



ใบรับรองวิทยานิพนธ์
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต (ฟิสิกส์)

ปริญญา

ฟิสิกส์

สาขา

ฟิสิกส์

ภาควิชา

เรื่อง การสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลและสมบัติเชิงแสงของโครงสร้างนาโน
ซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะ

Hydrothermal Synthesis and Optical Properties of Metal-doped ZnO Nanostructure

นามผู้วิจัย นายพุฒิพล นาคะรังษี

ได้พิจารณาเห็นชอบโดย

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(อาจารย์ศิริกาญจนา ทองมี, Ph.D.)

หัวหน้าภาควิชา

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์สุรศักดิ์ เชิงกา, Dr.rer.nat.)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์รับรองแล้ว

(รองศาสตราจารย์กัญจนา วีระกุล, D.Agr.)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่ เดือน พ.ศ.

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิทยานิพนธ์

เรื่อง

การสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลและสมบัติเชิงแสงของโครงสร้างนาโน
ซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะ

Hydrothermal Synthesis and Optical Properties of Metal-doped ZnO Nanostructure

โดย

นายวุฒิพล นาคะรังษี

เสนอ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

เพื่อความสมบูรณ์แห่งปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (ฟิสิกส์)

พ.ศ. 2557

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

พุดิพล นาคะรังมี 2557: การสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลและสมบัติเชิงแสงของ
โครงสร้างนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะ ปริณญญาวิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต (ฟิสิกส์)
สาขาวิชาฟิสิกส์ ภาววิชาฟิสิกส์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: อาจารย์ศิริกาญจนา
ทองมี, Ph.D. 101 หน้า

ศึกษาการสังเคราะห์สารซิงค์ออกไซด์และสารซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยพลวง โดยการใช้
เทคนิคไฮโดรเทอร์มอล แล้วนำสารตัวอย่างที่ได้ไปวิเคราะห์เพื่อศึกษาผลของการเจือพลวงใน
ปริมาณต่าง ๆ ลงไปในสารซิงค์ออกไซด์ต่อสมบัติทางโครงสร้างและสมบัติเชิงแสงที่เปลี่ยนไป

ศึกษาสมบัติของสารซิงค์ออกไซด์และสารซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยพลวงที่ได้จากการ
สังเคราะห์ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา 20 ชั่วโมง โดยที่สารตัวอย่างที่
สังเคราะห์ได้มีสูตรเคมีเป็น $Sb_xZn_{1-x}O$ เมื่อปริมาณพลวงที่เจือเข้าไปเป็น $x = 0 - 0.5$ รวมทั้งสิ้น
11 ตัวอย่าง แล้วทำการวิเคราะห์หาผลจากการเจือพลวงในปริมาณต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นต่อสมบัติเชิง
โครงสร้างและสมบัติเชิงแสงของสารตัวอย่างด้วยเครื่อง SEM, XRD, Raman, PL และ UV-Vis

จากการวิเคราะห์ SEM พบว่าสารตัวอย่างที่ได้อยู่ในระดับนาโน มีลักษณะเป็นแท่งหก
เหลี่ยมระดับนาโน เมื่อเจือพลวงลงไปในปริมาณมากจะทำให้สารได้ที่ได้ไม่ปรากฏแท่งระดับนา
โนให้เห็น ผล XRD พบว่าสารซิงค์ออกไซด์และสารซิงค์ออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยพลวงในปริมาณ
น้อยกว่า 0.35 มีโครงสร้างเป็นแบบเฮกซะโกนอลและมีฟลักของพลวงปรากฏให้เห็น แต่เมื่อเจือ
พลวงลงไปในปริมาณมากพบว่าโครงสร้างที่ได้ไม่เกิดเป็นเฮกซะโกนอล ผล PL แสดงให้เห็นว่ายัง
เจือพลวงในปริมาณมากจะยังทำให้เกิดความบกพร่องภายในโครงสร้างผลึก ผล Raman บ่งบอกว่า
การเจือพลวงเข้าไปทำให้อนุภาคมีขนาดเล็กลงและสูญเสียความเป็นผลึกไป และผล UV-Vis แสดง
ให้เห็นว่าการเจือพลวงลงไปในปริมาณน้อยจะทำให้ band gap มีค่าลดลง

Puttipol Nakarungsee 2014: Hydrothermal Synthesis and Optical Properties of Metal-doped ZnO Nanostructure. Master of Science (Physics), Major Field: Physics, Department of Physics. Thesis Advisor: Mrs. Sirikanjana Thongmee, Ph.D. 101 pages.

A process for the synthesis of zinc oxide and antimony-doped zinc oxide by hydrothermal method are investigated. The effect of antimony doping on the structural and optical properties of zinc oxide are analyzed.

Zinc oxide and antimony-doped zinc oxide with chemical formula: $\text{Sb}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$; $x = 0 - 0.5$ were synthesized by hydrothermal method at 150 °C for 20 hours. Structural and optical properties of all samples were analyzed by SEM, XRD, Raman, PL and UV-Vis to study the influence of antimony doping on structural and optical properties.

SEM results show that all of samples are of nanoscales size with hexagonal shape nanorod. The shapes of the samples changed from nanorods to nano-flake when antimony higher than $x = 0.30$ is added. XRD patterns revealed that all samples showed hexagonal wurtzite structure and Sb peaks were founded. The PL peaks are indicated that the amounts of Sb dopants are lead to the defect. Raman results show the effect of Sb doping on structural and size of zinc oxide. The crystallinity of zinc oxide is decreased with increasing amount of Sb. UV-Vis results are indicated that the energy band gaps are dropped as the little Sb added.

Student's signature

Thesis Advisor's signature

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณ อ.ดร.ศิริกาญญา ทองมี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก ที่คอยให้ความช่วยเหลือในด้านการวางแผนการทำงานวิจัยและให้คำปรึกษาในการจัดทำวิทยานิพนธ์เล่มนี้ ตลอดจนการให้คำแนะนำและตรวจทานแก้ไขข้อบกพร่องของวิทยานิพนธ์เล่มนี้จนกระทั่งเสร็จสมบูรณ์

ขอกราบขอบพระคุณอาจารย์ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ อาจารย์ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ และคณาจารย์ทุกท่านที่ได้อบรมสั่งสอนและมอบความรู้อันเป็นประโยชน์สูงสุดในการนำไปใช้ประโยชน์ต่อไป และขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ประจำห้องปฏิบัติการต่าง ๆ ที่มีส่วนในการช่วยเหลือให้วิทยานิพนธ์เล่มนี้เสร็จสมบูรณ์

ขอกราบขอบพระคุณครอบครัวที่คอยเป็นกำลังใจ และสนับสนุนด้านการศึกษามาโดยตลอด จนกระทั่งถึงวันที่ประสบความสำเร็จนี้

ด้วยความดีหรือประโยชน์อันใดเนื่องจากวิทยานิพนธ์เล่มนี้ ขอมอบแด่ผู้มีพระคุณทุกท่าน

พุดิพล นาคะรังษี

มกราคม 2557

สารบัญ

หน้า

สารบัญ	(1)
สารบัญตาราง	(2)
สารบัญภาพ	(3)
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ	(10)
คำนำ	1
วัตถุประสงค์	3
การตรวจเอกสาร	4
อุปกรณ์และวิธีการ	45
อุปกรณ์	45
วิธีการ	47
ผลและวิจารณ์	53
สรุปและข้อเสนอแนะ	76
สรุป	76
ข้อเสนอแนะ	79
เอกสารและสิ่งอ้างอิง	80
ภาคผนวก	84
ภาคผนวก ก ภาพถ่าย SEM ของสารตัวอย่างซิงค์ออกไซด์	
ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลโดยใช้ค่า pH ตั้งแต่ 8 ถึง 12	85
ภาคผนวก ข ผลรามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectroscopy: Raman)	91
ภาคผนวก ค การหาค่าช่องว่างแถบพลังงาน (Energy band gap)	94
ประวัติการศึกษาและการทำงาน	101

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	ปริมาณสารที่ใช้ในการเตรียมสารซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยพลวง	49
2	ค่าความยาวคลื่นที่เกิดพีคจากเครื่อง PL ของสารซิงค์ออกไซด์ และสารซิงค์ออกไซด์เจือด้วยพลวงในปริมาณต่าง ๆ	69
3	ค่าความยาวคลื่นที่เริ่มเกิดการส่งผ่านของแสง UV-Vis ในสารตัวอย่าง ซิงค์ออกไซด์และสารซิงค์ออกไซด์เจือด้วยพลวง	72
4	ค่าช่องว่างแถบพลังงานของสารตัวอย่างซิงค์ออกไซด์ และซิงค์ออกไซด์เจือด้วยพลวงในปริมาณต่าง ๆ ที่อุณหภูมิห้อง	74

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
1 โครงสร้างซิงค์ออกไซด์แบบ (a) เฮกซะโกนอลเวิร์ทไซด์ (b) ลูกบาศก์ซิงค์เบลนด์ โดยที่ทรงกลมสีเหลืองแทนตำแหน่ง อะตอมของซิงค์ และทรงกลมสีเทาแทนตำแหน่งอะตอมของออกซิเจน	6
2 การเกิดความบกพร่องแบบจุดต่าง ๆ	9
3 ดิสโลเคชันขอบ (edge dislocation)	10
4 การเกิดดิสโลเคชันแบบเกลียว (screw dislocation)	10
5 กราฟ (a) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของซิงค์ออกไซด์ที่ได้ กับอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ (b) แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ปริมาณของสารซิงค์ออกไซด์ที่ได้กับอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์	13
6 ภาพถ่าย SEM ของซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้สารละลายที่ (a) pH 9, (b) pH 10, (c) pH 11 และ (d) pH 12	13
7 กราฟ (a) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของซิงค์ออกไซด์ที่ได้ กับค่า pH ที่ใช้ในการสังเคราะห์ (b) แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ปริมาณของสารซิงค์ออกไซด์ที่ได้กับค่า pH ที่ใช้ในการสังเคราะห์	14
8 SEM ของซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงโดยใช้ KOH (a) 0.25 mol/l, (b) 0.50 mol/l, (c) 1.00 mol/l, (d) 2.00 mol/l	15
9 ภาพถ่าย SEM ของซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงโดยใช้ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (a) 0.025 mol/l, (b) 0.050 mol/l, (c) 0.20 mol/l	16

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า	
10	ภาพถ่าย SEM ของซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ (a) 65 °C, (b) 70 °C, (c) 75 °C, (d) 80 °C, (e) 85 °C และ (f) 80 °C (พื้นที่หน้าตัด)	17
11	กราฟสเปกตรัมการดูดกลืนจากเครื่อง UV-Vis ของซิงค์ออกไซด์ที่ สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิตั้งแต่ 65 °C จนถึง 85 °C	18
12	ภาพถ่าย SEM ของซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้สารละลาย ZnNO ₃ -0.040 M: HMT-0.025 M ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ (a) 95 °C, (b) 75 °C และ (c) 60 °C เป็นเวลา 30 นาที	19
13	ภาพถ่าย SEM ของซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 75 °C เป็นเวลา 15 นาทีโดยใช้สารละลาย (a) ZnNO ₃ -0.005 M: HMT-0.005 M, (b) ZnNO ₃ -0.010 M: HMT-0.010 M, (c) ZnNO ₃ -0.020 M: HMT-0.020 M, (d) ZnNO ₃ -0.050 M: HMT-0.050 M	20
14	สเปกตรัมการกระเจิงของ Micro-Raman ของซิงค์ออกไซด์	20
15	กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงของค่า pH ในอ่างทำปฏิกิริยา ตลอดระยะเวลา 5 ชั่วโมง	21
16	กราฟแสดงความเปลี่ยนแปลงระหว่างกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ของ A เส้นผ่านศูนย์กลาง และ B ความยาว ของซิงค์ออกไซด์ที่ สังเคราะห์โดยใช้สารละลายซิงค์ในเตรตและเฮกซะมิน ความเข้มข้น 1 mM, 5 mM และ 10 mM	22
17	กราฟ XRD ของซิงค์ออกไซด์ (a) บริสุทธิ์, (b) เจือด้วย Sb, (c) เจือด้วย Ag	23

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
18	การเปรียบเทียบของพีค (100), (002) และ (101) จากกราฟ XRD ของ ซิงค์ออกไซด์กับ (a) ซิงค์ออกไซด์เจือด้วย Sb และ (b) ซิงค์ออกไซด์เจือด้วย Ag	23
19	สเปกตรัมการกระเจิงของ Micro-Raman ของ ซิงค์ออกไซด์, ซิงค์ออกไซด์เจือด้วย Sb และซิงค์ออกไซด์เจือด้วย Ag	24
20	Teflon-lined stainless steel autoclave และส่วนประกอบ	25
21	สภาวะ Bragg (Bragg condition)	27
22	ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	31
23	บริเวณของอิเล็กตรอนแต่ละชนิดที่หลุดออกมาจากชิ้นงาน	31
24	ไดอะแกรมกระบวนการเกิด Rayleigh และ Raman	35
25	การเกิดอันตรกิริยาของสารเคมีต่อการแผ่รังสีหรือแสง	38
26	ตัวอย่างการหาค่าช่องว่างแถบพลังงาน	41
27	แผนภาพแสดงระดับพลังงาน Jablonski อธิบายถึง absorption, Fluorescence, Phosphorescence, vibrational relaxation, internal conversion, external conversion และ intersystem crossing ในโมเลกุล	44
28	ภาพถ่าย SEM ของซิงค์ออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิค ไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา 20 ชั่วโมง โดยใช้สารละลายที่มีค่า pH 8	54
29	ภาพถ่าย SEM ของซิงค์ออกไซด์เจือด้วยพลวงตามสูตรเคมี $Sb_{0.05}Zn_{0.95}O$ จากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา 20 ชั่วโมง โดยใช้สารละลายที่มีค่า pH 8	55

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
30	ภาพถ่าย SEM ของซิงค์ออกไซด์เจือด้วยพลวงตามสูตรเคมี $\text{Sb}_{0.10}\text{Zn}_{0.90}\text{O}$ จากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 20 ชั่วโมง โดยใช้สารละลายที่มีค่า pH 8	55
31	ภาพถ่าย SEM ของซิงค์ออกไซด์เจือด้วยพลวงตามสูตรเคมี $\text{Sb}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}$ จากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 20 ชั่วโมง โดยใช้สารละลายที่มีค่า pH 8	56
32	ภาพถ่าย SEM ของซิงค์ออกไซด์เจือด้วยพลวงตามสูตรเคมี $\text{Sb}_{0.20}\text{Zn}_{0.80}\text{O}$ จากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 20 ชั่วโมง โดยใช้สารละลายที่มีค่า pH 8	56
33	ภาพถ่าย SEM ของซิงค์ออกไซด์เจือด้วยพลวงตามสูตรเคมี $\text{Sb}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$ จากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 20 ชั่วโมง โดยใช้สารละลายที่มีค่า pH 8	57
34	ภาพถ่าย SEM ของซิงค์ออกไซด์เจือด้วยพลวงตามสูตรเคมี $\text{Sb}_{0.30}\text{Zn}_{0.70}\text{O}$ จากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 20 ชั่วโมง โดยใช้สารละลายที่มีค่า pH 8	58
35	ภาพถ่าย SEM ของซิงค์ออกไซด์เจือด้วยพลวงตามสูตรเคมี $\text{Sb}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{O}$ จากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 20 ชั่วโมง โดยใช้สารละลายที่มีค่า pH 8	59
36	ภาพถ่าย SEM ของซิงค์ออกไซด์เจือด้วยพลวงตามสูตรเคมี $\text{Sb}_{0.40}\text{Zn}_{0.60}\text{O}$ จากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 20 ชั่วโมง โดยใช้สารละลายที่มีค่า pH 8	60

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	เนื้อหา	หน้า
37	ภาพถ่าย SEM ของซิงค์ออกไซด์เจือด้วยพลวงตามสูตรเคมี $\text{Sb}_{0.45}\text{Zn}_{0.55}\text{O}$ จากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 20 ชั่วโมง โดยใช้สารละลายที่มีค่า pH 8	60
38	ภาพถ่าย SEM ของซิงค์ออกไซด์เจือด้วยพลวงตามสูตรเคมี $\text{Sb}_{0.50}\text{Zn}_{0.50}\text{O}$ จากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 20 ชั่วโมง โดยใช้สารละลายที่มีค่า pH 8	61
39	กราฟที่ได้จากการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่าง ซิงค์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์เจือด้วยพลวงในปริมาณต่าง ๆ	62
40	สเปกตรัมการกระเจิง Raman ของสารซิงค์ออกไซด์	65
41	สเปกตรัมการกระเจิง Raman ของสารซิงค์ออกไซด์และ สารซิงค์ออกไซด์เจือด้วยพลวงตามสูตรเคมี $\text{Sb}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$ และ $\text{Sb}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$	66
42	กราฟจากวัดด้วยเครื่องโฟโตลูมิเนสเซนซ์ของสารตัวอย่างซิงค์ออกไซด์ และซิงค์ออกไซด์เจือด้วยพลวงในปริมาณต่าง ๆ	68
43	สเปกตรัม Transmittance จากเครื่อง UV-Vis ของสารตัวอย่างซิงค์ออกไซด์ และซิงค์ออกไซด์เจือด้วยพลวงในปริมาณต่าง ๆ	71
44	ตัวอย่างการหาค่าช่องว่างแถบพลังงานของ ซิงค์ออกไซด์ และสารซิงค์ออกไซด์เจือด้วยพลวงตามสูตรเคมี $\text{Sb}_{0.10}\text{Zn}_{0.90}\text{O}$, $\text{Sb}_{0.30}\text{Zn}_{0.70}\text{O}$ และ $\text{Sb}_{0.50}\text{Zn}_{0.50}\text{O}$	73

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพผนวกที่	หน้า
ก1 ภาพ SEM ของสารตัวอย่างซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา 20 ชั่วโมง โดยใช้ค่า pH = 8	86
ก2 ภาพ SEM ของสารตัวอย่างซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา 20 ชั่วโมง โดยใช้ค่า pH = 9	87
ก3 ภาพ SEM ของสารตัวอย่างซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา 20 ชั่วโมง โดยใช้ค่า pH = 10	88
ก4 ภาพ SEM ของสารตัวอย่างซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา 20 ชั่วโมง โดยใช้ค่า pH = 11	89
ก5 ภาพ SEM ของสารตัวอย่างซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา 20 ชั่วโมง โดยใช้ค่า pH = 12	90
ข1 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องรามานสเปกโทรสโกปี (Raman) ของ (a) $\text{Sb}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$, (b) $\text{Sb}_{0.10}\text{Zn}_{0.90}\text{O}$, (c) $\text{Sb}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}$, (d) $\text{Sb}_{0.20}\text{Zn}_{0.80}\text{O}$, (e) $\text{Sb}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$	92
ข2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องรามานสเปกโทรสโกปี (Raman) ของ (f) $\text{Sb}_{0.30}\text{Zn}_{0.70}\text{O}$, (g) $\text{Sb}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{O}$, (h) $\text{Sb}_{0.40}\text{Zn}_{0.60}\text{O}$, (i) $\text{Sb}_{0.45}\text{Zn}_{0.55}\text{O}$, (j) $\text{Sb}_{0.50}\text{Zn}_{0.50}\text{O}$	93
ค1 กราฟหาค่า band gap ของ สารซิงค์ออกไซด์	95
ค2 กราฟหาค่า band gap ของ $\text{Sb}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$	95
ค3 กราฟหาค่า band gap ของ $\text{Sb}_{0.10}\text{Zn}_{0.90}\text{O}$	96
ค4 กราฟหาค่า band gap ของ $\text{Sb}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}$	96
ค5 กราฟหาค่า band gap ของ $\text{Sb}_{0.20}\text{Zn}_{0.80}\text{O}$	97
ค6 กราฟหาค่า band gap ของ $\text{Sb}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$	97

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพผนวกที่	หน้า
ค7 กราฟหาค่า band gap ของ $\text{Sb}_{0.30}\text{Zn}_{0.70}\text{O}$	98
ค8 กราฟหาค่า band gap ของ $\text{Sb}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{O}$	98
ค9 กราฟหาค่า band gap ของ $\text{Sb}_{0.40}\text{Zn}_{0.60}\text{O}$	99
ค10 กราฟหาค่า band gap ของ $\text{Sb}_{0.45}\text{Zn}_{0.55}\text{O}$	99
ค11 กราฟหาค่า band gap ของ $\text{Sb}_{0.50}\text{Zn}_{0.50}\text{O}$	100

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

nm	=	นาโนเมตร
mol	=	โมล
l	=	ลิตร
pH	=	ค่าพีเอช (บ่งบอกความเป็นกรด – เบส)
cm ⁻¹	=	ต่อเซนติเมตร
cm ³	=	ลูกบาศก์เซนติเมตร
°C	=	องศาเซลเซียส
eV	=	อิเล็กตรอนโวลต์
IR	=	อินฟราเรด
Raman	=	เครื่องรามานสเปกโทรสโกปี
XRD	=	เครื่องตรวจวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์
SEM	=	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด
UV-Vis	=	เครื่องยูวี – วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี
PL	=	เครื่องโฟโตลูมิเนสเซนซ์สเปกโทรสโกปี
band gap	=	ช่องว่างแถบพลังงาน
λ	=	ความยาวคลื่น
h	=	ค่าคงที่พลังค์
ν	=	ค่าความถี่แสง
c	=	อัตราเร็วของแสง
α	=	มุมระหว่างแกนผลึก y กับ z
β	=	มุมระหว่างแกนผลึก x กับ z
γ	=	มุมระหว่างแกนผลึก x กับ y

การสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลและสมบัติเชิงแสงของโครงสร้างนาโน

ซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะ

Hydrothermal Synthesis and Optical Properties of Metal-doped ZnO

Nanostructure

คำนำ

ในปัจจุบันนาโนเทคโนโลยีได้เข้ามามีบทบาทต่อชีวิตประจำวันของมนุษย์ในหลาย ๆ ด้าน เช่นทางด้านการแพทย์ ด้านการทหาร ด้านการเกษตร หรือด้านอุตสาหกรรม เป็นต้น วัสดุระดับนาโนถูกนำมาพัฒนาและต่อยอดเพื่อสร้างอุปกรณ์ที่มีประสิทธิภาพมากกว่าในอดีต เนื่องจากคุณสมบัติเฉพาะของตัววัสดุนาโนที่มีความแตกต่างจากวัสดุขนาดใหญ่ (Bulk material) ที่เคยถูกใช้อย่างเช่น มีอัตราส่วนของพื้นผิวต่อปริมาตรที่มากกว่า มีความแข็งแรงทนทานมากขึ้น ทนต่อสิ่งแวดล้อมต่าง ๆ ได้ดีขึ้น นอกจากนี้ อนุภาคของสารที่อยู่ในระดับนาโนบางชนิดยังถูกค้นพบว่ามีความเป็นสารกึ่งตัวนำในตัวของมันเอง ตัวอย่างของสารชนิดนี้ซึ่งเป็นที่นิยมที่สุดในปัจจุบันได้แก่ซิงค์ออกไซด์ (ZnO)

อนุภาคนาโนของสารซิงค์ออกไซด์ถูกนำไปใช้ในการช่วยเสริมประสิทธิภาพของอุปกรณ์หลายชนิดเช่น การนำไปผสมลงไปในยางรถยนต์เพื่อทำให้ยางรถยนต์สามารถทนต่อรังสียูวีได้มากขึ้น การผสมลงในเครื่องสำอางต่าง ๆ จะช่วยให้เครื่องสำอางนั้นมีคุณสมบัติป้องกันรังสียูวีได้มากขึ้น หรือการนำไปเคลือบอุปกรณ์ต่าง ๆ เพื่อป้องกันการเสื่อมสลายของอุปกรณ์อันเนื่องมาจากรังสียูวี นอกจากนี้ซิงค์ออกไซด์ยังถูกนำไปใช้ในการผลิตเป็นอุปกรณ์ไฟฟ้าต่าง ๆ ได้แก่ หน้าจอลิควิดคริสตัลแบบสัมผัส แผงโซลาร์เซลล์ และแก๊สเซนเซอร์อีกด้วย สิ่งที่ทำให้ซิงค์ออกไซด์โดดเด่นกว่าสารกึ่งตัวนำอื่นคือ คุณสมบัติต่าง ๆ ของซิงค์ออกไซด์ได้แก่ มีช่องว่างแถบพลังงานกว้าง มีจุดหลอมเหลวที่สูงทำให้สามารถทำงานที่อุณหภูมิสูงได้ มีค่าอิเล็กตรอนโมบิลิตี้ที่มาก ไม่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม นอกจากคุณสมบัติในตัวของมันเองนี้ ในกระบวนการสังเคราะห์อนุภาคของสารซิงค์ออกไซด์นี้ยังสามารถที่จะเจือธาตุชนิดอื่นเข้าไปเพื่อปรับปรุงคุณสมบัติของสารซิงค์ออกไซด์ให้เหมาะสมต่อการนำไปใช้งานในด้านต่าง ๆ ได้อีกด้วย โดยธาตุที่นิยมนำมาใช้ในการเจือลงไปในซิงค์ออกไซด์จะเป็นธาตุในหมู่โลหะหรือโลหะทรานซิชัน เช่น แมกนีเซียม (Mg)

ลิเทียม (Li) อลูมิเนียม (Al) เงิน (Ag) หรือ พลวง (Sb) เป็นต้น ซึ่งผลที่ได้จะทำให้ซิงค์ออกไซด์ที่ได้มีช่องว่างแถบพลังงานที่กว้างขึ้นหรือแคบลงขึ้นอยู่กับธาตุที่เจือลงไป เนื่องจากในปัจจุบันมีงานวิจัยที่ศึกษาสมบัติของสารซิงค์ออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยพลวงอยู่ไม่มาก ดังนั้นพลวงจึงเป็นตัวเลือกหนึ่งที่น่าสนใจในการนำมาวิจัยในครั้งนี้

วิธีที่ใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคของสารซิงค์ออกไซด์นั้นมีด้วยกันอยู่หลายวิธี ได้แก่ วิธีโซล-เจล (sol-gel method), การระเหยเพื่อแยกส่วนประกอบของสารละลาย (evaporative decomposition of solution), การสังเคราะห์เชิงเคมีแบบเปียก (wet chemical synthesis), การเกิดปฏิกิริยาของแก๊ส (gas phase reaction) และ วิธีสังเคราะห์แบบไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal synthesis) แต่ละวิธีนั้นก็จะมีข้อดีและข้อเสียที่แตกต่างกันออกไป โดยวิธีที่น่าสนใจที่จะนำมาศึกษาในที่นี้ได้แก่ เทคนิคไฮโดรเทอร์มอล โดยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอลนี้เป็นเทคนิคที่ใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบประเภทออกไซด์ของโลหะ สารที่ได้ออกมาจะมีลักษณะเป็นผลึกเดี่ยว เทคนิคนี้อาศัยความร้อนและความดันเป็นตัวช่วยให้เกิดปฏิกิริยาภายในภาชนะปิด ข้อดีของเทคนิคไฮโดรเทอร์มอลนี้ได้แก่ สามารถควบคุมรูปร่างและขนาดของสารที่สังเคราะห์ได้โดยการควบคุมผ่านเงื่อนไขในการสังเคราะห์ ได้แก่ ชนิดของสารตั้งต้นที่ใช้ ความเข้มข้นของสารละลาย ค่า pH อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการทำไฮโดรเทอร์มอล ทำให้สามารถสังเคราะห์สารที่มีรูปร่างและขนาดตามงานที่ต้องการนำไปประยุกต์ใช้ได้ไม่ยาก นอกจากนี้ในการใช้เทคนิคไฮโดรเทอร์มอลยังมีต้นทุนในการทำที่ต่ำ และยังสังเคราะห์ได้ในปริมาณมากต่อการทำเพียงครั้งเดียว จึงเหมาะที่จะใช้ในโรงงานอุตสาหกรรม

ในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้เทคนิคไฮโดรเทอร์มอลในการสังเคราะห์สารซิงค์ออกไซด์และสารซิงค์ออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยพลวง (Antimony: Sb) มีสูตรเคมีเป็น เคมี $Sb_xZn_{1-x}O$ เมื่อปริมาณสารเจือพลวง $x = 0 - 0.5$ รวมทั้งสิ้น 11 ตัวอย่าง ภายใต้เงื่อนไขการทำไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 20 ชั่วโมง โดยใช้สารละลายที่มีค่า pH รวมเท่ากับ 8 เพื่อทำการศึกษาความเปลี่ยนแปลงของสมบัติทางโครงสร้างและสมบัติเชิงแสงของสารซิงค์ออกไซด์และสารซิงค์ออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยพลวงในปริมาณต่าง ๆ

วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์เจือด้วยพลวงโดยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอลในปริมาณสารเจือที่ต่างกัน

2. เพื่อศึกษาและวิเคราะห์ข้อมูลที่ได้จากการตรวจวัดสมบัติทางโครงสร้างและสมบัติเชิงแสงของสารซิงค์ออกไซด์ และสารซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยพลวง ที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) เครื่องตรวจวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) เครื่องรามานสเปกโทรสโกปี (Raman) เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-Vis) และ เครื่องโฟโตลูมิเนสเซนซ์สเปกโทรสโกปี (PL)

3. เพื่อให้เกิดความรู้ความเข้าใจในเนื้อหาทางฟิสิกส์ และสมบัติต่างๆ ของวัสดุในระดับนาโน รวมถึงสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่าง ๆ ได้ดียิ่งขึ้น

การตรวจเอกสาร

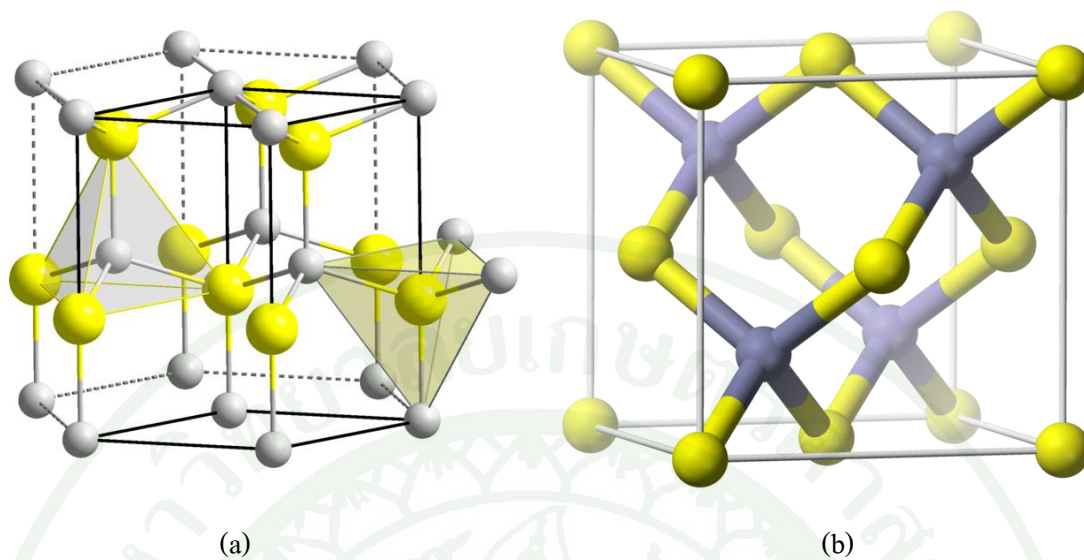
ในหัวข้อนี้จะกล่าวถึง ข้อมูลเบื้องต้นของสารเชิงซ้อนไฮไดรด์ วิธีการสังเคราะห์ การเติมสารเจือ หลักการทำงานของเครื่องมือวิเคราะห์ และวิธีวิเคราะห์ผลที่ได้จากเครื่องมือชนิดต่าง ๆ ตามรายละเอียดดังต่อไปนี้

1. คุณสมบัติและ โครงสร้างผลึกของสารเชิงซ้อนไฮไดรด์
2. สารกึ่งตัวนำ
3. การเติมสารเจือในเชิงซ้อนไฮไดรด์
4. Teflon-lined stainless steel autoclave
5. เครื่องตรวจวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer: XRD)
6. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope: SEM)
7. เครื่องรามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectroscopy: Raman)
8. เครื่องอัลตราไวโอเล็ตและวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (Ultraviolet-Visible spectroscopy: UV-Vis)
9. เครื่องโฟโตลูมิเนสเซนซ์สเปกโทรสโกปี (Photoluminescence spectroscopy: PL)

1. คุณสมบัติและโครงสร้างผลึกของซิงค์ออกไซด์

ซิงค์ออกไซด์เป็นสารประกอบอนินทรีย์ชนิดหนึ่งมีสูตรว่า ZnO โดยปกติจะอยู่ในรูปของผงสีขาว ไม่ละลายในน้ำ มีค่ามวลโมลาร์ (molar mass) 81.408 g/mol และมีค่าความหนาแน่นประมาณ 5.606 g/cm^3 ในทางวัสดุศาสตร์ซิงค์ออกไซด์จัดอยู่ในประเภทของสารกึ่งตัวนำที่มีช่องว่างแถบพลังงานกว้าง (wide band gap semiconductor) ของกลุ่มสารกึ่งตัวนำชนิด 2-6 (II-VI semiconductor) เนื่องจากประกอบด้วยซิงค์ (Zinc ; Zn) เป็นธาตุหมู่ที่สองในตารางธาตุ และออกซิเจน (Oxygen ; O) เป็นธาตุหมู่ที่หกในตารางธาตุซึ่งยึดติดกันด้วยพันธะไอออนิก (ionic) ซิงค์ออกไซด์นี้มีคุณสมบัติที่เชื่อมโยงหลายอย่างได้แก่ ช่องว่างแถบพลังงานกว้าง (3.37 eV), ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวสูง (60 meV), จุดหลอมเหลวสูง (1975°C), มีความแข็งมากที่สุดในกลุ่มสารกึ่งตัวนำชนิด 2-6, และมีค่าอิเล็กตรอน โมบิลิตีสูง (electron mobility) สูงกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เป็นต้น

โครงสร้างหลักของสารซิงค์ออกไซด์มีอยู่ 2 แบบ ได้แก่แบบเฮกซะโกนอล เวอร์ทไซต์ (hexagonal wurtzite) และ แบบลูกบาศก์ซิงค์เบลนด์ (cubic zincblend) ซึ่งโครงสร้างแบบเวอร์ทไซต์จะมีความเสถียรสูงกว่า พบเจอได้มากกว่าและเป็นโครงสร้างชนิดเดียวกันกับที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลในงานวิจัยนี้ โครงสร้างเฮกซะโกนอลนี้มีค่าคงที่แลตทิซ (lattice constant) $a = b = 3.25 \text{ \AA}$ และ $c = 5.2 \text{ \AA}$ มีค่าอัตราส่วน $c/a = 1.633$ มุมระหว่างแกนผลึก (crystallographic axes) มีค่า $\alpha = \beta = 90^\circ$ และ $\gamma = 120^\circ$ space group เป็นแบบ $P6_3mc$ หรือ C_{6v}^{44} มีพันธะเป็นแบบเตตระฮีดรอล โดยมี O^{2-} แทรกอยู่ระหว่าง Zn^{2+} ซึ่ง Zn^{2+} มีรัศมี 0.074 nm ส่วน O^{2-} มีรัศมี 0.140 nm



ภาพที่ 1 โครงสร้างซิงค์ออกไซด์แบบ (a) เฮกซะโกนอล เวอร์ทไซด์
(b) ลูกบาศก์ซิงค์เบลนด์ โดยที่ทรงกลมสีเทาแทนตำแหน่งอะตอมของซิงค์
และทรงกลมสีเหลืองแทนตำแหน่งอะตอมของออกซิเจน

ที่มา: Wikimedia foundation, Inc. (2008)

2. สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor)

สารกึ่งตัวนำเป็นสารที่มีคุณสมบัติทางไฟฟ้าอยู่ระหว่างตัวนำไฟฟ้า (Conductor) และ ฉนวน (Insulator) สามารถแบ่งแยกได้ด้วยความแตกต่างของระดับพลังงานที่ทำให้วาเลนซ์ อิเล็กตรอนหลุดจากวงโคจร ซึ่งเรียกว่าแถบวาเลนซ์ (Valence band) กลายเป็นอิเล็กตรอนอิสระอยู่ ในบริเวณที่สามารถนำไฟฟ้าได้ซึ่งเรียกว่า แถบนำกระแส (Conduction band) โดยระดับพลังงานนี้ เรียกว่า ช่องว่างแถบพลังงาน (Energy band gap; E_g) มีหน่วยเป็นอิเล็กตรอนโวลต์ (eV) เมื่อวาเลนซ์ อิเล็กตรอนได้รับพลังงานจากความร้อนหรือแสงสว่าง จนมีระดับพลังงานสูงกว่า E_g ก็จะเข้าสู่ ระดับพลังงานนำกระแส สำหรับวัสดุที่เป็นฉนวนไฟฟ้าจะมี E_g มากกว่า 9 eV ส่วนวัสดุที่เป็นตัวนำ จะมีแถบพลังงานนำกระแสซ้อนทับกับแถบพลังงานวาเลนซ์ สำหรับสารกึ่งตัวนำนั้นแบ่งออกเป็น 2 ชนิดด้วยกัน ได้แก่

2.1 สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type Semiconductor)

สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น ได้จากการเติมสารเจือที่ทำให้เกิดวาเลนซ์อิเล็กตรอนที่ไม่มีคู่ที่ อะตอมของสารเจือ อิเล็กตรอนที่ไม่มีคู่นี้ เมื่อได้รับพลังงานเพียงเล็กน้อย ก็พร้อมที่จะเป็น อิเล็กตรอนอิสระที่นำไฟฟ้าได้

2.2 สารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type Semiconductor)

สารกึ่งตัวนำชนิดพี ได้จากการเติมสารเจือที่ทำให้ขาดวาเลนซ์อิเล็กตรอนไปหนึ่งตัว เกิด เป็นช่องว่าง หรือ โฮล (Hole) ซึ่งมีสมบัติทางไฟฟ้าเป็นบวก

3. การเติมสารเจือในเชิงค่ออกไซด์

การเติมสารเจือลงไปในเชิงค่ออกไซด์นั้นอาศัยหลักการในเรื่องของความบกพร่องของผลึก ซึ่งความบกพร่องของผลึกนั้นเกิดขึ้นในทุกวัสดุในธรรมชาติ หรือพูดได้ว่าไม่มีวัสดุใดสมบูรณ์แบบจนไม่มีความบกพร่อง โดยความบกพร่องของวัสดุนั้นสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 กลุ่ม ได้แก่

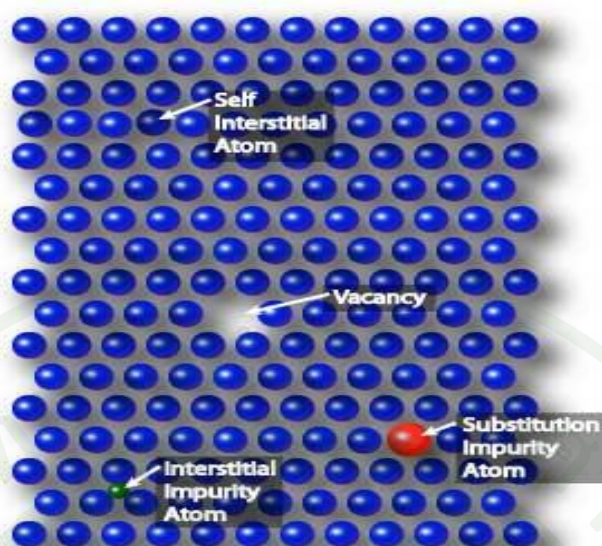
3.1 ความบกพร่องแบบจุด (point defect)

ความบกพร่องแบบจุด เป็นความบกพร่องที่ขึ้นในตำแหน่งของอะตอมใด ๆ สามารถแบ่งย่อยออกได้เป็น 3 ชนิด ได้แก่

3.1.1 ช่องว่าง (vacancy) เกิดจากการที่อะตอมในผลึกนั้นเกิดขาดหายไปทำให้เกิดช่องว่างขึ้นในผลึกนั้น ซึ่งเกิดขึ้นได้ทั่วไปจากการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ

3.2.2 การแทรกที่ (interstitial) เกิดจากการที่อะตอมตัวหนึ่งเข้าไปอยู่ในช่องว่างแลตทิซระหว่างพันธะของอะตอมหลักในโครงสร้างผลึก ซึ่งการแทรกที่นั้นแบ่งออกได้เป็น 2 ชนิดได้แก่ การแทรกที่ตัวเอง (self-interstitials) คือเกิดจากอะตอมชนิดเดียวกันกับหลักของโครงสร้างผลึกนั้นเข้าไปแทรกอยู่ในช่องว่างของอะตอมที่เกิดขึ้น และการแทรกที่ของสิ่งแปลกปลอม (impurity interstitials) คือเกิดจากการที่อะตอมของธาตุอื่น ๆ ที่ถูกเจือปนหรือปะปนเข้าไปแทรกที่อะตอมหลักของธาตุที่ทำพันธะกัน

3.2.3 การแทนที่ (substitutional) เกิดจากการที่อะตอมของสิ่งแปลกปลอมจากอะตอมหลักซึ่งมีขนาดเท่ากับกับอะตอมหลักหรือแตกต่างกันไม่เกิน 15% จึงจะไม่เกิดการบิดเบี้ยวจนเสียรูป เข้าไปแทนที่อะตอมหลักของโครงสร้างนั้น ๆ



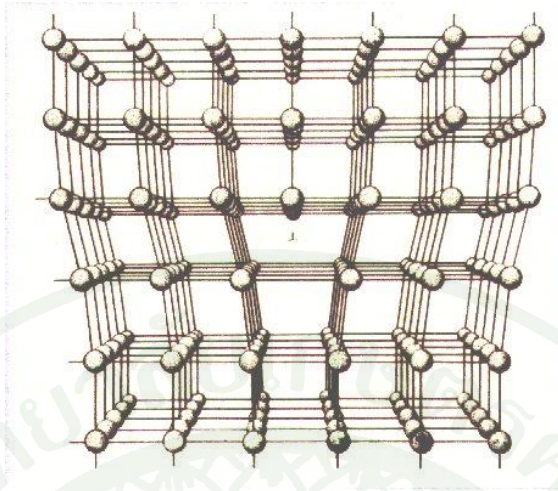
ภาพที่ 2 การเกิดความบกพร่องแบบจุดต่าง ๆ

ที่มา: NDT resources center (2001)

3.2 ความบกพร่องแบบเส้น หรือ ดิสโลเคชัน (line defect or dislocation)

ความบกพร่องแบบเส้นนั้นเกิดจากอะตอมจัดตัวอย่างไม่เป็นระเบียบในผลึก สามารถแบ่งย่อยออกได้เป็น 2 ชนิด ได้แก่

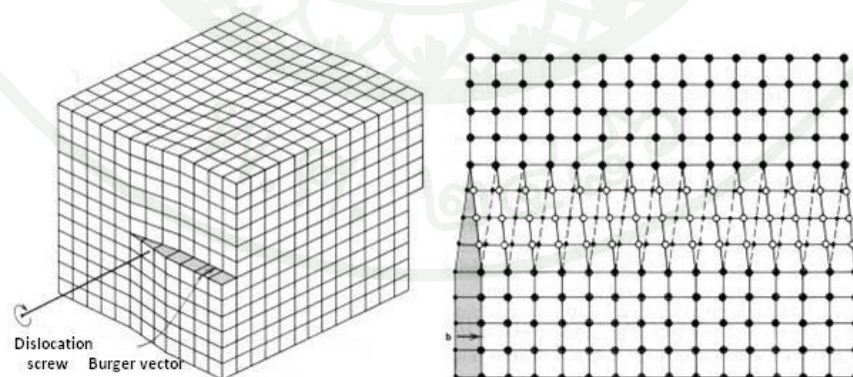
3.2.1 ดิสโลเคชันขอบ (edge dislocation) เกิดจากการมีระนาบของอะตอมเกินจากปกติ ขอบของระนาบนี้สิ้นสุดอยู่ภายในผลึก และมีศูนย์กลางของดิสโลเคชันอยู่ที่เส้นที่เป็นขอบของระนาบที่เกินจากปกติ



ภาพที่ 3 ดิสโลเคชันขอบ (edge dislocation)

ที่มา: สุวันชัย (2548)

3.2.2 ดิสโลเคชันแบบเกลียว (screw dislocation) เกิดจากความเค้นเฉือนทำให้เกิดความบิดเบี้ยวในผลึกดังรูปที่ 4 ผลึกส่วนบนจะเลื่อนไปด้านหลัง 1 ระนาบ และเกิดการบิดเป็นเกลียวของแนวอะตอมในแลตทิซ



ภาพที่ 4 การเกิดดิสโลเคชันแบบเกลียว (screw dislocation)

ที่มา: สุวันชัย (2548)

ในบางครั้งอาจเกิดดิสโลเคชันทั้งสองแบบพร้อมกัน ซึ่งเรียกว่า ดิสโลเคชันแบบผสม (mixed dislocation)

3.3 ความบกพร่องแบบระนาบ (planar defect)

ความบกพร่องแบบระนาบนั้นเป็นความบกพร่องที่เกิดกับอะตอมหลายแถวรวมกันในระนาบหนึ่ง ๆ สามารถแบ่งย่อยออกได้เป็น 2 ชนิด ได้แก่

3.3.1 ขอบเกรน (grain boundaries) ขอบเกรนเป็นขอบที่แบ่งเกรนหรือผลึกที่มีการเรียงตัวของอะตอมและทิศทางของอะตอมต่างกันออกจากกัน

3.3.2 Stacking fault เป็นความบกพร่องที่เกิดจากการที่ระนาบของอะตอมระนาบหนึ่งไม่เรียงลำดับกับระนาบอื่น ๆ ตัวอย่างเช่น การเรียงลำดับของ face-centered cubic (fcc) จะมีรูปแบบเป็น ABCABCABC... หากเกิด stracking fault จะเปลี่ยนไปเป็น ABCABABC... จะเห็นว่ามีการเรียงตัวแบบ ABA เกิดขึ้นภายในแทนเมื่อระนาบ C หายไป 1 ระนาบ ซึ่งการเรียงตัวแบบ ABA นี้เป็นการเรียงตัวแบบ hexagonal close packed (hcp) อธิบายได้ว่าการเรียงตัวแบบ hcp ปะปนอยู่ในผลึก fcc เป็นต้น

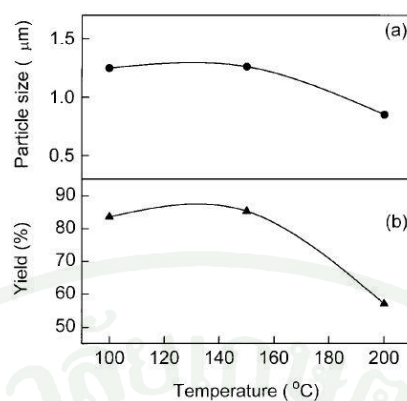
ในการเติมสารเจือปน เป็นการเติมสารชนิดที่ต้องการลงไปในระหว่างกระบวนการการสังเคราะห์ซึ่งค็อกซ์ไชน์ในปริมาณเล็กน้อยเพื่อเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติของสารซึ่งค็อกซ์ไชน์ให้มีคุณสมบัติตามความต้องการของงานที่จะนำไปใช้ โดยที่สารที่เจือปนจะต้องมีคุณสมบัติหลักคือขนาดของอะตอมเล็กกว่าหรือใกล้เคียงกับขนาดอะตอมของซิงค์หรือออกซิเจน เพื่อที่จะทำให้เกิดการแทนที่หรือแทรกที่ของอะตอมที่เจือเข้าไปในโครงสร้างของสารซึ่งค็อกซ์ไชน์ที่ทำการสังเคราะห์ขึ้น ซึ่งสารส่วนใหญ่ที่นำไปเจือสารซึ่งค็อกซ์ไชน์นั้นจะเป็นสารประเภทโลหะหรือโลหะทรานซิชัน ซึ่งค็อกซ์ไชน์ที่ถูกเจือด้วยโลหะหรือโลหะทรานซิชันนั้นจะทำให้คุณสมบัติต่าง ๆ

ได้แก่ โครงสร้าง การนำไฟฟ้า ค่าช่องว่างแถบพลังงาน จุดหลอมเหลว สมบัติเชิงแสง เปลี่ยนแปลงไป ซึ่งคุณสมบัติที่เปลี่ยนแปลงไปนี้จะแตกต่างกัน ขึ้นอยู่กับชนิดของสารที่ทำการเจือลงไป

ในการสังเคราะห์สารซิงค์ออกไซด์นั้นมียู้อยู่ด้วยกันหลายวิธี ได้แก่ วิธีโซล-เจล (sol-gel method), การระเหยเพื่อแยกส่วนประกอบของสารละลาย (evaporative decomposition of solution), การสังเคราะห์เชิงเคมีแบบเปียก (wet chemical synthesis), การเกิดปฏิกิริยาของแก๊ส (gas phase reaction) และ วิธีสังเคราะห์แบบไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal synthesis) ซึ่งแต่ละวิธีนั้นก็ก็มีข้อดีแตกต่างกันออกไป ในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยได้เลือกใช้วิธีการสังเคราะห์แบบไฮโดรเทอร์มอลซึ่งมีข้อดีคือสามารถควบคุมรูปร่างและขนาดของสารซิงค์ออกไซด์ที่ได้ด้วยการเปลี่ยนแปลงเงื่อนไขที่ใช้ในการสังเคราะห์ได้แก่ อุณหภูมิ ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา ค่าความเป็นกรด-เบส (pH) และยังมีต้นทุนในการผลิตต่ำอีกด้วย

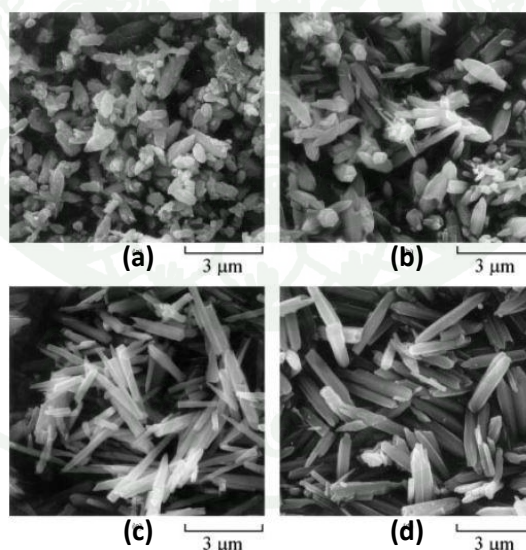
โดยในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยได้ศึกษาหาข้อมูลจากงานวิจัยของผู้อื่นที่ได้นำเสนอผลงานเป็นเอกสารวิชาการไว้ในระดับต่าง ๆ เพื่อรวบรวมข้อมูลมาใช้ในการประยุกต์ใช้ให้เข้ากับงานวิจัยของตนเอง ซึ่งจะทำให้งานวิจัยที่ออกมามีคุณภาพมากยิ่งขึ้น ซึ่งจะกล่าวถึงเนื้อหาและสาระสำคัญไว้จากนี้

Lu et al. (1999) ได้ทำการศึกษาผลของเงื่อนไขในการไฮโดรเทอร์มอลต่อรูปร่างและขนาดของผงซิงค์ออกไซด์ โดยการใช้สารซิงค์ไนเตรต ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) และแอมโมเนีย และอุณหภูมิในการสังเคราะห์ประมาณ $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ พบว่าการก่อตัวของผงซิงค์ออกไซด์มีการก่อตัวที่รวดเร็วเมื่ออุณหภูมิ $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ซึ่งระยะเวลาทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมินี้ไม่มีผลต่อลักษณะของซิงค์ออกไซด์ที่ได้ และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นจะทำให้ขนาดของซิงค์ออกไซด์ที่ได้นั้นลดลง ผลของการเปลี่ยนแปลงค่า pH จาก 9 ถึง 12 พบว่ารูปร่างของซิงค์ออกไซด์เปลี่ยนจากรูปทรงรี (ellipsoidal shape) ไปเป็นรูปทรงเหมือนแท่ง (rod-like shape) ความเป็นผลึกและขนาดของอนุภาคซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้นตามการเพิ่ม pH ของสารละลาย แต่ปริมาณที่ได้จากการสังเคราะห์ลดลง ซึ่งสรุปได้ว่าผลของการเปลี่ยนแปลงรูปร่างและขนาดของผงซิงค์ออกไซด์ที่ได้ขึ้นอยู่กับค่า pH เป็นหลัก



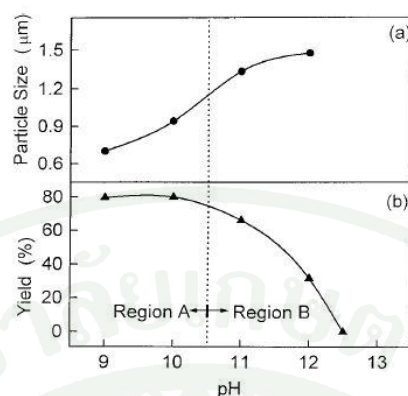
ภาพที่ 5 กราฟ (a) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของซิงค์ออกไซด์ที่ได้กับอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ (b) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของสารซิงค์ออกไซด์ที่ได้กับอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์

ที่มา: Lu et al. (1999)



ภาพที่ 6 ภาพถ่าย SEM ของซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลโดยใช้สารละลายที่ (a) pH 9, (b) pH 10, (c) pH 11 และ (d) pH 12

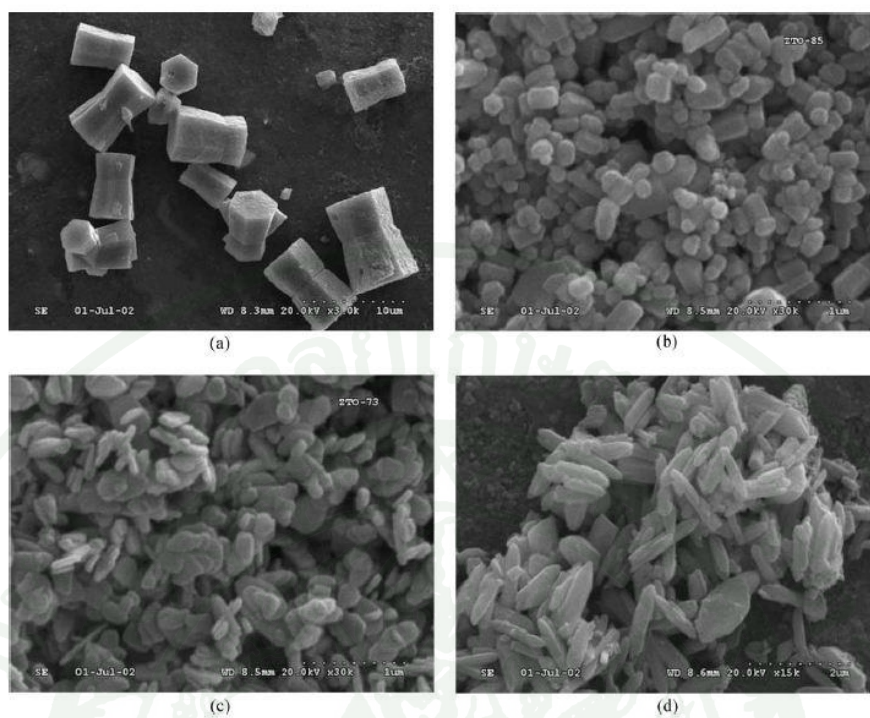
ที่มา: Lu et al. (1999)



ภาพที่ 7 กราฟ (a) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของซิงค์ออกไซด์ที่ได้กับค่า pH ที่ใช้ในการสังเคราะห์ (b) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของสารซิงค์ออกไซด์ที่ได้กับค่า pH ที่ใช้ในการสังเคราะห์

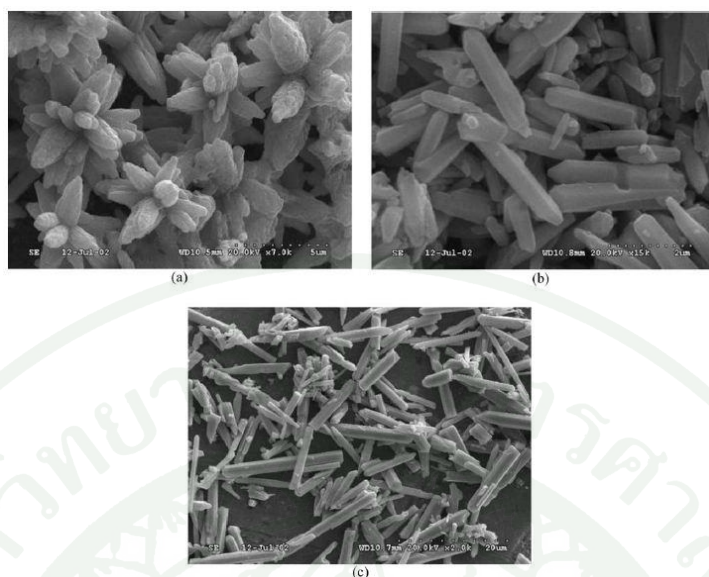
ที่มา: Lu et al. (1999)

Xu et al. (2003) ได้ศึกษาวิธีควบคุมรูปร่างของผงซิงค์ออกไซด์ที่ได้จากเทคนิคไฮโดรเทอร์มอล ซึ่งเตรียมโดยใช้ซิงค์อะซิเตต ($\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$) และมีน้ำกลั่น, โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) หรือ แอมโมเนีย เป็นตัวทำละลาย ผลจากภาพถ่ายของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่าตัวทำละลายมีส่วนในการควบคุมรูปร่างของผงซิงค์ออกไซด์ที่ได้ โดยเมื่อใช้น้ำกลั่นเป็นตัวทำละลายพบว่าอนุภาคของซิงค์ออกไซด์มีรูปร่างเหมือนดินสอ (pencil-like) เมื่อเปลี่ยนตัวทำละลายเป็นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์จะได้ซิงค์ออกไซด์ที่มีหลายรูปร่างขึ้นอยู่กับปริมาณของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ รูปร่างที่ปรากฏได้แก่ พีระมิดแฝด (twinned pyramidal), ปริซึมสั้น (shortened prismatic), เป็นแผ่น (sheet) และ รูปร่างปริซึม (prismatic-like) ส่วนซิงค์ออกไซด์ที่ได้จากการใช้แอมโมเนียในปริมาณที่ต่างกันนั้นพบว่าอนุภาคที่ได้ปรากฏเป็นรูปร่างรี (ellipsoidal) และทรงปริซึมยาว (long prismatic-like) ซึ่งสรุปได้ว่าชนิดและปริมาณสารที่ใช้ในการเป็นตัวทำละลายนี้เป็นปัจจัยหลักในการควบคุมรูปร่างของซิงค์ออกไซด์ที่ได้



ภาพที่ 8 ภาพถ่าย SEM ของซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงโดยใช้ KOH (a) 0.25 mol/l, (b) 0.50 mol/l, (c) 1.00 mol/l, (d) 2.00 mol/l

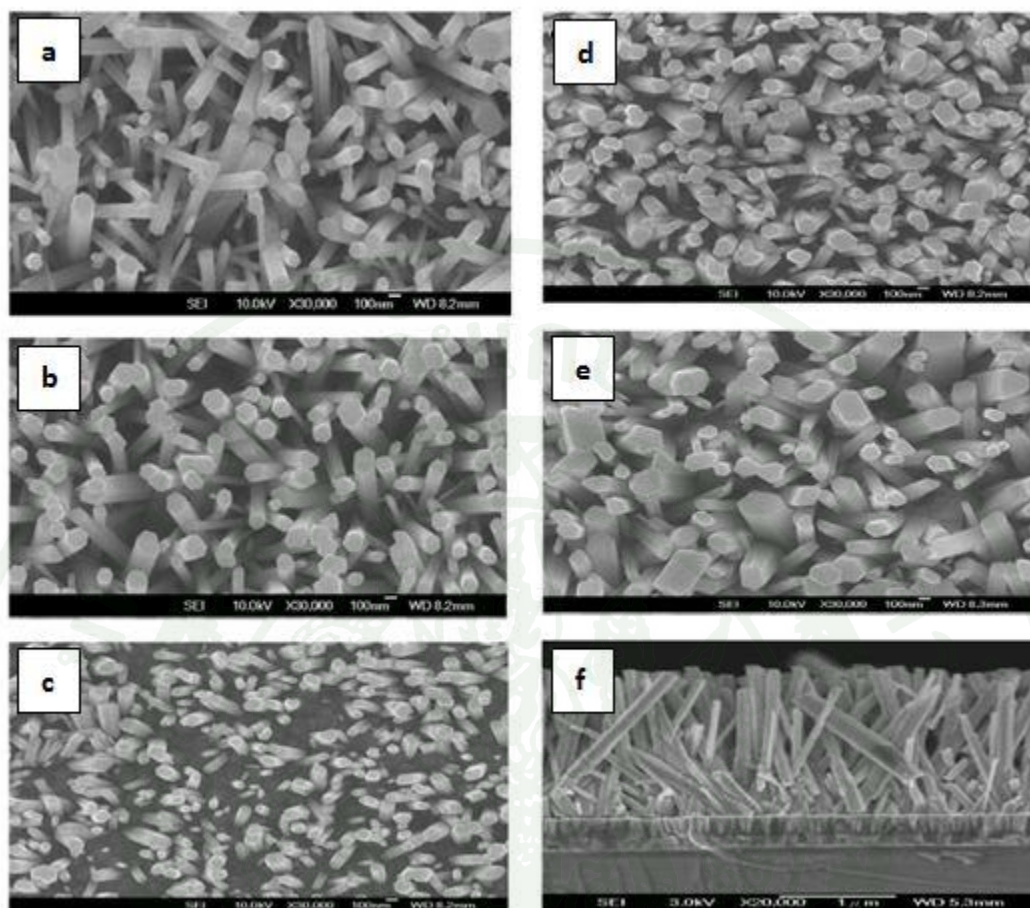
ที่มา: Xu et al. (2003)



ภาพที่ 9 ภาพถ่าย SEM ของซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงโดยใช้ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (a) 0.025 mol/l, (b) 0.050 mol/l, (c) 0.20 mol/l

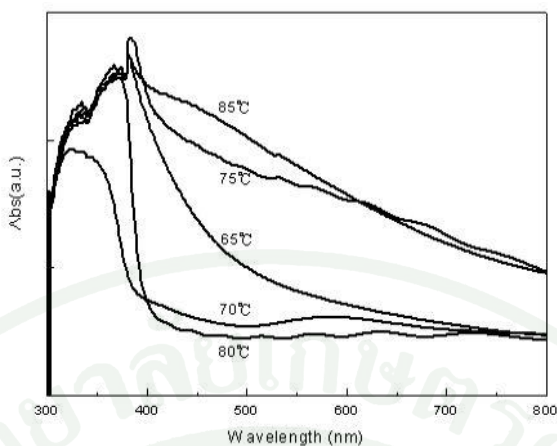
ที่มา: Xu et al. (2003)

Meen et al. (2007) ได้ทำการศึกษาผลของอุณหภูมิในการการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์บนกระจกอินเดียมทินออกไซด์ (ITO) ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอล โดยอุณหภูมิที่ใช้อยู่ในช่วง 65 – 85 °C พบว่าขนาดของซิงค์ออกไซด์ที่ได้มีการเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ ผลจากการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) แสดงให้เห็นว่าสารซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิ 80 °C มีคุณภาพดีที่สุดและผลึกถูกปลูกในทิศทางตั้งฉากกับกระจก ผลที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) แสดงให้เห็นว่าแท่งระดับนาโนที่ได้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 60 - 90 nm ซึ่งเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ โดยแท่งระดับนาโนที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กที่สุดได้จากการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 75 °C และผลจากการวิเคราะห์สเปกตรัมของยูวี-วิสิเบิล (UV - Vis) ปรากฏพีคการดูดกลืนที่ความยาวคลื่น 330 nm, 370 nm และ 390 nm



ภาพที่ 10 ภาพถ่าย SEM ของซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ (a) 65 °C, (b) 70 °C, (c) 75 °C, (d) 80 °C, (e) 85 °C และ (f) 80 °C

ที่มา: Meen et al. (2007)

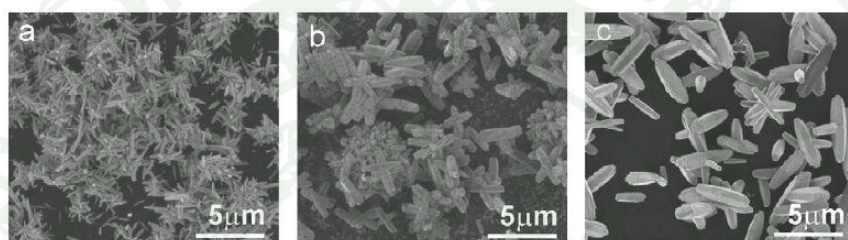


ภาพที่ 11 กราฟสเปกตรัมการดูดกลืนจากเครื่อง UV-Vis ของซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิตั้งแต่ 65 °C จนถึง 85 °C

ที่มา: Meen et al. (2007)

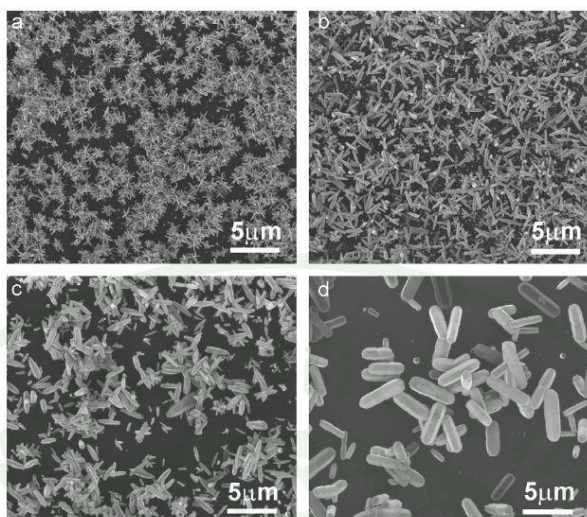
Polsongkram et al. (2008) ได้ศึกษาผลกระทบจากเงื่อนไขต่าง ๆ ในระหว่างการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอลเช่นกัน โดยใช้สารซิงค์ไนเตรดที่มีความเข้มข้นต่างกันผสมกับสารเฮกซะเมทิลีนเตตระมิน (HMT ; $C_6H_{12}N_4$) จนได้สารละลายที่มีค่า pH อยู่ระหว่าง 10 – 11 ทำไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 60 – 95 °C เป็นเวลา 10 – 60 นาที แล้วทำการวิเคราะห์ผลด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM), การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD), เครื่องวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (EDX), เครื่องไมโครรามานสเปกโทรสโกปี (Micro-Raman spectroscopy) ผลจากการทดลองพบว่ารูปร่างและขนาดของซิงค์ออกไซด์ที่ได้นั้นขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ, ความเข้มข้นโดยรวมของสารละลาย และระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยา โดยสัดส่วนพื้นผิวต่อปริมาตรขึ้นอยู่กับค่าอุณหภูมิเป็นหลัก ความกว้างของแท่งระดับนาโนสามารถทำให้ลดลงได้ด้วยการลดความเข้มข้นโดยรวมของสารละลายลงหรือเพิ่มอุณหภูมิจาก 60 ไปถึง 95 °C ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องไมโครรามานสเปกโทรสโกปีพบว่าพบว่าโครงสร้างนาโนของซิงค์ออกไซด์เป็นแบบเวิร์ทไซด์ ในหนึ่งหน่วยเซลล์ประกอบไปด้วยอะตอมของสองธาตุ พิกัดหลักปรากฏที่ตำแหน่ง

100 cm^{-1} และ 438 cm^{-1} พบได้ทั่วไปในโครงสร้างแบบเวิร์ทไซด์ของซิงค์ออกไซด์ ซึ่งถูกกำหนดให้เป็นโหมด low- และ high- E_2 ของโฟนอนเชิงแสงที่ไม่มีขั้ว และเป็นรามานแอกทีฟ ฟิสิกส์ที่พบที่ 332 cm^{-1} เป็นโหมด E_2 ไม่มีขั้วลำดับที่สอง ซึ่งเป็นรามานแอกทีฟเท่านั้น และฟิสิกส์ที่พบที่ 382 cm^{-1} มาจากโหมดขั้ว A_1 ของซิงค์ออกไซด์ จากการบันทึกผลของรามานซึ่งสรุปได้ว่าฟิสิกส์ที่เกิดขึ้นที่ 438 cm^{-1} มีความกว้าง 10 cm^{-1} แสดงให้เห็นว่าซิงค์ออกไซด์ที่ได้เป็นผลึกที่มีคุณภาพดีและมีความแข็งแรงของพันธะเชิงขั้วแลตทิซ



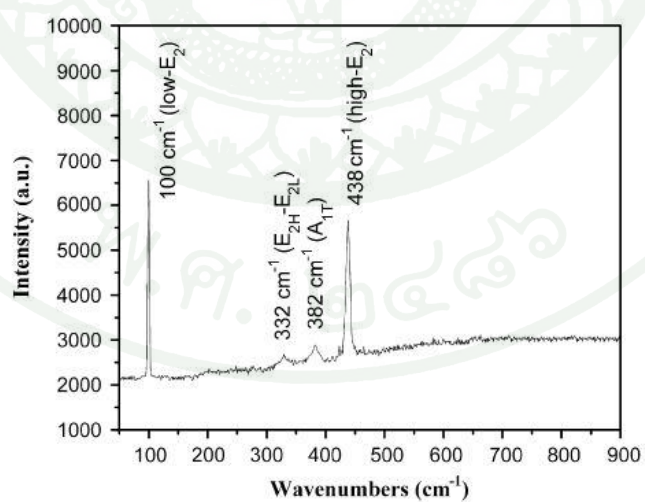
ภาพที่ 12 ภาพถ่าย SEM ของซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้สารละลาย ZnNO_3 -0.040 M: HMT-0.025 M ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ (a) $95\text{ }^\circ\text{C}$, (b) $75\text{ }^\circ\text{C}$ และ (c) $60\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 30 นาที

ที่มา: Polsongkram et al. (2008)



ภาพที่ 13 ภาพถ่าย SEM ของซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 75 °C เป็นเวลา 15 นาทีโดยใช้สารละลาย (a) ZnNO_3 -0.005 M: HMT-0.005 M, (b) ZnNO_3 -0.010 M: HMT-0.010 M, (c) ZnNO_3 -0.020 M: HMT-0.020 M, (d) ZnNO_3 -0.050 M: HMT-0.050 M

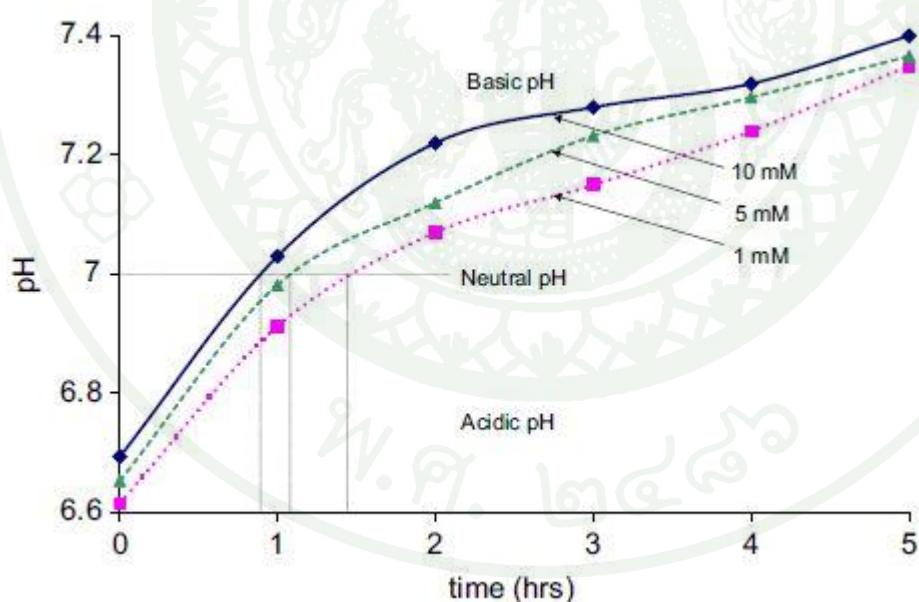
ที่มา: Polsongkram et al. (2008)



ภาพที่ 14 สเปกตรัมการกระเจิงของ Micro-Raman ของซิงค์ออกไซด์

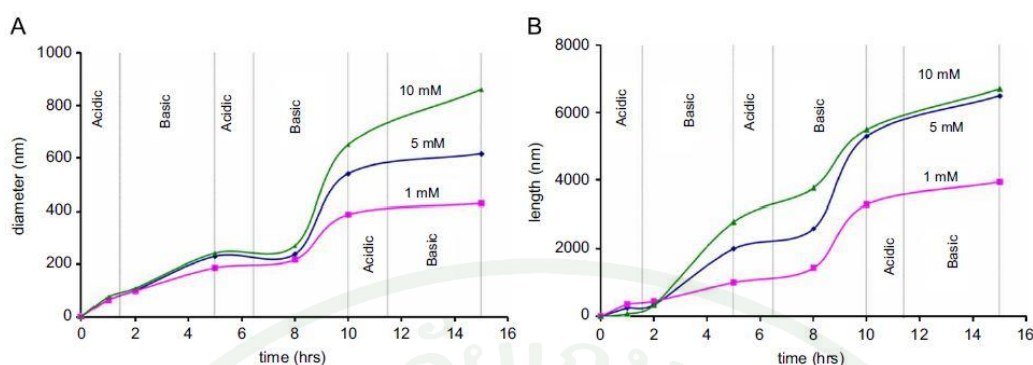
ที่มา: Polsongkram et al. (2008)

Baruah et al. (2009) ได้ทำการศึกษาผลกระทบของการเปลี่ยนแปลงค่า pH ต่อขนาดและโครงสร้างของฟลิกซิงค์ออกไซด์ ที่ถูกปลูกด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลอุณหภูมิต่ำกว่า 100 °C ลงบนแผ่นแก้วที่รองรับ โดยใช้ซิงค์อะซิเตรตและโซเดียมไฮดรอกไซด์ในการสังเคราะห์อนุภาคนิกซิงค์ออกไซด์ กับใช้ซิงค์ไนเตรตและโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเฮกซะเมทิลีนเตตระมินเป็นตัวช่วยในการปลูกแท่งระดับนาโนของซิงค์ออกไซด์ พบว่าค่า pH ของอ่างทำปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงจาก 6.4 ไปเป็น 7.3 ภายในระยะเวลา 5 ชั่วโมงระหว่างกระบวนการ การปลูกซิงค์ออกไซด์เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วทั้งแนวยาวและแนวขวางเมื่อสารละลายเป็นเบส (pH 8-12) และปรากฏรูปร่างของซิงค์ออกไซด์เป็นรูปทรงดอกไม้ แสดงให้เห็นว่าเงื่อนไขความเป็นกรดในตอนเริ่มต้นมีความจำเป็นสำหรับการเกิดแท่งระดับนาโนของซิงค์ออกไซด์ที่มีผลึกเป็นเฮกซะโกนอลอย่างสมบูรณ์ และสุดท้ายพบว่าซิงค์ออกไซด์ที่มีความแตกต่างกันทางด้านขนาดทั้งความกว้างและความยาวสามารถเกิดได้จากการใช้เงื่อนไขอุณหภูมิเดียวกัน สารเคมีชนิดเดียวกัน และระยะเวลากระบวนการที่เท่ากัน ดังนั้นการควบคุมที่ง่ายกว่าคือการควบคุมค่า pH ของสารละลายที่ใช้ในอ่างทำปฏิกิริยาให้อยู่ระหว่าง 6 และ 7.3



ภาพที่ 15 กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงของค่า pH ในอ่างทำปฏิกิริยาตลอดระยะเวลา 5 ชั่วโมง

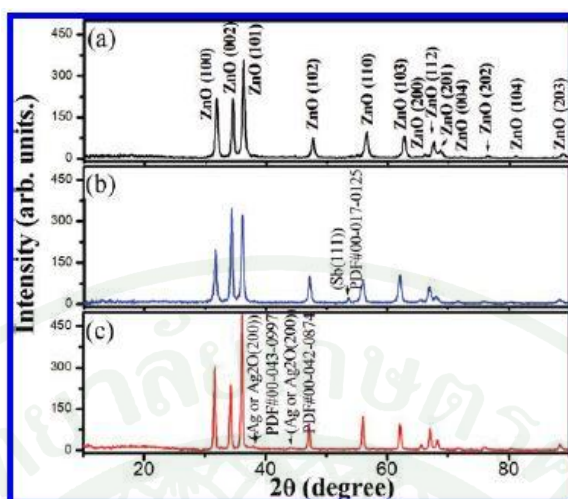
ที่มา: Baruah et al. (2009)



ภาพที่ 16 กราฟแสดงความเปลี่ยนแปลงระหว่างกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลของ A เส้นผ่านศูนย์กลาง และ B ความยาว ของซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้สารละลายซิงค์ในกรดและเบสที่มีความเข้มข้น 1 mM, 5 mM และ 10 mM

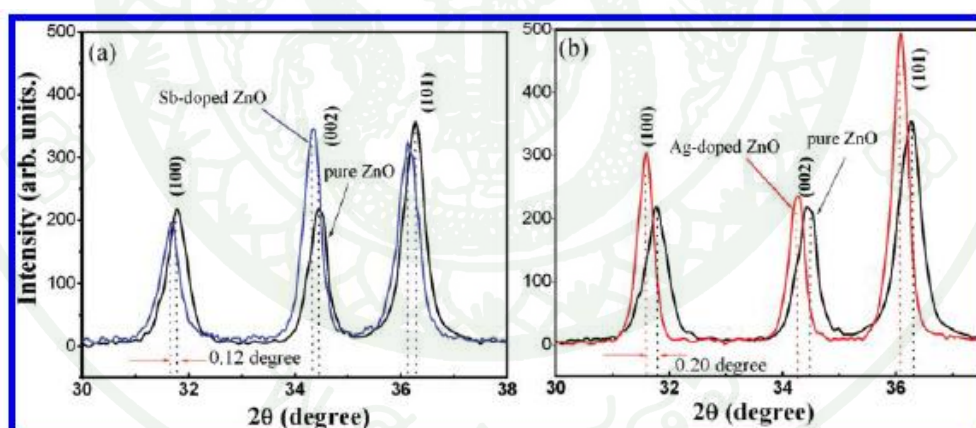
ที่มา: Baruah et al. (2009)

Lupan et al. (2010) ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์เจือด้วยโลหะ ได้แก่ เงิน (Ag) และ พลวง (Sb) ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอล แล้วทำการวิเคราะห์คุณสมบัติความเป็นผลึก รูปร่างและขนาด ส่วนประกอบทางเคมี โครงสร้างทั่วไป และโหมดการสั่นด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD), กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM), เครื่องเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (XPS) และเครื่องมือโครรามานสเปกโทรสโกปี (Micro-Raman) จากผลของเครื่อง XPS แสดงให้เห็นว่าสาร Ag และ Sb เข้าไปผสมรวมอยู่ในแท่งระดับนาโนที่สังเคราะห์ได้ จากผลของ XRD พบว่าความเป็นผลึกของซิงค์ออกไซด์ลดลงตามปริมาณสารที่เจือเข้าไป และค่าคงที่แลตทิซของแท่งระดับนาโนของซิงค์ออกไซด์ที่ถูกเจือด้วย Ag และ Sb มีค่ามากกว่าสารซิงค์ออกไซด์บริสุทธิ์ จากผลของเครื่อง Micro-Raman พบว่าสารซิงค์ออกไซด์ที่ได้นั้นเป็นผลึกเดี่ยวที่สมบูรณ์และมีโครงสร้างเป็นแบบเฮกซะโกนอลเวิร์ทไซด์



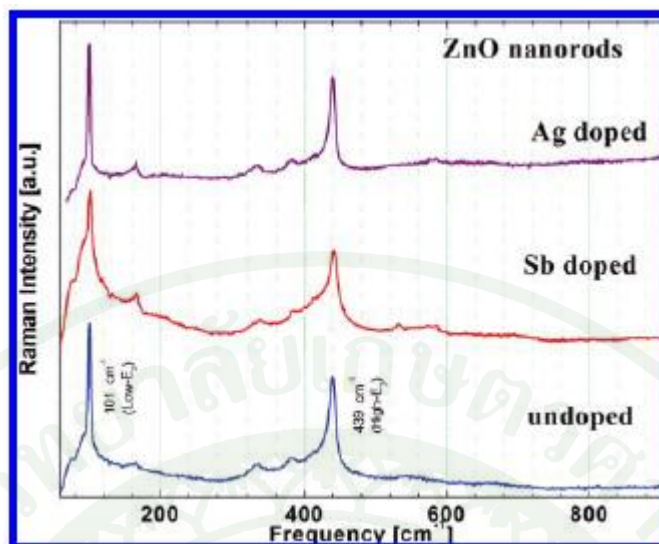
ภาพที่ 17 กราฟ XRD ของซิงค์ออกไซด์ (a) บริสุทธิ์, (b) เจือด้วย Sb, (c) เจือด้วย Ag

ที่มา: Lupan et al. (2010)



ภาพที่ 18 การเปรียบเทียบของพีค (100), (002) และ (101) จากกราฟ XRD ของซิงค์ออกไซด์กับ (a) ซิงค์ออกไซด์เจือด้วย Sb และ (b) ซิงค์ออกไซด์เจือด้วย Ag

ที่มา: Lupan et al. (2010)



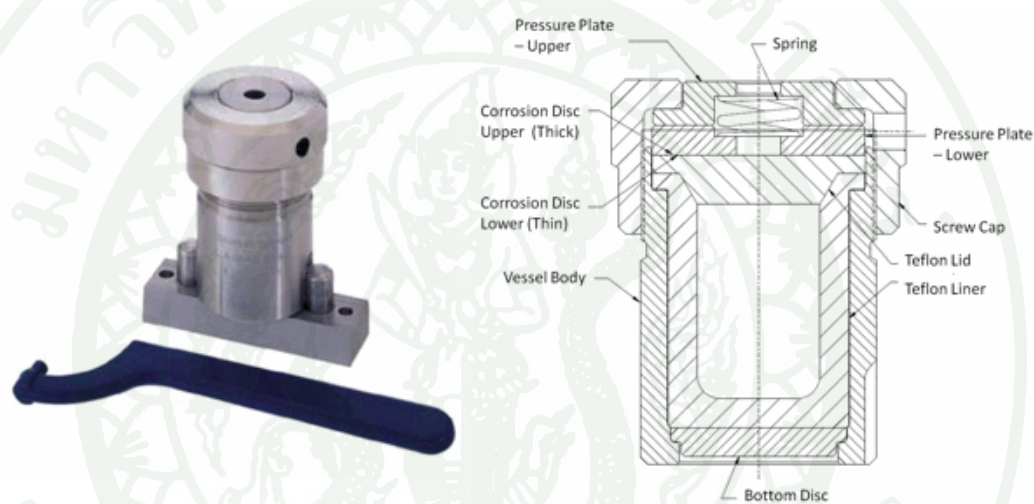
ภาพที่ 19 สเปกตรัมการกระเจิงของ Micro-Raman ของ ซิงค์ออกไซด์, ซิงค์ออกไซด์เจือด้วย Sb และซิงค์ออกไซด์เจือด้วย Ag

ที่มา: Lupan et al. (2010)

นอกจากนี้ยังมีการค้นพบว่าการเจือพลวงลงไปในซิงค์ออกไซด์ยังทำให้ซิงค์ออกไซด์ที่ได้มีคุณสมบัติของสารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type semiconductor) เนื่องจากพลวงเป็นธาตุในหมู่ที่ 5 ซึ่งมีอิเล็กตรอนวงนอกสุด 5 ตัว เมื่อถูกเจือเข้าไป อะตอมของพลวงจะสร้างพันธะไอออนิกกับอะตอมของซิงค์และออกซิเจน โดยที่อะตอมของพลวงจะเข้าไปแทนที่อะตอมของซิงค์ที่มีขนาดใกล้เคียงกันและคายอิเล็กตรอนวงนอกสุดไปให้อะตอมของออกซิเจน ทำให้กลายเป็นไอออน Sb^{5+} และอะตอมของออกซิเจนที่มีอิเล็กตรอนวงนอก 6 ตัวจะรับอิเล็กตรอนไปได้ 2 ตัวต่ออะตอม โดยที่จะมีอยู่ 1 อะตอมที่ยังขาดอิเล็กตรอนวงนอกอยู่ 1 ตัว ทำให้เกิดเป็นโฮล (hole) เนื่องจากพลวง 1 อะตอมนั้นทำพันธะกับออกซิเจน 3 อะตอมจึงทำให้เกิดช่องว่างของซิงค์เพิ่มขึ้น 2 ตำแหน่งด้วย (Wu et al., 2011)

4. Teflon-lined stainless steel autoclave

Teflon-lined stainless steel autoclave (autoclave) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการสังเคราะห์สารด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอล มีรูปร่างและส่วนประกอบตามภาพที่ 20 โดย autoclave ทำหน้าที่บรรจุสารละลายที่ใช้ในการสังเคราะห์ซึ่งค็อกไซด์ และเมื่อให้ความร้อนแก่ autoclave จะทำให้สารละลายภายในได้รับความร้อนและก่อให้เกิดความดันขึ้น



ภาพที่ 20 Teflon-lined stainless steel autoclave และส่วนประกอบ

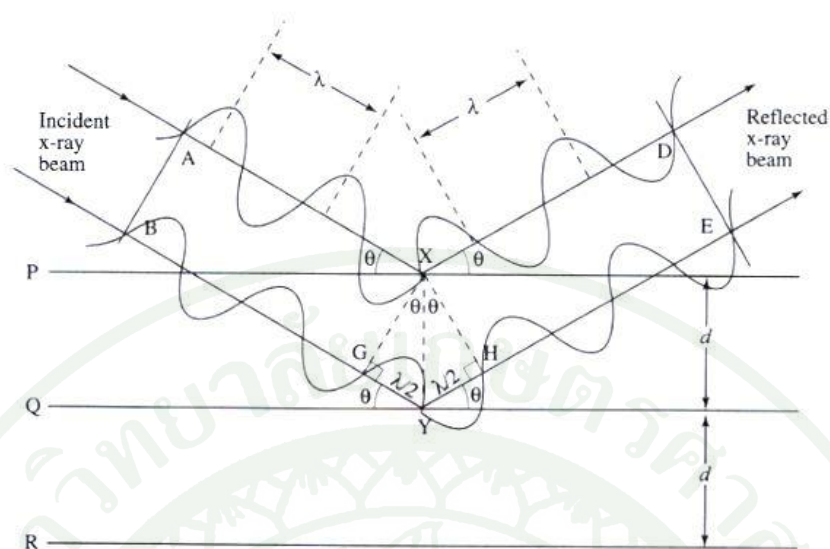
ที่มา: Subramanian (2011)

5. เครื่องตรวจวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer: XRD)

X-Ray Diffraction เป็นเทคนิคที่ใช้ในงานทางด้านผลึกวิทยา (Crystallography) โดยเป็นการศึกษาวิเคราะห์ธาตุและโครงสร้างเบื้องต้นของสารจาก X-ray diffraction pattern ที่ประกอบด้วย ความยาวคลื่น ตำแหน่งและความเข้มของ X-ray ที่เลี้ยวเบนไป (diffracted) ด้วยผลึกแข็ง ทำให้ทราบข้อมูลในโครงสร้างของผลึก องค์ประกอบของผลึก ขนาดของอนุภาค หลักฐานของการสลายตัว ภาวะพหุสัณฐาน (polymorphism) การจัดตัวของอะตอมในผลึก ของตัวอย่างที่เป็นผลึกเดี่ยวและที่เป็นตัวอย่างชนิดผง

5.1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction)

รังสีเอกซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าชนิดหนึ่งมีความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 0.01 – 10 nm เมื่อรังสีเอกซ์ผ่านเข้าไปในช่องว่างระหว่างอะตอมของผลึกจะเกิดการเลี้ยวเบนของคลื่นแสง เมื่อคลื่นแสงดังกล่าวผ่านออกมาจะเกิดการแทรกสอดกันขึ้น โดยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์นี้ต้องเป็นไปตามกฎของ Bragg (Bragg's law) ที่กล่าวว่า “รังสีเอกซ์จะแทรกสอดกันแบบเสริมกันมากที่สุด เมื่อมีการกระเจิงออกจากแต่ละระนาบด้วยความยาวคลื่นที่แตกต่างกันเป็นจำนวนเท่าของความยาวคลื่นรังสีเอกซ์” จากภาพที่ 21 เมื่อแสงความยาวคลื่นเดียวของรังสีเอกซ์ที่ตกกลงบนผิวหน้าของผลึกเป็นมุม θ , P, Q และ R แทนมุมของ family planes ที่มีระยะห่างกัน d ระนาบ P ทำให้รังสี AX เลี้ยวเบนไปเป็น XD เช่นเดียวกันกับ ระนาบ Q ทำให้ BY เลี้ยวเบนไปเป็น YE ทำมุม θ เช่นกัน แม้ว่าลำแสงของรังสีเอกซ์จะผ่านระนาบของผลึกหลายระนาบด้วยกัน แต่จะนำมาพิจารณาเพียง 2 ระนาบด้านบนเท่านั้น



ภาพที่ 21 สภาวะ Bragg (Bragg condition)

ที่มา: แม้น (2554)

จะเห็นว่าระยะทางของรังสี BYE นั้นจะยาวกว่า AXD ด้วยความยาว GY + YH ซึ่งถูกเรียกว่าระยะทางที่ต่างกัน (path difference) มีค่าเท่ากับ $2d \sin \theta$ ซึ่งรังสี XD และ YE จะเกิดการแทรกสอดกันก็ต่อเมื่อระยะทางที่ต่างกันมีค่าเท่ากับ ความยาวคลื่น (λ) ดังนั้น สภาวะของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์คือ

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

หรือ
$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2)$$

เมื่อ n เป็นเลขจำนวนเต็ม (1, 2, 3,...) เรียกว่า order of reflection

d เป็นระยะห่างระหว่างระนาบที่เกิดการเลี้ยวเบน

θ เป็นมุมระหว่างระนาบกับรังสีเอกซ์ (Bragg angle)

λ เป็นความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

เรียกสมการ(1) และ (2) ว่า สมการของ Bragg (Bragg equation) ซึ่งจะการเลี้ยวเบนนี้จะต้องเป็นไปตามสมการของ Bragg นี้

การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เป็นเทคนิคที่ใช้หาสูตรโครงสร้างของสารได้อย่างกว้างขวาง บางครั้งวิธีหาสูตรโครงสร้างจำเป็นต้องใช้วิธีคำนวณที่ยุ่งยากจึงต้องใช้คอมพิวเตอร์ขนาดใหญ่ อย่างไรก็ตามได้มีข้อมูลซึ่งรวบรวมไว้เกี่ยวกับการประยุกต์ใช้การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์กับ crystalline powder เป็นจำนวนมาก

5.2 การหาโครงสร้างของผลึก

เมื่อนำสารตัวอย่างที่ถูกบดจนละเอียดไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง X-ray diffractometer เพื่อหาค่ามุมเลี้ยวเบนและความเข้มของรังสีเอกซ์ที่เลี้ยวเบนออกมา โดยตัวเครื่องจะบันทึกค่าความเข้มขึ้นของลำแสงรังสีเอกซ์ที่เลี้ยวเบนออกมากับมุมที่เลี้ยวเบน (2θ) แบบอัตโนมัติ

โดยผลึกซิงค์ออกไซด์นั้นมีโครงสร้างเป็นแบบเฮกซะโกนอลเวิร์ทไซด์ (Hexagonal wurtzite) ซึ่งมีค่าคงที่แลตทิซ $a=b \neq c$ และมีมุม $\alpha=\beta=90^\circ$ และ $\gamma=120^\circ$ สามารถหาค่าของระยะห่างระหว่างระนาบได้จาก

$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (3)$$

เมื่อจัดรูปสมการของ Bragg และแทนค่าสมการที่ (3) ลงไปจะได้ว่า

$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \frac{4 \sin^2 \theta}{n^2 \lambda^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (4)$$

เมื่อให้ค่า $n = 1$ จะสามารถจัดรูปสมการได้ใหม่เป็น

$$\sin^2 \theta = \left(\frac{\lambda^2}{4}\right) \left[\frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2}\right) + \frac{l^2}{c^2}\right] \quad (5)$$

ผลึกซิงค์ออกไซด์เกิดการเลี้ยวเบนที่ระนาบ (100) ซึ่งสามารถใช้ในการหาค่าคงที่แลตทิซ a ได้โดยแทนค่า $h=1, k=0, l=0$ ลงในสมการที่ (5) แล้วจัดรูปจะได้

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta} \quad (6)$$

และที่ระนาบที่เกิดการเลี้ยวเบน (002) สามารถใช้ในการหาค่าคงที่แลตทิซ c ได้โดยแทนค่า $h=0, k=0, l=2$ ลงในสมการที่ (5) แล้วจัดรูปได้

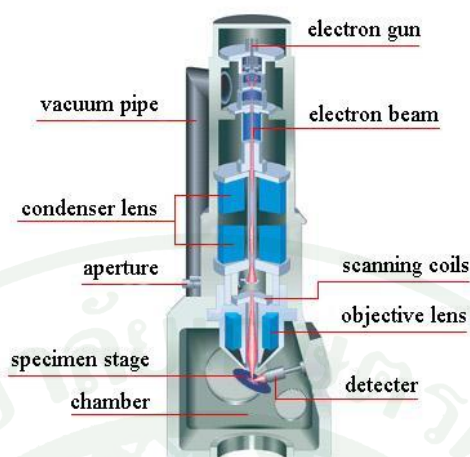
$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta} \quad (7)$$

สมการที่ (6) และ (7) ใช้ในการหาค่าคงที่แลตทิซ a และ c ของผลึกซิงค์ออกไซด์

6. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope: SEM)

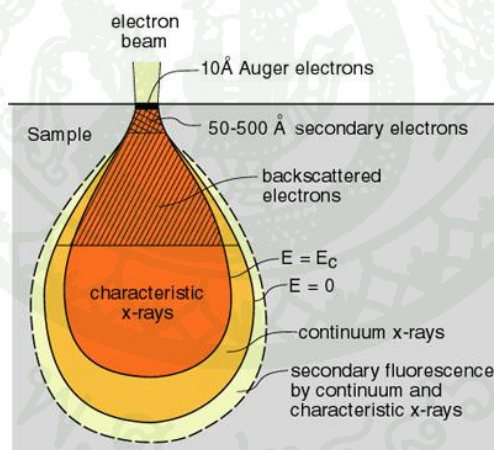
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เป็นกล้องจุลทรรศน์ที่ใช้ electron เป็นแหล่งกำเนิดแสง เป็นเครื่องมือที่ใช้ศึกษาลักษณะพื้นฐานของวัสดุในระดับจุลภาค ซึ่งเป็นรายละเอียดที่เล็กมาก และเนื่องจากข้อจำกัดของกล้องจุลทรรศน์แบบแสงที่มีความยาวคลื่นแสงขนาดใหญ่กว่าลักษณะพื้นฐานบางชนิดที่ต้องการศึกษา และกำลังความสามารถในการแยกชัดของกล้องจุลทรรศน์แบบแสงธรรมดา มีค่าต่ำ ใช้วัตถุเล็กสุดประมาณ 0.2 ไมโครเมตร และให้กำลังขยายสูงสุดไม่เกิน 3000 เท่า ซึ่งไม่สามารถตรวจสอบรายละเอียดของวัตถุที่มีขนาดเล็กมาก ๆ ได้ จึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายสูง มีความสามารถในการแยกชัดดี เนื่องจากมีความยาวคลื่นสั้น เพื่อช่วยในการวิเคราะห์ลักษณะพื้นฐานของวัสดุ โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดมีกำลังขยายมากกว่า 3000 เท่า จนถึงระดับมากกว่า 100000 เท่า และสามารถแจกแจงรายละเอียดของภาพ ซึ่งขึ้นกับลักษณะตัวอย่างได้ ตั้งแต่ 3 ถึง 100 nm อีกทั้งยังสามารถใช้งานร่วมกับเทคนิคการวิเคราะห์อื่น เช่น Energy Dispersive Spectrometry (EDS) และ Wavelength Dispersive Spectrometry (WDS) ที่เป็นข้อมูลทางเคมี จึงทำให้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นที่นิยมใช้กันอย่างกว้างขวางในปัจจุบัน

หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดนั้นคือ ดันกำเนิดอิเล็กตรอน ถูกสร้างจากการจ่ายกระแสไฟฟ้าสูงแก่ขดลวดทั้งสแตท ทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกจากขดลวด จากนั้นอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาจะถูกควบคุมทิศทางภายใต้สนามแม่เหล็ก ซึ่งอาศัยหลักการการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนในสนามแม่เหล็กหรือที่เรียกว่าเลนส์แม่เหล็กทำให้ลำอิเล็กตรอนปฐุมภูมิวิ่งเข้ามากระทบกับชิ้นงาน เกิดอันตรกิริยาของอิเล็กตรอนต่อชิ้นงานหลายแบบ เนื่องจากลำอิเล็กตรอนที่วิ่งมากระทบชิ้นงานมีพลังงานสูง ทำให้อิเล็กตรอนที่หลุดออกจากชิ้นงานมีหลายระดับพลังงาน แบ่งได้เป็น



ภาพที่ 22 ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

ที่มา: ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง (2557)



ภาพที่ 23 บริเวณของอิเล็กตรอนแต่ละชนิดที่หลุดออกมาจากชิ้นงาน

ที่มา: ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง (2557)

อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) เป็นอิเล็กตรอนที่หลุดออกจากชั้นแถบการนำ (Conduction band) หรือแถบพลังงานเวเลนซ์ (Valance band) ซึ่งไม่ต้องใช้พลังงานสูงสามารถหลุด

ออกจากผิวชิ้นงานได้ง่าย บางครั้งเรียกว่าอิเล็กตรอนอิสระ ซึ่งจะมีช่วงพลังงาน 10 ถึง 50 อิเล็กตรอนโวลต์ อิเล็กตรอนชนิดนี้ใช้ในการสร้างภาพที่บริเวณพื้นผิวของชิ้นงาน สำหรับ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

อิเล็กตรอนแบบกระเจิงกลับ (Back scattered electron) เป็นอิเล็กตรอนที่เกิดจากการที่ ลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิวิ่งเข้าชนกับชิ้นงาน โดยสูญเสียพลังงานให้กับอะตอมในชิ้นงานเพียงบางส่วน แล้วเกิดการกระเจิงกลับออกมาจากชิ้นงาน ซึ่งพลังงานของอิเล็กตรอนชนิดนี้จะมีค่าตั้งแต่พลังงานของอิเล็กตรอนปฐมภูมิไปจนถึงพลังงานอิเล็กตรอนทุติยภูมิ ค่าพลังงานต่างๆที่กระเจิงกลับมานั้นจะขึ้นกับเลขมวลอะตอมของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในชิ้นงาน ดังนั้นอิเล็กตรอนชนิดนี้จึงสามารถใช้สร้างภาพที่แสดงความแตกต่างของธาตุได้ โดยแสดงในรูปแบบของความเข้ม และความสว่างของภาพที่เกิดขึ้นในแต่ละบริเวณ ใช้ในการวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในชิ้นงาน

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

7. รามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectroscopy: Raman)

รามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectroscopy) เป็นเทคนิคที่ใช้เพื่อตรวจสอบและศึกษาโครงสร้างของโมเลกุลของสารได้ทั้งในสถานะของแข็ง ของเหลว หรือแก๊ส โดยศึกษาการเลื่อนของการสั่นหรือการหมุนของหมู่ฟังก์ชันของโมเลกุลของสารนั้น ๆ โดยมีความแตกต่างจากเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Infrared spectroscopy) ตรงกระบวนการที่เกิดขึ้นระหว่างรังสีคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้ากับโมเลกุลของสาร โดยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีเกิดจากกระบวนการดูดกลืนช่วงคลื่นอินฟราเรดของโมเลกุล จึงเป็นการวัดการดูดกลืนช่วงคลื่นอินฟราเรดที่ทำให้เกิดการเลื่อนของการสั่นของโมเลกุลและมีผลต่อการสั่นของพันธะโมเลกุล ในขณะที่เทคนิครามานสเปกโทรสโกปีเป็นการวัดการกระเจิงของคลื่นแสงโดยที่เมื่อคลื่นแสงที่มีความถี่เดียว (monochromatic radiation) ชนกับโมเลกุลที่เป็นการชนแบบไม่ยืดหยุ่น (inelastic collision) เกิดการเปลี่ยนแปลงที่ทำให้โมเลกุลรับพลังงานเพิ่มขึ้นหรือลดลงเท่ากับระดับพลังงานของการสั่นหรือการหมุนเกิดการกระเจิงแสงโดยคายพลังงานที่มีความถี่ต่าง ๆ กันเรียกว่า การกระเจิงแสงแบบรามาน (Raman scattering)

รามานสเปกตรัมจะพล็อตระหว่างความเข้มของการกระเจิงแบบรามานกับความถี่ที่เลื่อนไปจากความถี่ของแสงเลเซอร์ที่ใช้ในการกระตุ้น (frequency shift หรือ Raman shift, Δcm^{-1}) และได้แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงาน ความถี่ของรังสีคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าหรือความยาวคลื่นในสมการที่ (8)

$$\Delta E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \quad (8)$$

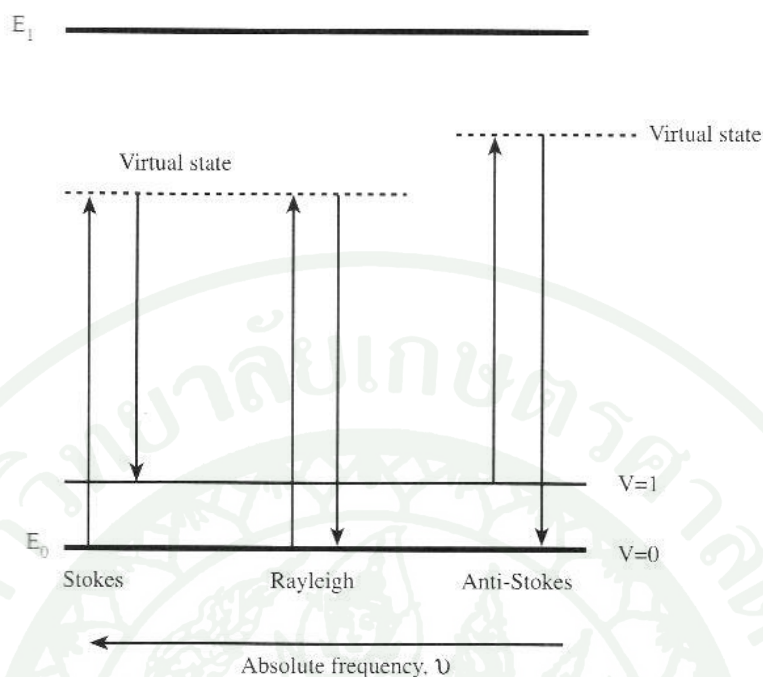
ΔE เป็นพลังงานที่ทำให้เกิดการแทนที่ของการสั่นหรือการหมุนของโมเลกุล

c เป็นความเร็วของแสง

λ เป็นความยาวคลื่นแสง

7.1 หลักการทำงานของรามานสเปกโทรสโกปี

รามานสเปกโทรสโกปีเป็นการวัดการกระเจิงของคลื่นแสงช่วงเลขคลื่นระหว่าง $3600 - 50 \text{ cm}^{-1}$ เกิดจากคลื่นแสงเลเซอร์ที่มีความถี่เดียว (V_0) และมีความเข้มสูง อาจเป็นคลื่นแสงในช่วง ยูวี – วิสิเบิล หรืออินฟราเรดย่านใกล้ก็ได้ เกิดการชนกับ โมเลกุล ทำให้โมเลกุลรับพลังงานสูงขึ้น (hV_0) ไปอยู่ที่ระดับพลังงานกึ่งสถานะเร้า (excited virtual state) ซึ่งเป็นระดับพลังงานที่อยู่ระหว่างสถานะพื้นของระดับพลังงานอิเล็กตรอนิกส์ (E_0) และสถานะเร้าของระดับพลังงานอิเล็กตรอนิก (E_1) ดังแสดงในภาพที่ 24 ระดับของพลังงานกึ่งสถานะเร้าจะขึ้นกับพลังงานของแสงเลเซอร์และพลังงานของโมเลกุล พบว่าพลังงานของแสงเลเซอร์ประมาณ 10^{-4} ส่วน ทำให้เกิดการชนแบบไม่สูญเสียพลังงานที่เรียกว่าการชนแบบยืดหยุ่น (elastic collision) และทำให้เกิดการกระเจิงแสงที่มีพลังงานเท่ากับพลังงานของคลื่นแสงเลเซอร์ เรียกว่า การกระเจิงแบบเรย์ลี (Rayleigh scattering) ในขณะที่พลังงานแสงเลเซอร์ประมาณ 10^{-9} ส่วน ทำให้เกิดการชนแบบไม่ยืดหยุ่น (inelastic collision) เกิดการเปลี่ยนแปลงของพลังงานที่ทำให้โมเลกุลรับพลังงานเพิ่มขึ้นหรือลดลงเท่ากับระดับพลังงานของการสั่นหรือการหมุน และเกิดการกระเจิงแสงโดยคายพลังงานแสงที่มีความถี่ต่าง ๆ กันเรียกว่า การกระเจิงแบบรามาน (Raman scattering) มี 2 รูปแบบ ดังแสดงในภาพที่ 24 โดยรูปแบบแรกมีรูปแบบเป็นเส้นสโตกส์ (Stokes line) จะมีเส้นสเปกตรัมที่มีความถี่ต่ำกว่าความถี่ของคลื่นแสงเลเซอร์ เกิดจากการชนระหว่างโฟตอนกับโมเลกุลที่อยู่ในสถานะพื้นที่มีระดับพลังงานการสั่น ($V=0$) ความถี่ของสเปกตรัมของเส้นสโตกส์จะเลื่อนไปทางความถี่ของคลื่นสีแดง (red shift) ส่วนรูปแบบที่สองมีรูปแบบเป็นเส้นแอนติสโตกส์ (anti-Stokes line) จะมีเส้นสเปกตรัมที่มีความถี่สูงกว่าความถี่ของคลื่นแสงเลเซอร์ เกิดจากการชนระหว่างโฟตอนกับโมเลกุลที่อยู่ในสถานะพื้นที่มีระดับพลังงานการสั่น ($V=1$)



ภาพที่ 24 ไคอะแกรมกระบวนการเกิด Rayleigh และ Raman

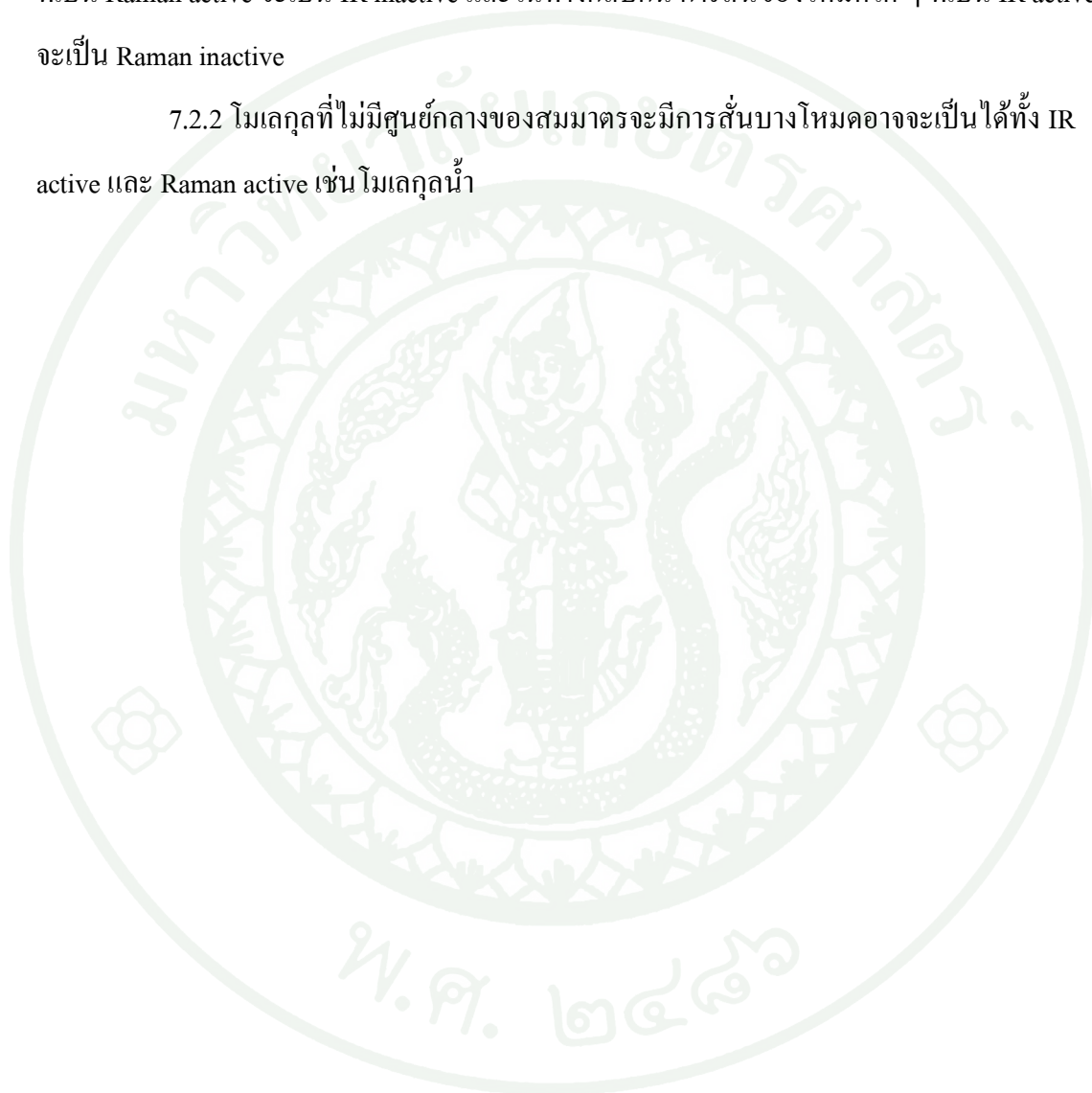
ที่มา: แม้น (2554)

ความถี่ของสเปกตรัมของเส้นแอนติสโตกส์จะเลื่อนไปทางความถี่ของคลื่นสีน้ำเงิน (blue shift) เนื่องจากที่ระดับพลังงานการสั่นที่สถานะพื้น $V=0$ จะมีจำนวนโมเลกุลมากกว่าที่ระดับพลังงานการสั่นที่สถานะกระตุ้นหรือถึงสถานะกระตุ้น $V=1$ จึงทำให้เส้นสโตกส์เข้มของการกระเจิงแบบรามานสูงกว่าเส้นแอนติสโตกส์ที่มีความถี่เลื่อนไปเท่ากัน ดังนั้นในเทคนิครามานสเปกโทรสโกปีจึงเลือกใช้สเปกตรัมของเส้นสโตกส์มากกว่าสเปกตรัมของเส้นแอนติสโตกส์ ยกเว้นในกรณีที่มีการรบกวนจากการเกิดฟลูออเรสเซนซ์ในสารที่เกิดฟลูออเรสเซนซ์ได้ง่าย ที่อาจใช้วิธีการกระเจิงแบบแอนติสโตกส์แทน

7.2 กฎการเลือก (Rule of Mutual)

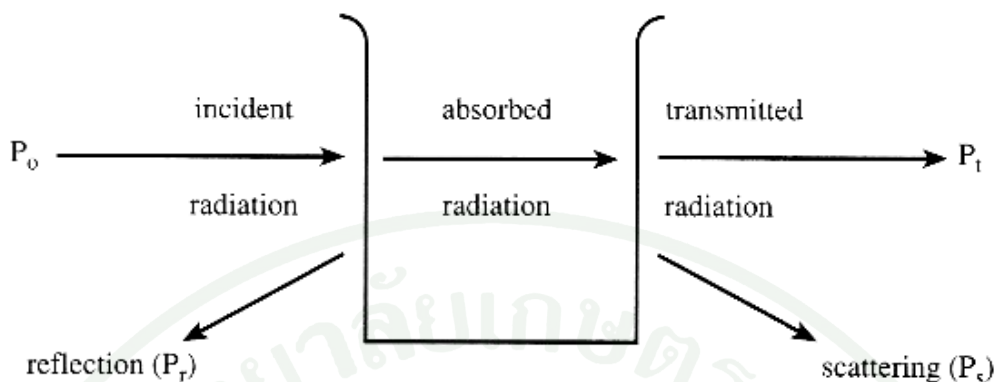
7.2.1 ถ้าโมเลกุลมีศูนย์กลางของสมมาตร (center of symmetry) การสั่นของโหมดใด ๆ ที่เป็น Raman active จะเป็น IR inactive และในทางกลับกัน การสั่นของโหมดใด ๆ ที่เป็น IR active จะเป็น Raman inactive

7.2.2 โมเลกุลที่ไม่มีศูนย์กลางของสมมาตรจะมีการสั่นบางโหมดอาจจะเป็นได้ทั้ง IR active และ Raman active เช่น โมเลกุลน้ำ



8. เครื่องอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลสเปกโตรสโกปี (Ultraviolet-Visible spectroscopy: UV-Vis)

การดูดกลืนแสงหรือรังสีที่อยู่ในช่วงอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิล ซึ่งอยู่ในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 190 – 800 nm ของสารเคมีนั้น ส่วนใหญ่ได้แก่สารพวกสารอินทรีย์ (Organic compound) หรือสารประกอบเชิงซ้อน (Complex compound) หรือสารอนินทรีย์ (Inorganic compound) ทั้งที่มีสีและไม่มีสี สมบัติดังกล่าวนี้นำมาใช้เป็นวิธีวิเคราะห์ทั้งเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพอย่างกว้างขวาง เพราะวิธีนี้ให้ความเที่ยงและแม่นยำ และมีสภาพไว (Sensitivity) สูง โดยอาจทำการวิเคราะห์ที่อยู่ในรูปของธาตุหรือโมเลกุลก็ได้ แต่ในกรณีที่จะนำไปใช้พิสูจน์ว่าสารตัวอย่างนั้นเป็นสารอะไร มีโครงสร้างอย่างไร อาจจะต้องใช้เทคนิคอย่างอื่นเข้าช่วยด้วย เพื่อให้เกิดความแน่ใจ เช่น การใช้เทคนิคทาง IR หรือ NMR spectroscopy เป็นต้น โดยทั่วไป เทคนิควิเคราะห์นี้บางครั้งนิยมเรียกว่า ยูวี – วิสิเบิล สเปกโตรโฟโตเมตรี ถ้าสารที่นำมาทำการวิเคราะห์มีสีหรือทำให้เกิดสีขึ้น สารนั้นจะดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิล อาจเรียกว่า คัลเลอร์เมตรี (Colorimetry) เมื่อให้ลำแสงเคลื่อนที่อย่างต่อเนื่องกัน (Continuous beam of radiation) ผ่านเข้าไปในวัตถุใด จะพบว่าแสงบางส่วนถูกดูดกลืน บางส่วนเกิดการสะท้อน บางส่วนกระเจิง และบางส่วนทะลุออกไป ดังภาพที่ 25 ถ้าให้แสงที่ทะลุออกไปนั้นผ่านเข้าเครื่องกระจายแสง (เช่น ปริซึม หรือ เกรตติง) จะเห็นว่าสเปกตรัมหายไปส่วนหนึ่ง ส่วนที่หายไปนี้ เรียกว่า Absorption spectrum พลังงานที่ดูดกลืนไปนั้นจะทำให้โมเลกุลหรืออะตอมเปลี่ยนระดับพลังงานจากสถานะพื้น (ground state) ไปยังสถานะกระตุ้น (excited state)



ภาพที่ 25 การเกิดอันตรกิริยาของสารเคมีต่อการแผ่รังสีหรือแสง

ที่มา: แม้น (2554)

8.1 หลักการทำงานของ UV-Vis

เครื่อง UV-Vis นั้นจะทำการวัดการดูดกลืนแสงในช่วง ยูวี – วิสิเบิล โดยจะปล่อยแสงที่อยู่ในช่วง ยูวี – วิสิเบิล (ความยาวคลื่นอยู่ในช่วงประมาณ 200 – 800 nm) ผ่านเข้าไปในโมเลกุลของสาร สารนั้นจะดูดกลืนแสงเฉพาะบางช่วงทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในโมเลกุลทำให้อิเล็กตรอนของโมเลกุลไปอยู่ในระดับชั้นพลังงานที่สูงขึ้นกว่าเดิม พลังงานที่โมเลกุลดูดเข้าไปขึ้นอยู่กับความยาวคลื่นของแสงนั้น โดยอิเล็กตรอนที่เกิดการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานนั้นคืออิเล็กตรอนวงนอกสุด และพลังงานที่อิเล็กตรอนได้รับจะมีค่าเท่ากับ $E = h\nu$

8.2 กฎการดูดกลืนแสง

8.2.1 กฎของแลมเบิร์ต (Lambert's law) กล่าวว่า “แสงที่มีความยาวคลื่นเดียวผ่านตัวกลางเนื้อเดียว สัดส่วนของความเข้มแสงที่ถูกดูดกลืน ไม่ขึ้นอยู่กับความเข้มของแสง แต่จะขึ้นอยู่กับ

กับความหนาของตัวกลาง” ดังนั้นตัวกลางชนิดเดียวกันที่มีความหนาแน่นเท่ากัน จะดูดกลืนพลังงานแสงได้เท่ากัน ซึ่งการดูดกลืนแสงเป็นไปตามสมการที่ (9)

$$\log \frac{I_0}{I} = \frac{k}{2.303} b \quad (9)$$

เมื่อ

I_0 = ความเข้มของแสงเมื่อเริ่มตกกระทบสาร

I = ความเข้มของแสงหลังผ่านสารตัวกลาง

b = ความหนาของตัวกลาง

k = ค่าคงตัวปฏิกิริยา (proportional constant)

8.2.2 กฎของเบียร์ (Beer's law) กล่าวว่า “อัตราการลดลงของความเข้มของแสงที่ถูกดูดกลืน เป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสาร”

8.2.3 กฎของเบียร์-แลมเบิร์ต (Beer – Lambert's law) เมื่อนำกฎของแลมเบิร์ตและกฎของเบียร์มารวมเข้าด้วยกันจะได้เป็นกฎของเบียร์-แลมเบิร์ต กล่าวได้ว่า “ความเข้มของแสงที่ถูกดูดกลืนขึ้นอยู่กับความเข้มข้นและความหนาของสารตัวกลาง” เขียนสมการได้ว่า

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc \quad (10)$$

เมื่อ

A = ค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance)

ϵ = ค่าโมลาร์แอบซอร์ปทิวิตี (molar absorptivity)

C = ความเข้มข้นของสารละลายหน่วย mol/l หรือ molar

จากค่าการส่องผ่านแสง (transmittance, T)

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (11)$$

จะได้
$$A = -\log \frac{I}{I_0} = -\log T \quad (12)$$

8.2.4 ข้อจำกัดในการใช้กฎของเบียร์-แลมเบิร์ต

กฎของเบียร์-แลมเบิร์ตจะใช้ไม่ได้เมื่อค่า Absorbance ที่วัดได้ไม่เป็นปฏิกิริยาโดยตรงกับความเข้มข้น เมื่อเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Absorbance กับความเข้มข้น จะไม่ได้เส้นตรง โดยสาเหตุของการเบี่ยงเบนจากกฎของเบียร์-แลมเบิร์ต อาจเกิดจากสมดุลเคมีทำให้ความเข้มข้นของสารในระบบเปลี่ยน, ความเข้มข้นของสารละลายสูงเกินไป, ปฏิกิริยาสมดุลเคมีเปลี่ยนเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยน หรือตัวทำละลายบางชนิดอาจดูดกลืนแสงในช่วง UV-Vis

8.3 วิธีวิเคราะห์ที่นิยมใช้กันโดยทั่วไปมีดังนี้

ในการฉีสารตัวอย่างมีสารที่จะวิเคราะห์เพียงสารเดียว อาจใช้วิธีทำกราฟมาตรฐาน โดยเตรียมสารละลายมาตรฐานที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ กันแล้วนำไปวัดค่าแอมซอร์เบ้นซ์ที่ $\lambda_{\max}$ โดยเทียบกับ Blank นำผลที่ได้มาเขียนกราฟระหว่างค่าแอมซอร์เบ้นซ์กับความเข้มข้น จะได้กราฟเป็นเส้นตรง เมื่อวัดค่าแอมซอร์เบ้นซ์ของสารตัวอย่างได้ ก็จะหาปริมาณของสารที่จะวิเคราะห์ได้โดยอ่านจากกราฟมาตรฐานและลักษณะของสเปกตรัม ในปัจจุบันนี้เครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์จะมีไมโครโปรเซสเซอร์หรือไมโครคอมพิวเตอร์ประกอบอยู่ด้วย ใช้ทั้งในการควบคุม เก็บข้อมูล คำนวณผล และรายงานผล ทำให้สะดวกต่อนักวิเคราะห์ขึ้นอย่างมาก

8.4 การหาค่าความกว้างของช่องว่างแถบพลังงาน

ในการคำนวณหาค่าความกว้างของช่องว่างแถบพลังงาน (band gap) นั้น สามารถหาได้จากผลของเครื่อง UV-Vis โดยเริ่มจากการหาค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืน (absorption coefficient:

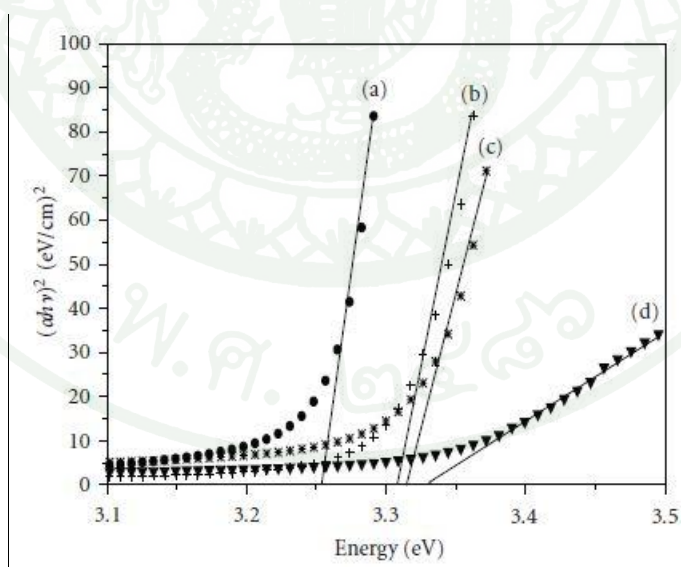
α) จากสมการ

$$\alpha = 4\pi A/\lambda \quad (13)$$

เมื่อ A = ค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance)

λ = ค่าความยาวคลื่นแสงในหน่วย nm

จากนั้นพล็อตกราฟระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับ $h\nu$ แล้วลากเส้นตรงทับเส้นพิกของกราฟลงมาตัดกับแกน x ดังภาพที่ 26 โดยจุดตัดแกน x จะเป็นค่าของช่องว่างแถบพลังงานของสารตัวอย่าง



ภาพที่ 26 ตัวอย่างการหาค่าช่องว่างแถบพลังงาน

ที่มา: Kashyout (2010)

9. เครื่องโฟโตลูมิเนสเซนซ์สเปกโทรสโกปี (Photoluminescence spectroscopy: PL)

การเปล่งแสง (Luminescence) ของสารบางชนิดจัดว่าเป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นค่อนข้างพิเศษ สามารถนำไปใช้ในการตรวจสอบหรือตรวจพิสูจน์ชนิดของสารนั้น ๆ ได้ ในปัจจุบันนี้ได้กลายเป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์ทางเคมีได้อย่างดี

Luminescence spectroscopy ได้กลายเป็นเทคนิคที่สำคัญและใช้กันอย่างกว้างขวางในการวิเคราะห์เคมีเนื่องเป็นวิธีการวิเคราะห์ที่มีสภาพไวสูง มีลักษณะเฉพาะ แต่ค่อนข้างจะจำกัดกว่าเทคนิคทางยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรสโกปี ซึ่งใช้งานได้กว้างขวางและนิยมใช้กว่ามาก ชนิดของการเปล่งแสง

การเปล่งแสงมีด้วยกันหลายชนิด ทั้งนี้แล้วแต่แหล่งของพลังงานที่ทำให้โมเลกุลไปอยู่ที่สถานะกระตุ้น (excited state) เช่น โมเลกุลที่เกิดอันตรกิริยากับโฟตอนของการแผ่รังสีคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า ทำให้เกิด luminescent molecules เรียกว่า photoluminescence ซึ่งมีการแยกออกได้เป็นการวาวแสง (fluorescence) และการเรืองแสง (phosphorescence) ทั้งสองปรากฏการณ์นี้แตกต่างกันที่กระบวนการกลับมาสู่สถานะพื้นใหม่ ถ้าหากโมเลกุลของสารนั้นได้รับพลังงานจากปฏิกิริยาเคมี เรียกว่า chemical luminescence หรือ chemiluminescence และถ้าโมเลกุลได้รับพลังงานจากอนุภาคที่มีพลังงานสูงไปเป็นโมเลกุลที่สถานะกระตุ้น เรียกว่า radioluminescence นอกจากนี้ยังมี bioluminescence หรือ thermoluminescence เป็นต้น เฉพาะ photoluminescence เท่านั้นที่ได้รับความนิยมใช้เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ทางเคมีอย่างกว้างขวาง ที่มีข้อได้เปรียบด้านสภาพความไวหรือเซนซิวิตี มีลักษณะเฉพาะ (selectivity) และวิเคราะห์ได้ในช่วงความเข้มข้นที่กว้าง

9.1 หลักการของ PL

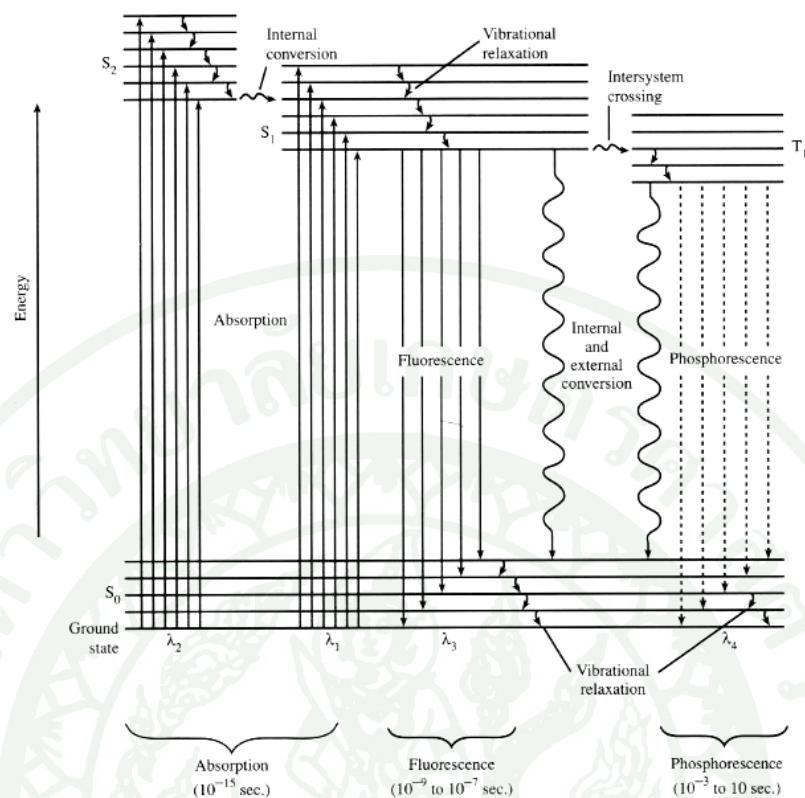
โฟโตลูมิเนสเซนซ์เป็นกระบวนการไปสู่สถานะกระตุ้นและการกลับสู่สถานะพื้น (Excitation-deexcitation process) โดยมีโฟตอนเข้าไปเกี่ยวข้อง คือ มีการดูดกลืนโฟตอนและให้โฟตอนออกมาเนื่องจากการะบวนการที่เกิดขึ้นจะต้องแข่งกัน ดังนั้นอัตราการเกิดของกระบวนการเหล่านี้มีความสำคัญ

9.1.1 กระบวนการกระตุ้น (Excitation)

เมื่อโมเลกุลดูดกลืนพลังงานจากการแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าขึ้นไปอยู่ที่สถานะกระตุ้น (excited state) และจะต้องมีกลไกอะไรสักอย่างที่จะต้องลดพลังงานที่มากเกินไปลงมาสู่สถานะพื้น (ground state)

9.1.2 กระบวนการกลับสู่สถานะพื้น (Deactivation Process)

โมเลกุลที่อยู่ในสถานะกระตุ้นจะกลับสู่พื้นโดยกระบวนการต่าง ๆ ได้หลายแบบ จากภาพที่ 27 การปล่อยโฟตอนมีสองแบบ ได้แก่ การวาวแสงและการเรืองแสงแทนด้วยลูกศรในแนวดิ่ง ขั้นตอนการคาย (ปล่อย) พลังงานแบบอื่นแทนด้วยลูกศรแบบคลื่น กระบวนการนี้ไม่มีการปล่อยรังสีออกมา การกลับสู่สถานะพื้นเป็นวิธีการหนึ่งที่ลดระดับพลังงานของสถานะกระตุ้น ถ้าการกลับสู่สถานะพื้นโดยการปล่อยรังสีฟลูออเรสเซนซ์ (วาวแสง) เกิดขึ้นรวดเร็วกว่ากระบวนการคายพลังงานแบบไม่ให้รังสี



ภาพที่ 27 แผนภาพแสดงระดับพลังงาน Jablonski อธิบายถึง absorption, Fluorescence, Phosphorescence, vibrational relaxation, internal conversion, external conversion และ intersystem crossing ในโมเลกุล

ที่มา: แม้น (2554)

9.1.3 ผลของสภาพแวดล้อม (Environment effect)

สภาพแวดล้อมนั้นสามารถสร้างผลกระทบต่อการเกิดฟลูออเรสเซนซ์ โดยสภาพแวดล้อมดังกล่าวประกอบด้วยผลของตัวทำละลาย, ผลกระทบของอุณหภูมิ, ผลของการเปลี่ยนแปลง pH, ผลของการเกิดพันธะไฮโดรเจน, ผลจากออกซิเจนที่อยู่ในสาร, ผลจากสารเคมีอื่นๆ ที่เจือปน และผลของความเข้มข้นที่มีต่อความเข้มฟลูออเรสเซนซ์ จากผลของสภาพแวดล้อมนี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติของสารได้ เช่นการหาออกซิเจนที่อยู่ในสาร หรือการศึกษาผลกระทบของปริมาณสารที่เจือปนต่อคุณสมบัติต่อการเกิดฟลูออเรสเซนซ์นี้ได้

อุปกรณ์และวิธีการ

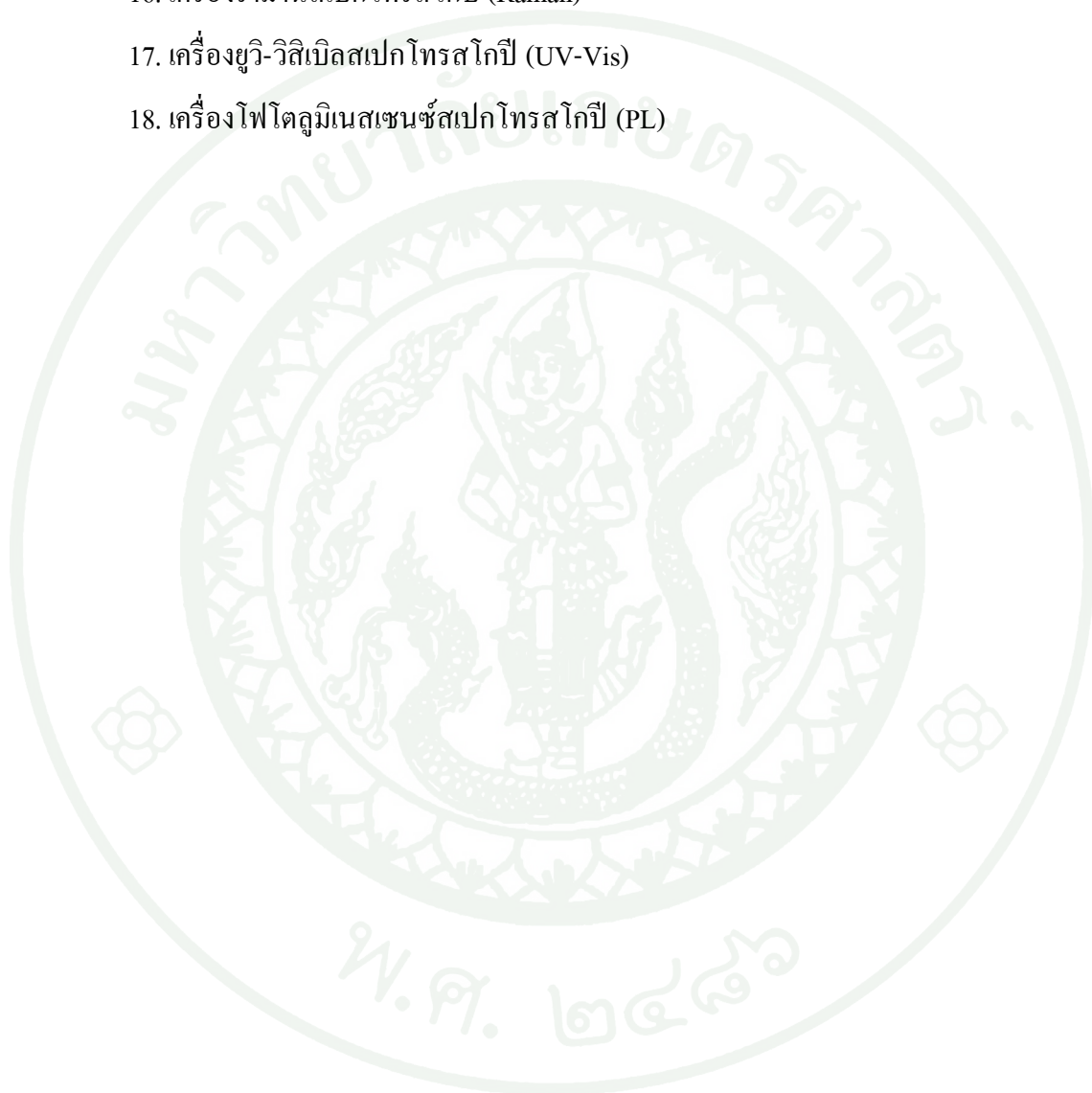
สารเคมี

1. ซิงค์ไนเตรท เฮกซะไฮเดรต (Zinc Nitrate Hexahydrate: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
2. แอนติโมนีไตรคลอไรด์ (Antimony Trichloride: SbCl_3)
3. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium Hydroxide: NaOH)
4. เอทิลีนไดอะมีน เตตระอะซีติก อะซิด (Ethylenediamine Tetraacetic Acid (EDTA):
 $[\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2]_2$)
5. น้ำกลั่น 3A
6. เอทานอล (Ethanol)

อุปกรณ์

1. ปีกเกอร์ขนาดต่างๆ
2. ช้อนตักสาร
3. กระดาษชั่งสาร
4. หลอดหยดสาร
5. ฟิเอชมิเตอร์
6. ถังมือยาง
7. เครื่องกวนสารแบบแผ่นความร้อน (Hotplate stirrer)
8. แท่งแม่เหล็กสำหรับกวนสาร (Magnetic bar)
9. Teflon-lined stainless steel autoclave
10. เตาเผาสาร
11. ครกบดสาร
12. เครื่องอัดเม็ด

13. เครื่องชั่งดิจิทัลความละเอียด 0.0001 (g)
14. เครื่องตรวจวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)
15. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)
16. เครื่องรามานสเปกโทรสโกปี (Raman)
17. เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-Vis)
18. เครื่องโฟโตลูมิเนสเซนซ์สเปกโทรสโกปี (PL)



วิธีการ

1. คำนวณปริมาณสารเคมีที่ใช้ในหน่วย กรัม

คำนวณปริมาณสารที่ใช้จากสมการ

$$g = \frac{MCV}{1000} \quad (14)$$

โดยที่

g = ปริมาณของสารเคมีที่ใช้ในหน่วยกรัม (g)

M = น้ำหนักโมเลกุลของสารที่ใช้ในหน่วยกรัมต่อโมล (g/mol)

C = ความเข้มข้นของสารละลายในหน่วยโมลต่อลิตร (mol/l)

V = ปริมาณของตัวทำละลาย(ในที่นี้ได้แก่น้ำกลั่น DI)ในหน่วยมิลลิลิตร (ml)

1.1 ตัวอย่างการคำนวณปริมาณสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์

ใช้ $Zn(NO_3)_2$ ($M = 297.46$ g/mol) ความเข้มข้น 0.5 mol/l ละลายในน้ำกลั่น DI 50 ml
กับใช้ $NaOH$ ($M = 40$ g/mol) ความเข้มข้น 10 mol/l ละลายในน้ำกลั่น DI 50 ml และใช้ $EDTA$ ($M = 297.25$ g/mol) ความเข้มข้น 0.01 mol/l ละลายในน้ำกลั่น DI 10 ml

คำนวณปริมาณสาร $Zn(NO_3)_2$ ในหน่วยกรัม

$$\frac{297.46 \times 0.5 \times 50}{1000} = 7.4365 \text{ g}$$

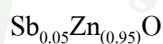
คำนวณปริมาณสาร NaOH ในหน่วยกรัม

$$\frac{40 \times 10 \times 50}{1000} = 20 \text{ g}$$

คำนวณปริมาณสาร EDTA ในหน่วยกรัม

$$\frac{297.25 \times 0.01 \times 50}{1000} = 0.0297 \text{ g}$$

1.2 ตัวอย่างการคำนวณปริมาณสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์เจือด้วยพลวง



ใช้ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ($M = 297.46 \text{ g/mol}$) และ SbCl_3 ($M = 228.11 \text{ g/mol}$) ในอัตราส่วน 95:5 ความเข้มข้นรวม 0.5 mol/L ละลายในน้ำกลั่น DI 50 ml กับใช้ NaOH ($M = 40 \text{ g/mol}$) ความเข้มข้น 10 mol/l ละลายในน้ำกลั่น DI 50 ml และใช้ EDTA ($M = 297.25 \text{ g/mol}$) ความเข้มข้น 0.01 mol/l ละลายในน้ำกลั่น DI 10 ml

คำนวณปริมาณสาร $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ในหน่วยกรัม

$$\frac{297.46 \times 0.5 \times 50 \times 0.95}{1000} = 7.0884 \text{ g}$$

คำนวณปริมาณสาร SbCl_3 ในหน่วยกรัม

$$\frac{228.11 \times 0.5 \times 50 \times 0.05}{1000} = 0.2851 \text{ g}$$

คำนวณปริมาณสาร NaOH ในหน่วยกรัม

$$\frac{40 \times 10 \times 50}{1000} = 20 \text{ g}$$

คำนวณปริมาณสาร EDTA ในหน่วยกรัม

$$\frac{297.25 \times 0.01 \times 50}{1000} = 0.0297 \text{ g}$$

ตารางที่ 1 ปริมาณสารที่ใช้ในการเตรียมสารซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยพลวง

ตัวอย่าง	$\text{Sb}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{O}$	ปริมาณสารที่ใช้	
		$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \text{ (g)}$	$\text{SbCl}_3 \text{ (g)}$
1	x = 0.00	7.4370	0.0000
2	x = 0.05	7.0652	0.2851
3	x = 0.10	6.6933	0.5702
4	x = 0.15	6.3215	0.8554
5	x = 0.20	5.9496	1.1406
6	x = 0.25	5.5778	1.4257
7	x = 0.30	5.2059	1.7108
8	x = 0.35	4.8341	1.9960
9	x = 0.40	4.4622	2.2811
10	x = 0.45	4.0904	2.5662
11	x = 0.50	3.7185	2.8514

2. การชั่งสารและการละลายสาร

นำสารเคมีไปชั่งให้ได้ปริมาณสารตามที่คำนวณได้จากขั้นตอนที่ 1 ด้วยเครื่องชั่งดิจิทัล ความละเอียด 0.0001 g จากนั้นนำสารเคมีที่ชั่งได้ไปผสมน้ำกลั่น 3A ตามปริมาณที่ใช้คำนวณจากขั้นตอนที่ 1 แล้วคนจนสารเคมีละลายกับน้ำจนหมด

3. การผสมสารและการกวนสาร

นำสารละลายทั้งหมด ผสมใส่ปิกเกอร์ใบเดียวกันบนเครื่อง Hotplate stirrer จากนั้นใส่แท่งแม่เหล็กลงไป แล้วทำการเปิดเครื่องให้เครื่องกวนสารที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลาครึ่งชั่วโมง

4. การหยดสารละลาย NaOH และวัดค่า pH

หลังจากกวนสารละลายไว้ครึ่งชั่วโมง จึงเริ่มหยดสารละลาย NaOH ลงไปในขณะที่ยังคงกวนสารอยู่ พร้อมกับค่อย ๆ วัดค่า pH ด้วย pH meter จนได้ค่า $\text{pH} = 8$

5. การทำไฮโดรเทอร์มอล

ในขั้นตอนนี้จะนำสารละลายที่ได้จากขั้นตอนที่ 4 มาใส่ใน Autoclave แล้วปิดให้สนิทเพื่อไม่ให้สารหรือน้ำระเหยออกมาได้ขณะเผา จากนั้นจึงนำไปเผาที่อุณหภูมิ $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 20 ชั่วโมง

6. การล้างสาร

นำสารที่ได้จากการไฮโดรเทอร์มอลมาล้าง โดยการเทน้ำกลั่นลงไป แล้วรอให้สารตกตะกอน จึงค่อย ๆ เทน้ำออกให้หมด ทำซ้ำหลาย ๆ ครั้งจนได้ $\text{pH} 7$

7. การอบให้เป็นผง

นำสารที่ล้างแล้วใส่บีกเกอร์แล้วอบในเตาเผาจนกว่าสารจะแห้ง ด้วยอุณหภูมิ 110 °C

8. การเก็บสารและการวิเคราะห์ผล

เมื่อได้สารจากขั้นตอนที่ 7 ให้ค่อย ๆ ขูดสารออกจากบีกเกอร์จะได้สารซึ่งคือออกไซด์ออกมา แล้วเก็บใส่ในภาชนะที่มิดชิด ไม่ให้มีฝุ่นละอองเล็ดรอดเข้าไปปะปนอยู่ได้

9. การเตรียมสารตัวอย่างเพื่อใช้ในการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

ในการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดนั้น สารที่ไม่นำไฟฟ้าหรือนำไฟฟ้าได้ไม่ดีจำเป็นจะต้องทำการเคลือบด้วยทอง เพื่อให้ตัวอย่างสามารถนำไฟฟ้าได้ดีขึ้นและสามารถถ่ายภาพออกมาได้ชัดเจนมากขึ้น โดยการเคลือบทองนั้นสามารถเตรียมได้โดยเริ่มจากนำแผ่นคาร์บอนที่มีมีกาวทาอยู่ทั้งสองหน้าติดกับแท่นวางตัวอย่าง (stub) จากนั้นโรยผงตัวอย่างที่ทำการอบจนแห้งสนิทลงไปในบนแผ่นคาร์บอนอีกด้านหนึ่งที่เหลือ แล้วจึงทำการเคลือบทองด้วยเครื่อง gold sputter หลังจากเคลือบด้วยทองจนได้ความหนาพอประมาณก็สามารถนำตัวอย่างนี้วิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดได้ทันที

10. การเตรียมสารตัวอย่างเพื่อใช้ในการวิเคราะห์ด้วยเครื่องตรวจวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

ในเตรียมสารสำหรับการวิเคราะห์สารด้วยเครื่องตรวจวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์นี้ เริ่มจากการนำสารตัวอย่างที่อบจนแห้งสนิทมาบดจนละเอียด จากนั้นเทสารลงไปในบนแท่นสำหรับใส่สารในการตรวจวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ให้เต็ม แล้วใช้กระจกสไลด์กดบริเวณผิวหน้าด้านบนของสารให้เรียบ และยังช่วยให้สารถูกอัดแน่นขึ้น จากนั้นสามารถนำไปวัดด้วยเครื่องตรวจวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ได้ทันที

11. การเตรียมสารตัวอย่างเพื่อใช้ในการวิเคราะห์ด้วยเครื่องรามานสเปกโทรสโกปี เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี และเครื่องโฟโตลูมิเนสเซนซ์สเปกโทรสโกปี

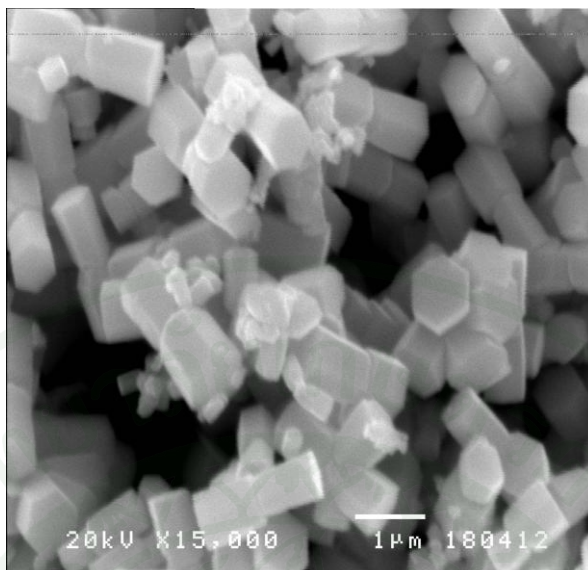
ในการวิเคราะห์สารตัวอย่างด้วย เครื่องรามานสเปกโทรสโกปี เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี และเครื่องโฟโตลูมิเนสเซนซ์สเปกโทรสโกปีนั้น ใช้วิธีการเตรียมสารวิธีเดียวกัน คือการนำสารตัวอย่างที่ได้มาอัดเป็นเม็ด โดยเริ่มจากการนำสารตัวอย่างที่อบจนแห้งสนิทไปบดจนละเอียด จากนั้นชั่งสารตัวอย่างออกมา 0.15 มิลลิกรัม แล้วนำสารเทลงไปในเบ้าโลหะสำหรับอัดเม็ด ใช้ความดันในการอัด 50 kg/cm^2 แล้วทิ้งไว้ 10 นาที เมื่อนำสารออกจากเบ้าโลหะจะได้สารที่มีลักษณะเป็นเม็ด ความหนาประมาณ 0.5 มิลลิเมตร นำเม็ดสารที่ได้นี้ไปทำการวิเคราะห์ด้วย เครื่องรามาน สเปกโทรสโกปี เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี และเครื่องโฟโตลูมิเนสเซนซ์สเปกโทรสโกปีต่อไป

ผลและวิจารณ์

จากการใช้เทคนิคไฮโดรเทอร์มอลในการสังเคราะห์สารซิงค์ออกไซด์และสารซิงค์ออกไซด์เจือด้วยพลวง ซึ่งมีสูตรเคมีเป็น $\text{Sb}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ เมื่อ $x = 0 - 0.5$ ค่า pH ที่ใช้คือ 8 และทำไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 150°C เป็นเวลา 20 ชั่วโมง ซึ่งสารที่ได้จะถูกนำไปวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้าง และสมบัติเชิงแสง ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) เครื่องตรวจวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) เครื่องรามานสเปกโทรสโกปี (Raman) เครื่องโฟโตลูมิเนสเซนซ์สเปกโทรสโกปี (PL) และเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-Vis) ซึ่งให้ผลดังต่อไปนี้

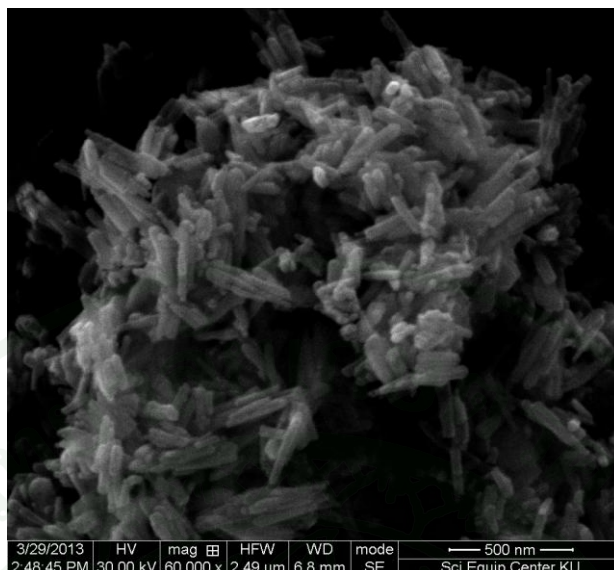
1. ผลจากการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM)

จากการวิเคราะห์โครงสร้างสารซิงค์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์เจือด้วยพลวง ตามสูตรเคมี $\text{Sb}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0 - 0.5$) ด้วยภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ด้วยกำลังขยาย 15,000 เท่า และ 60,000 เท่า ซึ่งได้ภาพถ่ายของสารตัวอย่างที่เป็นสารซิงค์ออกไซด์ดังภาพที่ 28 จากภาพจะพบว่า มีรูปร่างแบบแท่งหกเหลี่ยมเฮกซะโกนอล (hexagonal) มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 600 – 700 nm พื้นผิวเรียบ ปรากฏเป็นเหลี่ยมชัดเจน

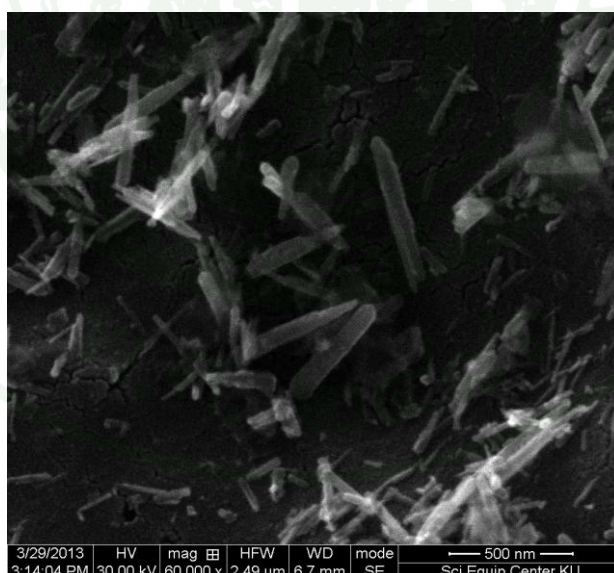


ภาพที่ 28 ภาพถ่าย SEM ของซิงค์ออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา 20 ชั่วโมง โดยใช้สารละลายที่มีค่า pH 8

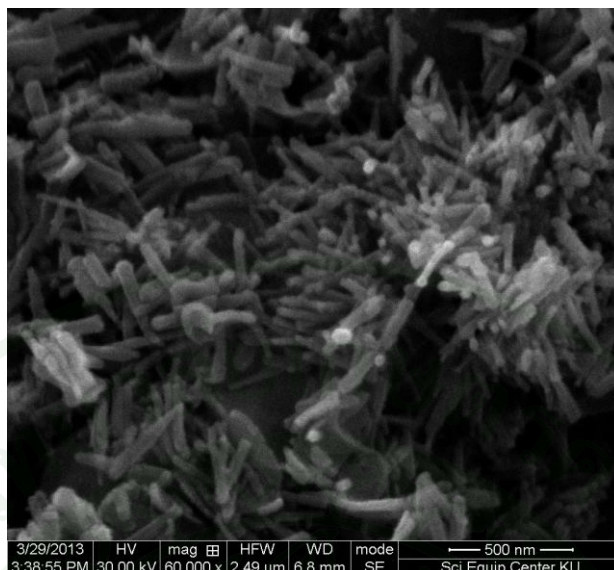
ส่วนภาพที่ 29 - 38 เป็นภาพของสารตัวอย่างซิงค์ออกไซด์เจือด้วยพลวงที่มีสูตรเคมีเป็น $\text{Sb}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ เมื่อ $x = 0 - 0.5$ โดยใช้สารละลายที่มีค่า pH = 8 และทำไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา 20 ชั่วโมงด้วย



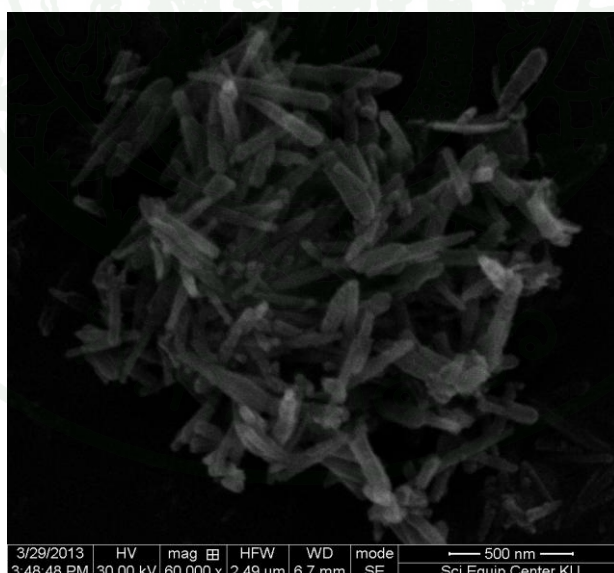
ภาพที่ 29 ภาพถ่าย SEM ของซิงค์ออกไซด์เจือด้วยพลวงตามสูตรเคมี $\text{Sb}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$ จากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 20 ชั่วโมง โดยใช้สารละลายที่มีค่า pH 8



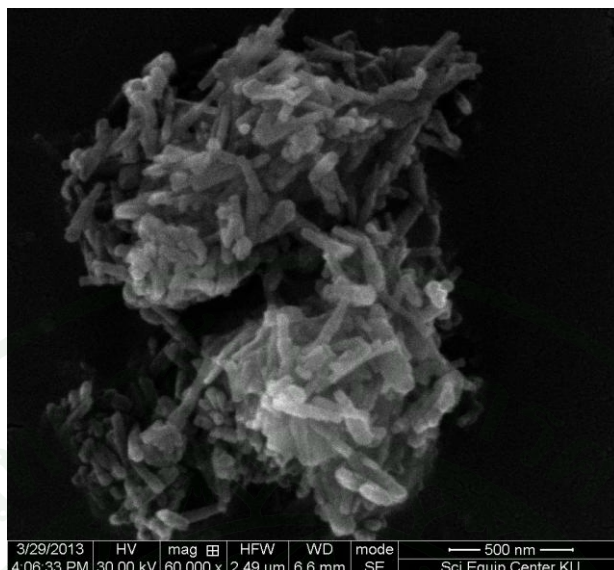
ภาพที่ 30 ภาพถ่าย SEM ของซิงค์ออกไซด์เจือด้วยพลวงตามสูตรเคมี $\text{Sb}_{0.10}\text{Zn}_{0.90}\text{O}$ จากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 20 ชั่วโมง โดยใช้สารละลายที่มีค่า pH 8



ภาพที่ 31 ภาพถ่าย SEM ของซิงค์ออกไซด์เจือด้วยพลวงตามสูตรเคมี $\text{Sb}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}$ จากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 20 ชั่วโมง โดยใช้สารละลายที่มีค่า pH 8



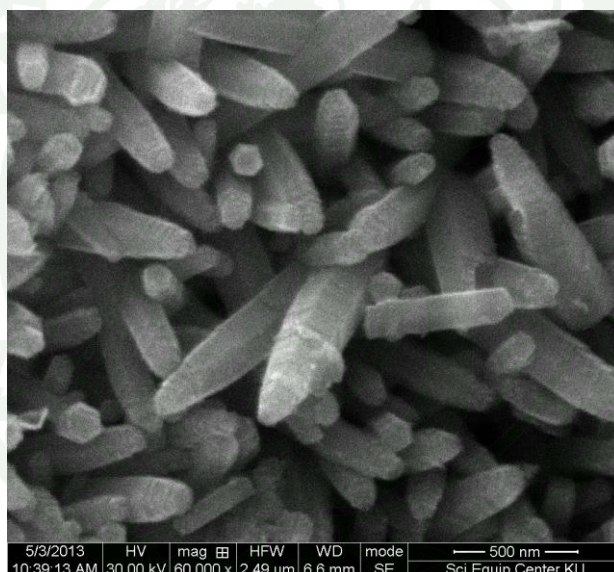
ภาพที่ 32 ภาพถ่าย SEM ของซิงค์ออกไซด์เจือด้วยพลวงตามสูตรเคมี $\text{Sb}_{0.20}\text{Zn}_{0.80}\text{O}$ จากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 20 ชั่วโมง โดยใช้สารละลายที่มีค่า pH 8



ภาพที่ 33 ภาพถ่าย SEM ของซิงค์ออกไซด์เจือด้วยพลวงตามสูตรเคมี $\text{Sb}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$ จากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 20 ชั่วโมง โดยใช้สารละลายที่มีค่า pH 8

จากภาพที่ 29 – 33 เป็นภาพถ่าย SEM ของสารตัวอย่างซิงค์ออกไซด์เจือด้วยพลวงใน ปริมาณ $x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ และ 0.25 ตามลำดับภายใต้เงื่อนไขเดียวกันกับสารซิงค์ออกไซด์ ที่ถูกสังเคราะห์ก่อนหน้านี้ จากภาพจะเห็นได้ว่าสารตัวอย่างที่ได้ทั้ง 5 ตัวนั้นปรากฏให้เห็นเป็น รูปร่างของแท่งระดับนาโนที่มีความยาวอย่างเห็นได้ชัด โดยมีความยาวเฉลี่ยอยู่ที่ $300 - 500\text{ nm}$ และมีเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยอยู่ที่ $75 - 100\text{ nm}$ โดยมีขนาดเล็กลงจากสารตัวอย่างซิงค์ออกไซด์ที่ ไม่ได้ถูกเจือด้วยพลวงมาก เนื่องจากในขั้นตอนสังเคราะห์นั้น พบว่าสารที่ถูกใช้ในการให้อะตอม ของสารพลวงได้แก่สารแอนติโมนีไตรคลอไรด์ (SbCl_3) นั้นมีความเป็นกรดสูงมากทำให้การรักษา ค่า pH ให้ได้ 8 ตามเงื่อนไขจำเป็นต้องเติมสารที่เป็นเบส ได้แก่ โซเดียมไฮดรอกไซด์ลงไป ใน ปริมาณมากเช่นกัน ซึ่งมีผลทำให้สารซิงค์ออกไซด์เจือด้วยพลวงที่ได้มีขนาดเล็กลง

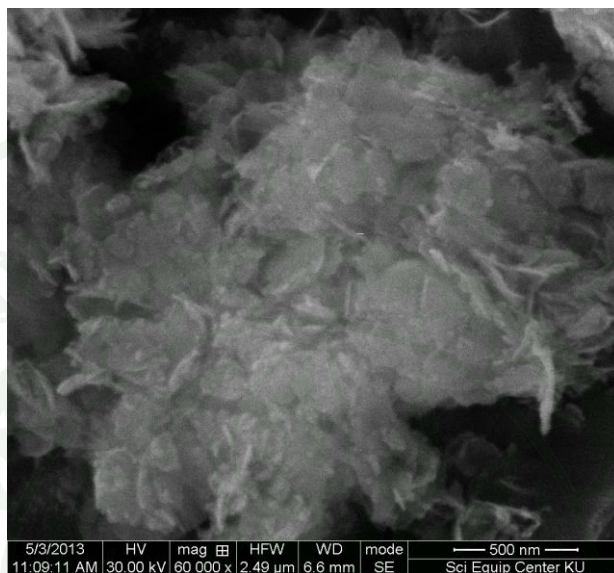
ภาพที่ 34 เป็นภาพถ่าย SEM ของสารตัวอย่างซิงค์ออกไซด์เจือด้วยพลวงในปริมาณ $x = 0.30$ จากภาพจะเห็นได้ว่าการเปลี่ยนแปลงไปจากสารตัวอย่างซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยพลวงในปริมาณ $x = 0.25$ ไปอย่างมาก ซึ่งมีขนาดใหญ่ขึ้นและยาวขึ้นกว่าเดิม โดยมีขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยอยู่ที่ประมาณ 150 – 250 nm และมีความยาวเฉลี่ยมากกว่า 500 nm ซึ่งเป็นผลจากการที่เจือพลวงลงไปปริมาณมาก นอกจากขนาดของอนุภาคที่เพิ่มขึ้นแล้ว ยังสังเกตพบความผิดปกติบนแท่งระดับนาโนที่ได้ โดยจากภาพจะเห็นว่ามีความบิดเบี้ยวมากกว่าสารตัวอย่างก่อนหน้านี้ ที่บริเวณปลายของแท่งระดับนาโนปรากฏให้เห็นเป็นชั้น ๆ แสดงให้เห็นว่าการเจือพลวงลงไปปริมาณมากจะทำให้สารซิงค์ออกไซด์ที่ได้นี้มีความบกพร่องของผลึกเพิ่มขึ้นมากตามไปด้วย



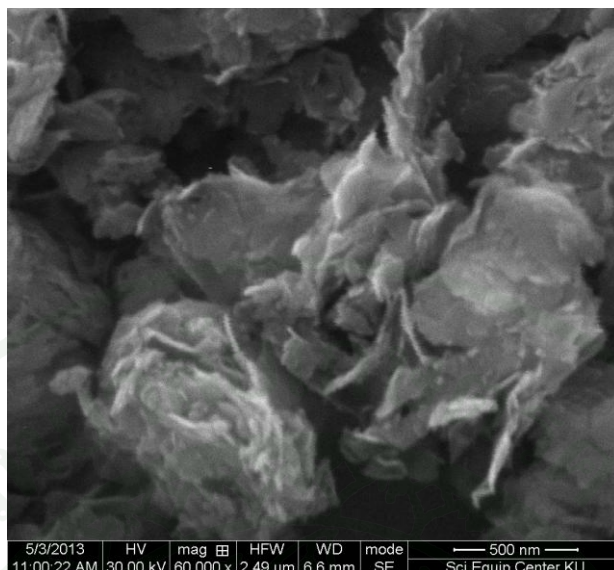
ภาพที่ 34 ภาพถ่าย SEM ของซิงค์ออกไซด์เจือด้วยพลวงตามสูตรเคมี $\text{Sb}_{0.30}\text{Zn}_{0.70}\text{O}$ จากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา 20 ชั่วโมง โดยใช้สารละลายที่มีค่า pH 8

ภาพที่ 35 – 38 เป็นภาพถ่าย SEM ของสารตัวอย่างซิงค์ออกไซด์เจือด้วยพลวงในปริมาณ $x = 0.35, 0.40, 0.45$, และ 0.50 ตามลำดับ โดยในภาพนั้นไม่ปรากฏรูปร่างของแท่งระดับนาโนเหมือนสารตัวอย่างก่อนหน้านี้ แต่กลับปรากฏให้เห็นเป็นรูปร่างของสารที่เหมือนยึดติดกันเป็นเนื้อ

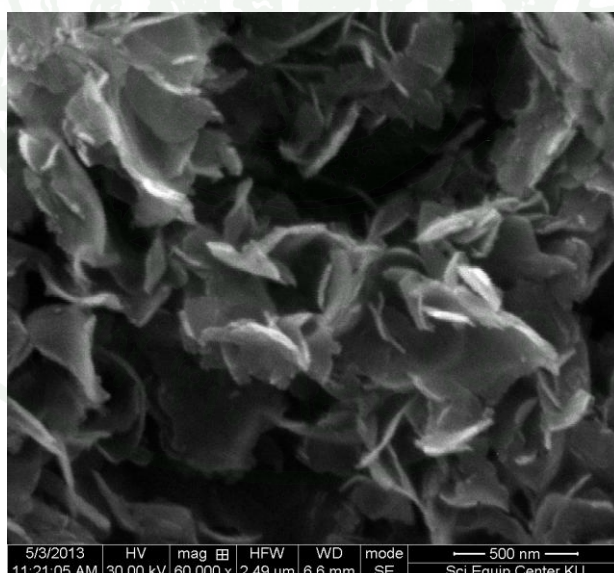
เดิยวตลอดทั้งสาร ซึ่งเกิดจากการที่เจือพลวงเข้าไปในปริมาณที่มากเกินไป จนทำให้สมบัติทางโครงสร้างของสารซิงค์ออกไซด์เกิดการเปลี่ยนแปลงไป



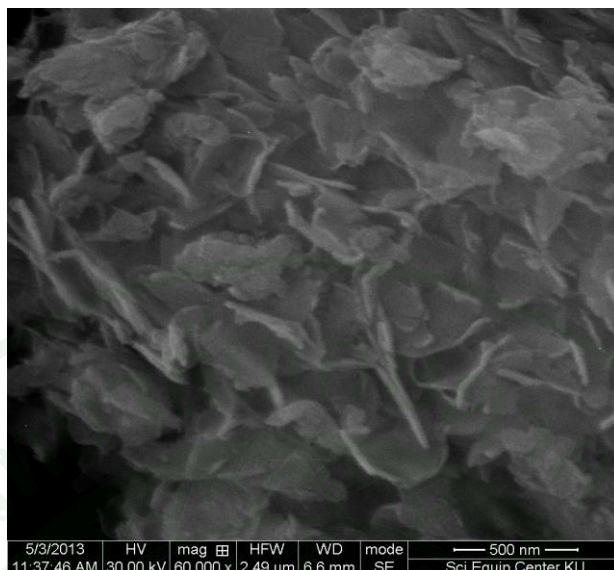
ภาพที่ 35 ภาพถ่าย SEM ของซิงค์ออกไซด์เจือด้วยพลวงตามสูตรเคมี $\text{Sb}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{O}$ จากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 20 ชั่วโมง โดยใช้สารละลายที่มีค่า pH 8



ภาพที่ 36 ภาพถ่าย SEM ของซิงค์ออกไซด์เจือด้วยพลวงตามสูตรเคมี $\text{Sb}_{0.40}\text{Zn}_{0.60}\text{O}$ จากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 20 ชั่วโมง โดยใช้สารละลายที่มีค่า pH 8



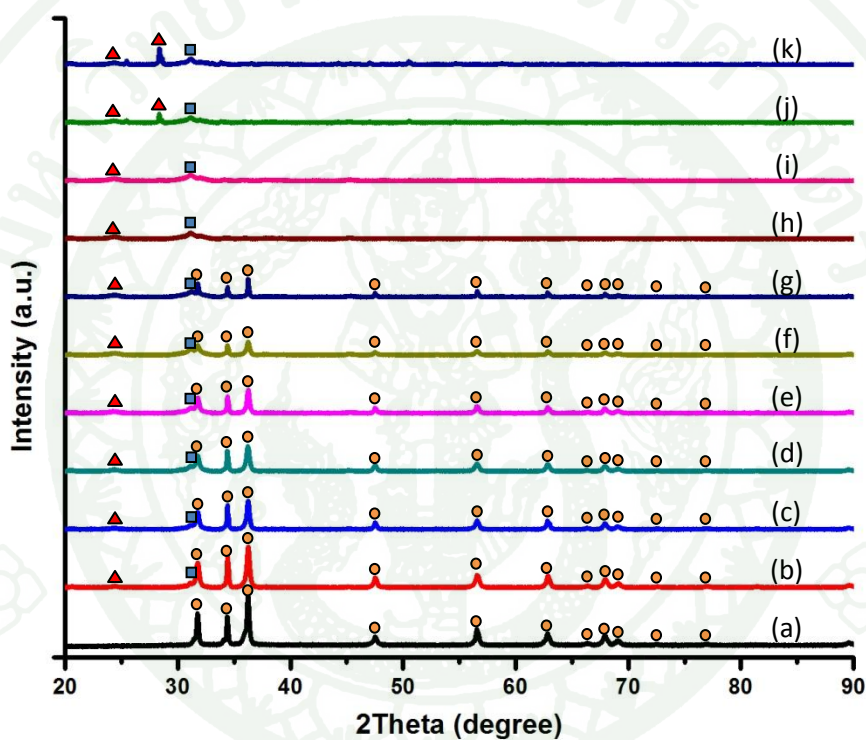
ภาพที่ 37 ภาพถ่าย SEM ของซิงค์ออกไซด์เจือด้วยพลวงตามสูตรเคมี $\text{Sb}_{0.45}\text{Zn}_{0.55}\text{O}$ จากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 20 ชั่วโมง โดยใช้สารละลายที่มีค่า pH 8



ภาพที่ 38 ภาพถ่าย SEM ของซิงค์ออกไซด์เจือด้วยพลวงตามสูตรเคมี $\text{Sb}_{0.50}\text{Zn}_{0.50}\text{O}$ จากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 20 ชั่วโมง โดยใช้สารละลายที่มีค่า pH 8

2. ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องตรวจวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer: XRD)

จากการวิเคราะห์โครงสร้างสารซึ่งค่อออกไซด์และซึ่งค่อออกไซด์เจือด้วยพลวง ตามสูตรเคมี $\text{Sb}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0 - 0.5$) ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอล อุณหภูมิ 150°C เป็นเวลา 20 ชั่วโมง ด้วยเครื่องตรวจวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์นั้น ได้ผลตามภาพที่ 39



ภาพที่ 39 กราฟที่ได้จากการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่าง

(a) pure ZnO, (b) $\text{Sb}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$, (c) $\text{Sb}_{0.10}\text{Zn}_{0.90}\text{O}$, (d) $\text{Sb}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}$,
 (e) $\text{Sb}_{0.20}\text{Zn}_{0.80}\text{O}$, (f) $\text{Sb}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$, (g) $\text{Sb}_{0.30}\text{Zn}_{0.70}\text{O}$, (h) $\text{Sb}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{O}$,
 (i) $\text{Sb}_{0.40}\text{Zn}_{0.60}\text{O}$, (j) $\text{Sb}_{0.45}\text{Zn}_{0.55}\text{O}$, (k) $\text{Sb}_{0.50}\text{Zn}_{0.50}\text{O}$

โดยที่ $\circ$ เป็นตำแหน่งของฟีก ZnO, $\square$ เป็นตำแหน่งของฟีก Sb

และ $\triangle$ เป็นตำแหน่งของฟีก Sb_2O_3

จากภาพที่ 39(a) คือสารซิงค์ออกไซด์ที่ไม่ถูกเจือด้วยพลวง ซึ่งจากกราฟนั้นแสดงให้เห็นว่า ซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้นี้มีโครงสร้างเป็นแบบเฮกซะโกนอล (JCPDS 00-036-1451) เนื่องจากการเลี้ยวเบนเกิดขึ้นที่มุม 2θ เท่ากับ 31.77° , 34.36° , 36.23° , 47.54° , 56.52° , 62.84° , 66.37° , 67.95° , 69.04° , 72.56° และ 76.95° ซึ่งตรงกับระนาบ (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) และ (202) ตามลำดับ จากการคำนวณหาค่าคงที่แลตทิซจะได้ค่า $a = 3.2484 \text{ nm}$ และ $c = 5.2137 \text{ nm}$

ภาพที่ 39(b) – 39(g) คือสารซิงค์ออกไซด์เจือด้วยพลวงในปริมาณ $x = 0.05 - 0.30$ จากภาพแสดงให้เห็นว่าสารซิงค์ออกไซด์เจือด้วยพลวงในปริมาณไม่เกิน $x = 0.30$ นี้ยังคงมีโครงสร้างเป็นแบบเฮกซะโกนอล (JCPDS 00-036-1451) เช่นเดียวกันกับสารซิงค์ออกไซด์ที่ไม่ถูกเจือ เนื่องจากการเลี้ยวเบนเกิดขึ้นที่มุม 2θ เท่ากับ 31.54° , 34.41° , 36.23° , 47.54° , 56.57° , 62.83° , 66.25° , 67.92° , 69.04° , 72.56° และ 76.95° ซึ่งตรงกับระนาบ (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) และ (202) ตามลำดับ เหมือนกับสารซิงค์ออกไซด์ที่ไม่ถูกเจือด้วยพลวง แต่พบว่ามีฟิสิกส์เลี้ยวเบน 2θ เกิดเพิ่มขึ้น 2 ตำแหน่ง ได้แก่ 25.473° เป็นฟิสิกส์ของ Sb_2O_3 (JCPDS 00-011-0689) ตรงกับระนาบ (111) และ 30.984° เป็นฟิสิกส์ของ Sb (JCPDS 01-071-3736) ตรงกับระนาบ (100) แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างของสารที่สังเคราะห์ขึ้นนี้มีพลวงเข้าไปผสมอยู่จริง จากการคำนวณค่าคงที่แลตทิซได้ค่า $a = 3.2504 \text{ nm}$ และ $c = 5.2063 \text{ nm}$ ซึ่งพบว่าค่าคงที่แลตทิซของสารซิงค์ออกไซด์เจือด้วยพลวงนี้มีค่าเพิ่มมากขึ้น โดยเกิดจากอะตอมของพลวงที่มีขนาดใหญ่กว่าอะตอมของซิงค์ได้เข้าไปอยู่ในโครงสร้างผลึก และยังพบว่าความเข้มฟิสิกส์ของซิงค์ออกไซด์เดิมนั้นจะลดลงตามปริมาณการเจือพลวงที่เพิ่มขึ้น ส่วนความเข้มของพลวงนั้นเพิ่มขึ้นเนื่องมาจากเมื่อทำการเติมพลวงลงไป สารซิงค์ออกไซด์อะตอมของซิงค์นั้นจะถูกแทนที่ด้วยอะตอมของพลวง และทำให้ความเป็นผลึกของซิงค์ออกไซด์ลดลงตามไปด้วย

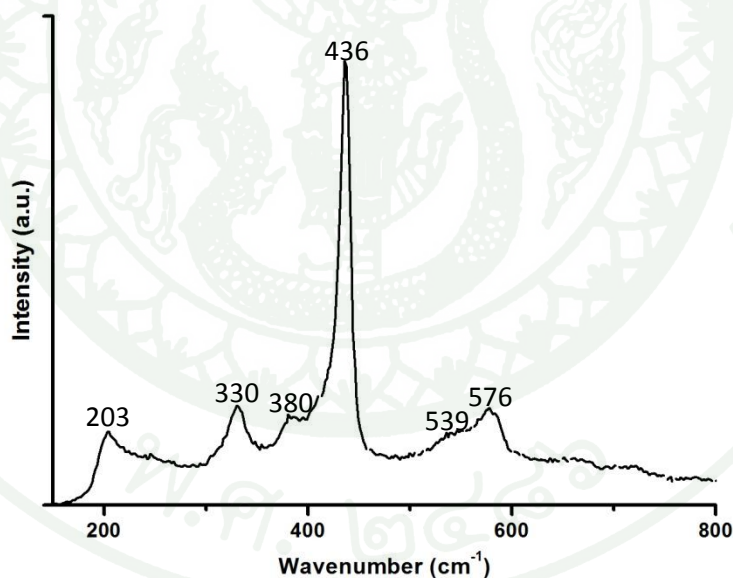
ภาพที่ 39(h) – 39(k) คือสารซิงค์ออกไซด์เจือด้วยพลวงในปริมาณ $x = 0.35 - 0.50$ จากภาพแสดงให้เห็นว่าสารซิงค์ออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยพลวงในปริมาณมาก ($x = 0.35$ ขึ้นไป) จะไม่มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล โดยมีการเลี้ยวเบนเกิดขึ้นที่มุม 2θ เท่ากับ 25.473° และ 28.383° เป็น

ฟิสิกของ Sb_2O_3 (JCPDS 00-011-0689) ตรงกับระนาบ (111) และ (130) ตามลำดับ และ 30.984° เป็นฟิสิกของ Sb (JCPDS 01-071-3736) ตรงกับระนาบ (100) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าในการเจือสารพลวงลงไปนในสารซิงค์ออกไซด์นั้นจะทำให้สารซิงค์ออกไซด์ค่อย ๆ เสียความเป็นผลึกไป



3. ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องรามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectroscopy: Raman)

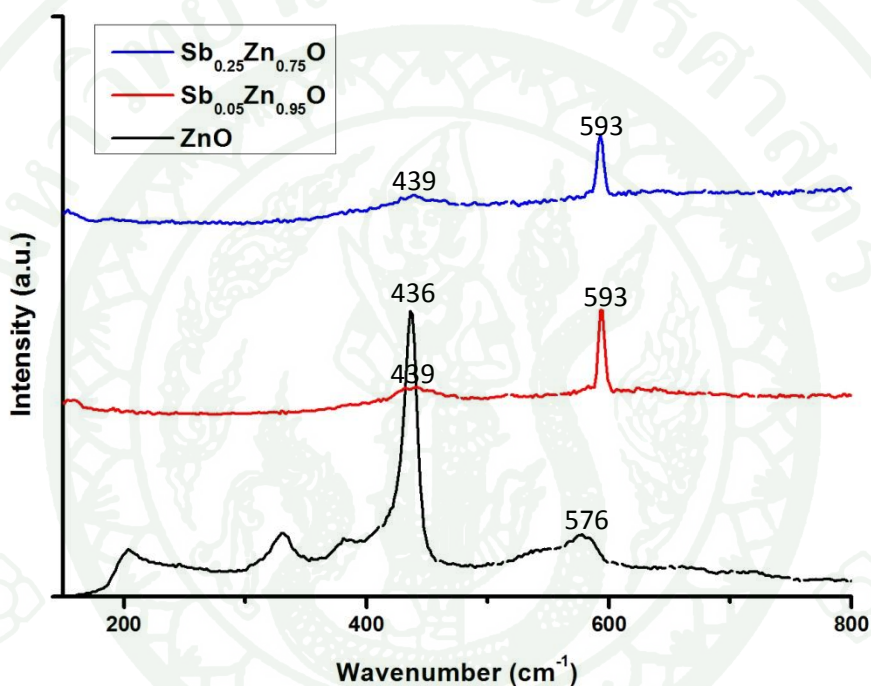
เนื่องจากสารซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างเป็นแบบเฮกซะโกนอลเวิร์ทไซด์ มี space group เป็นแบบ C_{6v}^4 หรือ 6mm โดยมี 4 อะตอมต่อ primitive cell เมื่อโหมดการสั่นที่เป็นไปได้ทั้งหมดของสารที่มี s อะตอมต่อ primitive cell มีค่าเป็น 3s แบ่งเป็นโหมด acoustic phonon เท่ากับ 3 และโหมด optical phonon เท่ากับ 3s-3 โหมด ดังนั้นซิงค์ออกไซด์มีโหมดการสั่นที่เป็นไปได้ทั้งหมด 12 โหมด แยกเป็น 3 โหมดสำหรับ acoustic phonon และ 9 โหมดสำหรับ optical phonon กลุ่มทฤษฎีที่จะอธิบายโหมดการสั่นของ optical phonon คือ $A_1 + 2E_2 + E_1 + 2B_1$ โดยที่โหมดของ A_1 และ E_1 เป็น Polar phonon สามารถแยกเป็น Transverse optical (TO) และ Longitudinal optical (LO) ทั้งสองจะแอคทีฟกับทั้งรามานและอินฟราเรด ส่วน E_2 เป็น Non-polar phonon จะแอคทีฟเฉพาะกับรามานเท่านั้น และสุดท้าย B_1 โดยปกติจะไม่แอคทีฟกับทั้งรามานและอินฟราเรด (ณรงค์ศักดิ์, 2007)



ภาพที่ 40 สเปกตรัมการกระเจิง Raman ของสารซิงค์ออกไซด์

จากภาพที่ 40 เป็นกราฟที่ได้จากสเปกตรัมการกระเจิง Raman ของสารซิงค์ออกไซด์บริสุทธิ์ มีฟีดแบ็กที่ตำแหน่ง 203 cm^{-1} เป็นโหมดการสั่นแบบ $2E_2^{\text{low}}$, ตำแหน่ง 330 cm^{-1} เป็น

โหมด $E_2^{\text{high}} - E_2^{\text{low}}$, ตำแหน่ง 380 cm^{-1} เป็นโหมด $A_1(\text{TO})$, ตำแหน่ง 436 cm^{-1} เป็นโหมด E_2^{high} , ตำแหน่ง 539 cm^{-1} เป็นโหมด $A_1(\text{LO})$ และตำแหน่ง 576 cm^{-1} เป็นโหมด $E_1(\text{LO})$ โดยพิกที่ตำแหน่ง E_2^{high} เป็นพิกหลักที่พบในโครงสร้างแบบเวรีทไซด์ของซิงค์ออกไซด์ โดยที่ยังพิกนี้มีความโดดเด่นมากยิ่งขึ้นบอกถึงความสมบูรณ์ผลึกของซิงค์ออกไซด์นั้นมีความมากตามไปด้วย

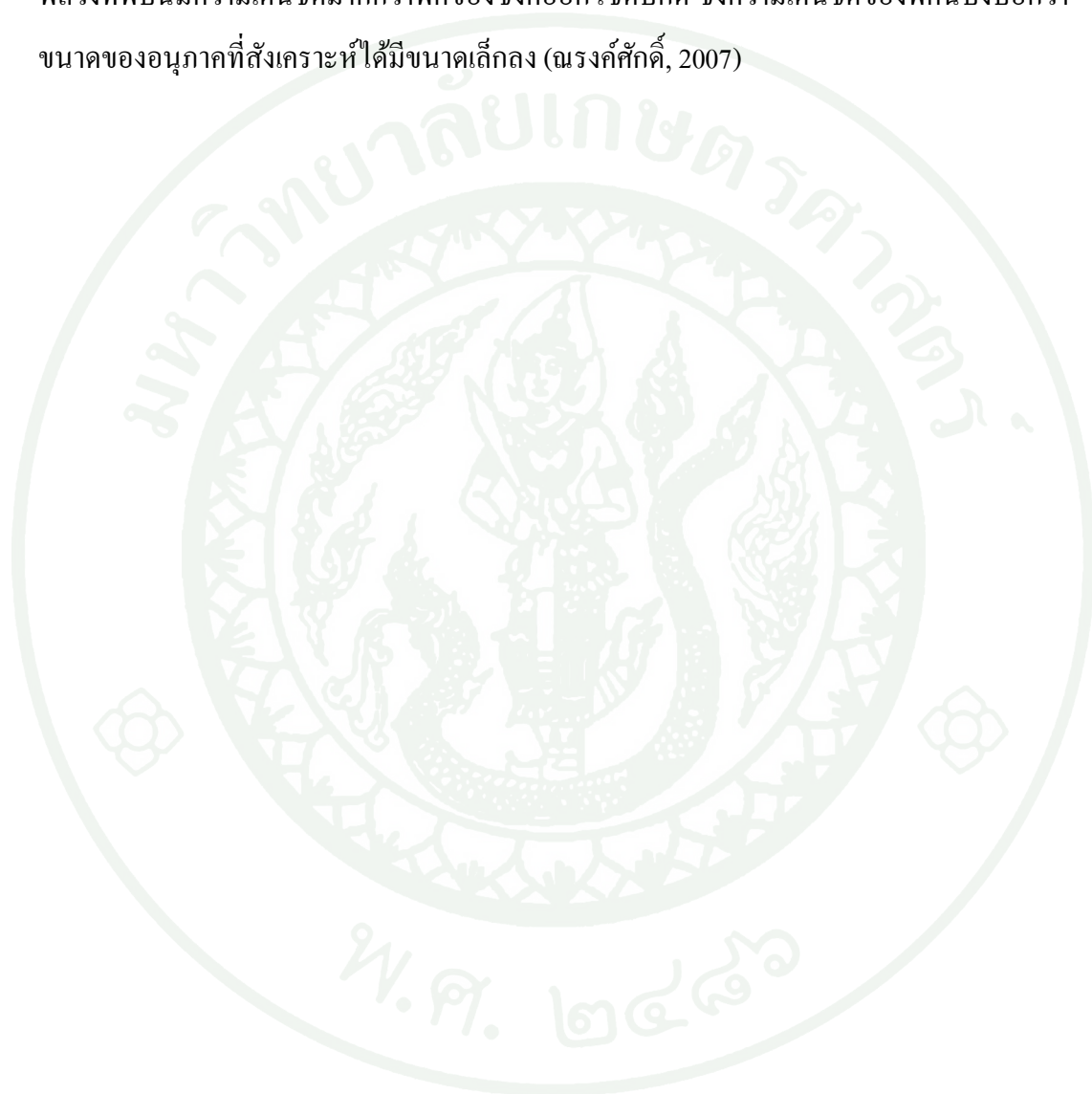


ภาพที่ 41 สเปกตรัมการกระเจิง Raman ของสารซิงค์ออกไซด์และสารซิงค์ออกไซด์

เจือด้วยพลวง ตามสูตรเคมี $\text{Sb}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$ และ $\text{Sb}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$

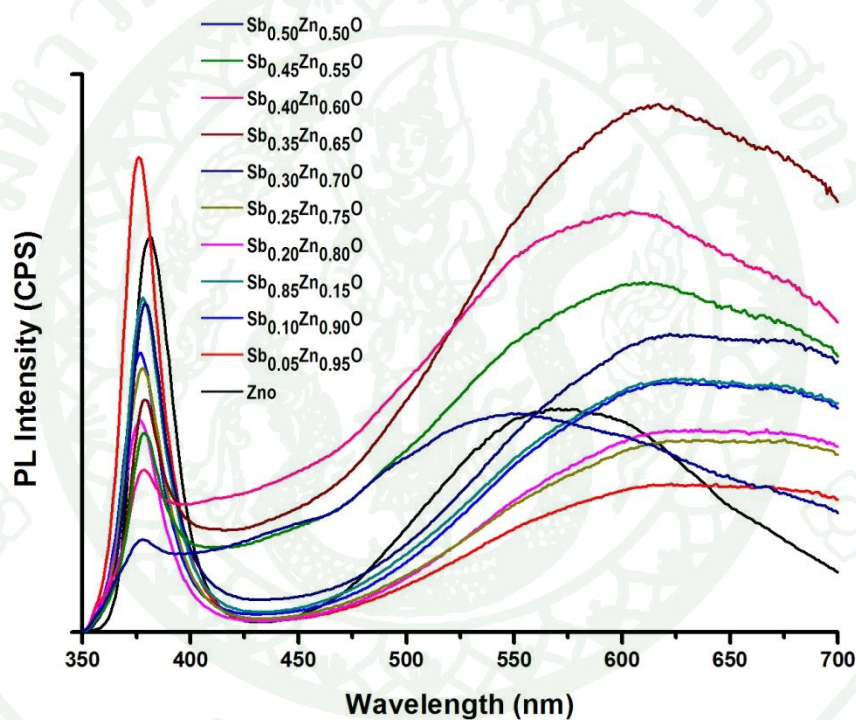
จากภาพที่ 41 แสดงการเปรียบเทียบสเปกตรัมการกระเจิง Raman ของสารซิงค์ออกไซด์และสารซิงค์ออกไซด์เจือด้วยพลวง ตามสูตรเคมี $\text{Sb}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$ และ $\text{Sb}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$ ซึ่งพบว่าสารซิงค์ออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยพลวงมีพิกปรากฏขึ้น 2 ตำแหน่ง ตำแหน่งแรกคือที่ 439 cm^{-1} ที่ตำแหน่งนี้เป็นโหมด E_2^{high} ซึ่งพบว่ามี การเลื่อนตำแหน่งเกิดขึ้นเล็กน้อยเมื่อเทียบกับซิงค์ออกไซด์ซึ่งพบที่ตำแหน่ง 436 cm^{-1} และพิกของสารซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยพลวงนี้มีความเด่นชัดน้อยลงเมื่อเทียบกับ

ฟลักซ์ของซิงค์ออกไซด์ในโหนดเดียวกัน ซึ่งแสดงให้เห็นว่ามีความเป็นผลึกต่ำกว่าของซิงค์ออกไซด์ที่ไม่ถูกเจือ (Polsongkram et al., 2008) และฟลักซ์ตำแหน่งที่สองพบที่ 593 cm^{-1} ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับฟลักซ์ของซิงค์ออกไซด์พบว่าการเลื่อนตำแหน่งจาก 576 cm^{-1} โดยฟลักซ์ของซิงค์ออกไซด์เจือด้วยพลวงที่พบนี้มีความเด่นชัดมากกว่าฟลักซ์ของซิงค์ออกไซด์ปกติ ซึ่งความเด่นชัดของฟลักซ์นี้บ่งบอกว่าขนาดของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีขนาดเล็กลง (ณรงค์ศักดิ์, 2007)



4. ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องโฟโตลูมิเนสเซนซ์ (Photoluminescence spectroscopy: PL)

จากการวิเคราะห์สารซิงค์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์เจือด้วยพลวง ตามสูตรเคมี $\text{Sb}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0 - 0.5$) ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอล อุณหภูมิ 150°C เป็นเวลา 20 ชั่วโมง ด้วยเครื่องโฟโตลูมิเนสเซนซ์สเปกโทรสโกปี (PL) แล้วทำการบันทึกค่าสเปกตรัมที่วัดได้ในช่วงความยาวคลื่น $350 - 700\text{ nm}$ ซึ่งได้แสดงผลในภาพที่ 42



ภาพที่ 42 กราฟจากวัดด้วยเครื่องโฟโตลูมิเนสเซนซ์ของสารตัวอย่างซิงค์ออกไซด์ และซิงค์ออกไซด์เจือด้วยพลวงในปริมาณต่าง ๆ

จากผลการวิเคราะห์พบว่าสารซิงค์ออกไซด์และสารซิงค์ออกไซด์เจือด้วยพลวงนั้นเกิดฟิสิกที่เห็นได้ชัดอยู่ 2 ตำแหน่ง โดยในตำแหน่งแรกเกิดที่ความยาวคลื่นช่วง $375 - 380\text{ nm}$ โดยอยู่ในช่วงความยาวคลื่นของอัลตราไวโอเล็ต (Ultraviolet) หรือเรียกอีกอย่างว่า UV band ($100 - 400\text{ nm}$) ซึ่งเกิดจากกระบวนการคายพลังงานของอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้น ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลง

ระดับชั้นพลังงาน พิกที่ส่องเกิดขึ้นในช่วงความยาวคลื่น 550 - 650 nm โดยอยู่ในช่วงความยาวคลื่นของแสงสีเขียวจนถึงแสงสีแดง ซึ่งที่ความยาวคลื่นนี้เกิดจากผลของความบกพร่องของผลึก (defect) โดยเกิดจากสารที่เจือเข้าไปหรือบ่งบอกถึงการเกิด oxygen vacancy (ณรงค์ศักดิ์, 2007)

ตารางที่ 2 ค่าความยาวคลื่นที่เกิดพิกจากเครื่อง PL ของสารซิงค์ออกไซด์และสารซิงค์ออกไซด์เจือด้วยพลวงในปริมาณต่าง ๆ

สารตัวอย่าง	พิกตำแหน่งที่ 1 (nm)	พิกตำแหน่งที่ 2 (nm)
ZnO	381	575
Sb _{0.05} Zn _{0.95} O	376	619
Sb _{0.10} Zn _{0.90} O	376	623
Sb _{0.15} Zn _{0.85} O	378	626
Sb _{0.20} Zn _{0.80} O	376	625
Sb _{0.25} Zn _{0.75} O	377	625
Sb _{0.30} Zn _{0.70} O	378	619
Sb _{0.35} Zn _{0.65} O	379	615
Sb _{0.40} Zn _{0.60} O	378	606
Sb _{0.45} Zn _{0.55} O	378	608
Sb _{0.50} Zn _{0.50} O	378	547

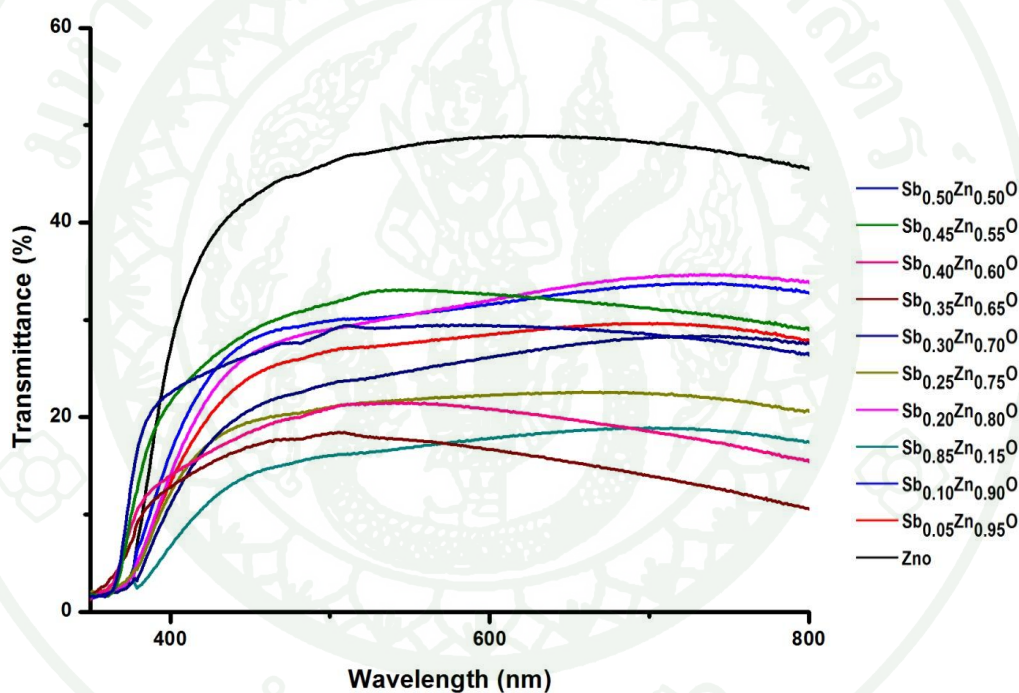
จากตารางที่ 2 เมื่อทำการเปรียบเทียบพิกที่พบตำแหน่งที่ 1 ของสารซิงค์ออกไซด์และสารซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยพลวง ซึ่งพบว่าเกิดที่ UV band (100 – 400 nm) ทุกสาร และพิกของสารซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยพลวงนั้นเกิดการเลื่อนทางน้ำเงิน (blue shift) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเมื่อทำการเจือสารพลวงลงไปในซิงค์ออกไซด์ทำให้สารที่ได้มีค่าช่องว่างแถบพลังงาน (band gap) ลดลงตามปริมาณการเจือพลวงที่เพิ่มขึ้น และเมื่อทำการเปรียบเทียบพิกที่เกิดขึ้นตำแหน่งที่ 2 ซึ่งอยู่ในช่วงความยาวคลื่นของแสงสีเขียวจนถึงแสงสีแดง ซึ่งพิกที่เกิดขึ้นในช่วงนี้บ่งบอกถึงการมีความบกพร่องของผลึกและการมี oxygen vacancy เกิดขึ้น พบว่าสารซิงค์ออกไซด์และสารซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยพลวงในปริมาณน้อยมีพิกที่เกิดขึ้นต่ำกว่าสารซิงค์ออกไซด์ที่เจือพลวงในปริมาณมาก

($\text{Sb}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$; $x = 0.30 - 0.50$) แสดงให้เห็นในการเจือปนลงเข้าไปในปริมาณที่มาก จะทำให้สารที่ได้มีความบกพร่องของผลึกและ oxygen vacancy เกิดขึ้นมากตามไปด้วย



5. ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องยูวี - วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-Visible spectroscopy: UV – Vis)

จากการวิเคราะห์การส่งผ่านแสงของสารซิงค์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์เจือด้วยพลวง ตามสูตรเคมี $\text{Sb}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0 - 0.5$) ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอล อุณหภูมิ 150°C เป็นเวลา 20 ชั่วโมง ด้วยยูวี - วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV – Vis) แล้วทำการบันทึกค่าสเปกตรัมที่วัดได้ในช่วงความยาวคลื่น $350 - 800\text{ nm}$ ซึ่งได้แสดงผลในภาพที่ 43



ภาพที่ 43 สเปกตรัม Transmittance จากเครื่อง UV-Vis ของสารตัวอย่างซิงค์ออกไซด์ และซิงค์ออกไซด์เจือด้วยพลวงในปริมาณต่าง ๆ

จากภาพที่ 43 แสดงให้เห็นการส่งผ่านแสง UV-Vis ของสารซิงค์ออกไซด์และสารซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยพลวงในปริมาณต่าง ๆ โดยพบว่าฟลักของซิงค์ออกไซด์มีความสูงมากที่สุด (50%)

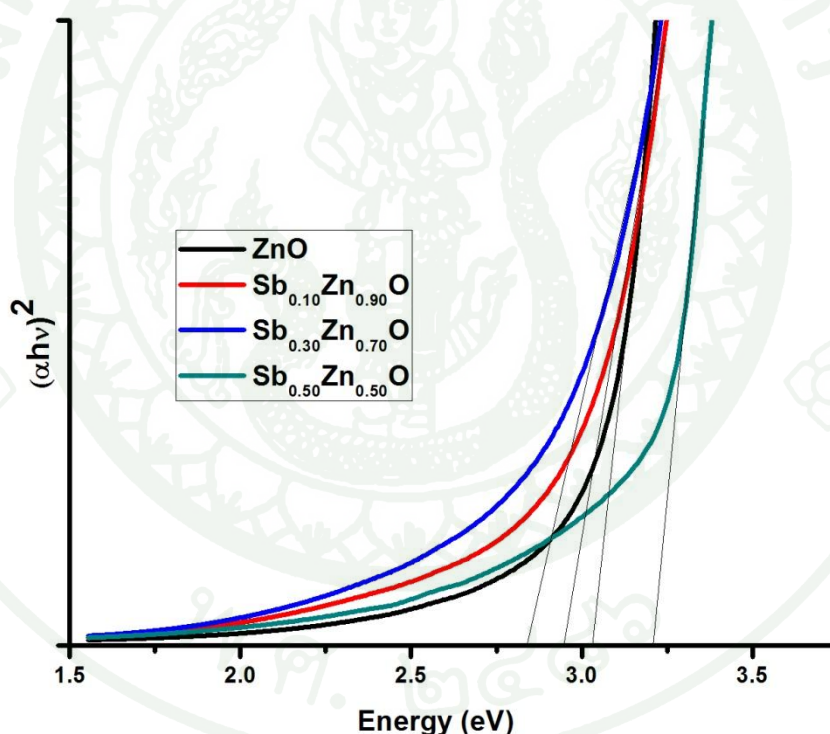
ซึ่งแสดงให้เห็นว่าในการเจือพลวงเข้าไปในสารซิงค์ออกไซด์นั้น จะทำให้สารซิงค์ออกไซด์ที่ได้มีค่าการส่งผ่านแสงที่ลดลง

ตารางที่ 3 ค่าความยาวคลื่นที่เริ่มเกิดการส่งผ่านของแสง UV-Vis ในสารตัวอย่างซิงค์ออกไซด์และสารซิงค์ออกไซด์เจือด้วยพลวง

สารตัวอย่าง	ความยาวคลื่น (nm)
ZnO	370
Sb _{0.05} Zn _{0.95} O	372
Sb _{0.10} Zn _{0.90} O	373
Sb _{0.15} Zn _{0.85} O	373
Sb _{0.20} Zn _{0.80} O	373
Sb _{0.25} Zn _{0.75} O	377
Sb _{0.30} Zn _{0.70} O	380
Sb _{0.35} Zn _{0.65} O	354
Sb _{0.40} Zn _{0.60} O	356
Sb _{0.45} Zn _{0.55} O	358
Sb _{0.50} Zn _{0.50} O	360

จากตารางที่ 3 ซึ่งเป็นค่าความยาวคลื่นที่ซิงค์ออกไซด์เริ่มเกิดการส่งผ่านแสง UV-Vis โดยพบว่าสารซิงค์ออกไซด์นั้นเริ่มมีการส่งผ่านแสงที่ความยาวคลื่น 370 nm และเมื่อทำการเจือพลวงลงไปตามสูตรเคมี Sb_xZn_{1-x}O ในปริมาณ x = 0.05 – 0.30 พบว่าตำแหน่งของการเริ่มส่งผ่านแสงมีการเลื่อนไปในตำแหน่งที่มีความยาวคลื่นเพิ่มขึ้น (red shift) แต่เมื่อเจือพลวงลงไปปริมาณที่มากขึ้นจนถึง x = 0.35 – 0.50 พบว่าตำแหน่งเริ่มของการส่งผ่านแสงมีการเลื่อนไปตำแหน่งที่มีความยาวคลื่นลดลง (blue shift) โดยค่าการส่งผ่านของแสงนี้มีความสัมพันธ์กับค่าการดูดกลืนแสงตามสมการ $A = -\log T$ เมื่อ A = ค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance) และ T = ค่าการส่งผ่านแสง (Transmittance) ซึ่งสารแต่ละชนิดจะดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นที่แตกต่างกัน โดยจะดูดกลืนแสงเฉพาะบางช่วงที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในโมเลกุลทำให้

อิเล็กตรอนของโมเลกุลไปอยู่ในระดับชั้นพลังงานที่สูงขึ้นกว่าเดิม พลังงานที่โมเลกุลดูดเข้าไปขึ้นอยู่กับความยาวคลื่นของแสงนั้น อิเล็กตรอนที่เกิดการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานนั้นคืออิเล็กตรอนวงนอกสุด และพลังงานที่อิเล็กตรอนได้รับจะมีค่าเท่ากับ $E = h\nu$ โดยสารกึ่งตัวนำอย่างซิงค์ออกไซด์นั้นมีอิเล็กตรอนวงนอกสุดคืออิเล็กตรอนที่อยู่ในแถบวาเลนซ์ (valence band) และเมื่อดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นที่เหมาะสมอิเล็กตรอนจะเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงานไปสู่แถบนำกระแส (conduction band) ดังนั้นพลังงานที่อิเล็กตรอนได้รับ ($E = h\nu$) จะมีค่าเท่ากับค่าความกว้างของช่องว่างแถบพลังงาน (band gap) ของสารซิงค์ออกไซด์



ภาพที่ 44 ตัวอย่างการหาค่าช่องว่างแถบพลังงานของ ซิงค์ออกไซด์และสารซิงค์ออกไซด์

เจือด้วยพลวงตามสูตรเคมี $\text{Sb}_{0.10}\text{Zn}_{0.90}\text{O}$, $\text{Sb}_{0.30}\text{Zn}_{0.70}\text{O}$ และ $\text{Sb}_{0.50}\text{Zn}_{0.50}\text{O}$

ตารางที่ 4 ค่าช่องว่างแถบพลังงานของสารตัวอย่างซิงค์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์เจือด้วยพลวงในปริมาณต่าง ๆ ที่อุณหภูมิห้อง

สารตัวอย่าง	ค่าช่องว่างแถบพลังงาน (eV)
ZnO	3.11
Sb _{0.05} Zn _{0.95} O	2.98
Sb _{0.10} Zn _{0.90} O	2.96
Sb _{0.15} Zn _{0.85} O	2.95
Sb _{0.20} Zn _{0.80} O	2.93
Sb _{0.25} Zn _{0.75} O	2.92
Sb _{0.30} Zn _{0.70} O	2.91
Sb _{0.35} Zn _{0.65} O	3.02
Sb _{0.40} Zn _{0.60} O	3.11
Sb _{0.45} Zn _{0.55} O	3.15
Sb _{0.50} Zn _{0.50} O	3.20

จากตารางที่ 4 แสดงผลของค่าความกว้างช่องว่างแถบพลังงานของสารซิงค์ออกไซด์ และสารซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยพลวงในปริมาณต่าง ๆ แสดงให้เห็นว่า สารซิงค์ออกไซด์บริสุทธิ์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา 20 ชั่วโมงโดยใช้สารละลายที่มีค่า pH 8 นั้นมีค่าช่องว่างแถบพลังงานอยู่ที่ 3.11 eV และเมื่อทำการเจือพลวงลงไปตามสูตรเคมี $\text{Sb}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ในปริมาณ $x = 0 - 0.3$ แล้วพบว่าค่าความกว้างของช่องว่างแถบพลังงานมีค่าลดลงตามปริมาณการเจือพลวงที่เพิ่มมากขึ้น แต่เมื่อเจือพลวงลงไปในปริมาณ $x = 0.35$ ขึ้นไปกลับพบว่าความกว้างของช่องว่างแถบพลังงานมีค่าเพิ่มขึ้น และที่ $x = 0.5$ สารซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยพลวงที่สังเคราะห์ได้นี้มีค่าความกว้างของช่องว่างแถบพลังงานมากขึ้นถึง 3.20 eV ซึ่งมากกว่าค่าความกว้างของช่องว่างแถบพลังงานของซิงค์ออกไซด์บริสุทธิ์ที่สังเคราะห์ได้ภายใต้เงื่อนไขเดียวกัน ผลจากการเปลี่ยนแปลงในทิศทางตรงกันข้ามนี้มีความเป็นไปได้ว่าจะเกิดจากการที่โครงสร้างซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยพลวงในปริมาณมากนี้ได้สูญเสียความเป็นผลึกไป รวมถึงมีการเพิ่มขึ้นของตำหนิและความบกพร่องภายในผลึกที่เพิ่มมากขึ้นตามผลที่ได้จากการวัดด้วยเครื่อง XRD, Raman

และ PL จึงทำให้อิเล็กตรอนต้องใช้พลังงานมากขึ้นในการเลื่อนจากแถบวาเลนซ์ (valence band) ไปสู่แถบนำกระแส (conduction band) ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าปริมาณสารที่เจือลงไปส่งผลได้ทั้งเพิ่มและลดค่าความกว้างของช่องว่างแถบพลังงานถึงแม้ว่าจะเป็นสารชนิดเดียวกัน แต่ทั้งนี้โครงสร้างของสารที่ได้ อาจ会有ความแตกต่างกันไปด้วย



สรุปและข้อเสนอแนะ

สรุป

จากการศึกษาสมบัติทางโครงสร้างและสมบัติเชิงแสงของสารซิงค์ออกไซด์และสารซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยพลวงซึ่งมีสูตรเคมีเป็น $\text{Sb}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ เมื่อ $x = 0 - 0.50$ ซึ่งสังเคราะห์ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 150°C เป็นเวลา 20 ชั่วโมง โดยใช้สารละลายที่มีค่า pH 8 แล้วทำการวิเคราะห์ผลด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) เครื่องตรวจวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) เครื่องรามานสเปกโทรสโกปี (Raman) เครื่องโฟโตลูมิเนสเซนซ์สเปกโทรสโกปี (PL) และเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-Vis) สามารถสรุปได้ดังต่อไปนี้

1. สรุปผลจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM)

จากภาพถ่าย SEM สรุปได้ว่า สารซิงค์ออกไซด์บริสุทธิ์ที่ได้มีรูปทรงเป็นแท่งหกเหลี่ยม เมื่อทำการเจือสารพลวงลงไปทำให้สารซิงค์ออกไซด์ที่ได้มีขนาดและรูปร่างเปลี่ยนแปลงไปจากเดิม โดยเมื่อเจือพลวงลงไปในปริมาณน้อย $x = 0.05 - 0.25$ พบว่าอนุภาคของสารที่ได้มีรูปทรงเป็นแท่งระดับนาโนที่มีความยาวแต่ขนาดเล็กกว่าสารซิงค์ออกไซด์บริสุทธิ์ เมื่อเจือพลวงลงไปปริมาณ $x = 0.30$ พบว่าขนาดของแท่งระดับนาโนมีขนาดใหญ่ขึ้นแตกต่างจากสารที่เจือในปริมาณ $x = 0.05 - 0.25$ และเมื่อพลวงลงไปปริมาณ $x = 0.35 - 0.50$ พบว่าสารซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยพลวงที่ได้ไม่เกิดเป็นแท่งระดับนาโนอีก โดยมีลักษณะกลายเป็นแผ่นนาโนแทน

2. สรุปผลจากเครื่องตรวจวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer: XRD)

จากผล XRD สรุปได้ว่า สารซิงค์ออกไซด์บริสุทธิ์มีโครงสร้างเป็นแบบเฮกซะโกนอล (JCPDS 00-036-1451) จากการคำนวณค่าคงที่แลตทิซได้ค่า $a = 3.2484 \text{ nm}$ และ $c = 5.2137 \text{ nm}$ สำหรับสารซิงค์ออกไซด์เจือด้วยพลวงในปริมาณ $x = 0.05 - 0.30$ ยังคงมีโครงสร้างเป็นแบบเฮกซะโกนอล (JCPDS 00-036-1451) เช่นเดียวกับสารซิงค์ออกไซด์บริสุทธิ์ และพบว่ามีฟีกของ Sb_2O_3 (JCPDS 00-011-0689) และฟีกของ Sb (JCPDS 01-071-3736) แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างของสารที่สังเคราะห์ขึ้นนี้มีพลวงเข้าไปผสมอยู่จริง จากการคำนวณค่าคงที่แลตทิซได้ค่า $a = 3.2504 \text{ nm}$ และ $c = 5.2063 \text{ nm}$ ซึ่งพบว่าค่าคงที่แลตทิซของสารซิงค์ออกไซด์เจือด้วยพลวงนี้มีค่าเพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าความเข้มฟีกของซิงค์ออกไซด์เดิมนั้นจะลดลงตามปริมาณการเจือพลวงที่เพิ่มขึ้น เนื่องมาจากอะตอมของซิงค์นั้นจะถูกแทนที่ด้วยอะตอมของพลวงและสารซิงค์ออกไซด์เจือด้วยพลวงในปริมาณ $x = 0.35$ ขึ้นไป จะไม่มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล ซึ่งแสดงให้เห็นว่าในการเจือสารพลวงลงไปในสารซิงค์ออกไซด์นั้นจะทำให้สารซิงค์ออกไซด์ค่อย ๆ เสียความเป็นผลึกไป

3. ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องรามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectroscopy: Raman)

จากผล Raman สรุปได้ว่า สารซิงค์ออกไซด์บริสุทธิ์ มีความสมบูรณ์ของผลึกสูงเนื่องจากฟีกที่ตำแหน่ง 436 cm^{-1} ซึ่งเป็นตำแหน่งที่พบได้ในโครงสร้างเฮกซะโกนอลเวอร์ทีกซ์ของซิงค์ออกไซด์มีความเด่นชัดออกมา ส่วนสารซิงค์ออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยพลวงมีฟีกปรากฏขึ้น 2 ตำแหน่ง ตำแหน่งแรกคือที่ 439 cm^{-1} ฟีกของสารซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยพลวงนี้มีความเด่นชัดน้อยลงเมื่อเทียบกับฟีกของซิงค์ออกไซด์ในโหมดเดียวกัน ซึ่งแสดงให้เห็นว่ามีความเป็นผลึกลดลงและมีความแข็งแรงของพันธะต่ำกว่าของซิงค์ออกไซด์ที่ไม่ถูกเจือ ฟีกตำแหน่งที่สองพบที่ 593 cm^{-1} โดยฟีกของซิงค์ออกไซด์เจือด้วยพลวงที่พบนี้มีความเด่นชัดมากกว่าฟีกของซิงค์ออกไซด์ปกติ ซึ่งความเด่นชัดของฟีกนี้บ่งบอกว่าขนาดของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีขนาดเล็กลง

4. ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องโฟโตลูมิเนสเซนซ์ (Photoluminescence spectroscopy: PL)

จากผล PL สรุปได้ว่า สารซิงค์ออกไซด์และสารซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยพลวงเกิดพีคหลักอยู่ 2 ตำแหน่ง ตำแหน่งแรกเกิดในช่วง UV band (100 – 400 nm) โดยพีคของสารซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยพลวงนั้นเกิดการเลื่อนทางน้ำเงิน (blue shift) เมื่อเทียบกับพีคของซิงค์ออกไซด์บริสุทธิ์ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเมื่อทำการเจือสารพลวงลงไปในช่วงซิงค์ออกไซด์ทำให้สารที่ได้มีค่าช่องว่างแถบพลังงาน (band gap) ลดลงตามปริมาณการเจือพลวงที่เพิ่มขึ้น และพีคที่เกิดขึ้นตำแหน่งที่ 2 ซึ่งอยู่ในช่วงความยาวคลื่นแสงสีเขียวจนถึงสีแดง ซึ่งบ่งบอกถึงการมีความบกพร่องของผลึกและการมี oxygen vacancy เกิดขึ้น พบว่าการเจือพลวงเข้าไปในปริมาณที่มาก จะทำให้สารที่ได้มีความบกพร่องของผลึกและ oxygen vacancy เกิดขึ้นมากตามไปด้วย

5. ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องยูวี - วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-Visible spectroscopy: UV – Vis)

จากผล UV-Vis สรุปได้ว่า ซิงค์ออกไซด์เริ่มเกิดการส่งผ่านแสง UV-Vis ที่ความยาวคลื่น 370 nm และเมื่อทำการเจือพลวงลงไปปริมาณ $x = 0.05 - 0.30$ พบว่าตำแหน่งของการเริ่มส่งผ่านแสงมีการเลื่อนไปในตำแหน่งที่มีความยาวคลื่นเพิ่มขึ้น (red shift) แต่เมื่อเจือพลวงลงไปปริมาณที่มากขึ้นจนถึง $x = 0.35 - 0.50$ พบว่าตำแหน่งเริ่มของการส่งผ่านแสงมีการเลื่อนไปตำแหน่งที่มีความยาวคลื่นลดลง (blue shift) และเมื่อคำนวณ band gap พบว่าสารซิงค์ออกไซด์บริสุทธิ์มีค่าอยู่ที่ 3.11 eV และเมื่อเจือพลวงเข้าไปในปริมาณไม่เกิน $x = 0.30$ ค่า band gap จะมีค่าลดลงตามปริมาณของพลวงที่เจือเข้าไป แต่เมื่อเจือพลวงลงไปปริมาณมากกว่า $x = 0.30$ พบว่าค่า band gap ของสารที่ได้มีค่าเพิ่มขึ้น โดยเมื่อเปรียบเทียบกับผลจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมืออื่น ๆ พบว่าเกิดจากการที่โครงสร้างของซิงค์ออกไซด์นั้นมีการเปลี่ยนแปลงไปจากเดิมเมื่อเจือพลวงลงไปปริมาณมากกว่า $x = 0.30$

ข้อเสนอแนะ

1. ในการเตรียมสาร ความสะอาดและการป้องกันสิ่งแปลกปลอมถือว่ามีความสำคัญ เพราะหากมีสิ่งแปลกปลอมเข้าไปผสมกับสารตัวอย่างจะทำให้การนำไปวิเคราะห์ผลมีความคลาดเคลื่อนหรือผิดพลาด เนื่องจากเครื่องมือที่ใช้ในการนำมาวิเคราะห์ต่าง ๆ มีความละเอียดสูง ดังนั้นเมื่อมีสิ่งแปลกปลอมปะปนเข้าไปในสารตัวอย่างแม้เพียงน้อยนิด ก็สามารถทำให้ผลที่วัดจากเครื่องมือต่าง ๆ มีความผิดพลาดได้
2. ในขั้นตอนการอัดเม็ดเพื่อนำไปวิเคราะห์ PL, Raman และ UV-Vis นั้นจำเป็นจะต้องควบคุมปริมาณสารที่ใช้ให้เท่ากัน เนื่องจากความหนาของสารที่ได้มีผลต่อเครื่องมือวัดเหล่านี้
3. ในการทดลองจะมีสารเคมีบางชนิดที่มีฤทธิ์ต่อระบบทางเดินหายใจหรือมีฤทธิ์กัดกร่อนทำอันตรายต่อเนื้อเยื่อและผิวหนัง ดังนั้นจึงควรสวมเครื่องป้องกันอย่างถุงมือยางและหน้ากากปิดจมูกตลอดเวลา

เอกสารและสิ่งอ้างอิง

ณรงค์ศักดิ์ ชุมม้าว. 2550. การสังเคราะห์และการหาลักษณะเฉพาะของเส้นลวดนาโน. $Mg_{x}Zn_{1-x}O$.

วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

แมน อมรสิทธิ์. 2554. หลักการและเทคนิคการสังเคราะห์เชิงเครื่องมือ. พิมพ์ครั้งที่ 2. ชวนพิมพ์ 50 จำกัด, กรุงเทพฯ.

สุวันชัย พงษ์สุกิจวัฒน์, กอบบุญ หล่อทองคำ, เอกสิทธิ์ นิสารัตนพร, ธาชาย เหลืองวรานันท์, มาวิน สุประดิษฐ์ ณ อยุธยา และ ปฐมา วิสุทธิพิทักษ์กุล. 2548. วัสดุศาสตร์และวิศวกรรมวัสดุ พื้นฐาน. สำนักพิมพ์ท็อป จำกัด, กรุงเทพฯ. แปลจาก William D. McCallister, Jr.

Materials Science and Engineering. John Wiley and sons, Inc., New York

ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง. 2555. **Scanning Electron Microscope.** แหล่งที่มา: <http://www.mfu.ac.th/center/stic/index.php/micro-analysis-instrument-menu/item/96-scanning-electron-microscrope.html>.

Subramanian M. 2011. **Standard Operating Procedure (SOP): Use of Autoclaves for Hydrothermal Experiments.** source: <http://chemsafety7.science.oregonstate.edu/content/osp-autoclave-hydrothermal-experiments>

Pabchanda S., P. Mongkolserm1, K. Tamapun and A. Yangthaisong. 2010. Influence of antimony-doping levels on the structure and optical properties of tin oxide thin films prepared by dip-coating. วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี ปีที่ 13 (3): 23 – 29.

Wikimedia foundation, Inc. 2008. **Zinc Oxide**. source:

http://en.wikipedia.org/wiki/Zinc_oxide.

NDT resources center. 2001. **Point Defects**. source: [https://www.nde-](https://www.nde-ed.org/EducationResources/CommunityCollege/Materials/Structure/point_defects.htm)

[ed.org/EducationResources/CommunityCollege/Materials/Structure/point_defects.htm](https://www.nde-ed.org/EducationResources/CommunityCollege/Materials/Structure/point_defects.htm).

Water, W. and Y. Yan. 2007. Characteristics of strontium-doped ZnO films on love wave filter applications. **Thin Solid Films** (515): 6992–6996.

Meen, T. H., W. Water, Y. S. Chen, W. R. Chen, L. W. Ji and C. J. Huang. 2007. Growth Of ZnO Nanorods by Hydrothermal Method Under Different Temperatures, 617–620. *In* **IEEE Conference on 2007**. 20-22 Dec. 2007.

Lu, C. H. and C. H. Yeh. 2000. Influence of hydrothermal conditions on the morphology and particle size of zinc oxide powder. **Ceramics International** 26: 321-357.

Aneesh, P. M., K. A. Vanaja and M. K. Jayaraj. 2007. Synthesis of ZnO nanoparticles by hydrothermal method. **Nanophotonic Materials IV** 6639: 66390J-1 - 66390J-9.

Xu, H. Y., H. Wang, Y. C. Zhang, W. L. He, M. K. Zhu, B. Wang and H. Yan. 2004. Hydrothermal synthesis of zinc oxide powders with controllable morphology. **Ceramics International** 30: 93-97.

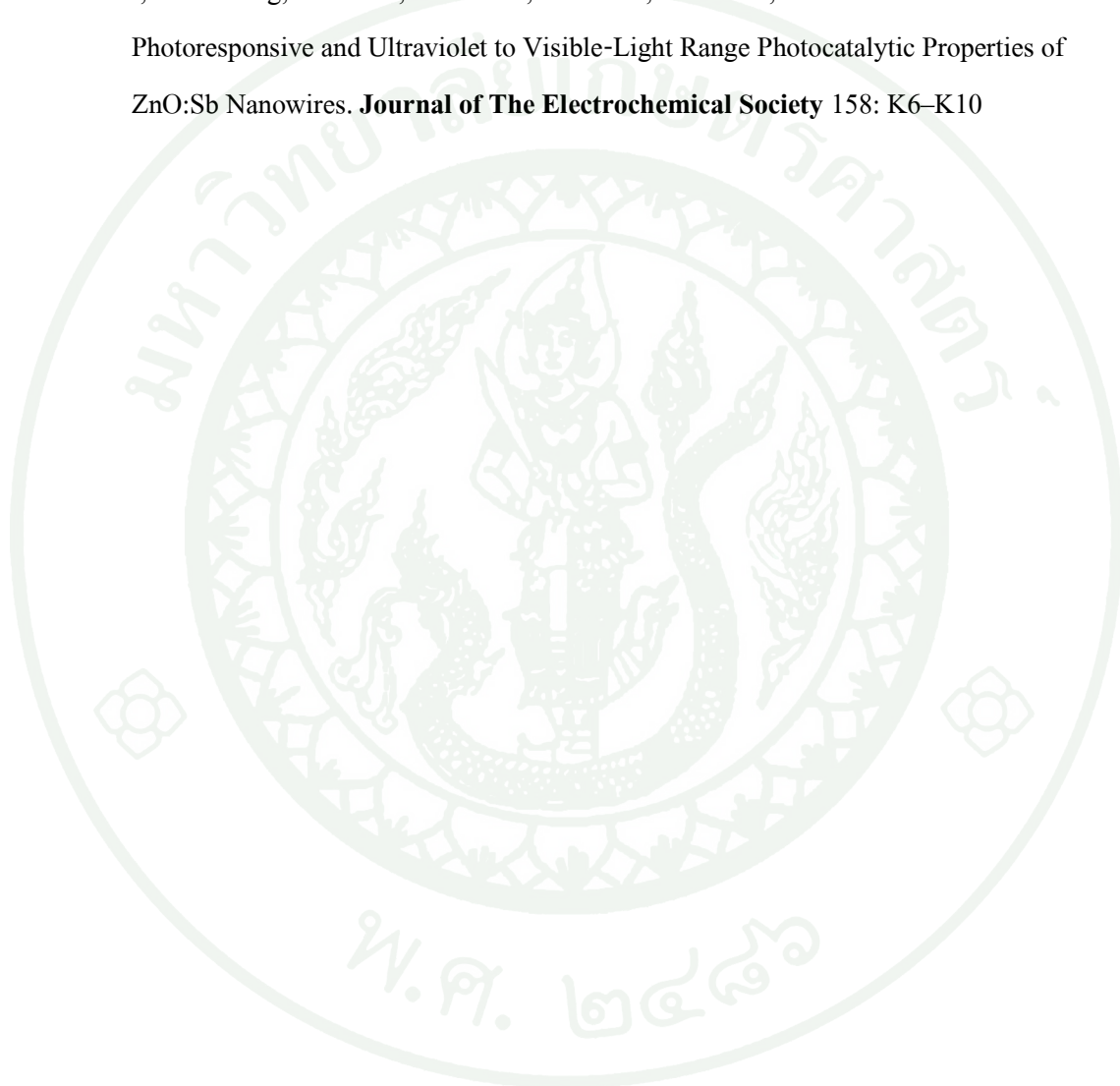
Savu, R., R. Parra, E. Joanni, B. Jancar, S. A. Elizario, R. Camargo, P. R. Bueno, J. A. Varela, E. Longo and M. A. Zaghete. 2009. The effect of cooling rate during hydrothermal synthesis of ZnO nanorods. **Journal of Crystal Growth** 311: 4102–4108.

Ni, Y. H., X. W. Wei, J. M. Hong and Y. Ye. 2005. Hydrothermal preparation and optical properties of ZnO nanorods. **Materials Science and Engineering B** 121: 42–47.

- Baruah, S. and J. Dutta. 2009. pH-dependent growth of zinc oxide nanorods. **Journal of Crystal Growth** 311: 2549–2554.
- Yi, G. C., W. Chunrui and W. I. Park. 2005. ZnO nanorods: synthesis, characterization and applications. **Semiconductor Science And Technology** 20: s22-s34.
- Baranov A. N., A. A. Kovalenko, O. V. Kononenko, E. V. Emelin, and D. V. Matveev. 2013. Synthesis and properties of antimony-doped ZnO nanorods. **Inorganic Materials** 49: 127–135.
- Chauhan, R., A. Kumar and R. P. Chaudhary. 2010. Synthesis and characterization of silver-doped ZnO nanoparticles. **Archives of Applied Science Research** 2 (5): 378-385.
- Giraldi T. R., M.T. Escote, A. P. Maciel, E. Longo, E. R. Leite and J. A. Varela. 2006. Transport and sensors properties of nanostructured antimony-doped tin oxide films. **Thin Solid Film** 515: 2678 – 2685.
- Kashyout A. B., H. M. A. Soliman, H. S. Hassan, and A. M. Abousehly. 2010. Fabrication of ZnO and ZnO:Sb nanoparticles for gas sensor applications. **Journal of Nanomaterials** 2010: 1-8
- Lupan O., L. Chow, L. K. Ono, B. R. Cuenya, G. Chai, H. Khallaf, S. Park and A. Schulte. 2010. Synthesis and characterization of Ag- or Sb-doped ZnO nanorods by a facile hydrothermal route. **The Journal of Physical Chemistry C** 2010, 114: 12401–12408.
- Polsongkram D., P. Chamninok, S. Pukird, L. Chow, O. Lupan, G. Chai, H. Khallaf, S. Park and A. Schulte. 2008. Effect of synthesis conditions on the growth of ZnO nanorods via hydrothermal method. **Physica B** 403: 3713–3717.

Wang F., J. H. Seo, D. Bayerl, J. Shi, H. Mi, Z. Ma, D. Zhao, Y. Shuai, W. Zhou and X. Wang.
2011. An aqueous solution-based doping strategy for large-scale synthesis of Sb-doped
ZnO nanowires. **Nanotechnology** 22: 8.

Wu J. M., C. W. Fang, L. T. Lee, H. H. Yeh, Y. H. Lin, P. H. Yeh, L. N. Tsai and L. J. Linc 2011.
Photoresponsive and Ultraviolet to Visible-Light Range Photocatalytic Properties of
ZnO:Sb Nanowires. **Journal of The Electrochemical Society** 158: K6-K10





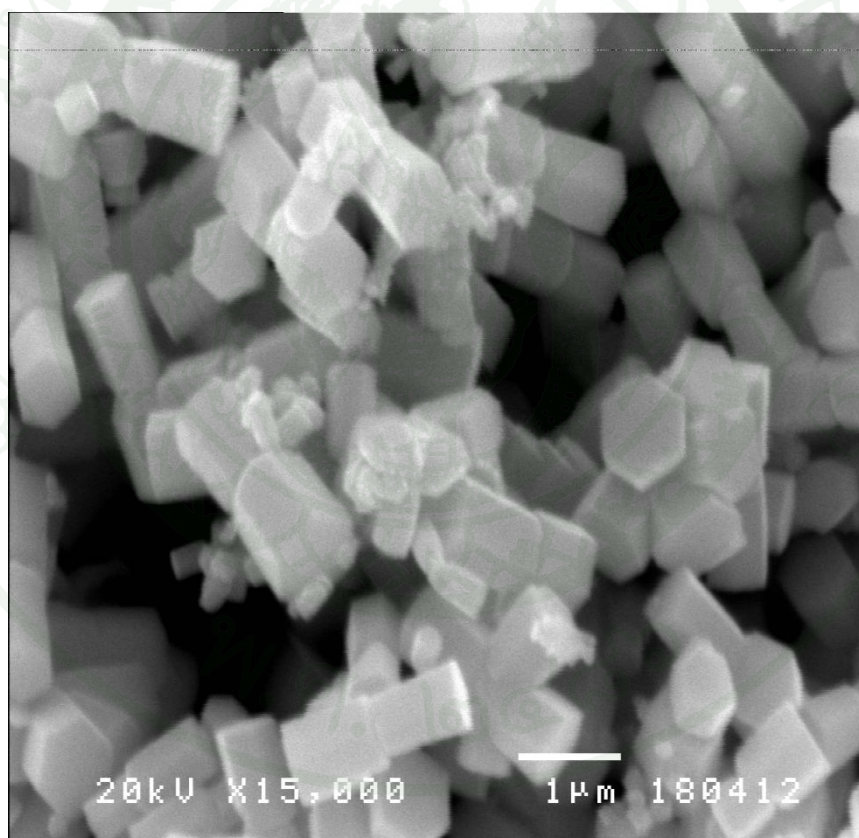


ภาคผนวก ก

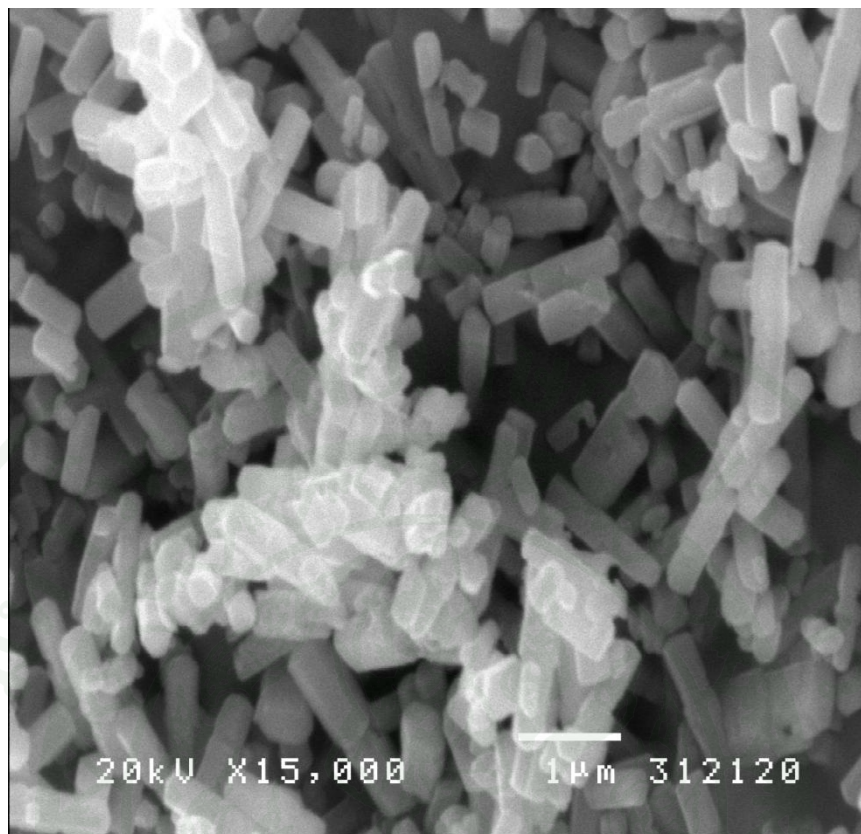
ภาพถ่าย SEM ของสารตัวอย่างซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

โดยใช้ค่า pH ตั้งแต่ 8 ถึง 12

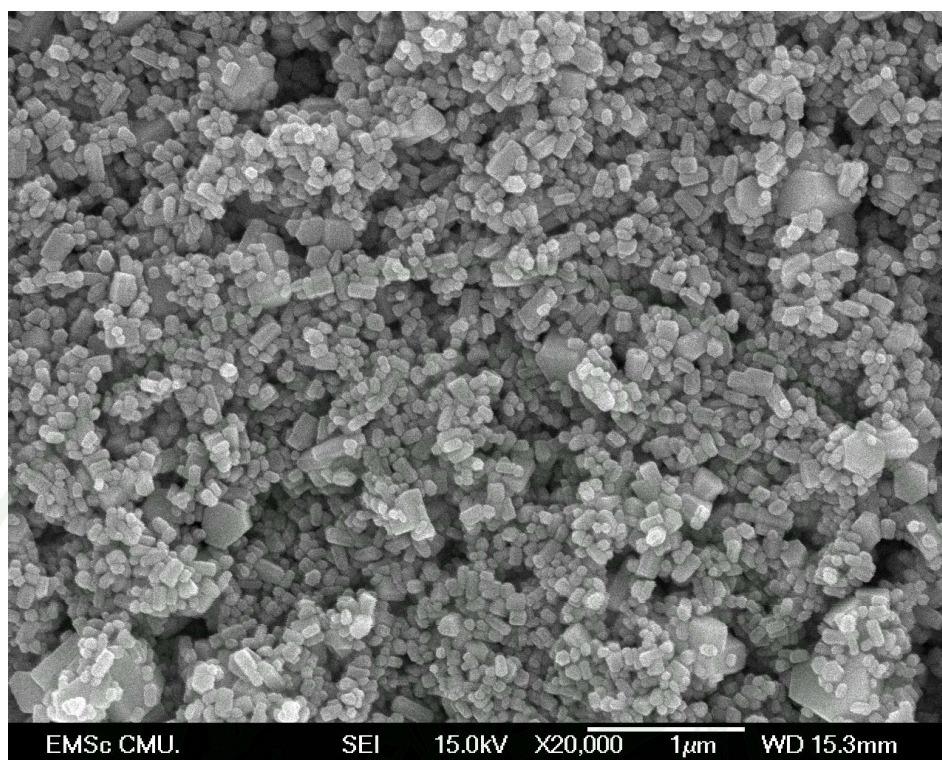
ในการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลนั้น ค่า pH ของสารละลายที่ใช้ในการสังเคราะห์มีผลต่อรูปร่างและขนาดของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ โดยจากการตรวจเอกสารจากงานวิจัยอื่นพบว่าค่า pH ที่เหมาะสมของสารละลายในการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์นี้อยู่ในช่วง 8 ถึง 12 (Baruah et al., 2009) ดังนั้นผู้วิจัยจึงได้ทำการศึกษาหาค่า pH ที่เหมาะสมจะนำมาใช้ในงานวิจัยเพียงค่าเดียว โดยการศึกษาจากภาพถ่ายของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าสารซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ขึ้นโดยใช้ค่า pH ตั้งแต่ 8 ถึง 12 นั้น ที่ค่า pH = 8 จะให้รูปร่างของอนุภาคดีที่สุด คือปรากฏเป็นรูปแท่งระดับนาโนทรงหกเหลี่ยมชัดเจน ขนาดของอนุภาคที่ได้ใกล้เคียงกัน ผิดเรียบ ผู้วิจัยจึงได้เลือกใช้ค่า pH นี้ในการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยพลวงต่อไป



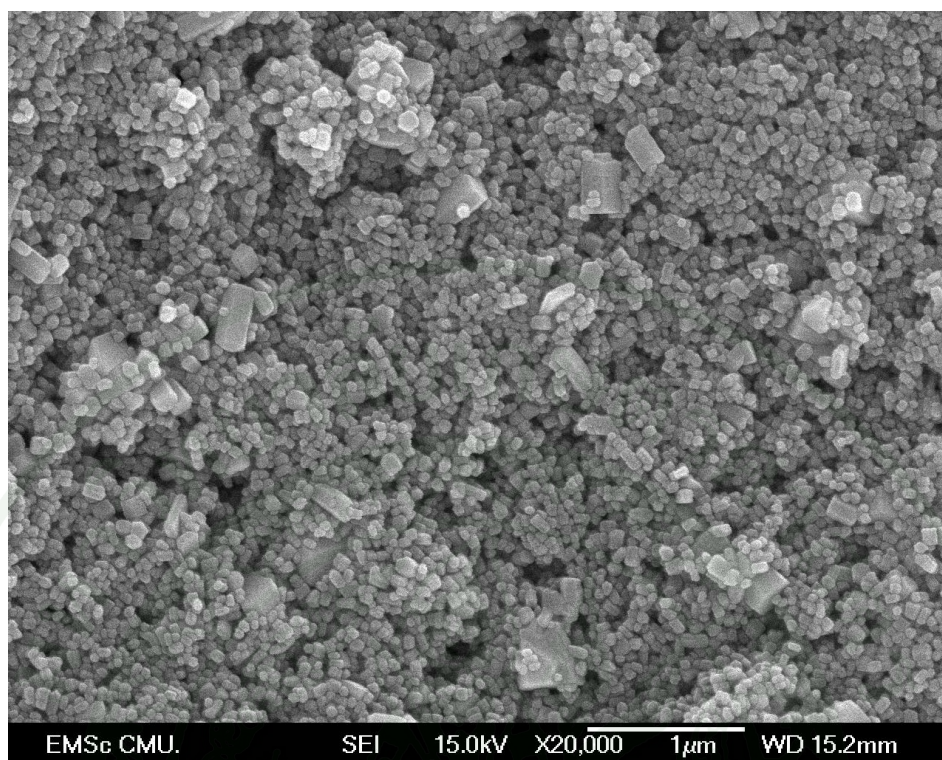
ภาพผนวกที่ ก1 ภาพ SEM ของสารตัวอย่างซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา 20 ชั่วโมง โดยใช้ค่า pH = 8



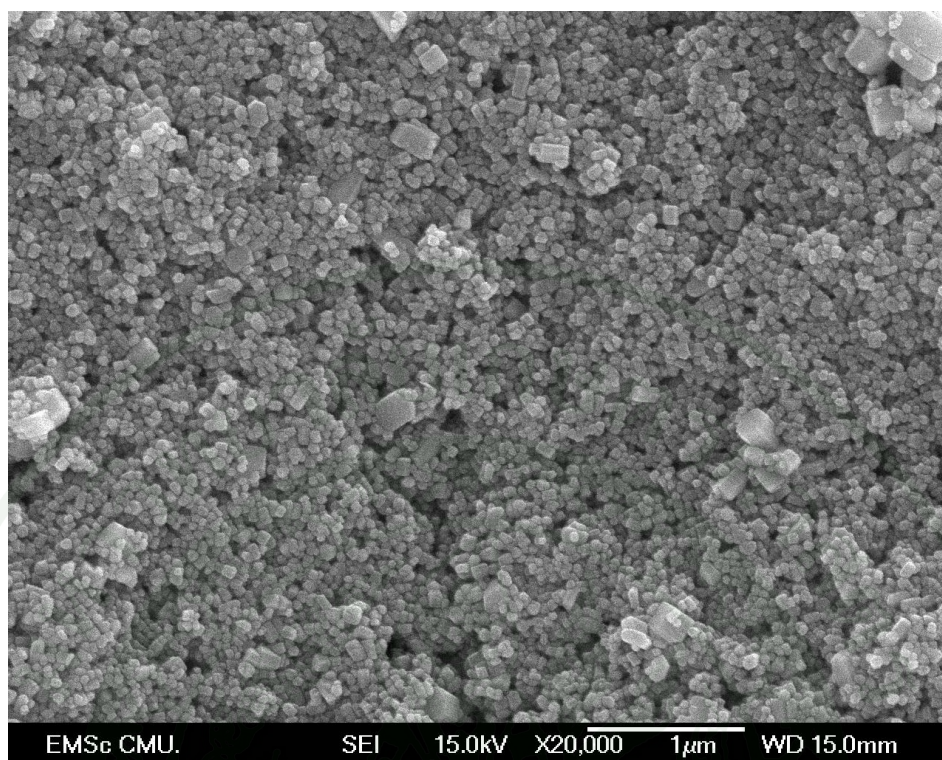
ภาพผนวกที่ ก2 ภาพ SEM ของสารตัวอย่างซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี
ไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา 20 ชั่วโมง
โดยใช้ค่า pH = 9



ภาพผนวกที่ ก3 ภาพ SEM ของสารตัวอย่างซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี
ไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา 20 ชั่วโมง
โดยใช้ค่า pH = 10



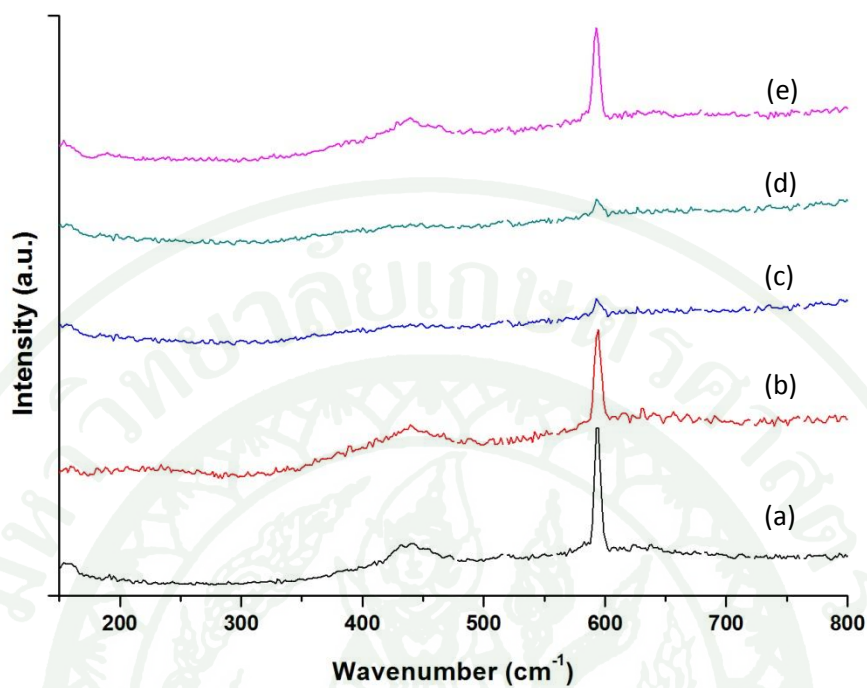
ภาพผนวกที่ ก4 ภาพ SEM ของสารตัวอย่างซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี
ไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา 20 ชั่วโมง
โดยใช้ค่า pH = 11



ภาพผนวกที่ ก5 ภาพ SEM ของสารตัวอย่างซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี
ไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา 20 ชั่วโมง
โดยใช้ค่า pH = 12



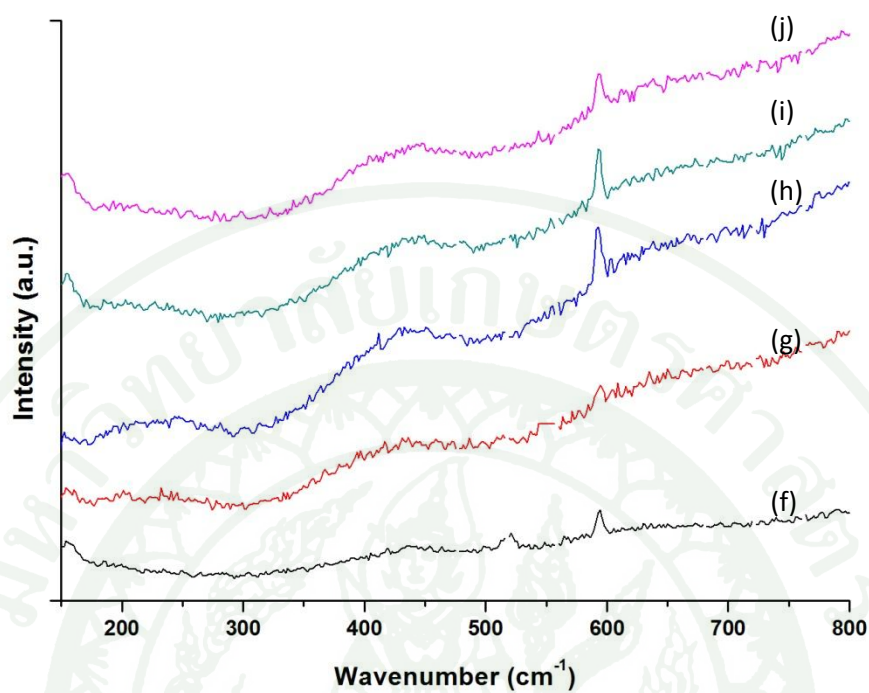
ภาคผนวก ข
ผลรามานสเปกโทรสโกปี
(Raman spectroscopy: Raman)



ภาพผนวกที่ ข1 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องรามานสเปกโทรสโกปี (Raman) ของ

(a) $\text{Sb}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$, (b) $\text{Sb}_{0.10}\text{Zn}_{0.90}\text{O}$, (c) $\text{Sb}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}$, (d) $\text{Sb}_{0.20}\text{Zn}_{0.80}\text{O}$,

(e) $\text{Sb}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$

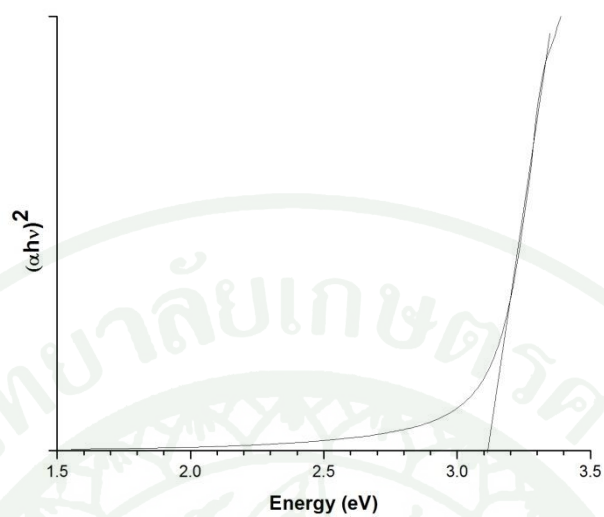


ภาพผนวกที่ ข2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องรามานสเปกโทรสโกปี (Raman) ของ

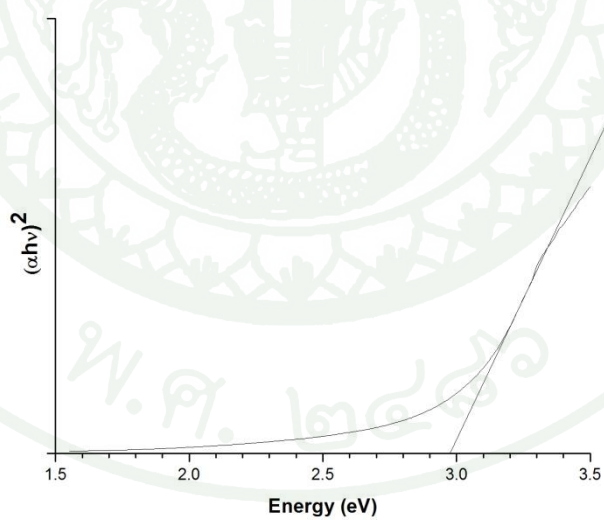
(f) $\text{Sb}_{0.30}\text{Zn}_{0.70}\text{O}$, (g) $\text{Sb}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{O}$, (h) $\text{Sb}_{0.40}\text{Zn}_{0.60}\text{O}$, (i) $\text{Sb}_{0.45}\text{Zn}_{0.55}\text{O}$,

(j) $\text{Sb}_{0.50}\text{Zn}_{0.50}\text{O}$

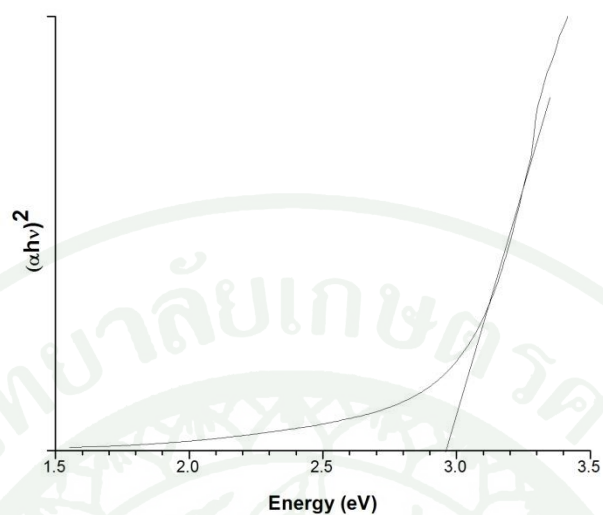




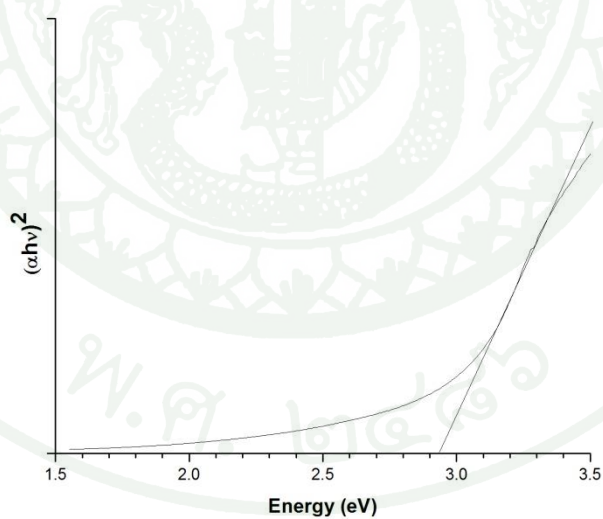
ภาพผนวกที่ ค1 กราฟหาค่า band gap ของ สารซิงค์ออกไซด์



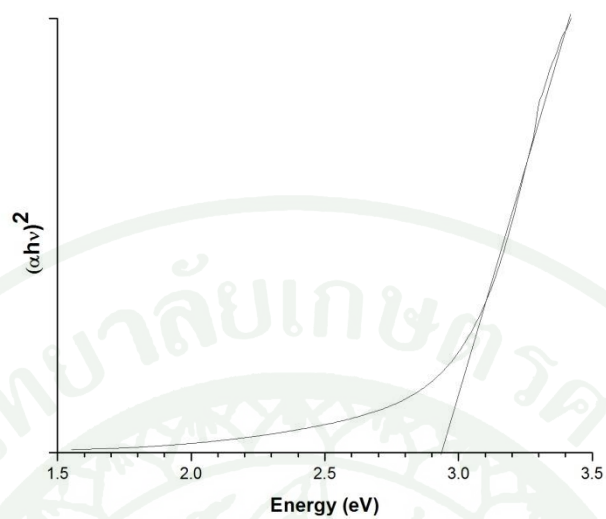
ภาพผนวกที่ ค2 กราฟหาค่า band gap ของ $\text{Sb}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$



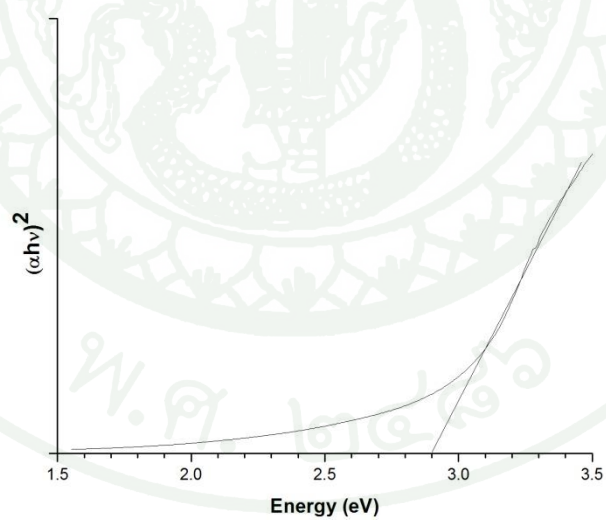
ภาพผนวกที่ ค3 กราฟหาค่า band gap ของ $\text{Sb}_{0.10}\text{Zn}_{0.90}\text{O}$



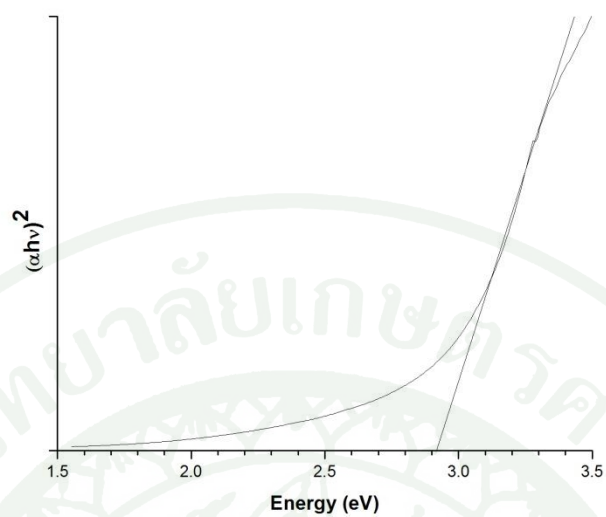
ภาพผนวกที่ ค4 กราฟหาค่า band gap ของ $\text{Sb}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}$



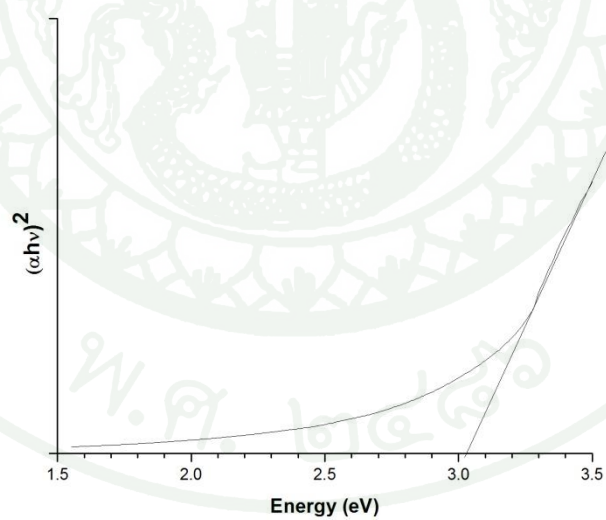
ภาพผนวกที่ ค5 กราฟหาค่า band gap ของ $\text{Sb}_{0.20}\text{Zn}_{0.80}\text{O}$



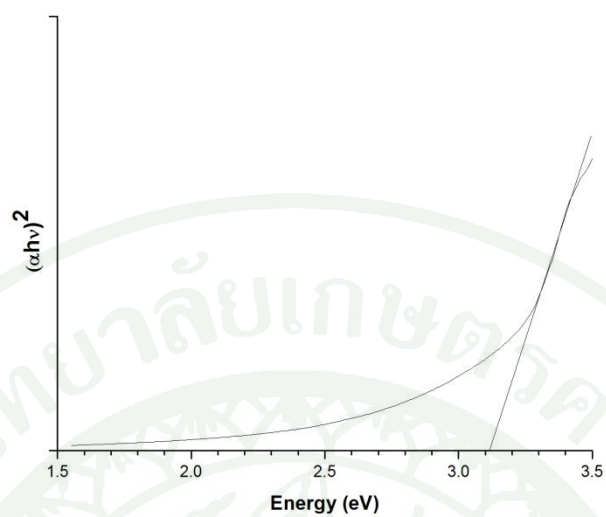
ภาพผนวกที่ ค6 กราฟหาค่า band gap ของ $\text{Sb}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$



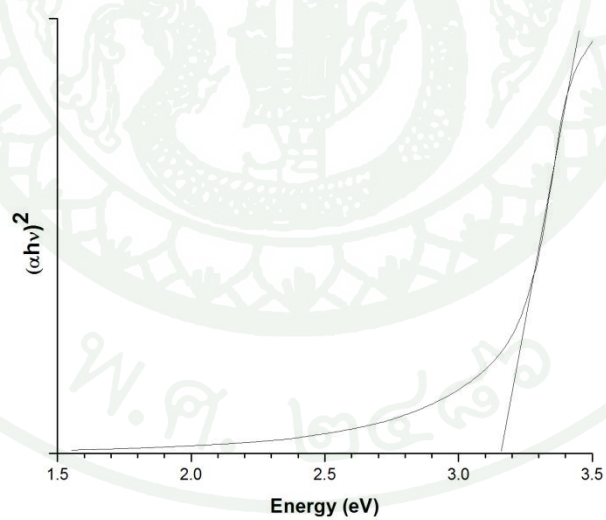
ภาพผนวกที่ ค7 กราฟหาค่า band gap ของ $\text{Sb}_{0.30}\text{Zn}_{0.70}\text{O}$



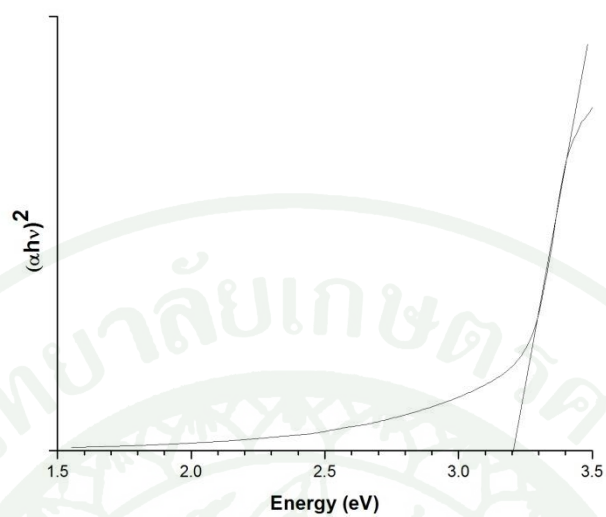
ภาพผนวกที่ ค8 กราฟหาค่า band gap ของ $\text{Sb}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{O}$



ภาพผนวกที่ ๙ กราฟหาค่า band gap ของ $\text{Sb}_{0.40}\text{Zn}_{0.60}\text{O}$



ภาพผนวกที่ ๑๐ กราฟหาค่า band gap ของ $\text{Sb}_{0.45}\text{Zn}_{0.55}\text{O}$



ภาพผนวกที่ ค11 กราฟหาค่า band gap ของ $\text{Sb}_{0.50}\text{Zn}_{0.50}\text{O}$

ประวัติการศึกษาและการทำงาน

ชื่อ นายพุดิพล นาคะรังษี
เกิดวันที่ 21 กันยายน 2531
สถานที่เกิด อำเภอโพธาราม จังหวัดราชบุรี
ประวัติการศึกษา วท.บ. (ฟิสิกส์) มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

