค่อนข้างน้อย มีการเตรียมที่ไม่ซับซ้อน อีกทั้งการเตรียมวิธีนี้ใช้สารตั้งต้นนำมาเผาแคลไซน์โดยตรง ไม่ได้ผสมสารเคมีตัวอื่น ที่ช่วยในการตกตะกอน หรือการไปสร้างโครงข่ายจับกับประจุอิสระของสารตั้งต้นที่เกิดการแตกตัว เพื่อให้ได้วัสดุนาโน ZnO ดังนั้นจากเหตุผลข้างต้นจึงทำให้เลือกการเตรียมวิธีวิธีการสลายตัวทางความร้อนโดยตรงมาเตรียมวัสดุนาโน ZnO ที่มีการเจือสารมลทินเข้าไปในโครงสร้าง ซึ่งในรายละเอียดของสารเคมีที่นำมาเจือ และพฤติกรรมทางกายภาพที่เกิดขึ้น ซึ่งจะอภิปรายผลในหัวข้อถัดไป

5.3 การสังเคราะห์วัสดุนาโน $Zn_{1-x}A_xO$ เมื่อ A คือ Mg, Co และ Mn ใช้วิธีการเตรียมด้วยการสลายตัวทางความร้อนโดยตรง

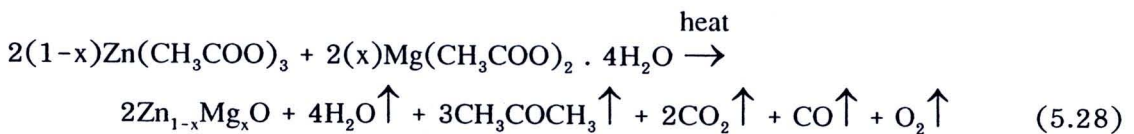
5.3.1 ผลการสังเคราะห์วัสดุนาโน $Zn_{1-x}Mg_xO$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$ และ 0.4)

ด้วยวิธีการสลายตัวทางความร้อนโดยตรง

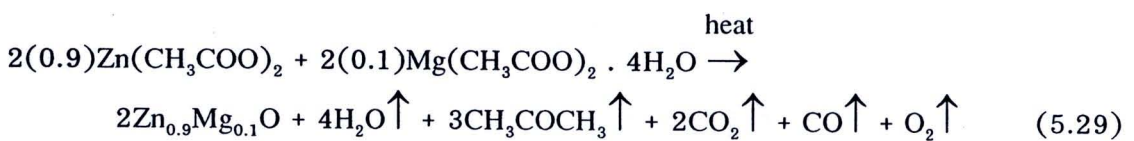
งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการสังเคราะห์วัสดุนาโน $Zn_{1-x}Mg_xO$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ และ 0.4) ด้วยวิธีการสลายตัวทางความร้อนโดยตรง ซึ่งสารตั้งต้นที่ใช้คือ ซิงค์อะซิเทรต ($Zn(CH_3COO)_2$) และแมกนีเซียมอะซิเทรต ($C_4H_6MgO_4 \cdot 4H_2O$) โดยใช้อุณหภูมิแคลไซน์ที่ $500^\circ C$ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ในอากาศ ระหว่างนี้วัสดุสารตั้งต้นจะมีการสลายตัวของวัสดุสารประกอบชนิดต่างๆด้วยความร้อน สุดท้ายจะได้ผงสีเทาของวัสดุนาโน $Zn_{1-x}Mg_xO$

5.3.1.1 การศึกษากลไกการเกิดโครงสร้าง $Zn_{1-x}Mg_xO$

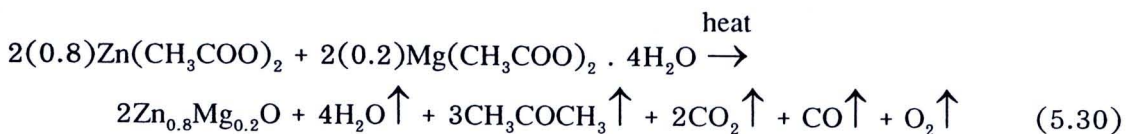
พิจารณาการเตรียมนาโน $Zn_{1-x}Mg_xO$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ และ 0.4) จากการสลายตัวทางความร้อนโดยตรง จากปฏิกิริยาพบว่าในขั้นตอนสุดท้ายจะได้สารประกอบ $Zn_{1-x}Mg_xO$ แสดงดังสมการที่ 5.28



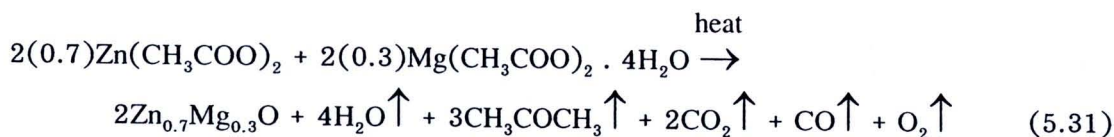
ในการทดลองนี้จะแบ่งเงื่อนไขในการเจือออกเป็น 4 เงื่อนไขคือ $x = 0.1, 0.2, 0.3$ และ 0.4 เมื่อ $x = 0.1$ แสดงปฏิกิริยาดังสมการที่ 5.29



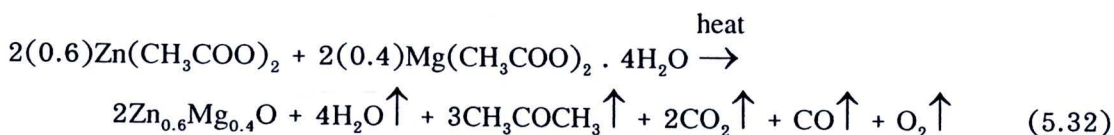
เมื่อ $x = 0.2$ แสดงปฏิกิริยาดังสมการที่ 5.30



เมื่อ $x = 0.3$ แสดงปฏิกิริยาดังสมการที่ 5.31



เมื่อ $x = 0.4$ แสดงปฏิกิริยาดังสมการที่ 5.32



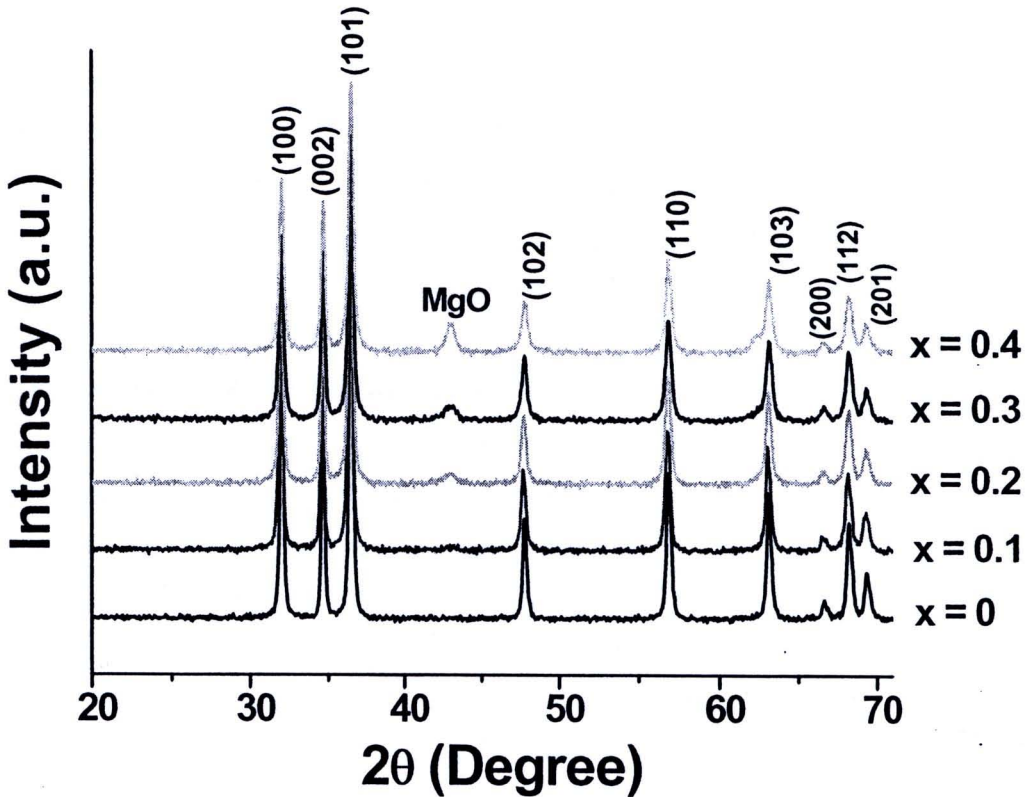
จากปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนในกรณีที่มีการเจือสาร Mg เข้าไปในโครงสร้างของ ZnO พบว่าเมื่อให้ความร้อนแก่สารตั้งต้นจะมีการสลายตัวของ อะซิโตน, คาร์บอนไดออกไซด์, คาร์บอนมอนอกไซด์ และออกซิเจน เกิดขึ้นมา ซึ่งกลไกการสลายตัวคล้ายปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนโดยตรงของวัสดุนาโน ZnO

5.3.1.2 การศึกษาพฤติกรรมการเกิดเฟสโครงสร้างโดยเทคนิค XRD

การศึกษาเฟส และโครงสร้างของวัสดุนาโน $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$ และ 0.4) ด้วยวิธีการสลายตัวทางความร้อนโดยตรง ใช้อุณหภูมิแคลไซน์ที่ 500°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ในอากาศ โดยเทคนิค XRD แสดงดังภาพที่ 5.47 ผลการทดลองพบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของวัสดุนาโนในทุกเงื่อนไขการเจือ Mg ในโครงสร้างของ ZnO สอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS เลขไฟล์ที่ 36-1451) แต่อย่างไรก็ตามในเงื่อนไข $x > 0.2$ พบว่าเกิดเฟสปลอมปนของ MgO สอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS เลขไฟล์ที่ 45-0946) และความเข้มของยอดกราฟมีค่าสูงขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือ Mg จากผลของเฟสปลอมปนที่ปรากฏขึ้นเป็นผลเนื่องจากปริมาณไอออนของ Mg^{2+} เข้าไปแทนที่ในตำแหน่งของ Zn^{2+} มีปริมาณมากเกินไป หรือมีการเข้าไปแทนที่ในโครงสร้างอย่างไม่สมบูรณ์จึงทำให้ Mg^{2+} เกิดการทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศในระหว่างการแคลไซน์ ดังนั้นจึงส่งผลทำให้เกิดเฟสของ MgO ขึ้นภายในโครงสร้างของวัสดุนาโน ZnO

จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์สามารถคำนวณขนาดอนุภาคของวัสดุผงได้ โดยวิธี X-ray line broadening โดยเลือกคำนวณจากการเลี้ยวเบนจากระนาบที่ (100), (002), (101) และ (110) แสดงดังในตารางที่ 5.12 และเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์แสดงดังภาพที่ 5.48 ซึ่งจากกราฟนี้พบว่าขนาดของอนุภาคมีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณของการเจือ Mg ซึ่งมีขนาดในช่วง $27.2 \pm 3.8 - 36.8 \pm 3.0$ nm กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่แลตทิซกับกับปริมาณการเจือ Mg แสดงดังภาพที่ 5.49 ซึ่งจากข้อมูลที่ได้มีค่าใกล้เคียงกว่าค่าคงที่ของแลตทิซของ ZnO ($a = 0.32488$ nm และ $c = 0.52066$ nm) (JCPDS เลขไฟล์ที่ 36-1451) จากนั้นเมื่อพิจารณาค่าคงที่ของแลตทิซ a และ c พบว่ามี

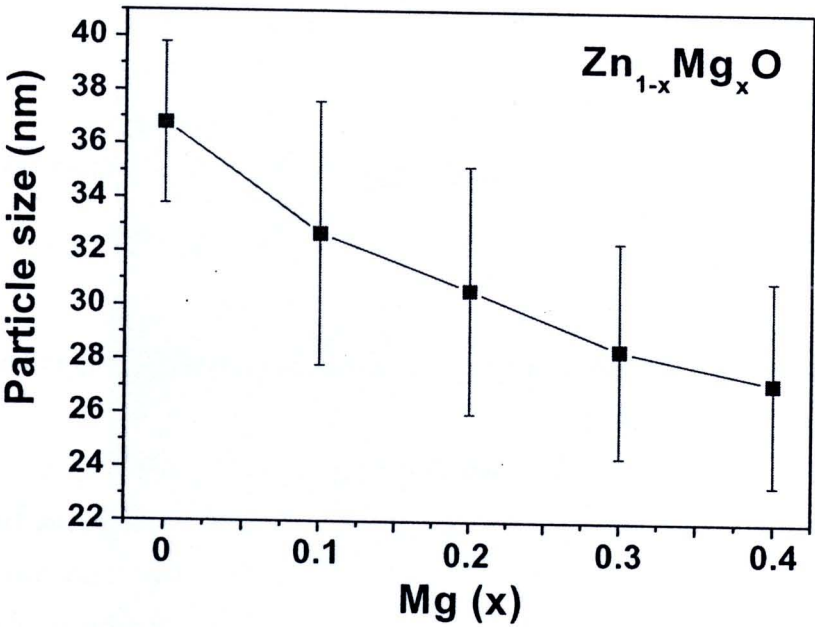
แนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณของการเจือ Mg สอดคล้องกับรายงานของ Wang et al. 2007 และ Shan et al. 2004 ซึ่งเหตุผลเนื่องจากขนาดของรัศมีไอออนิก (ionic radius) ของ Mg^{2+} (0.57 Å) มีขนาดเล็กกว่ารัศมีไอออนิกของ Zn^{2+} (0.60 Å) จึงส่งผลทำให้ขนาดของค่าคงที่แลตทิซ a และ c มีค่าที่ลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือ Mg (Shannon et al., 1976)



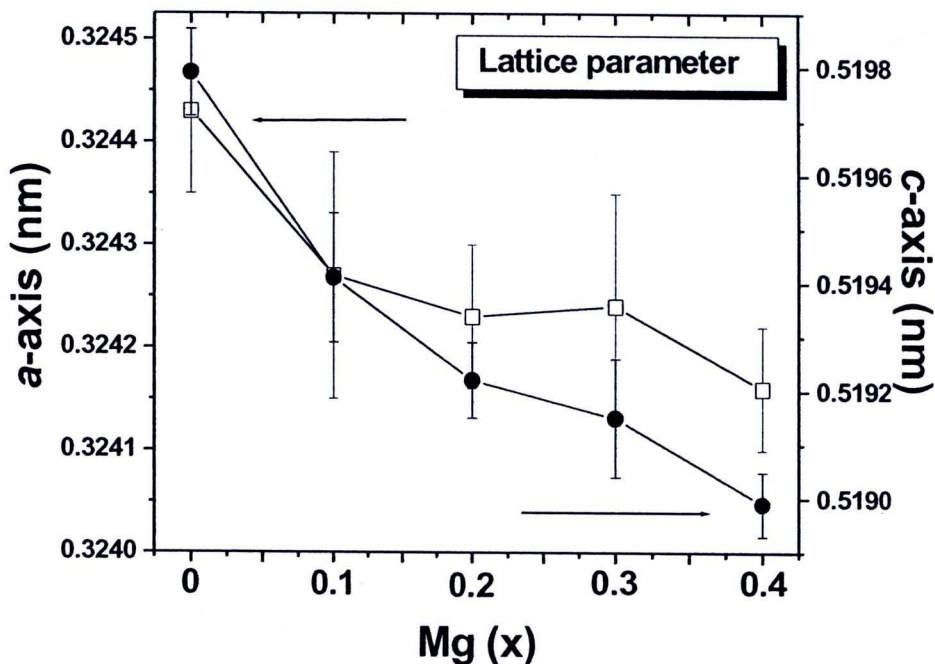
ภาพที่ 5.47 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ จากเทคนิค XRD ของวัสดุนาโน $Zn_{1-x}Mg_xO$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ และ 0.4) แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

ตารางที่ 5.12 ขนาดอนุภาค และค่าคงที่แลตทิซของวัสดุนาโน $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ และ 0.4) คำนวณโดยวิธี X-ray line broadening

$\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$	ขนาดอนุภาค (nm)	ค่าคงที่แลตทิซ (nm)	
		a	c
$x = 0$	36.8 ± 3.0	0.32443 ± 0.0008	0.51979 ± 0.0008
$x = 0.1$	32.7 ± 4.9	0.32427 ± 0.0012	0.51941 ± 0.0008
$x = 0.2$	30.6 ± 4.6	0.32423 ± 0.0007	0.51922 ± 0.0006
$x = 0.3$	28.4 ± 4.0	0.32424 ± 0.0011	0.51915 ± 0.0011
$x = 0.4$	27.2 ± 3.8	0.32416 ± 0.0006	0.51899 ± 0.0006



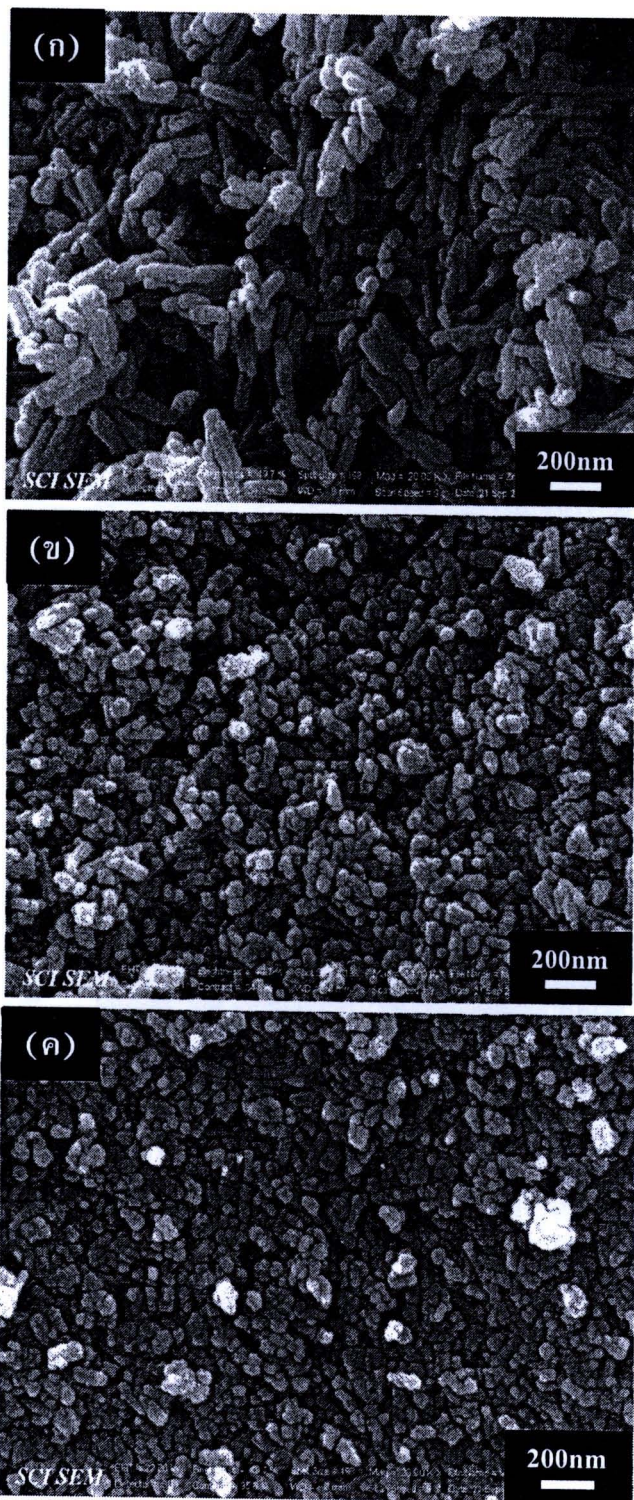
ภาพที่ 5.48 ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคกับปริมาณการเจือ Mg ของวัสดุนาโน $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ และ 0.4)



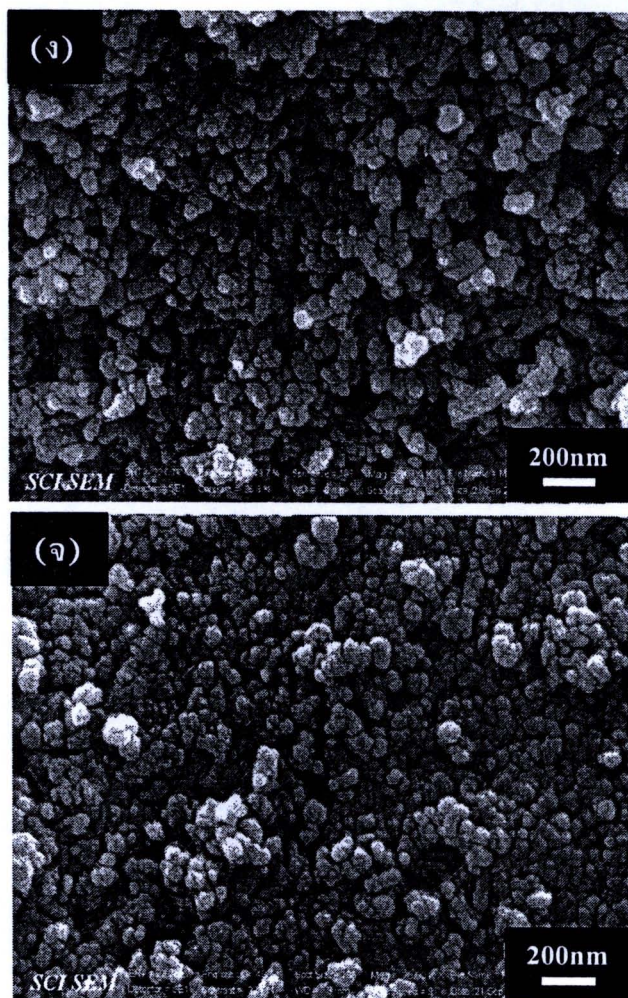
ภาพที่ 5.49 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่แลตทิซกับปริมาณการเจือ Mg ของวัสดุนาโน $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ และ 0.4)

5.3.1.3 ผลการศึกษาสัณฐานวิทยาของวัสดุนาโน $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ โดยเทคนิค SEM

การศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของวัสดุนาโน $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ และ 0.4) ผ่านการเคลือบที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ในอากาศ โดยเทคนิคการถ่ายภาพ SEM ด้วยกำลังขยาย 20000 เท่า แสดงดังภาพที่ 5.50 พบว่าในเงื่อนไข $x = 0$ (ZnO) มีลักษณะสัณฐานทั้ง 2 ลักษณะคือ อนุภาคนาโน และแท่งขนาดนาโน โดยพบว่าอนุภาคมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง $\sim 50\text{--}80\text{ nm}$ ขณะที่แท่งนาโนมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง $\sim 60\text{ nm}$ และมีความยาว $\sim 200\text{--}400\text{ nm}$ แต่อย่างไรก็ตามในเงื่อนไข $x > 0.1$ ลักษณะสัณฐานของวัสดุตัวอย่างมีลักษณะเป็นอนุภาคนาโนและไม่พบลักษณะสัณฐานของแท่งนาโน โดยทุกเงื่อนไขของการเจือ Mg ($x = 0.1, 0.2, 0.3$ และ 0.4) พบว่ามีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง $\sim 30\text{--}100\text{ nm}$ ส่วนเหตุผลที่ทำให้ลักษณะสัณฐานของวัสดุตัวอย่างเมื่อมีการเจือ Mg มีการลดลงของปริมาณแท่งนาโนเปลี่ยนเป็นอนุภาคนาโนเพียงอย่างเดียว เป็นเนื่องจากผลกระทบของเฟสปลอมปนของ MgO ซึ่งมีโครงสร้างผลึกลูกบาศก์แบบเฟซเซ็นเตอร์ (face-centered cubic)



ภาพที่ 5.50 ภาพถ่าย SEM ของวัสดุนาโน $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ เมื่อ (ก) $x = 0$, (ข) $x = 0.1$, (ค) $x = 0.2$, (ง) $x = 0.3$ และ (จ) $x = 0.4$



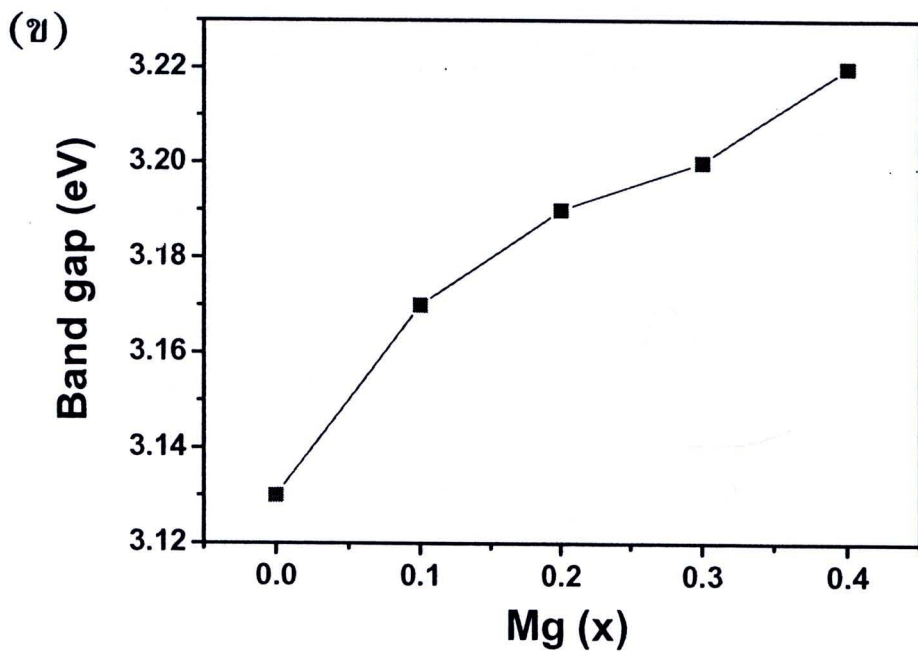
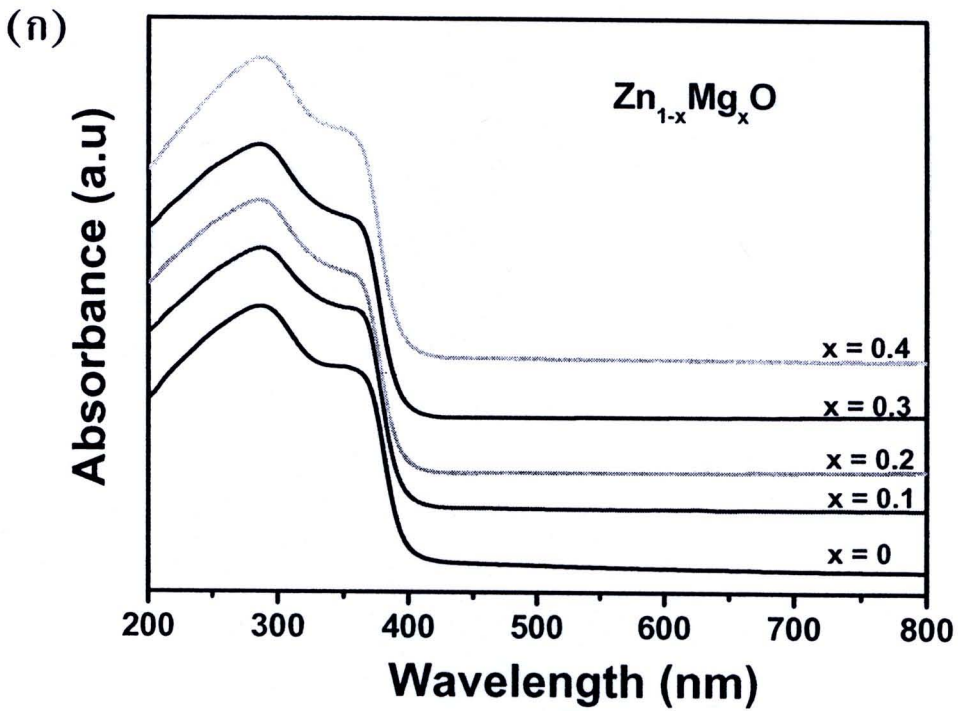
ภาพที่ 5.50 ภาพถ่าย SEM ของวัสดุนาโน $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ เมื่อ (ก) $x = 0$, (ข) $x = 0.1$, (ค) $x = 0.2$, (ง) $x = 0.3$ และ (จ) $x = 0.4$ (ต่อ)

5.3.1.4 การศึกษาสมบัติทางแสงของวัสดุนาโน $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ โดย

เทคนิค UV-vis

การศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของวัสดุนาโน $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ และ 0.4) ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ในอากาศ โดยเทคนิค UV-Vis แสดงดังภาพที่ 5.51 การพิจารณาพบว่าลักษณะสเปกตรัมของการดูดกลืนแสงมีความคล้ายคลึงกัน โดยแสดงการดูดกลืนแสงได้ดีในย่านเหนือม่วง คือที่ความยาวคลื่นต่ำกว่า 400 nm (3.10 eV) และมียอดกราฟของการดูดกลืนที่ความยาวคลื่นประมาณ 288 nm (4.31 eV) แสดงดังภาพที่ 5.51(ก) จากผลที่ได้สอดคล้องกับรายงานของ Maensiri et al. (2006)

จากการคำนวณหาค่าช่องว่างแถบพลังงานเป็นแบบตรง ซึ่งผลจากการคำนวณหาค่าช่องว่างแถบพลังงานของวัสดุตัวอย่าง โดยใช้สมการที่ 4.5 จากการคำนวณพบว่าค่า E_g มีค่าเท่ากับ $3.12, 3.17, 3.19, 3.20$ และ 3.22 eV เมื่อปริมาณการเจือ (x) คือ $0, 0.1, 0.2, 0.3$ และ 0.4 ตามลำดับ แสดงดังภาพที่ 5.51(ข) จากการค่า E_g ที่คำนวณได้ เมื่อนำมาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างช่องว่างแถบพลังงานกับปริมาณการเจือ Mg พบว่ามีค่า E_g มีแนวโน้มที่สูงขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือ Mg เข้าไปในโครงสร้างของ ZnO จากผลการทดลองสอดคล้องกับรายงานของ Shan et al. (2004) ได้รายงานการเตรียมฟิล์มบางของนาโน $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.5, 3.0$ และ 5.0) ที่ปลูกบนแผ่นรองรับกระจก โดยเทคนิค pulsed laser deposition (PLD) ใช้เงื่อนไขที่อุณหภูมิ 400°C จากการศึกษาจากการคำนวณช่องว่างแถบพลังงานพบว่าช่องว่างแถบพลังงานมีค่าเพิ่มขึ้นจาก $3.274\text{--}3.430\text{ eV}$ เมื่อเพิ่มปริมาณการเจือ Mg ที่เงื่อนไข $x = 0\text{--}5.0$ ตามลำดับ และ Cho et al. (2009) รายงานการเตรียมฟิล์มบาง $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0, 0.05, 0.1$, และ 0.15) ที่ปลูกบนแผ่นรองรับของ $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ โดยเทคนิค pulsed laser deposition (PLD) ใช้เงื่อนไขที่อุณหภูมิ 600°C จากนั้นเมื่อคำนวณแถบช่องว่างพลังงาน พบว่าแถบช่องว่างพลังงานมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 3.27 eV เงื่อนไข $x = 0$ เป็น 3.54 eV เงื่อนไข $x = 0.15$ จาก แต่อย่างไรก็ตามจากค่าแถบพลังงานที่ได้จากงานวิจัยก็ยังมีค่าที่น้อยกว่างานวิจัยในกลุ่มอื่นในเงื่อนไขการเจือ Mg ในโครงสร้าง ZnO โดยมีค่าช่องว่างพลังงานอยู่ที่ $\sim 3.35\text{--}3.50\text{ eV}$ (Shannon et al., 1976) ส่วนสาเหตุที่แถบพลังงานจากการทดลองมีค่าน้อยอาจเป็นผลจากตำหนิภายในโครงสร้างของวัสดุตัวอย่าง เช่นช่องว่างของออกซิเจน และการแทรกที่ของซิงค์ หรือผลของการเข้าไปแทนที่ในโครงสร้างไม่สมบูรณ์ของ Mg^{2+} จากนั้นส่วนสาเหตุที่ทำให้ค่าแถบพลังงานมีแนวโน้มสูงขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือ Mg เป็นผลของเฟสปลอมปนของ MgO ที่มีค่าแถบพลังงานสูง $\sim 7.7\text{ eV}$ ดังนั้นจึงส่งผลต่อการค่าแถบพลังงานของนาโน $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ที่สูงขึ้นด้วย



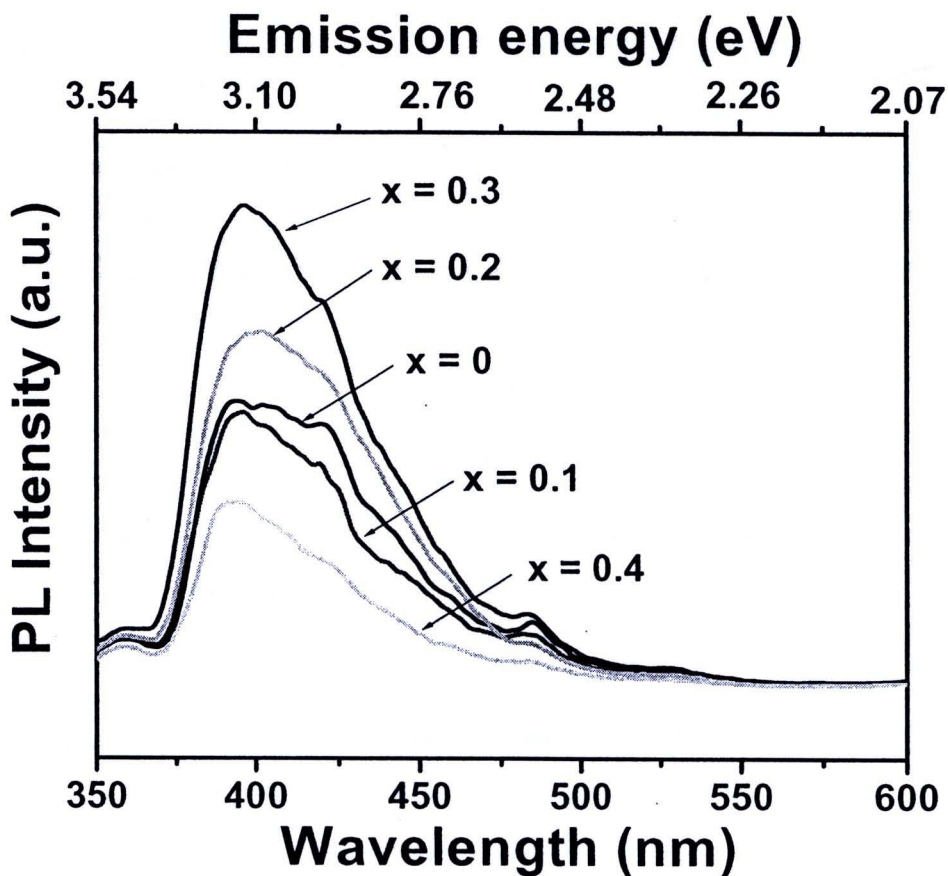
ภาพที่ 5.51 สมบัติการดูดกลืนแสงจากเทคนิค UV-vis ของวัสดุนาโน ZnO

(ก) สเปกตรัมการดูดกลืนแสง

(ข) ความสัมพันธ์ระหว่างช่องว่างแถบพลังงานกับปริมาณการเจือ Mg

5.3.1.5 การศึกษาสมบัติทางแสงของวัสดุนาโน $Zn_{1-x}Mg_xO$ โดยเทคนิค PL

ผลการศึกษาสมบัติการเปล่งแสงของวัสดุนาโน $Zn_{1-x}Mg_xO$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ และ 0.4) ผ่านการเคลือบที่อุณหภูมิ $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ในอากาศ โดยเทคนิค Photoluminescence (PL) ที่อุณหภูมิห้อง แสดงดังภาพที่ 5.52 โดยสเปกตรัมความเข้มของยอดกราฟสูงสุดพบในเงื่อนไข $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ และ 0.4 อยู่ที่ตำแหน่ง 401 nm (3.09 eV), 397 nm (3.12 eV), 396 nm (3.13 eV), 395 nm (3.14 eV) และ 392 nm (3.17 eV) ตามลำดับ ซึ่งจากตำแหน่งยอดกราฟพบว่าการเลื่อนไปทางแสงสีฟ้า (Peng et al., 2006; Pan et al., 2007) จากผลที่เกิดขึ้นไม่สามารถใช้ทฤษฎี quantum confined effect มาอธิบายผลของการเลื่อนตำแหน่งพีคไปทางแสงสีฟ้าได้ เนื่องจากขนาดของวัสดุนาโนที่สังเคราะห์ได้มีขนาดใหญ่กว่ารัศมีบอร์ ($\sim 18\text{ nm}$) ของวัสดุ ZnO (Hur et al., 2005) แต่อย่างไรก็ตามจากรายงานของ Gopel et al. 1980 อธิบายผลของการเลื่อนตำแหน่งพีคไปทางแสงสีฟ้า เมื่อขนาดของอนุภาคมีขนาดใหญ่กว่ารัศมีบอร์ เนื่องจากเป็นผลของตำหนิบริเวณพื้นผิวของโครงสร้างนาโน นอกจากนั้นในทุกเงื่อนไขของการเจือ Mg ยังพบการเกิดพีคที่ความยาวคลื่นของรังสีที่เปล่งออกพบว่ามี 3 ตำแหน่งด้วยกันคือ ในช่วงแถบเหนือม่วงอ่อน มีค่า $\sim 420\text{ nm}$ (2.96 eV) ในช่วงแถบสีฟ้า-เขียว มีค่า $\sim 484\text{ nm}$ (2.57 eV) และในช่วงแถบสีเขียว มีค่า $\sim 530\text{ nm}$ (2.34 eV) โดยสาเหตุของช่วงรังสีเปล่งออกมาเกิดขึ้นเนื่องจากช่วงเหนือม่วงนั้นเป็นผลมาจากเอกซิตอน รีคอมบินันซ์ ส่งผลให้เกิดการเปล่งแสงใกล้ขอบแถบการนำ (near-band edge emission) ของวัสดุ ZnO (Lyu et al., 2002; Bergman et al., 2004) ในช่วงแถบสีฟ้า-เขียวเป็นผลมาจากเกิดตำหนิบริเวณพื้นผิวของวัสดุ ZnO อย่างเช่น ช่องว่างของออกซิเจน (V_o^X) (Liu et al., 2007) และอะตอมของซิงค์ที่แทรก (Zn_i^X) (Borseth et al., 2006) สูดท้ายแถบแสงสีเขียว ซึ่งเป็นผลจากการไอออไนเซชันของช่องว่างของออกซิเจน (V_o^*) ภายในโครงสร้างวัสดุนาโน ZnO แสดงดังสมการที่ 5.5 และ 5.6 สอดคล้องกับรายงานของ Monticone et al. (1998) Li et al. (2000) และ Vanheusden et al. (1996) ในขณะที่ความเข้มของยอดกราฟในช่วงแถบสีฟ้า-เขียว มีค่าที่ลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือ Mg เป็นสิ่งที่ยืนยันถึงปริมาณของตำหนิในโครงสร้างของวัสดุมีปริมาณลดลง (Zhao et al., 2011) จากนั้นที่ความเข้มของยอดกราฟสูงสุดของรังสีที่เปล่งออกในช่วงเหนือม่วงในเงื่อนไข $x = 0.3$ บ่งบอกถึงวัสดุนาโน $Zn_{1-x}Mg_xO$ ที่เตรียมได้มีความบริสุทธิ์ค่อนข้างสูง (Maensiri et al. 2007)



ภาพที่ 5.52 สเปกตรัมจากเทคนิค Photoluminescence ของวัสดุนาโน $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ และ 0.4)

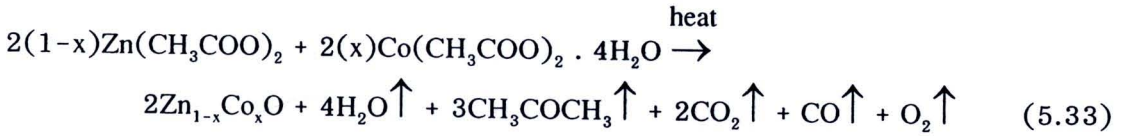
5.3.2 ผลการสังเคราะห์วัสดุนาโน $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.025, 0.05, 0.075$)

ด้วยวิธีการสลายตัวทางความร้อนโดยตรง

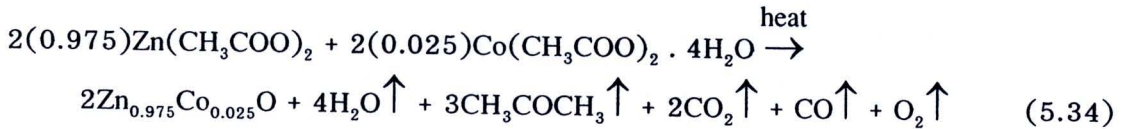
งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการสังเคราะห์วัสดุนาโน $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.025, 0.05, 0.075$) ด้วยวิธีการสลายตัวทางความร้อนโดยตรง ซึ่งสารตั้งต้นที่ใช้คือซิงค์อะซิเทรต ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) และโคบอลต์อะซิเทรต ($\text{C}_4\text{H}_6\text{CoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) โดยใช้อุณหภูมิแคลไซน์ที่ 300°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ในอากาศ ระหว่างนี้สารตั้งต้นจะมีการสลายตัวของวัสดุสารประกอบชนิดต่างๆด้วยความร้อน สุดท้ายจึงได้สารสีเขียวเข้มของวัสดุนาโน $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$

5.3.2.1 การศึกษากลไกการเกิดโครงสร้าง $Zn_{1-x}Co_xO$

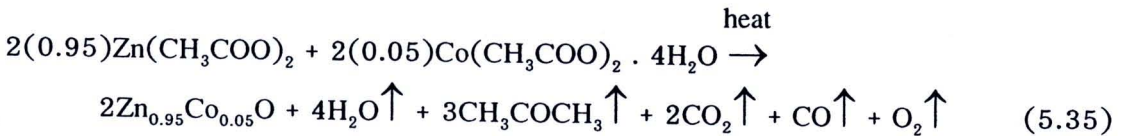
พิจารณาการเตรียมวัสดุนาโน $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0, 0.025, 0.05, 0.075$) จากการสลายตัวทางความร้อนระหว่างโดยตรง จากปฏิกิริยาพบว่าในขั้นตอนสุดท้ายได้สารประกอบ $Zn_{1-x}Co_xO$ แสดงดังสมการที่ 5.33



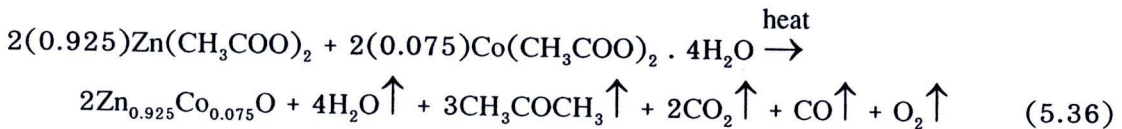
ในการทดลองนี้จะแบ่งเงื่อนไขในการเจือออกเป็น 3 เงื่อนไขคือ $x = 0.025, 0.05, 0.075$ เมื่อ $x = 0.025$ แสดงปฏิกิริยาดังสมการที่ 5.34



เมื่อ $x = 0.05$ แสดงปฏิกิริยาดังสมการที่ 5.35



เมื่อ $x = 0.075$ แสดงปฏิกิริยาดังสมการที่ 5.36

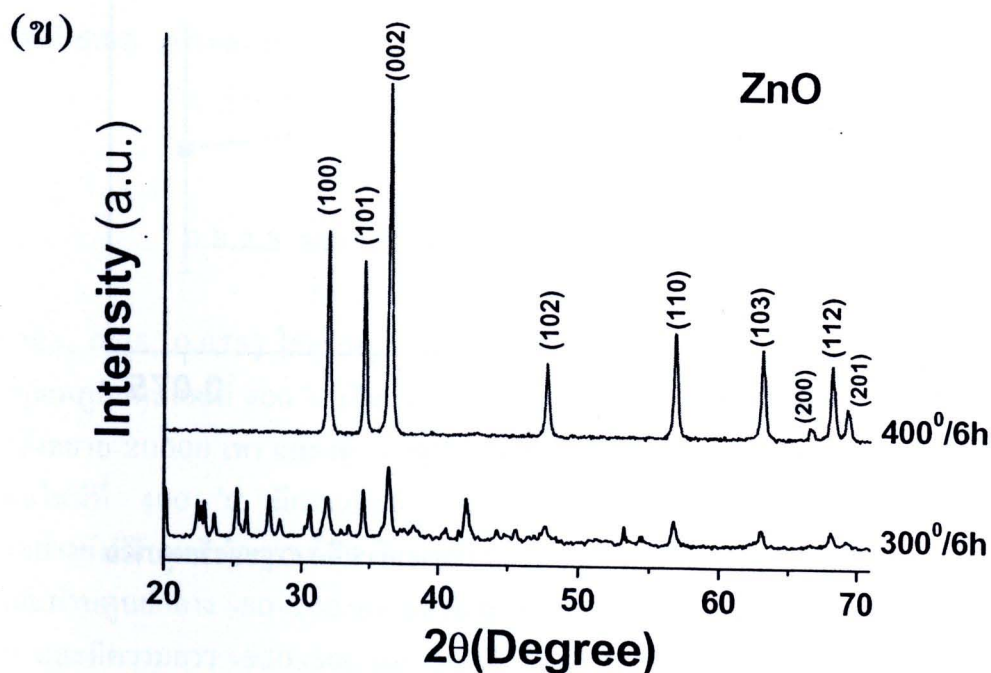
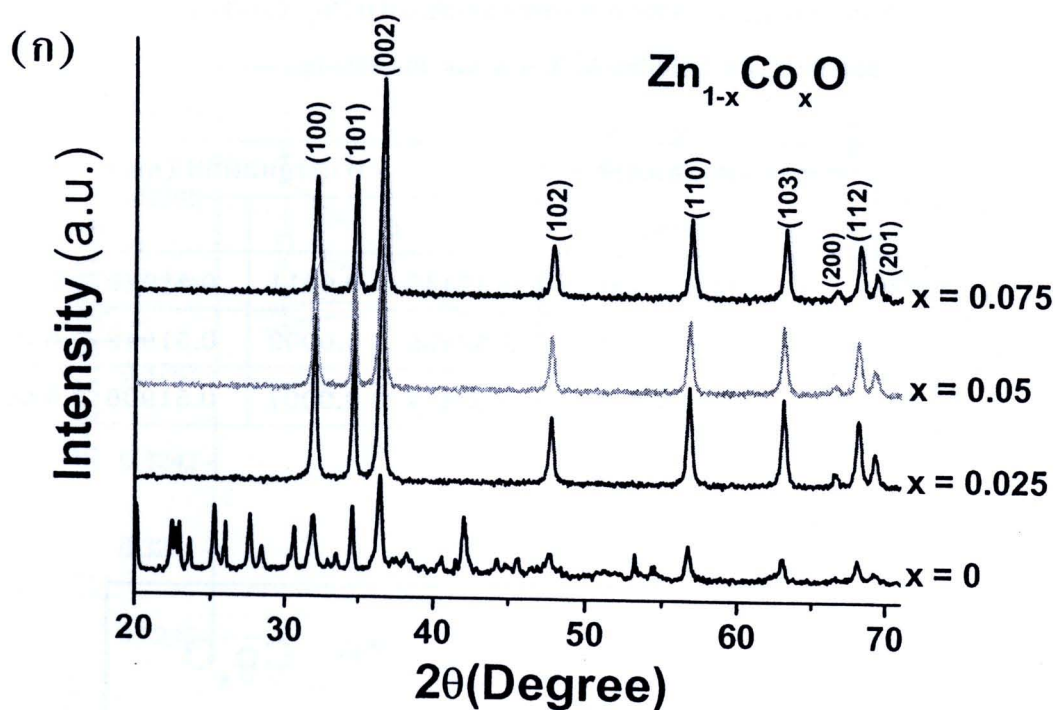


จากปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนในกรณีที่มีการเจือสาร Co เข้าไปในโครงสร้าง ZnO พบว่าเมื่อให้ความร้อนแก่สารตั้งต้นจะมีการสลายตัวของ อะซิโตน, คาร์บอนไดออกไซด์, คาร์บอนมอนอกไซด์ และออกซิเจน เกิดขึ้นมา ซึ่งลักษณะกลไกการสลายตัวมีลักษณะคล้ายกันกับในกรณีที่เตรียมโดยปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนโดยตรงของ วัสดุนาโน ZnO

5.3.2.2 การศึกษาพฤติกรรมการเกิดเฟสโครงสร้างโดยเทคนิค XRD

การศึกษาเฟส และโครงสร้างของวัสดุนาโน $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.025, 0.05, 0.075$) ด้วยวิธีการสลายตัวทางความร้อนโดยตรง ใช้อุณหภูมิแคลไซน์ที่ $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ในอากาศ โดยเทคนิค XRD แสดงดังภาพที่ 5.53(ก) ผลการทดลองพบว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุนาโนในทุกเงื่อนไขการเจือ Co ในโครงสร้างของ ZnO สอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS เลขไฟล์ที่ 36-1451) และไม่พบเฟสปลอมปนของ Co, CoO และ Co_3O_4 แต่อย่างไรก็ตามในเงื่อนไขที่ $x = 0$ (ZnO) พบเฟสปลอมปนที่ตกค้างของการสลายตัวของซิงค์อะซิเทรตที่ไม่สมบูรณ์เกิดขึ้น ซึ่งการเกิดเฟสของวัสดุนาโน ZnO จะมีเฟสโครงสร้างเป็นเฮกซะโกนอลแบบเวอร์ตไซด์ที่สมบูรณ์ต้องใช้อุณหภูมิแคลไซน์ที่ $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ขึ้นไป แสดงดังภาพที่ 5.53(ข) จากผลการทดลองที่เกิดขึ้นแสดงให้เห็นว่าการเจือ Co เข้าไปยังโครงสร้างของ ZnO สามารถช่วยลดอุณหภูมิแคลไซน์ ที่ช่วยในการเกิดเฟสโครงสร้างเฮกซะโกนอลแบบเวอร์ตไซด์ของวัสดุตัวอย่าง จากผลที่เกิดขึ้นยังไม่สามารถหาคำอธิบายได้ว่าเป็นเพราะสาเหตุใดเมื่อเจือ Co เข้าไปในโครงสร้างของ ZnO จึงไปช่วยในการลดอุณหภูมิแคลไซน์ของวัสดุตัวอย่าง

จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์สามารถคำนวณขนาดอนุภาคของวัสดุผงได้ โดยวิธี X-ray line broadening โดยเลือกคำนวณการเลี้ยวเบนจากระนาบ (100), (002), (101) และ (110) แสดงดังตารางที่ 5.12 และเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ดังแสดงในภาพที่ 5.54 ซึ่งจากกราฟนี้พบว่าขนาดของอนุภาคมีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณของการเจือ Co ซึ่งมีขนาดในช่วง $28.6 \pm 2.8 - 33.2 \pm 2.0\text{ nm}$ กราฟแสดงความสัมพันธ์ค่าคงที่แลตทิซกับปริมาณการเจือ Co แสดงดังภาพที่ 5.55 ซึ่งจากข้อมูลที่ได้มีค่าใกล้เคียงกับค่าคงที่ของแลตทิซของ ZnO ($a = 0.32488\text{ nm}$ และ $c = 0.52066\text{ nm}$) (JCPDS เลขไฟล์ที่ 36-1451) จากนั้นเมื่อพิจารณาค่าคงที่ของแลตทิซ a และ c พบว่ามีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณของการเจือ Mg ซึ่งเหตุผลเนื่องจากขนาดของรัศมีไอออนิก (ionic radius) ของ Co^{2+} ($0.58\text{ \AA}$) มีขนาดเล็กกว่ารัศมีไอออนิกของ Zn^{2+} ($0.60\text{ \AA}$) จึงส่งผลทำให้ขนาดของค่าคงที่แลตทิซ a และ c มีค่าที่ลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือ Co (You et al., 2001)



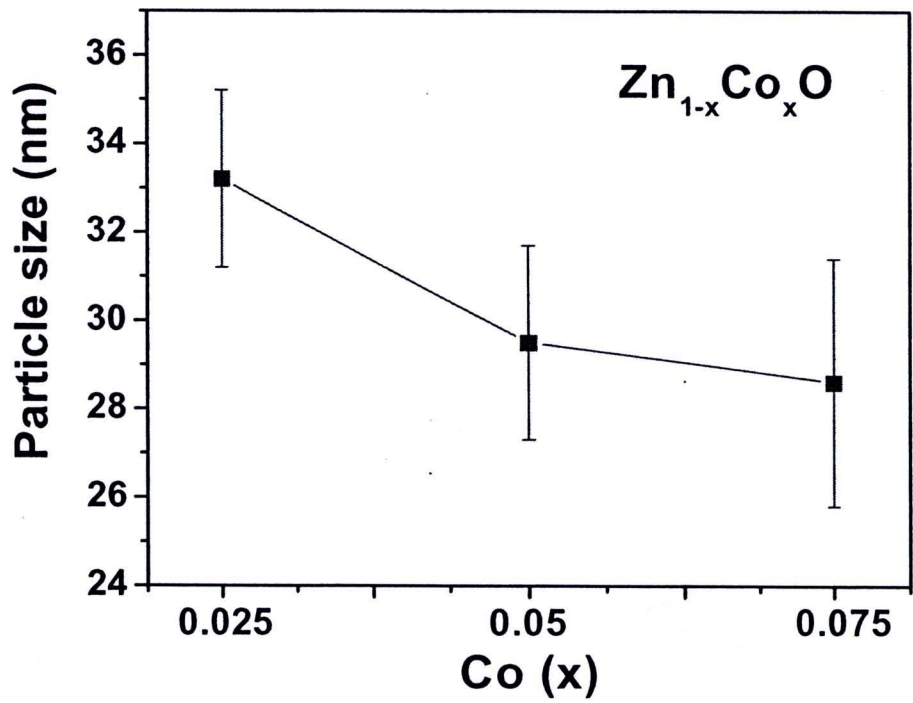
ภาพที่ 5.53 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ที่เตรียมด้วยวิธีการสลายตัวทางความร้อนโดยตรง

(ก) $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.025, 0.05, 0.075$) แคลไซน์ที่ 300°C เวลา 6 ชั่วโมง

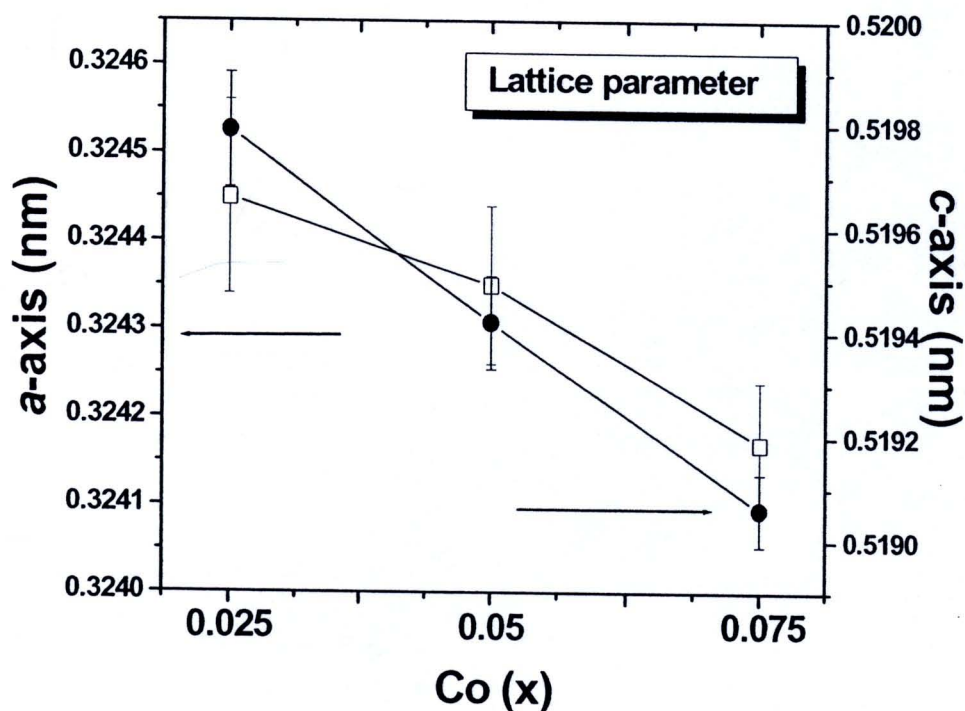
(ข) ZnO แคลไซน์ที่ 300 และ 400°C เวลา 6 ชั่วโมง

ตารางที่ 5.12 ขนาดอนุภาค และค่าคงที่แลตทิซของวัสดุนาโน $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x = 0.025, 0.05$ และ 0.075) คำนวณโดยวิธี X-ray line broadening

$\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$	ขนาดอนุภาค (nm)	ค่าคงที่แลตทิซ (nm)	
		a	c
$x = 0.025$	33.2 ± 2.0	0.32445 ± 0.0011	0.51979 ± 0.0011
$x = 0.05$	29.5 ± 2.2	0.32435 ± 0.0009	0.51942 ± 0.0009
$x = 0.075$	28.6 ± 2.8	0.32417 ± 0.0007	0.51906 ± 0.0007



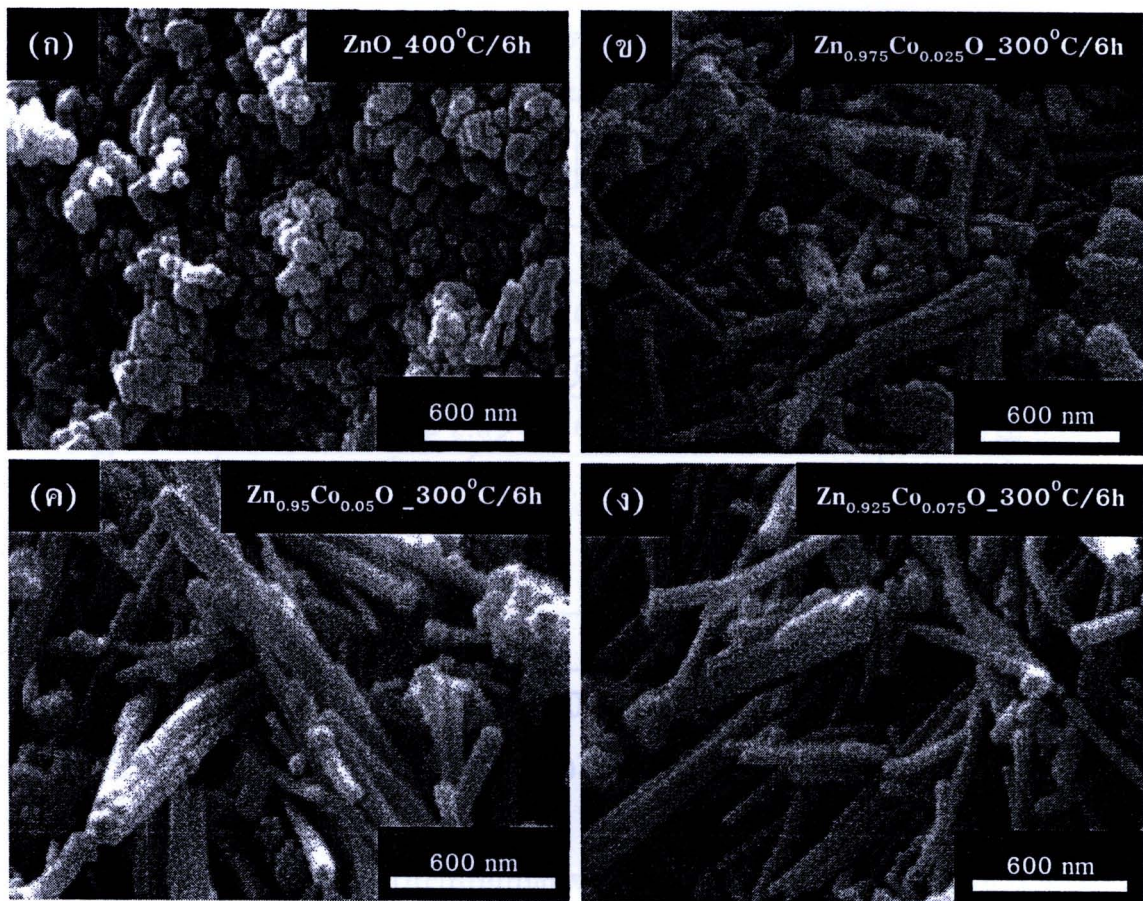
ภาพที่ 5.54 ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคกับปริมาณการเจือ Co ของวัสดุนาโน $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x = 0.025, 0.05$ และ 0.075)



ภาพที่ 5.55 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่แลตทิซกับกับปริมาณการเจือ Co ของวัสดุนาโน $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x = 0.025, 0.05$ และ 0.075)

5.3.2.3 ผลการศึกษาสัณฐานวิทยาของนาโน $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ โดยเทคนิค SEM

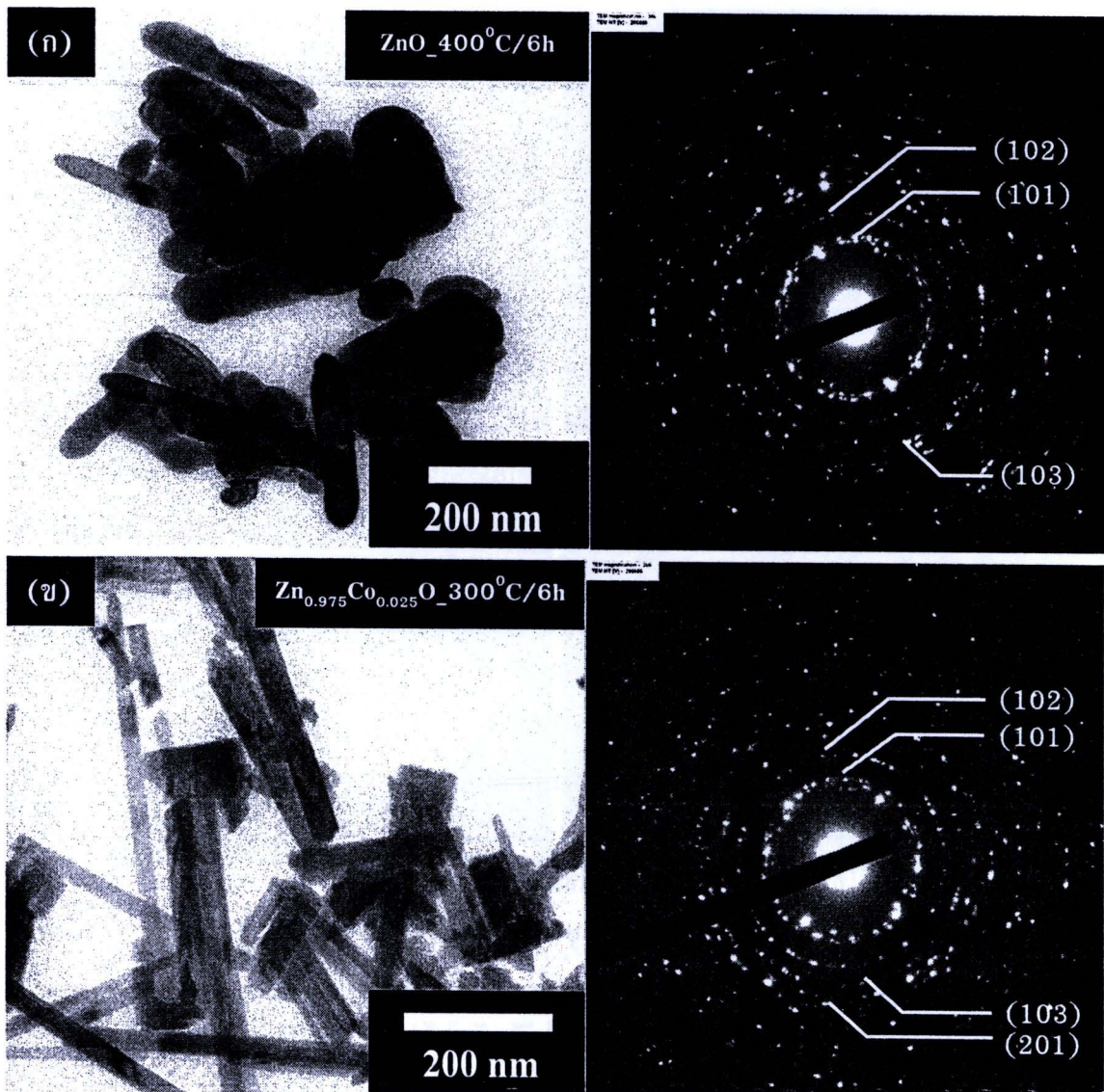
การศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของวัสดุนาโน $\text{Zr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x = 0.025, 0.05, 0.075$) ใช้อุณหภูมิแคลไซน์ที่ $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และวัสดุนาโน ZnO ใช้อุณหภูมิแคลไซน์ที่ $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ด้วยวิธีการสลายตัวทางความร้อนโดยตรง ด้วยกำลังขยาย 20000 เท่า แสดงดังภาพที่ 5.56 พบว่าวัสดุตัวอย่างในเงื่อนไข $x = 0$ (ZnO) แคลไซน์ที่ $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ มีการเกาะตัวกันเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาคจำนวนมาก นอกจากนั้นวัสดุตัวอย่างยังมีลักษณะสัณฐานทั้ง 2 ลักษณะคือ อนุภาคนาโนและแท่งขนาดนาโน โดยขนาดอนุภาคมีเส้นผ่านศูนย์กลาง $\sim 50\text{--}200\text{ nm}$ ขณะที่แท่งขนาดนาโนมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง $\sim 100\text{--}200\text{ nm}$ และมีความยาว $\sim 250\text{--}500\text{ nm}$ แสดงดังภาพที่ 5.56(ก) จากนั้นเมื่อพิจารณาการเจือ Co พบว่าในทุกเงื่อนไขการเจือวัสดุตัวอย่างมีลักษณะเป็นแท่งนาโน โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง $\sim 50\text{--}100\text{ nm}$ และมีความยาว $\sim 1\text{--}2\text{ }\mu\text{m}$ แสดงดังภาพที่ 5.56(ข)-(ง)



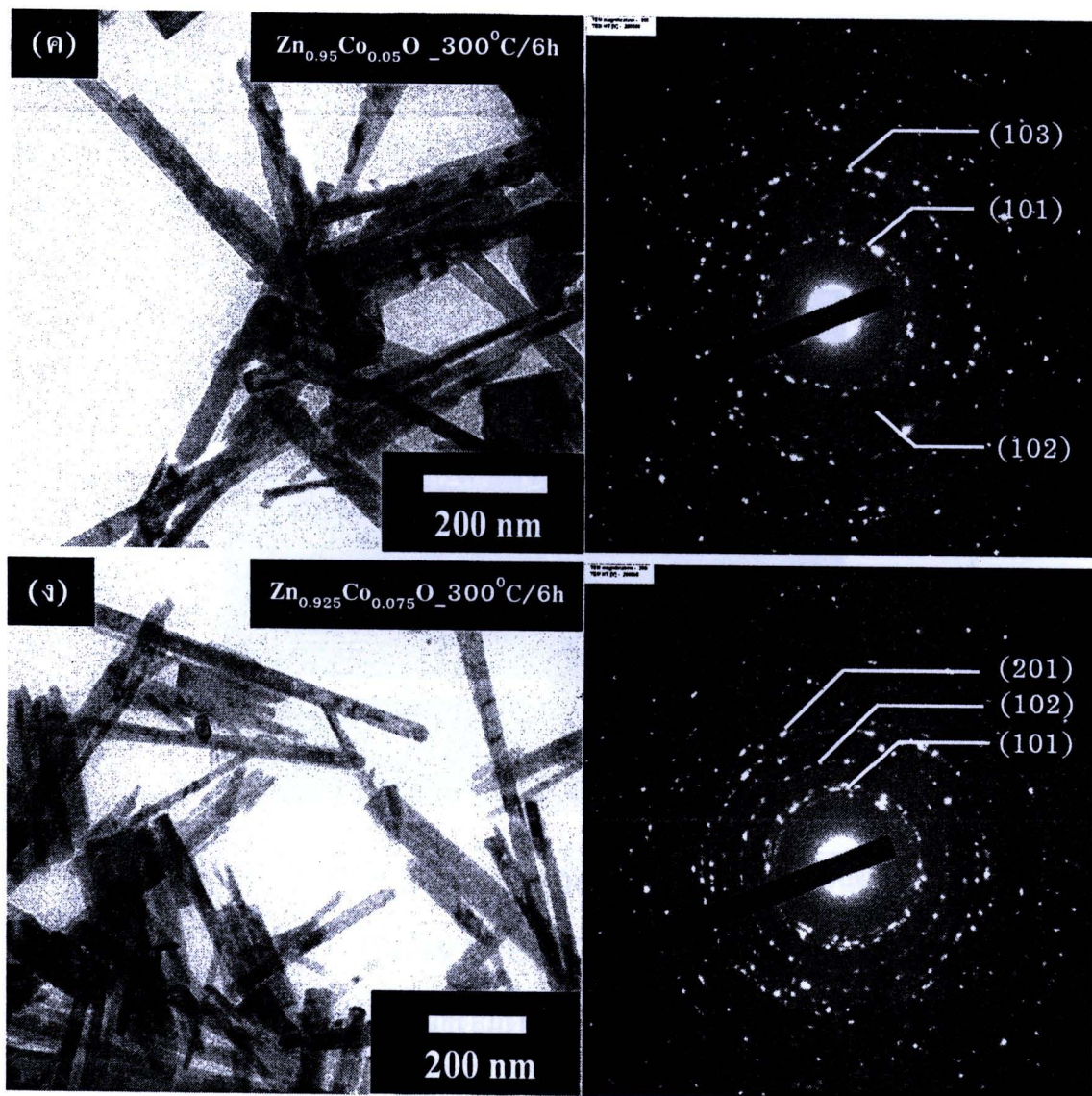
ภาพที่ 5.56 ภาพถ่าย SEM ของวัสดุนาโน $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ เมื่อ (ก) $x = 0$ (400°C), (ข) $x = 0.025$, (ค) $x = 0.05$ และ (ง) $x = 0.075$ แคลไซน์ที่ 300°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

5.3.2.4 ผลการศึกษาลักษณะของวัสดุนาโน $Zn_{1-x}Co_xO$ โดยเทคนิค TEM

การถ่ายภาพวัสดุนาโน $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0.025, 0.05, 0.075$) ใช้ อุณหภูมิเคลสไลน์ที่ $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และวัสดุนาโน ZnO ใช้อุณหภูมิเคลสไลน์ที่ $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ด้วยวิธีการสลายตัวทางความร้อนโดยตรง ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านที่ความต่างศักย์ 200 KV และกำลังขยาย 200000 เท่าแสดงดังภาพที่ 5.47 ในการศึกษาด้วยเทคนิค TEM นี้ มีจุดประสงค์คือ ต้องการหาโครงสร้างเฟสที่เกิดขึ้นในวัสดุนาโน ZnO ที่เตรียมได้ โดยการพิจารณาจากรูปแบบการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอน เพื่อใช้ในการยืนยันผลที่ได้จากเทคนิค XRD รวมทั้งศึกษาลักษณะสัณฐานและขนาดของอนุภาคที่ได้ด้วย ซึ่งจากภาพถ่ายที่ได้ และรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน พบว่าลักษณะของวัสดุตัวอย่าง $x = 0$ (ZnO) เคลสไลน์ที่ $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ มีการเกาะตัวกันเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาค นอกจากนั้นวัสดุตัวอย่างยังมีลักษณะสัณฐานทั้ง 2 ลักษณะคือ อนุภาคนาโนและแท่งขนาดนาโน เหมือนดังกรณีที่ศึกษาด้วยเทคนิค SEM โดยประมาณขนาดของวัสดุนาโน พบว่าขนาดอนุภาคมีเส้นผ่านศูนย์กลาง $\sim 50\text{--}80\text{ nm}$ ขณะที่แท่งนาโนมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง $\sim 25\text{--}100\text{ nm}$ และมีความยาว $\sim 200\text{--}300\text{ nm}$ แสดงดังภาพที่ 5.57(ก) ส่วนในของการเจือ Co ในทุกเงื่อนไขพบว่าวัสดุตัวอย่างเป็นแท่งนาโนมีลักษณะไม่สม่ำเสมอ โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง $\sim 50\text{--}100\text{ nm}$ และมีความยาว $\sim 0.7\text{--}1\text{ }\mu\text{m}$ จากนั้นเมื่อศึกษารูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนพบว่ามีลักษณะการกระจายตัวเป็นจุดเกิดขึ้น สอดคล้องกับรายงานของ Meansiri et al. 2009 ที่รายงานการเตรียมวัสดุนาโน $Zn_{0.9}Co_{0.1}O$ โดยวิธีโซล-เจล ทำการเผาเคลสไลน์ที่อุณหภูมิ $873\text{--}1073\text{ K}$ จากการศึกษาลักษณะสัณฐานพบว่าวัสดุตัวอย่างทุกเงื่อนไข มีลักษณะเป็นแท่งนาโน โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง $\sim 100\text{--}200\text{ nm}$ และมีความยาว $\sim 0.3\text{--}1\text{ }\mu\text{m}$ และมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนในลักษณะการกระจายตัวเป็นจุดเกิดขึ้น จากผลที่ได้ยืนยันได้ว่าบริเวณที่ศึกษามีโครงสร้างแบบพหุผลึก (polycrystal) จากรูปแบบการเลี้ยวเบนนี้ยังสามารถใช้ศึกษาโครงสร้างของผลึกโดยการคำนวณค่าระยะห่างระหว่างระนาบหรือค่า d จากรัศมีของแต่ละวง แล้วนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลอ้างอิง พบว่านาโน $Zn_{1-x}Co_xO$ ทุกเงื่อนไขในการเจือ Co ที่เตรียมได้มีโครงสร้างผลึกเป็นเฮกซะโกนอลแบบเวอร์ตซ์ของวัสดุ ZnO (JCPDS เลขไฟล์ที่ 36-1451) และไม่พบเฟสโครงสร้างของสารประกอบอื่นๆ เช่น Co , CoO และ Co_3O_4 (Deka et al., 2005) เกิดขึ้นแต่อย่างใด จากผลที่เกิดขึ้นยังไม่สามารถหาคำอธิบายได้ว่าเป็นเพราะสาเหตุใดเมื่อเจือ Co เข้าไปยังโครงสร้างของ ZnO จึงไปช่วยลดอุณหภูมิเคลสไลน์ของวัสดุตัวอย่าง อีกทั้งยังไม่มีรายงานวิจัยกลุ่มใดที่รายงานพฤติกรรมของการเจือธาตุทรานซิชันในโครงสร้าง ZnO แล้วช่วยลดอุณหภูมิเคลสไลน์ในการเกิดเฟสโครงสร้างเฮกซะโกนอลแบบเวอร์ตซ์ จึงทำให้ไม่สามารถหาข้อสรุปสาเหตุของผลการทดลองที่เกิดขึ้นได้



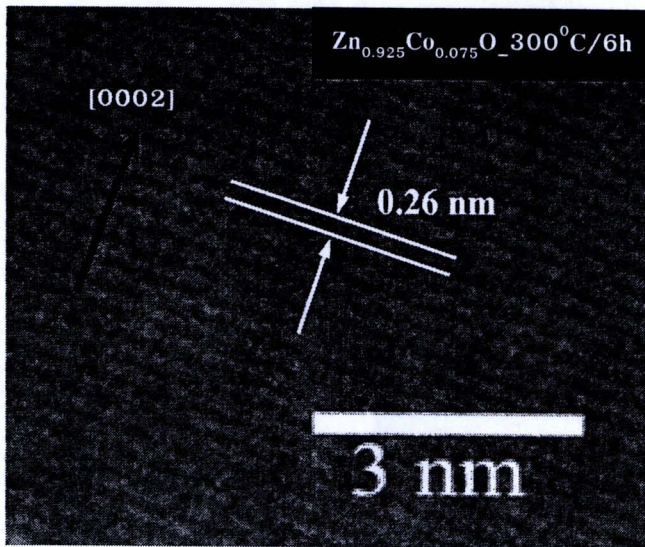
ภาพที่ 5.57 ภาพถ่าย TEM ของวัสดุนาโน $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ เมื่อ (ก) $x = 0$ (400 °C), (ข) $x = 0.025$, (ค) $x = 0.05$ และ (ง) $x = 0.075$ แคลไซน์ที่ 300 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง



ภาพที่ 5.57 ภาพถ่าย TEM ของวัสดุนาโน $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ เมื่อ (ก) $x = 0$ (400°C), (ข) $x = 0.025$, (ค) $x = 0.05$ และ (ง) $x = 0.075$ แคลไซน์ที่ 300°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง (ต่อ)

ผลการถ่ายภาพความละเอียดสูงด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (high-resolution transmission electron microscopy : HRTEM) ของวัสดุนาโน $\text{Zn}_{0.925}\text{Co}_{0.075}\text{O}$ แสดงดังภาพที่ 5.58 ซึ่งแสดงภาพถ่ายของ lattice fringes โดยการพิจารณาระยะห่างระหว่าง lattice เพื่อใช้ในการยืนยันผลที่ได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอน ทำโดยการวัดระยะห่างระหว่าง lattice ของวัสดุตัวอย่างแล้วนำไปเปรียบเทียบกับค่า d ของฐานข้อมูลอ้างอิง พบว่าวัสดุ $\text{Zn}_{0.925}\text{Co}_{0.075}\text{O}$ มีค่า d เท่ากับ 0.26 nm ซึ่งสอดคล้องกับระนาบ (0002) กับโครงสร้างเฮกซะโกนอลแบบเวิร์ตไซด์ของ ZnO ซึ่งมีทิศทางการเกิดผลึกที่ [0002] จากผลที่ได้

มีความสอดคล้องกับงานวิจัยของ Yang et al. 2006 ซึ่งแสดงการวัดระยะห่างระหว่าง lattice fringes ของวัสดุตัวอย่างในเงื่อนไข $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x = 0.029$) เตรียมโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ซึ่งมีลักษณะพื้นฐานเป็นแท่งนาโน พบว่ามีค่า ~ 0.261 nm จากนั้นเมื่อพิจารณาบริเวณผิวของวัสดุตัวอย่างไม่พบกลุ่มอนุภาคเฟสปลอมปนของสารประกอบอื่นๆปรากฏขึ้นแต่อย่างใด

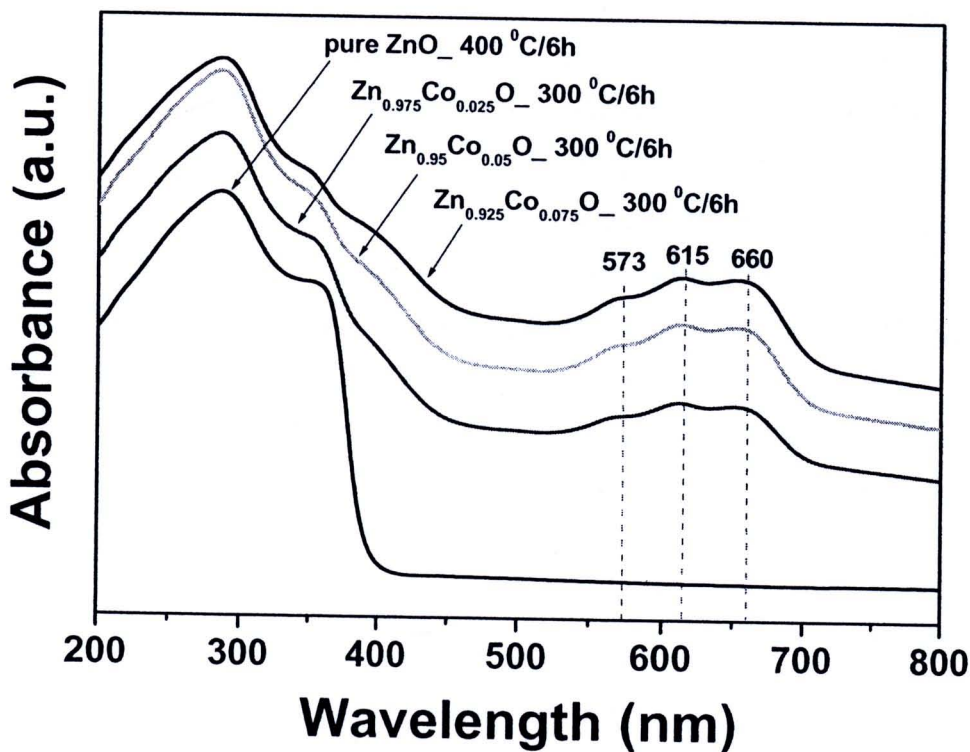


ภาพที่ 5.58 ภาพถ่าย HRTEM ของนาโน $\text{Zn}_{0.925}\text{Co}_{0.075}\text{O}$ แคลไซน์ที่ 300°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

5.2.2.5 การศึกษาสมบัติทางแสงของวัสดุนาโน $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ โดยเทคนิค UV-vis

การศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของวัสดุนาโน $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x = 0.025, 0.05, 0.075$) ใช้อุณหภูมิแคลไซน์ที่ 300°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และวัสดุนาโน ZnO ใช้อุณหภูมิแคลไซน์ที่ 400°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ด้วยเทคนิค UV-Vis แสดงดังภาพที่ 5.59 พบว่าวัสดุตัวอย่าง แสดงการดูดกลืนแสงได้ดีในย่านเหนือม่วง คือที่ความยาวคลื่นต่ำกว่า 400 nm (3.10 eV) และโดยมียอดกราฟของการดูดกลืนที่ความยาวคลื่นประมาณ 286 nm (4.33 eV) และ 288 nm (4.31 eV) ในเงื่อนไขการเจือ Co และ วัสดุตัวอย่าง ZnO จากผลที่ได้สอดคล้องกับรายงานของ Maensiri et al. (2009) ที่รายงานสมบัติทางแสงโดยเทคนิค UV-vis ของวัสดุแท่งนาโน $\text{Zn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}$ ที่เงื่อนไขแคลไซน์ $600, 700$ และ 800°C เตรียมโดยวิธี โซล-เจล แสดงการดูดกลืนแสงได้ดีในย่านเหนือม่วง และโดยมียอดกราฟของการดูดกลืนที่ความยาวคลื่น ~ 287 nm (4.32 eV) นอกจากนี้ในเงื่อนไขการเจือ Co ยังพบยอดกราฟของการดูดกลืนที่ความยาวคลื่น $573, 615$, และ 660 nm ซึ่งสาเหตุเนื่องจากผลของ อิเล็กตรอนิก ทรานซิชัน ในส่วน crystal-field-split ที่อยู่ในชั้นการจัดเรียงอิเล็กตรอน $3d$ ของไอออนบวกของ Co^{2+} เข้าไป

แทนที่ Zn^{2+} ในตำแหน่งเตตระฮีดรอลภายในโครงสร้างของ ZnO (Bouloudenine et al., 2004; Maensiri et al., 2009) เป็นผลทำให้ค่าแถบพลังงานลดลง และเกิดตำแหน่งยอดกราฟของการดูดกลืนแสงของวัสดุที่มีความยาวคลื่นที่สูงขึ้น



ภาพที่ 5.59 สเปกตรัมการดูดกลืนแสง จากเทคนิค UV-vis ของวัสดุนาโน $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$

5.3.2.6 การศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของวัสดุนาโนกลุ่ม $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$

ผลการศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของวัสดุนาโน ZnO ใช้อุณหภูมิเคลไซน์ที่ 300 และ 400 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และ $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x = 0.025, 0.05, 0.075$) ใช้อุณหภูมิเคลไซน์ที่ 300 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง โดยเทคนิค VSM โดยศึกษาพฤติกรรมเปลี่ยนแปลงกับสนามแม่เหล็กของค่าแมกนีโตเซชันที่อุณหภูมิห้อง แสดงดังภาพที่ 5.61 จากการพิจารณาในเงื่อนไขนาโน ZnO ($x = 0$) ที่เคลไซน์ที่ 300 และ 400 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง แสดงดังภาพที่ 5.60(ก) พบว่าวัสดุตัวอย่างแสดงพฤติกรรมแม่เหล็กแบบไดอะ จากนั้นเมื่อพิจารณาในผลของการเจือ Co เข้าไปในโครงสร้างของ ZnO พบว่าวัสดุตัวอย่างแสดงพฤติกรรมแม่เหล็กแบบเฟอร์โร โดยมีค่าแมกนีโตเซชันอิ่มตัว (M_s) คือ 0.038, 0.042 และ 0.048 emu/g ในเงื่อนไขที่ $x = 0.025, 0.05$ และ 0.075 ตามลำดับ แสดงดังภาพที่ 5.60(ข) ซึ่งค่าแมกนีโตเซชันอิ่มตัวที่

ได้จากผลการทดลองข้างต้นจะมีค่าสูงขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือ Co สอดคล้องกับงานวิจัยของ Yang et al. 2006 ที่เตรียมวัสดุแทนนาโน $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0, 0.029$ และ 0.056) โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และ Cui et al. 2006 ที่เตรียมนาโน $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0, 0.1$ และ 0.2) โดยวิธี electrochemical ซึ่งจากค่าแมกนีโตเซชันอิ่มตัวที่ได้จากการทดลองข้างต้นมีค่าสูงสุดที่ 0.048 emu/g ในเงื่อนไขที่ $x = 0.075$ โดยเมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยในกลุ่มอื่นๆพบว่ามีความสูงกว่างานวิจัยของ Yang et al. 2006 ($Zn_{1-x}Co_xO$; $x = 0.056$ มีค่า M_s คือ 0.0221 emu/g) และ Hays et al. 2007 ($Zn_{0.88}Co_{0.12}O$ มีค่า M_s คือ ~ 0.04 emu/g) และมีค่าที่ต่ำกว่างานวิจัยของ Cheng et al. 2008 ($Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ มีค่า M_s คือ ~ 0.1 emu/g) และ Maensiri et al. 2009 ($Zn_{0.9}Co_{0.1}O$ มีค่า M_s คือ ~ 0.13 emu/g)

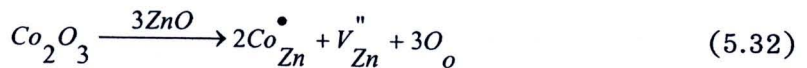
จากนั้นเมื่อพิจารณาถึงสาเหตุของการเกิดพฤติกรรมแม่เหล็กแบบเฟอร์โรในเงื่อนไขของการเจือ Co ในการทดลองข้างต้น พบว่าพิจารณาได้เป็น 2 กรณีหลักๆ คือ กรณีแรกพฤติกรรมแม่เหล็กแบบเฟอร์โร อาจเป็นผลจากเฟสปลอมปนของสารประกอบจาก Co อย่างเช่น Co, CoO และ Co_3O_4 (Deka et al., 2005) ที่เกิดจาก Co^{2+} ไม่เข้าไปแทนที่ Zn^{2+} ในตำแหน่งเตตระฮีดรอลภายในโครงสร้างของ ZnO อย่างสมบูรณ์ ซึ่งจากผลการทดลองที่ได้จากเทคนิค XRD, UV-vis และ HRTEM พบว่าไม่ปรากฏเฟสปลอมปนของสารประกอบ Co เกิดขึ้นอีกทั้งเมื่อศึกษาสมบัติเฉพาะทางแม่เหล็กของสารประกอบ Co, CoO และ Co_3O_4 พบว่า Co มีพฤติกรรมทางแม่เหล็กแบบเฟอร์โร มีค่าแมกนีโตเซชัน 162.5 emu/g และมีอุณหภูมิคูรี⁴ (T_C) ประมาณ 1373 K (Callister, 2005) จากนั้นเมื่อวิเคราะห์ความเป็นไปได้ที่เกิดเฟสปลอมปนของ Co พบว่ามีความเป็นไปได้ค่อนข้างยาก เนื่องจากในกระบวนการเตรียมนาโน $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0.025, 0.05, 0.075$) ใช้การแคลไซน์ในอากาศ ดังนั้นโอกาสของสารประกอบในรูปเฟสปลอมปนที่ได้มีแนวโน้มที่อยู่ในลักษณะของสารประกอบออกไซด์มากกว่า (Yang et al., 2006) จากนั้นในส่วนของสารประกอบ CoO มีพฤติกรรมทางแม่เหล็กแบบแอนติเฟอร์โร และมีอุณหภูมิเนล⁵ (T_N) ประมาณ 292 K (Ueda et al., 2001) สุดท้ายสารประกอบ Co_3O_4 มีพฤติกรรมทางแม่เหล็กแบบแอนติเฟอร์โรและมีอุณหภูมิเนล (T_N) ประมาณ 40 K (Roth et al., 2001) อีกทั้งได้มีรายงานวิจัยของ Deka et al., 2006 ที่รายงานพฤติกรรมทางแม่เหล็กแบบพาราของวัสดุนาโน $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0, 0.05, 0.1$) เตรียมโดยวิธี combustion ซึ่งเหตุผลที่ทำให้วัสดุตัวอย่างแสดงสมบัติทางแม่เหล็กแบบพารานั้นเป็นผลจากเฟสปลอมปนของ Co_3O_4 ที่สามารถวิเคราะห์ได้จากเทคนิค XRD และ TEM ดังนั้นโอกาสที่เฟสปลอมปนของสารประกอบ Co ไม่น่ามีส่วนทำให้วัสดุตัวอย่างที่ได้จากการทดลองแสดงพฤติกรรมทางแม่เหล็กแบบเฟอร์โร จึงตัดประเด็นของการเกิดเฟสปลอมปนที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงพฤติกรรมทางแม่เหล็กในโครงสร้างวัสดุตัวอย่างออกไป จากนั้นพิจารณากรณีที่สอง ที่อธิบายพฤติกรรมแม่เหล็กแบบเฟอร์โร เป็นผลเนื่องจาก Co^{2+} เข้าไปแทนที่ Zn^{2+} ในตำแหน่งเตตระฮีดรอลของ ZnO อย่างสมบูรณ์ ซึ่งการเข้าไปแทนที่ในที่นี้คาดว่าเป็นการเข้าไปแทนที่แบบสุ่ม (random) ส่งผลทำให้ภายในโครงสร้างเกิดอันตรกิริยาที่

⁴อุณหภูมิคูรี (T_C) คืออุณหภูมิที่เปลี่ยนสมบัติพฤติกรรมทางแม่เหล็กแบบเฟอร์โรเป็นแม่เหล็กแบบพารา

⁵อุณหภูมิเนล (T_N) คืออุณหภูมิที่เปลี่ยนสมบัติพฤติกรรมทางแม่เหล็กแบบแอนติเฟอร์โรเป็นแม่เหล็กแบบพารา

ทำให้เกิดพฤติกรรมทางแม่เหล็กในแบบต่างๆขึ้น สามารถแสดงแบบจำลองได้ดังภาพที่ 5.61 ซึ่งสามารถแบ่งการพิจารณาได้ดังนี้

1) การเกิดอันตรกิริยาแบบ double exchange เป็นผลเกิดจาก Co^{2+} เข้าไปแทนที่ Zn^{2+} ส่งผลทำให้เกิดการเหนี่ยวนำให้เกิด Co^{3+} และเกิดตำแหน่งช่องว่างของซิงค์ (V_{Zn}) ซึ่งสามารถเขียนสมการในรูปสัญลักษณ์ของ ครอกเกอร์-วังก์ (Kroger-Vink Notation) แสดงดังสมการที่ 5.32



จาก Co^{3+} ที่เกิดขึ้นเมื่อทำอันตรกิริยากับ Co^{2+} โดยอยู่ระหว่างออกซิเจนในลักษณะ $\text{Co}^{3+} - \text{O} - \text{Co}^{2+}$ จากอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นนี้ส่งผลให้เกิดพฤติกรรมทางแม่เหล็กแบบเฟอร์โร ซึ่งหลักการของอันตรกิริยานี้แสดงรายละเอียดดังหัวข้อที่ 2.6.1

2) การเกิดอันตรกิริยาแบบ super exchange เป็นผลที่เกิดจาก Co^{2+} เข้าไปแทนที่ Zn^{2+} โดยอยู่ระหว่างออกซิเจนในลักษณะ $\text{Co}^{2+} - \text{O} - \text{Co}^{2+}$ ส่งผลทำให้สปินของ Co^{2+} มีทิศทางตรงกันข้ามส่งผลให้เกิดพฤติกรรมทางแม่เหล็กแบบแอนติเฟอร์โร ซึ่งหลักการของอันตรกิริยานี้แสดงรายละเอียดดังหัวข้อที่ 2.6.1

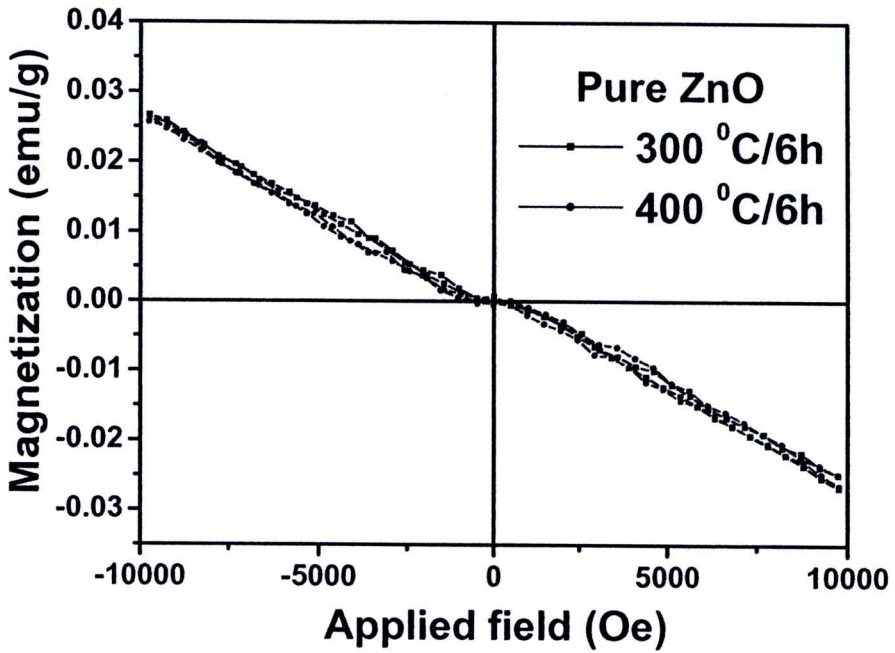
3) การเกิดอันตรกิริยาแบบ F-center exchange เป็นผลที่เกิดจาก ตำแหน่งช่องว่างออกซิเจนเกิดขึ้นภายในโครงสร้าง ส่งผลทำให้เมื่อ Co^{2+} เข้าไปแทนที่ Zn^{2+} โดยอยู่ระหว่างช่องว่างออกซิเจนในลักษณะ $\text{Co}^{2+} - \nabla - \text{Co}^{2+}$ จากอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นนี้จะเกิดการคู่ควบกันแบบแม่เหล็กเฟอร์โรส่งผลให้เกิดพฤติกรรมทางแม่เหล็กแบบเฟอร์โร ซึ่งหลักการของอันตรกิริยานี้แสดงรายละเอียดดังหัวข้อที่ 2.6.2

4) ไอออนของ Co^{2+} เข้าไปแทนที่ Zn^{2+} ในลักษณะแบบ isolate ion ซึ่งไม่ส่งผลทำให้เกิดอันตรกิริยาที่เหนี่ยวนำให้เกิดพฤติกรรมทางแม่เหล็กเกิดขึ้น

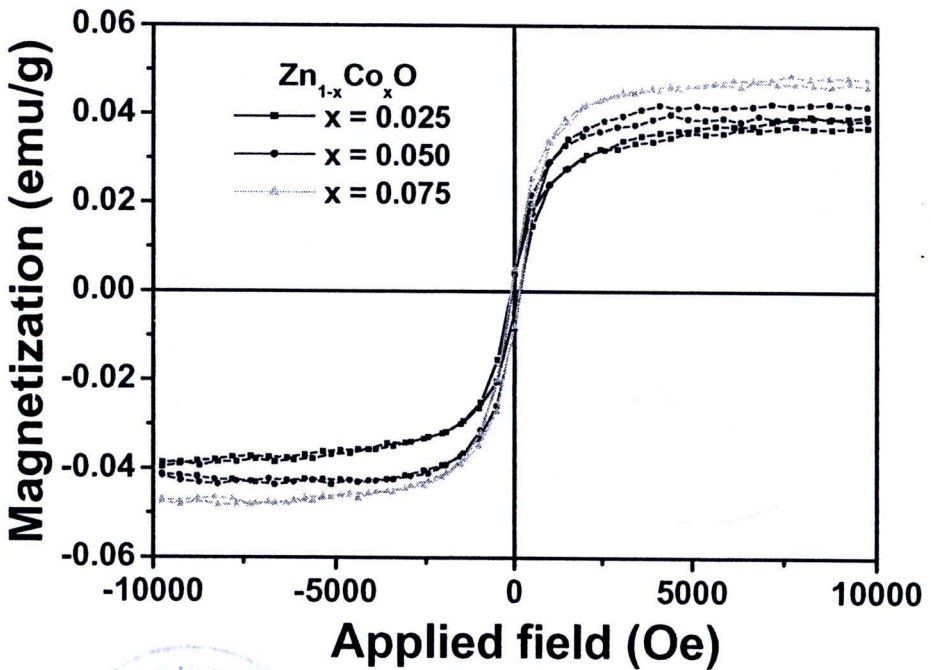
จากการเกิดอันตรกิริยาแบบต่างๆ ที่เป็นผลเนื่องจาก Co^{2+} เข้าไปแทนที่ Zn^{2+} อย่างสมบูรณ์ เชื่อว่าเป็นสาเหตุหลักที่ทำให้วัสดุคอปเปอร์ $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x = 0.025, 0.05, 0.075$) เตรียมด้วยวิธีการสลายตัวทางความร้อนโดยตรง แสดงพฤติกรรมทางแม่เหล็กแบบเฟอร์โร เกิดขึ้น



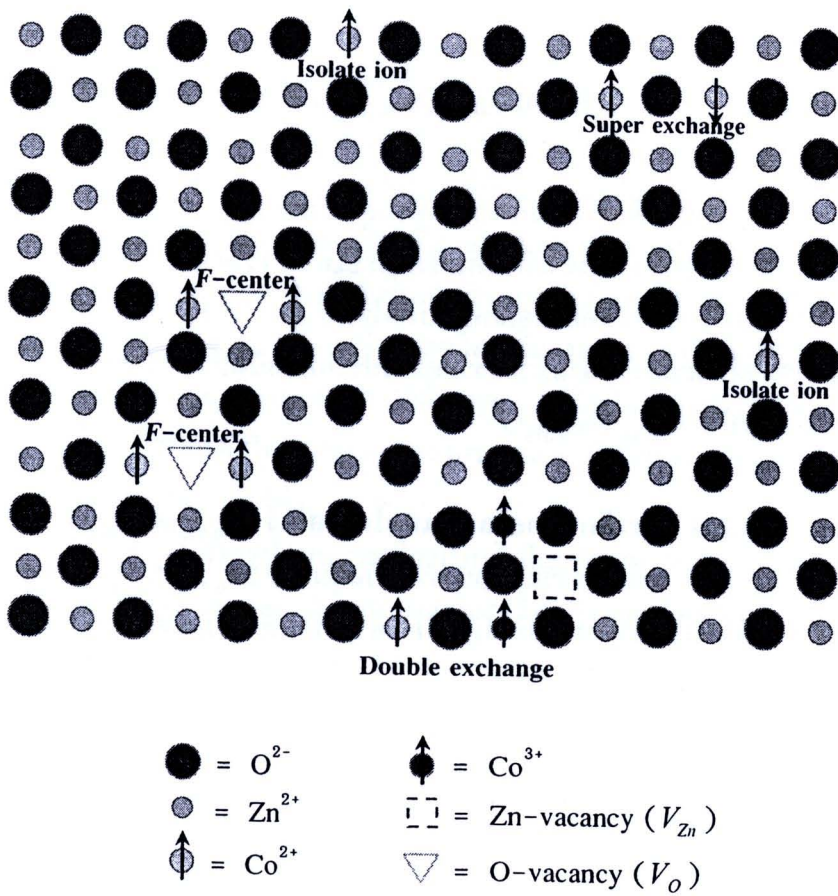
(ก)



(ข)



ภาพที่ 5.60 ความเป็นแม่เหล็กที่อุณหภูมิห้อง ที่ได้จากการวัดโดยเทคนิค VSM
 (ก) ZnO แคลไซน์ที่ 300 และ 400 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง
 (ข) $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0.025, 0.05, 0.075$) แคลไซน์ที่ 300 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง



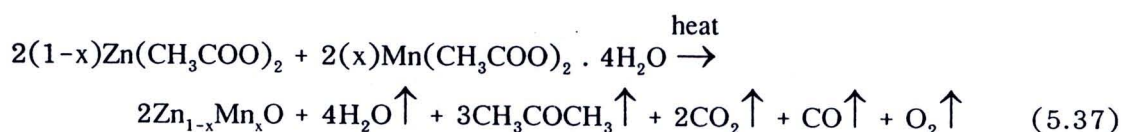
ภาพที่ 5.61 แบบจำลองการเกิดอันตรกิริยาแบบต่างๆเมื่อมีการเจือ Co ในโครงสร้างของ ZnO

5.3.3 ผลการสังเคราะห์นาโน $Zn_{0.925}Mn_{0.075}O$ ด้วยวิธีการสลายตัวทางความร้อนโดยตรง

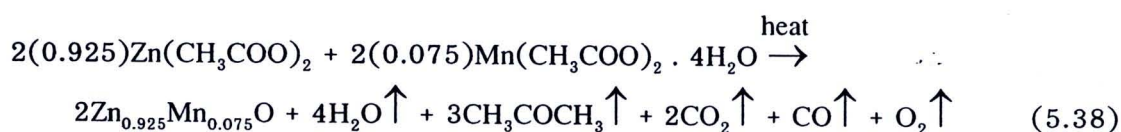
งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการสังเคราะห์วัสดุนาโน $Zn_{0.925}Mn_{0.075}O$ ด้วยวิธีการสลายตัวทางความร้อนโดยตรง ซึ่งสารตั้งต้นที่ใช้คือซิงค์อะซิเทรต ($Zn(CH_3COO)_2$) และแมงกานีสอะซิเทรต ($C_4H_6MnO_4 \cdot 4H_2O$) โดยใช้อุณหภูมิแคลไซน์ที่ $300^\circ C$ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ในอากาศ ระหว่างนี้วัสดุสารตั้งต้นจะมีการสลายตัวของวัสดุสารประกอบชนิดต่างๆ ด้วยความร้อน สุดท้ายจึงได้สารสีดำของวัสดุนาโน $Zn_{0.925}Mn_{0.075}O$

5.3.3.1 การศึกษากลไกการเกิดโครงสร้าง $Zn_{0.925}Mn_{0.075}O$

เมื่อพิจารณาการเตรียมวัสดุนาโน $Zn_{0.925}Mn_{0.075}O$ จากการสลายตัวทางความร้อนระหว่างโดยตรง จากปฏิกิริยาพบว่าในขั้นตอนสุดท้ายได้สารประกอบ $Zn_{0.925}Mn_{0.075}O$ แสดงดังสมการที่ 5.37



การทดลองนี้ใช้เงื่อนไขการเจือ $x = 0.075$ แสดงปฏิกิริยาดังสมการที่ 5.38



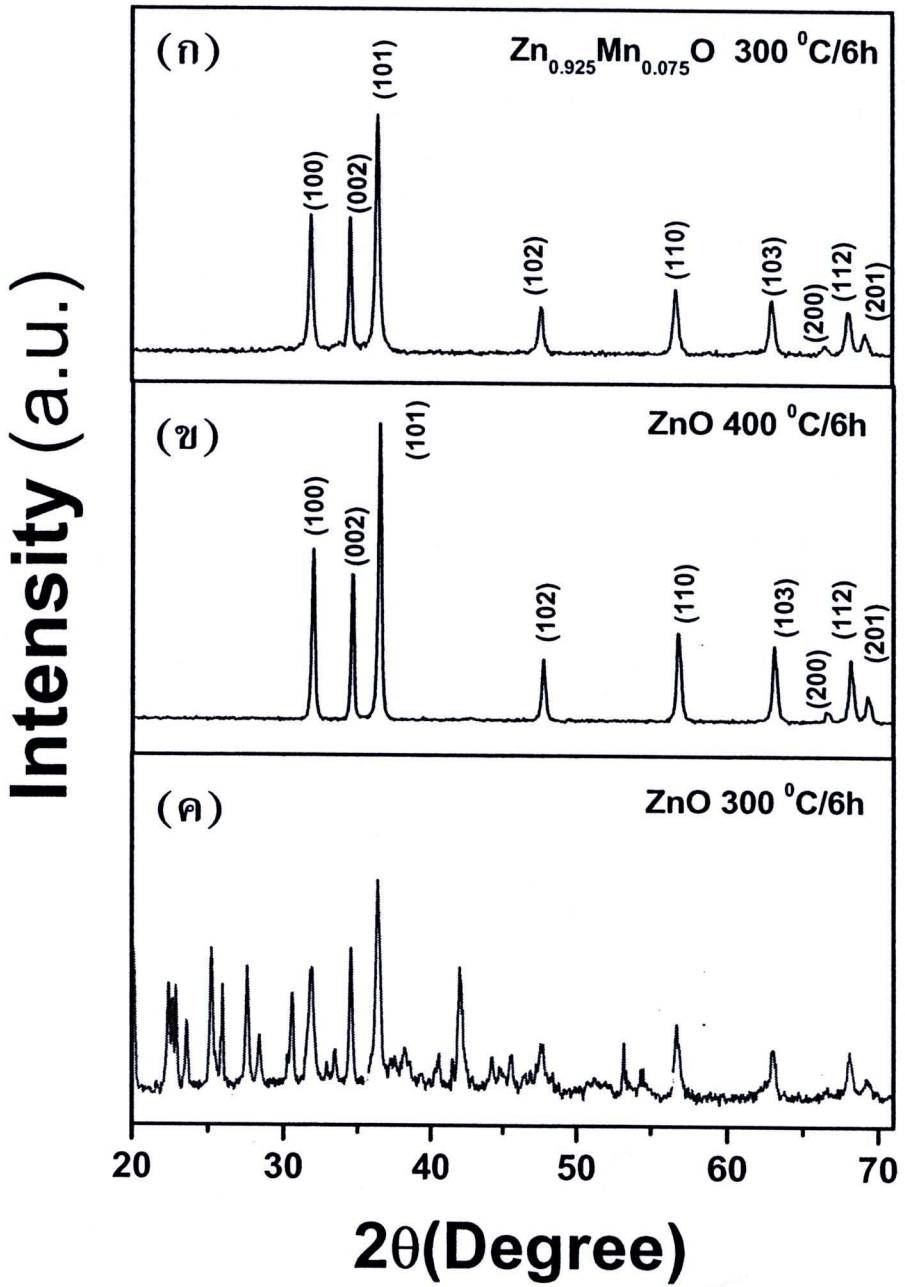
จากปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนในกรณีที่มีการเจือสาร Mn เข้าไปในโครงสร้างของ ZnO พบว่าเมื่อให้ความร้อนแก่สารตั้งต้นจะมีการสลายตัวของอะซิโตน, คาร์บอนไดออกไซด์, คาร์บอนมอนอกไซด์ และออกซิเจน ซึ่งลักษณะกลไกการสลายตัวมีลักษณะคล้ายกรณีที่เตรียมโดยวิธีปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนโดยตรงของวัสดุนาโน ZnO

5.3.3.2 การศึกษาพฤติกรรมการเกิดเฟสโครงสร้างโดยเทคนิค XRD

การศึกษาเฟสและโครงสร้างของนาโน $Zn_{0.925}Mn_{0.075}O$ ด้วยวิธีการสลายตัวทางความร้อนโดยตรง ใช้อุณหภูมิแคลไซน์ที่ $300^\circ C$ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ในอากาศ โดยเทคนิค XRD แสดงดังภาพที่ 5.62(ก) ผลการทดลองพบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของวัสดุนาโนที่เจือ Mn ในโครงสร้างของ ZnO สอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS เลขไฟล์ที่ 36-1451) และไม่พบเฟสปลอมปนของ Mn, MnO, MnO_2 , Mn_2O_3 และ Mn_3O_4 แต่อย่างไรก็

ตามที่เงื่อนไข ZnO ($x = 0$) แคลไซน์ที่อุณหภูมิเดียวกันดังแสดงดังภาพที่ 5.62(ข) พบเฟสปลอมปนที่ตกค้างจากการสลายตัวของซิงค์อะซิเทรต ซึ่งการเกิดเฟสของวัสดุนาโน ZnO จะมีเฟสโครงสร้างเป็นเฮกซะโกนอลแบบเวอร์ตไซด์ที่สมบูรณ์ต้องใช้อุณหภูมิแคลไซน์ที่ 400°C ขึ้นไป แสดงดังภาพที่ 5.62(ค) จากผลการทดลองที่เกิดขึ้นแสดงให้เห็นว่าการเจือ Mn ในโครงสร้างของ ZnO สามารถช่วยลดอุณหภูมิแคลไซน์ ที่ช่วยในการเกิดเฟสโครงสร้างเฮกซะโกนอลแบบเวอร์ตไซด์ของวัสดุตัวอย่าง จากผลที่เกิดขึ้นยังไม่สามารถหาคำอธิบายได้ว่าเป็นเพราะสาเหตุใดเมื่อเราเจือ Mn ในโครงสร้างของ ZnO จึงไปช่วยลดอุณหภูมิแคลไซน์ของวัสดุตัวอย่าง อีกทั้งยังไม่มีรายงานวิจัยกลุ่มใดที่รายงานพฤติกรรมของการเจือธาตุทรานซิชันในโครงสร้าง ZnO แล้วช่วยลดอุณหภูมิแคลไซน์ในการเกิดเฟสโครงสร้างเฮกซะโกนอลแบบเวอร์ตไซด์ ดังนั้นจึงไม่สามารถสรุปสาเหตุของผลการทดลองที่เกิดขึ้นได้

จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์สามารถคำนวณขนาดอนุภาคของวัสดุตัวอย่างได้ โดยวิธี X-ray line broadening โดยเลือกคำนวณจากการเลี้ยวเบนผ่านระนาบ (100), (002), (101) และ (110) พบว่าอนุภาคมีขนาด 29.4 ± 2.4 nm สำหรับผลการคำนวณหาค่าคงที่แลตทิซ มีค่า $a = 0.32475$ nm และ $c = 0.51984$ nm ซึ่งจากข้อมูลที่ได้มีค่าใกล้เคียงค่าคงที่ของแลตทิซของ ZnO ($a = 0.32488$ nm และ $c = 0.52066$ nm) (JCPDS เลขไฟล์ที่ 36-1451)

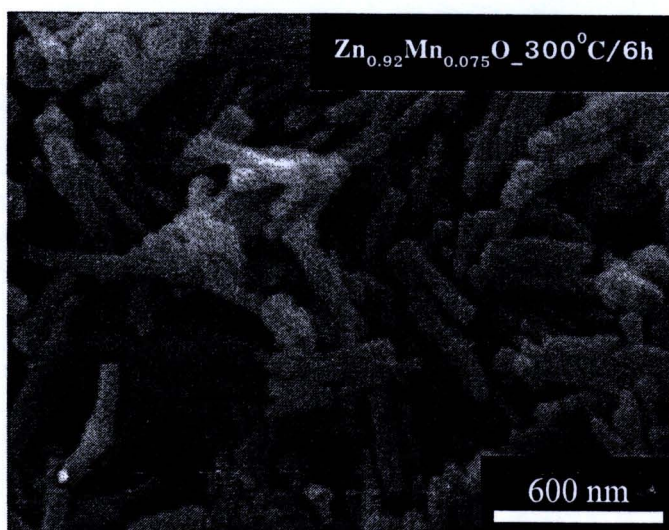


ภาพที่ 5.62 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) ด้วยวิธีการสลายตัวทางความร้อนโดยตรง

- (ก) $\text{Zn}_{0.925}\text{Mn}_{0.075}\text{O}$ แคลไซน์ที่ 300 °C เวลา 6 ชั่วโมง
- (ข) ZnO แคลไซน์ที่ 400 °C เวลา 6 ชั่วโมง
- (ค) ZnO แคลไซน์ที่ 300 °C เวลา 6 ชั่วโมง

5.3.3.3 ผลการศึกษาสัณฐานวิทยาของนาโน $\text{Zn}_{0.925}\text{Mn}_{0.075}\text{O}$ โดยเทคนิค SEM

การศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของวัสดุนาโน $\text{Zn}_{0.925}\text{Mn}_{0.075}\text{O}$ ใช้อุณหภูมิแคลไซน์ที่ $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ด้วยวิธีการสลายตัวทางความร้อนโดยตรง ด้วยกำลังขยาย 20000 เท่า แสดงดังภาพที่ 5.63 พบว่าวัสดุตัวอย่างมีลักษณะเป็นแท่งนาโน โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง $\sim 50\text{--}100\text{ nm}$ และมีความยาว $\sim 0.5\text{--}1.5\text{ }\mu\text{m}$ ส่วนในเงื่อนไข $x = 0$ (ZnO) แคลไซน์ที่ $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ พบว่ามีการเกาะตัวกันเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาคจำนวนมาก นอกจากนั้นวัสดุตัวอย่างยังมีลักษณะสัณฐานทั้ง 2 ลักษณะคือ อนุภาคนาโนและแท่งขนาดนาโน โดยประมาณขนาดของวัสดุนาโน พบว่าขนาดอนุภาคมีเส้นผ่านศูนย์กลาง $\sim 50\text{--}200\text{ nm}$ ขณะที่แท่งขนาดนาโนมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง $\sim 100\text{--}200\text{ nm}$ และมีความยาว $\sim 250\text{--}500\text{ nm}$ แสดงดังภาพที่ 5.56(ก)

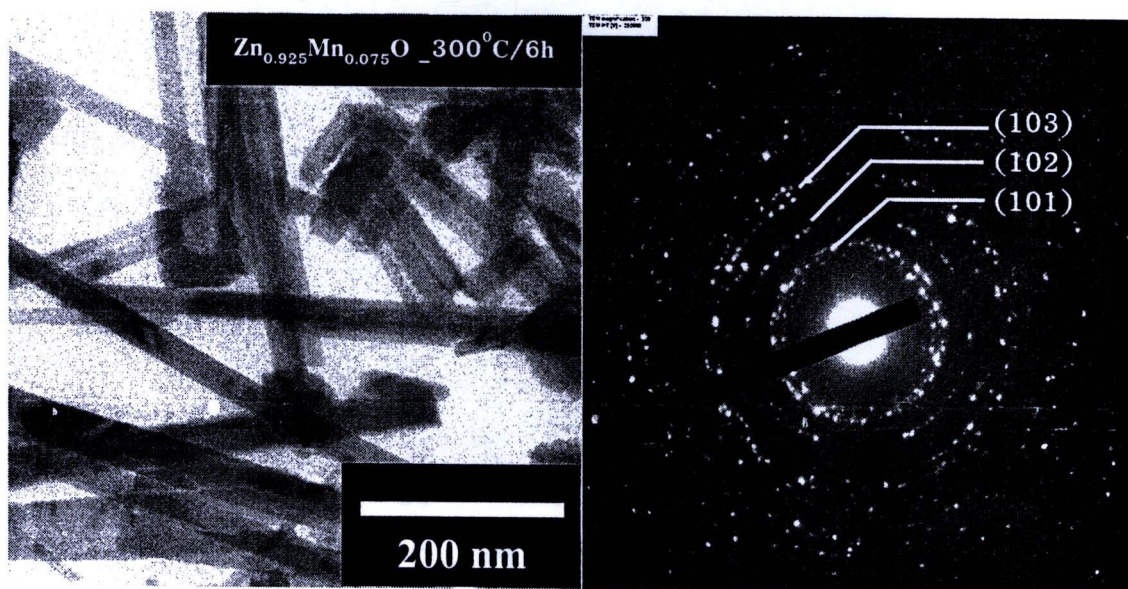


ภาพที่ 5.63 ภาพถ่าย SEM ของวัสดุนาโน $\text{Zn}_{0.925}\text{Mn}_{0.075}\text{O}$ แคลไซน์ที่ $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

5.3.2.4 ผลการศึกษาโครงสร้างของวัสดุนาโน $\text{Zn}_{0.925}\text{Mn}_{0.075}\text{O}$ โดยเทคนิค TEM

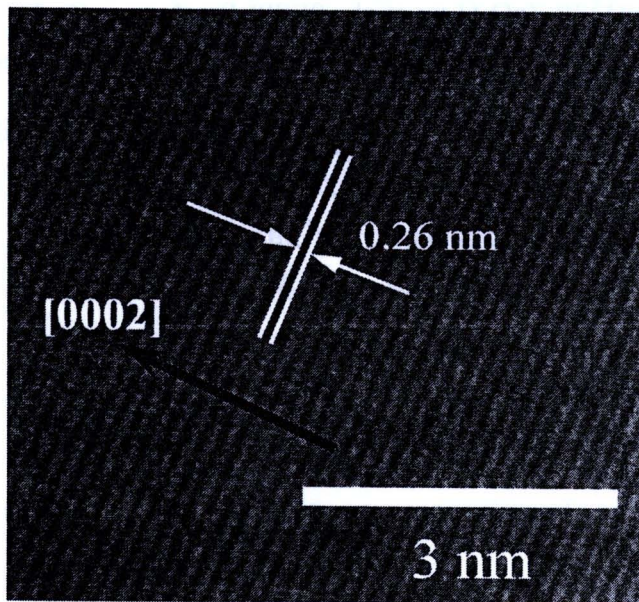
การถ่ายภาพวัสดุนาโน $\text{Zn}_{0.925}\text{Mn}_{0.075}\text{O}$ ใช้อุณหภูมิแคลไซน์ที่ $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ด้วยวิธีการสลายตัวทางความร้อนโดยตรง ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านที่ความต่างศักย์ 200 KV และกำลังขยาย 200000 เท่าแสดงดังภาพที่ 5.64 ซึ่งจากภาพถ่ายที่ได้ และรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนพบว่าวัสดุตัวอย่างมีลักษณะเป็น

แท่งนาโน โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง $\sim 50\text{--}100\text{ nm}$ และมีความยาว $\sim 0.5\text{--}1\text{ }\mu\text{m}$ จากนั้นเมื่อศึกษารูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนพบว่า มีลักษณะการกระจายตัวเป็นจุดเกิดขึ้น จากผลที่ได้ช่วยยืนยันได้ว่าบริเวณที่ศึกษามีโครงสร้างแบบพหุผลึก (polycrystal) จากรูปแบบการเลี้ยวเบนนี้ยังสามารถใช้ศึกษาโครงสร้างของผลึกโดยการคำนวณค่าระยะห่างระหว่างระนาบ หรือค่า d จากรัศมีของแต่ละวง แล้วนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลอ้างอิง พบว่าวัสดุนาโน $\text{Zn}_{0.925}\text{Mn}_{0.075}\text{O}$ ที่เตรียมได้มีโครงสร้างผลึกเป็นเฮกซะโกนอลแบบเวอร์ตไซต์ของวัสดุ ZnO (JCPDS เลขไฟล์ที่ 36-1451) และไม่พบเฟสโครงสร้างของสารประกอบอื่นๆ เช่น MnO , MnO_2 , Mn_2O_3 และ Mn_3O_4 เกิดขึ้นแต่อย่างใด จากผลที่เกิดขึ้นยังไม่สามารถหาคำอธิบายได้ว่าเป็นเพราะสาเหตุใดเมื่อเจือ Mn ในโครงสร้างของ ZnO จึงไปช่วยลดอุณหภูมิแคลไซน์ของวัสดุตัวอย่าง อีกทั้งยังไม่มีรายงานวิจัยกลุ่มใดที่รายงานพฤติกรรมการเจือธาตุทรานซิชันในโครงสร้าง ZnO แล้วช่วยลดอุณหภูมิแคลไซน์ในการเกิดเฟสโครงสร้าง เฮกซะโกนอลแบบเวอร์ตไซต์ ดังนั้นจึงยังไม่สามารถหาข้อสรุปสาเหตุของผลการทดลองที่เกิดขึ้นได้



ภาพที่ 5.64 ภาพถ่าย TEM ของวัสดุนาโน $\text{Zn}_{0.925}\text{Mn}_{0.075}\text{O}$ แคลไซน์ที่ $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

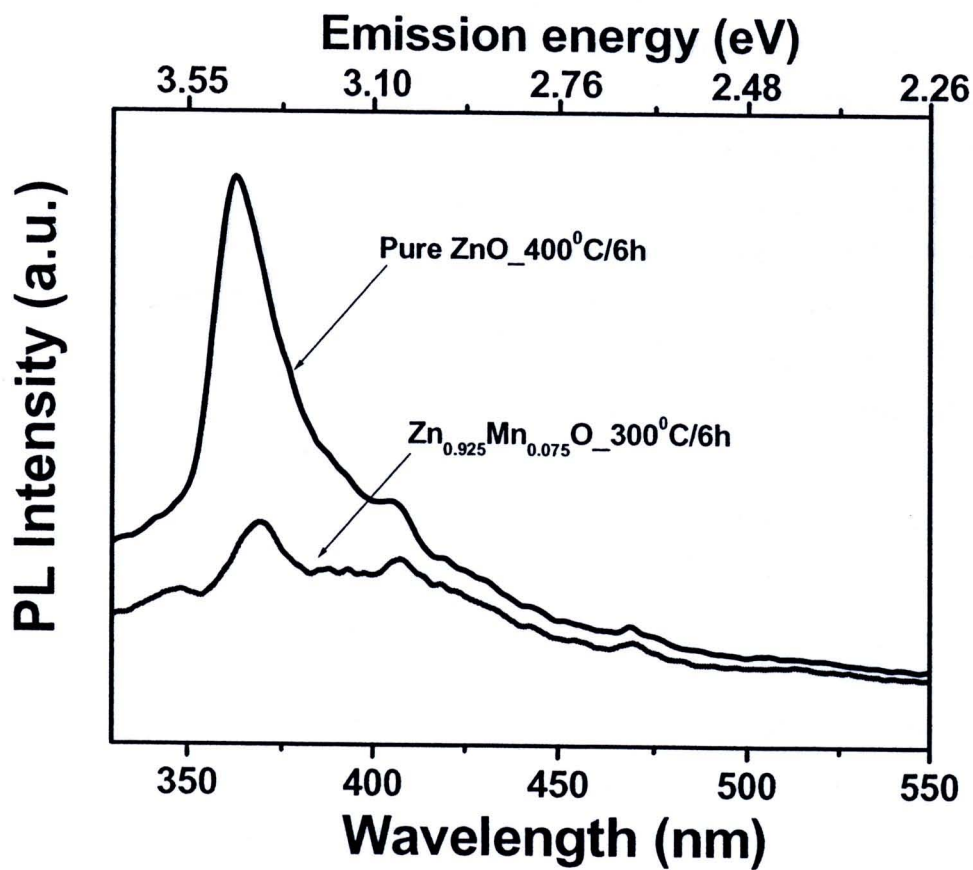
ผลการถ่ายภาพความละเอียดสูงด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของวัสดุนาโน $\text{Zn}_{0.925}\text{Mn}_{0.075}\text{O}$ แสดงดังภาพที่ 5.65 ซึ่งแสดงภาพถ่ายของ lattice fringes โดยการพิจารณาระยะห่างระหว่าง lattice เพื่อใช้ในการยืนยันผลที่ได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน ทำโดยการวัดระยะห่างระหว่าง lattice ของวัสดุตัวอย่างแล้วนำไปเปรียบเทียบกับค่า d ของฐานข้อมูลอ้างอิง พบว่าวัสดุ $\text{Zn}_{0.925}\text{Co}_{0.075}\text{O}$ มีค่า d เท่ากับ 0.26 nm มีความสอดคล้องกับระนาบ (0002) กับโครงสร้างเฮกซะโกนอลแบบเวอร์ตไซด์ของ ZnO ซึ่งมีทิศทางการเกิดผลึกที่ [0002] จากนั้นเมื่อพิจารณาบริเวณผิวของวัสดุตัวอย่างไม่พบกลุ่มอนุภาคเฟสปลอมปนของสารประกอบอื่นๆ



ภาพที่ 5.65 ภาพถ่าย HRTEM ของวัสดุนาโน $\text{Zn}_{0.925}\text{Mn}_{0.075}\text{O}$ แคลไซน์ที่ 300 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

5.3.3.4 การศึกษาสมบัติทางแสงของวัสดุนาโน $\text{Zn}_{0.925}\text{Mn}_{0.075}\text{O}$ โดยเทคนิค PL

ผลการศึกษาสมบัติการเปล่งแสงของวัสดุนาโน $\text{Zn}_{0.925}\text{Mn}_{0.075}\text{O}$ ผ่านการแคลไซน์อุณหภูมิจนที่ $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ในอากาศ โดยเทคนิค Photoluminescence (PL) ที่อุณหภูมิต้อง แสดงดังภาพที่ 5.66 พบว่าวัสดุนาโน $\text{Zn}_{0.925}\text{Mn}_{0.075}\text{O}$ แคลไซน์ที่ $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ และวัสดุนาโน ZnO แคลไซน์ที่ $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง แสดงสเปกตรัมความเข้มของยอดกราฟสูงสุด ที่ตำแหน่ง 362 nm (3.43 eV) นอกจากนั้นยังพบการเกิดพีค เนื่องจากรังสีที่เปล่งออกพบว่ามี 2 ตำแหน่งด้วยกันคือ ในช่วงแถบเหนือม่วงอ่อน มีค่า $\sim 410\text{ nm}$ (3.03 eV) และในช่วงแถบสีฟ้า-เขียว มีค่า $\sim 484\text{ nm}$ (2.57 eV) โดยสาเหตุของช่วงรังสีเปล่งออกมาเกิดขึ้นเนื่องจาก ในช่วงเหนือม่วงนั้นเป็นผลมาจาก เอกซิเจน รีคอมบิเนชัน ส่งผลให้เกิดการเปล่งแสงใกล้ขอบแถบการนำของวัสดุ ZnO (Lyu et al., 2002; Bergman et al., 2004) ส่วนแถบสีฟ้า-เขียวอ่อน เป็นผลมาจากเกิดตำหนิบริเวณพื้นผิวของวัสดุ ZnO อย่างเช่น ช่องว่างของออกซิเจน (V_o^X) (Liu et al., 2007) และอะตอมของซิงค์ที่แทรก (Zn_i^X) (Borseth et al., 2006) จากนั้นเมื่อพิจารณาความเข้มของยอดกราฟพบว่าในนาโน $\text{Zn}_{0.925}\text{Mn}_{0.075}\text{O}$ มีความเข้มของยอดกราฟที่ต่ำกว่าวัสดุนาโน ZnO ส่วนสาเหตุนั้นยังไม่สามารถอธิบายได้แน่ชัดว่าเป็นเพราะสาเหตุอะไร แต่ข้อสันนิฐานเบื้องต้นเป็นผลของตำหนิ ที่เกิดจาก Mn^{2+} เข้าไปแทนที่ Zn^{2+} ในตำแหน่งเตตระฮีดรอลภายในโครงสร้างของ ZnO



ภาพที่ 5.66 สเปกตรัมจากเทคนิค Photoluminescence ของวัสดุนาโน Zn_{0.925}Mn_{0.075}O

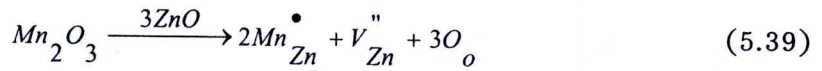
5.3.3.5 การศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของวัสดุนาโนกลุ่ม $\text{Zn}_{0.925}\text{Mn}_{0.075}\text{O}$

ผลการศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของวัสดุนาโน $\text{Zn}_{0.925}\text{Mn}_{0.075}\text{O}$ ใช้ อุณหภูมิเคลวินที่ 300 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง โดยเทคนิค VSM ซึ่งศึกษาพฤติกรรม การเปลี่ยนแปลงกับสนามแม่เหล็กของค่าแมกนีไทเซชันที่อุณหภูมิห้อง แสดงดังภาพที่ 5.67 จากการ พิจารณาในเงื่อนไขวัสดุนาโน ZnO ($x = 0$) ที่เคลวินที่ 300 และ 400 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง แสดงดังภาพที่ 5.67 พบว่าวัสดุตัวอย่างแสดงพฤติกรรมแม่เหล็กแบบไดอา จากนั้นเมื่อพิจารณา วัสดุนาโน $\text{Zn}_{0.925}\text{Mn}_{0.075}\text{O}$ พบว่าวัสดุตัวอย่างแสดงพฤติกรรมแม่เหล็กแบบเฟอร์โรเกิดขึ้น โดยมี ค่าแมกนีไทเซชันอิ่มตัว (M_s) คือ 0.089 emu/g ซึ่งจากค่าแมกนีไทเซชันอิ่มตัวที่ได้จากการ ทดลอง เมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยในกลุ่มอื่นๆพบว่ามีค่าที่สูงกว่างานวิจัยของ Chen et al. 2005 ($\text{Zn}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}$ มีค่า M_s คือ ~0.02 emu/g) และมีค่าที่ต่ำกว่างานวิจัยของ Cong et al. 2005 ($\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}$ มีค่า M_s คือ ~0.28 emu/g)

สาเหตุของการเกิดพฤติกรรมแม่เหล็กแบบเฟอร์โรใน $\text{Zn}_{0.925}\text{Mn}_{0.075}\text{O}$ อาจพิจารณาได้เป็น 2 กรณีหลักๆ เหมือนในกรณีการเจือ Co ในโครงสร้าง ZnO แสดงดังหัวข้อที่ 5.7.6 กรณีแรกพฤติกรรมแม่เหล็กแบบเฟอร์โร อาจเป็นผลจากเฟส ปลอมปนของสารประกอบออกไซด์ของแมงกานีส อย่างเช่น MnO , MnO_2 , Mn_2O_3 และ Mn_3O_4 ที่ เกิดจาก Mn^{2+} ไม่เข้าไปแทนที่ Zn^{2+} ในตำแหน่งเตตระฮีดรอลภายในโครงสร้างของ ZnO อย่าง สมบูรณ์ ซึ่งผลการทดลองที่ได้จากเทคนิค XRD และ HRTEM พบว่าไม่ปรากฏเฟสปลอมปนของ สารประกอบ Mn อีกทั้งเมื่อศึกษาสมบัติเฉพาะทางแม่เหล็กในสารประกอบออกไซด์ของ แมงกานีส พบว่า MnO , MnO_2 , Mn_2O_3 มีพฤติกรรมทางแม่เหล็กแบบแอนติเฟอร์โร และมี อุณหภูมินีล (T_N) ประมาณ 116, 92 และ 76 K ตามลำดับ (Theodoropoulou et al., 2003) ส่วน Mn_3O_4 มีพฤติกรรมทางแม่เหล็กแบบเฟอร์โร และมีอุณหภูมิกิวรี (T_C) ประมาณ 43 K (Liu et al., 2005) จากสมบัติเฉพาะทางแม่เหล็กในสารประกอบออกไซด์ของแมงกานีส พบว่า ไม่มีวัสดุสารตัวไหนที่แสดงพฤติกรรมแม่เหล็กแบบเฟอร์โรที่อุณหภูมิห้อง ดังนั้นโอกาสที่เฟส ปลอมปนไม่น่ามีส่วนทำให้วัสดุตัวอย่างที่ได้จากการทดลองแสดงพฤติกรรมทางแม่เหล็กแบบ เฟอร์โร จึงตัดประเด็นของการเกิดเฟสปลอมปนที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงพฤติกรรมทาง แม่เหล็กในโครงสร้างวัสดุตัวอย่างออกไป จากนั้นพิจารณากรณีที่สอง ที่อธิบายพฤติกรรม แม่เหล็กแบบเฟอร์โร เป็นผลเนื่องจากไอออนบวกของ Mn^{2+} เข้าไปแทนที่ Zn^{2+} ในตำแหน่งเต ตระฮีดรอลภายในโครงสร้างของ ZnO อย่างสมบูรณ์ ซึ่งการเข้าไปแทนที่ในที่นี้คาดว่าเป็นการเข้า ไปแทนที่แบบสุ่ม (random) ส่งผลทำให้ภายในโครงสร้างเกิดอันตรกิริยาที่ทำให้เกิดพฤติกรรม ทางแม่เหล็กในแบบต่างๆขึ้น สามารถแสดงแบบจำลองได้ดังภาพที่ 5.68 ซึ่งสามารถแบ่งการ พิจารณาได้ดังนี้

1) การเกิดอันตรกิริยาแบบ double exchange เป็นผลที่เกิด Mn^{2+} เข้าไปแทนที่ Zn^{2+} ส่งผลทำให้เกิดการเหนี่ยวนำให้เกิด Mn^{3+} และเกิดตาข่ายช่องว่างของซิงค์

(V_{Zn}) ซึ่งสามารถเขียนสมการในรูปสัญลักษณ์ของ ครอเกอร์-วังก์ (Kroger-Vink Notation) แสดงดังสมการที่ 5.39



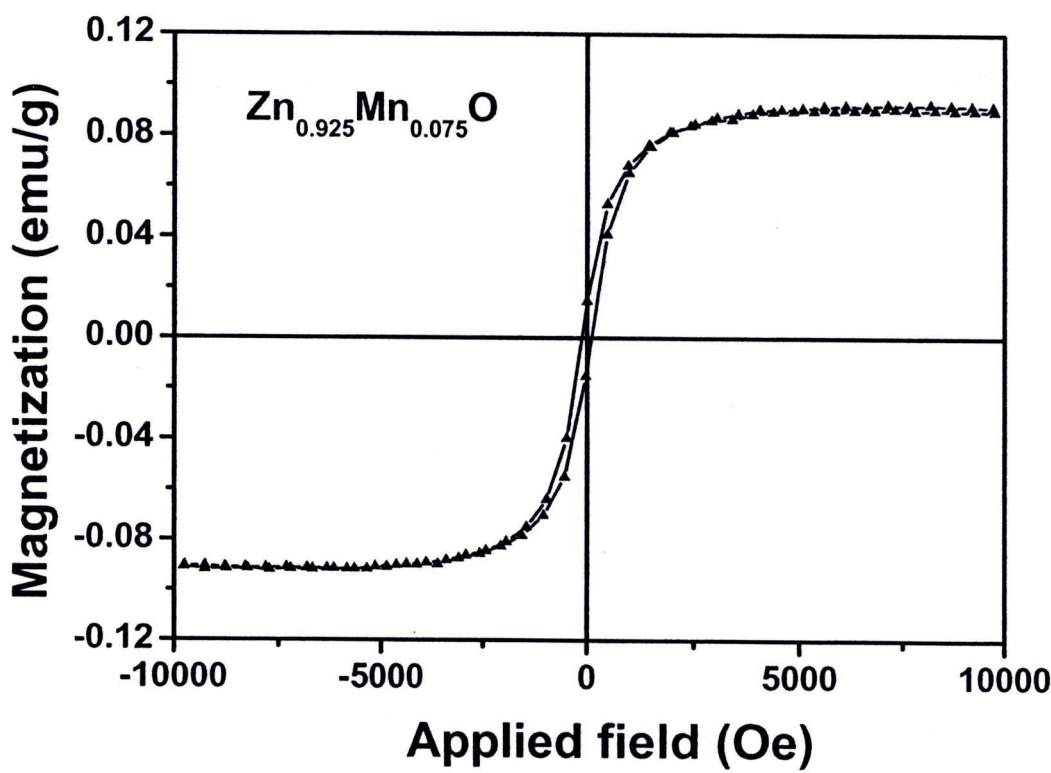
Mn^{3+} ที่เกิดขึ้นเมื่อทำอันตรกิริยากับ Mn^{2+} โดยอยู่ระหว่างออกซิเจนในลักษณะ $Mn^{3+} - O - Mn^{2+}$ จากอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นนี้ส่งผลให้เกิดพฤติกรรมทางแม่เหล็กแบบเฟอร์โร ซึ่งหลักการของอันตรกิริยานี้แสดงรายละเอียดดังหัวข้อที่ 2.6.1

2) การเกิดอันตรกิริยาแบบ super exchange เป็นผลที่เกิด Mn^{2+} เข้าไปแทนที่ Zn^{2+} โดยอยู่ระหว่างออกซิเจนในลักษณะ $Mn^{2+} - O - Mn^{2+}$ ส่งผลทำให้สปินของ Co^{2+} มีทิศทางตรงกันข้ามส่งผลให้เกิดพฤติกรรมทางแม่เหล็กแบบแอนติเฟอร์โร ซึ่งหลักการของอันตรกิริยานี้แสดงรายละเอียดดังหัวข้อที่ 2.6.1

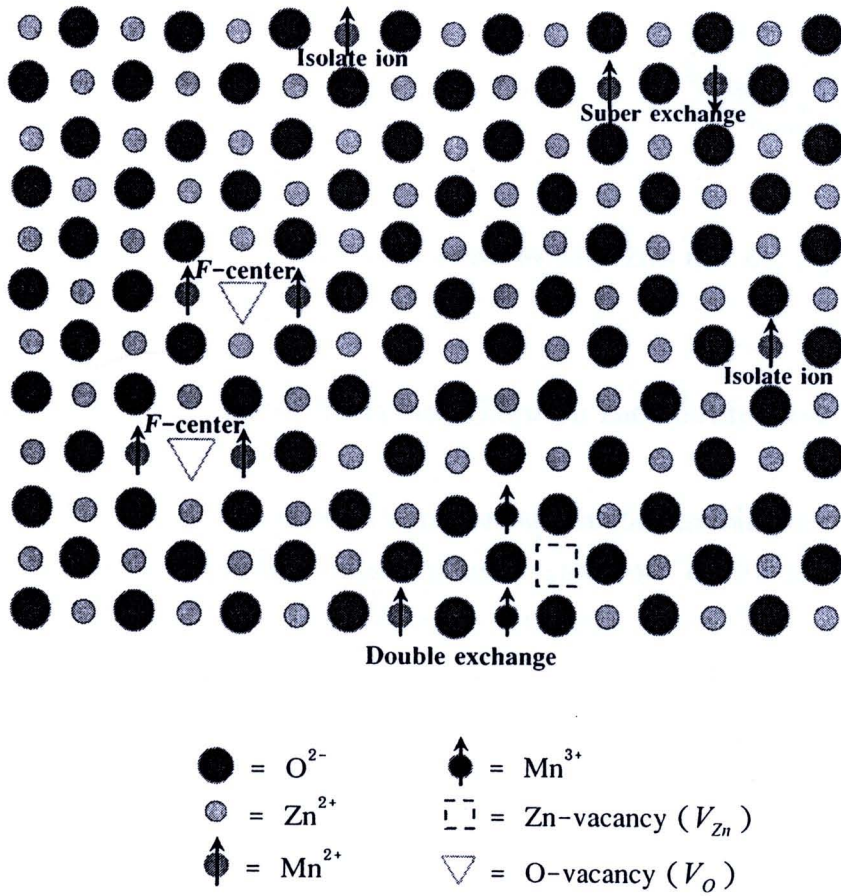
3) การเกิดอันตรกิริยาแบบ F-center exchange เป็นผลที่เกิดจากตำนิของช่องว่างออกซิเจนเกิดขึ้นภายในโครงสร้าง ส่งผลทำให้เมื่อ Mn^{2+} เข้าไปแทนที่ Zn^{2+} โดยอยู่ระหว่างช่องว่างออกซิเจนในลักษณะ $Mn^{2+} - \nabla - Mn^{2+}$ จากอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นนี้จะเกิดการคู่ควบกันแบบแม่เหล็กเฟอร์โรส่งผลให้เกิดพฤติกรรมทางแม่เหล็กแบบเฟอร์โร ซึ่งหลักการของอันตรกิริยานี้แสดงรายละเอียดดังหัวข้อที่ 2.6.2

4) ไอออนของ Mn^{2+} เข้าไปแทนที่ Zn^{2+} ในลักษณะแบบ isolate ion ซึ่งไม่ส่งผลทำให้เกิดอันตรกิริยาที่เหนี่ยวนำให้เกิดพฤติกรรมทางแม่เหล็กเกิดขึ้น

จากการเกิดอันตรกิริยาแบบต่างๆ ที่เป็นผลเนื่องจาก Mn^{2+} เข้าไปแทนที่ Zn^{2+} อย่างสมบูรณ์ เชื่อว่าเป็นสาเหตุหลักที่ทำให้วัสดุนาโน $Zn_{0.925}Mn_{0.075}O$ เตรียมด้วยวิธีการสลายตัวทางความร้อนโดยตรง แสดงพฤติกรรมทางแม่เหล็กแบบเฟอร์โรเกิดขึ้น เหมือนในกรณี $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0.025, 0.05, 0.075$) แสดงดังหัวข้อที่ 5.7.6



ภาพที่ 5.67 ความเป็นแม่เหล็กที่อุณหภูมิห้อง ที่ได้จากการวัดโดยเทคนิค VSM ของวัสดุนาโน $\text{Zn}_{0.925}\text{Mn}_{0.075}\text{O}$ ใช้อุณหภูมิแคลไซน์ที่ 300 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง



ภาพที่ 5.68 แบบจำลองการเกิดอันตรกิริยาแบบต่างๆเมื่อมีการเจือ Mn ในโครงสร้างของ ZnO

