



การศึกษาโครงสร้างและสมบัติของฟิล์มบางและผงสังกะสีออกไซด์ที่เติมด้วย
โคบอลต์โดยเทคนิคโซล-เจล

นางสาวรัชดาพร ประทุมวัลย์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์
คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

พ.ศ. 2555

การศึกษาโครงสร้างและสมบัติของฟิล์มบางและผงสังกะสีออกไซด์ที่เติมด้วยโคบอลต์
โดยเทคนิคโซล-เจล

นางสาวรัชดาพร ประทุมวัลย์ วท.บ. (ฟิสิกส์)

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์
คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
พ.ศ. 2555

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการวิทยานิพนธ์
(ผศ.ดร.สุพัฒพงษ์ คำรงค์)

..... กรรมการและอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์
(ผศ.ดร.วันดี อ่อนเรียบร้อย)

..... กรรมการและอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์(ร่วม)
(ดร.ปณิดา จิตยุทธการ)

..... กรรมการ
(ดร. ตุลา จูฑะรสก)

..... กรรมการ
(ผศ.ดร. พงศกร จันทรัตน์)

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

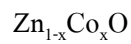
หัวข้อวิทยานิพนธ์	การศึกษาโครงสร้างและสมบัติของฟิล์มบางและผงสังกะสีออกไซด์ที่เติมด้วยโคบอลต์โดยเทคนิคโซล-เจล
หน่วยกิต	12
ผู้เขียน	นางสาวรัชดาพร ประทุมวัลย์
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ.ดร.วันดี อ่อนเรียบร้อย ดร.ปณิตา จิตยุทธการ
หลักสูตร	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา	ฟิสิกส์
ภาควิชา	ฟิสิกส์
คณะ	วิทยาศาสตร์
พ.ศ.	2555

บทคัดย่อ

สังกะสีออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำได้รับความสนใจและศึกษาอย่างกว้างขวาง ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาและปรับปรุงสมบัติต่างๆ ของสังกะสีออกไซด์ เช่น สมบัติทางโครงสร้าง สมบัติทางแม่เหล็ก และสมบัติทางแสง โดยการเติมด้วยโคบอลต์ที่ความเข้มข้น 0 ถึง 60 % โดยโมล ฟิล์มและผงสังกะสีออกไซด์เติมด้วยโคบอลต์ถูกสังเคราะห์โดยเทคนิคโซล-เจล ซึ่งใช้สังกะสีอะซิเตตความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ($Zn(CH_3COOH)_2 \cdot 2H_2O$) และโคบอลต์อะซิเตตความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ($Co(CH_3COOH)_2 \cdot 2H_2O$) เป็นสารตั้งต้นเพื่อสังเคราะห์ $Zn_{1-x}Co_xO$ โดย $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$ เริ่มต้นโดยสารตั้งต้นถูกละลายใน 2-เมททอกซีเอทานอลได้เป็นสารละลายที่เสถียร ฟิล์มตัวอย่างเตรียมด้วยวิธีจุ่มเคลือบและนำไปให้ความร้อนเบื้องต้นที่อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา 15 นาทีในแต่ละชั้น แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ในส่วนของผงตัวอย่าง ตั้งสารละลายทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องจนเกิดการตกตะกอน จากนั้นนำตะกอนที่ได้ไปให้ความร้อนเบื้องต้นที่อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา 15 นาที แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง สมบัติทางโครงสร้าง สมบัติทางแสง และสมบัติแม่เหล็ก ถูกนำมาเปรียบเทียบเงื่อนไขระหว่างสังกะสีออกไซด์และสังกะสีออกไซด์ที่เจือด้วยโคบอลต์ โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราด เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปีและเครื่องวัดสมบัติแม่เหล็กแบบตัวอย่างสั้น รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มและผงตัวอย่าง พบว่าเงื่อนไขการเติมโคบอลต์ตั้งแต่ 0 ถึง 20 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ยังแสดงโครงสร้างเฮกซะโกนอลของสังกะสีออกไซด์ เมื่อปริมาณการเติมโคบอลต์สูงขึ้นตั้งแต่ 30 ถึง 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมล จะพบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของโครงสร้างโคบอลต์ออกไซด์เกิดขึ้น ที่ปริมาณการเติมโคบอลต์ 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ขนาดเกรนของฟิล์มตัวอย่างและขนาดอนุภาคของผงตัวอย่างที่เล็กสุดที่สังเคราะห์ได้มีขนาดประมาณ 6 นาโน

เมตร และ 52 นาโนเมตรตามลำดับ ในช่วงรังสีอัลตราไวโอเล็ต (300-400 นาโนเมตร) फिल्मสังกะสีออกไซด์ที่เติมด้วยโคบอลต์จะมีเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านแสงต่ำกว่าฟิล์มสังกะสีออกไซด์ ค่าช่องว่างแถบพลังงานของฟิล์มสังกะสีออกไซด์มีค่า 3.91 eV ส่วนฟิล์มที่เติมโคบอลต์ตั้งแต่ 5 ถึง 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมล พบว่าค่าช่องว่างแถบพลังงานจะมีค่าลดลงเมื่อปริมาณการเติมโคบอลต์เพิ่มขึ้นมีค่า 3.91-3.86 eV พงตัวอย่างที่เงื่อนไขปริมาณการเติมโคบอลต์ 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมล จะแสดงพฤติกรรมเป็นเฟอร์โรแมกเนติกที่อุณหภูมิห้อง ผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมแสดงลักษณะพื้นผิวของฟิล์มตัวอย่างพบว่าค่าความขรุขระของฟิล์มจะมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณการเติมโคบอลต์เพิ่มขึ้น

คำสำคัญ : กระบวนการโซล-เจล/ ฟิล์มสังกะสีออกไซด์/ สมบัติทางโครงสร้าง/ สมบัติทางแสง/



Thesis Title	Investigation of Physical Properties of Co Added ZnO Films and Powder Fabricated by Sol-gel Technique
Thesis Credits	12
Candidate	Miss Ratchadaporn Pratumwal
Thesis Advisor	Asst. Prof. Dr. Wandee Onreabroy Dr. Panita Chityuttakan
Program	Master of Science
Field of Study	Physics
Department	Physics
Faculty	Science
B.E.	2555

Abstract

Zinc oxide (ZnO) is a semiconductor material that has been studied extensively. In this research, we studied and improved properties of ZnO powder and film such as structural, magnetic and optical properties by adding with different Co concentrations from 0 to 60 mol %. Co-added ZnO films and powder sample with composition of $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$) were fabricated by sol-gel technique using 0.5 M zinc acetate ($Zn(CH_3COOH)_2 \cdot 2H_2O$) and 0.5 M cobalt acetate ($Co(CH_3COOH)_2 \cdot 2H_2O$) as starting materials. The stable solution was prepared by dissolving the starting materials in the 2-methoxyethanol solution. The $Zn_{1-x}Co_xO$ films were prepared by dip-coating on glass slide for 6 layers, preheated after each layer dipping at 150 °C for 15 min. Then the films were annealed at 500 °C for 1 h. For powder sample preparation, the stable solution was left at room temperature. Then, the precipitates were preheated at 150 °C for 15 min and annealed at 500 °C for 1 h. The structural, optical and magnetic properties of ZnO and $Zn_{1-x}Co_xO$ samples were compared using X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), UV-VIS spectrophotometer and vibrating sample magnetometer (VSM). The XRD patterns of $Zn_{1-x}Co_xO$ films and powder with 0-20 mol% Co-added showed only hexagonal structure of ZnO. However, when the Co content was increased from 30 to 60 mol%, the XRD pattern due to cobalt oxide structure was observed. The smallest average grain size of synthesized films and the smallest average particle size of synthesized powder were about 6 and 52 nm, respectively, for 60 mol% Co-added. The optical transmittance in the ultraviolet range (300-400 nm) of the $Zn_{1-x}Co_xO$ films is lower than that of pure ZnO film. The energy band gap of

pure ZnO film is 3.91 eV. The energy band gap decreases from 3.91 to 3.86 eV as the Co content is increased from 5 to 60 mol%. Magnetic property investigation of 60 mol% Co-added powders shows ferromagnetic behavior at room temperature. The AFM images revealed that the surface roughness of the films decreased with increasing Co content.

Keywords : Optical Property / Sol-Gel Method / Structural Property / $Zn_{1-x}Co_xO$ / ZnO Film

กิตติกรรมประกาศ

การทำวิทยานิพนธ์ในครั้งนี้สามารถสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี ด้วยความกรุณาของ ผศ.ดร.วันดี อ่อนเรียมร้อย อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์และ ดร.ปณิศา จิตบุททการ อาจารย์ผู้ช่วยที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ร่วม ผู้ให้ความรู้ คำแนะนำ และแนวทางในการแก้ปัญหา และความช่วยเหลือในหลายสิ่งหลายอย่าง จนกระทั่งลุล่วงไปได้ด้วยดี ตลอดจนตรวจแก้ไขเนื้อหาและรูปเล่มวิทยานิพนธ์มาตลอดระยะเวลาของการทำงาน ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงมา ณ ที่นี้

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.พงศกร จันทรัตน์ อาจารย์ประจำภาควิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่อง Vibrating Sample Magnetometer (VSM)

ขอขอบคุณ ดร.ศุภเดช สุจินพรัหม ที่ให้แนวทางในการเริ่มทำวิจัย ดร.ชนันดา รัตนะ ที่คอยให้คำปรึกษาและช่วยเหลือทุกๆ เรื่องในการทำวิจัยในครั้งนี้มาตลอด คุณอนุวัฒน์ หัสดี ที่คอยช่วยเหลือในรายละเอียดต่างๆ คุณสุกฤษณ์ ประพันธ์ สำหรับที่พักเวลาทำงานดึกและคำปรึกษาที่ดีตลอดมาตลอดจนเพื่อนๆ พี่ๆ และน้องภาควิชาฟิสิกส์ทุกคนที่คอยเป็นกำลังให้กันตลอดเวลาที่ทำการวิจัย

ขอขอบคุณศูนย์ความเป็นเลิศทางฟิสิกส์ (THEP) สำหรับทุนวิจัยในการทำวิทยานิพนธ์ครั้งนี้

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณบิดา มารดา พี่ชาย น้องชาย และน้ำๆ ทุกคน ที่ให้การอุปการะเลี้ยงดูเป็นแรงสนับสนุนและกำลังใจตลอดเวลาที่ทำการศึกษาจนการทำวิทยานิพนธ์ในครั้งนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดีและรวมถึงผู้มีพระคุณทุกท่านที่มีได้เอ่ยนามไว้ ณ ที่นี้ คุณความดีหรือประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัยฉบับนี้ ผู้วิจัยขอบแต่บุพการี ผู้มีพระคุณทุกท่านและครูอาจารย์ที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ให้แก่ผู้วิจัยมาตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบัน

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ	ฉ
สารบัญ	ช
รายการตาราง	ญ
รายการรูปประกอบ	ฎ
รายการสัญลักษณ์	ฏ
ประมวลศัพท์และคำย่อ	ฒ
บทที่	1
1. บทนำ	
1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
1.3 ขอบเขตการดำเนินงาน	3
1.4 ผลที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย	3
2. ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 นาโนเทคโนโลยี (Nanotechnology)	4
2.2 เทคโนโลยีฟิล์มบาง (Thin film technology)	4
2.2.1 การเคลือบหรือตกตะกอนไอระเหยทางกายภาพ (Physical vapor deposition)	5
2.2.2 การเคลือบหรือตกตะกอนไอระเหยทางเคมี (Chemical Vapor Deposition)	6
2.3 สังกะสีออกไซด์ (ZnO)	7
2.4 โคบอลต์ออกไซด์ (CoO)	8
2.5 กระบวนการโซล-เจล (Sol-Gel)	8
2.5.1 ความหมายของคำว่าโซลและเจล	10
2.5.2 สารตั้งต้นในกระบวนการโซล-เจล	11
2.5.3 ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการโซล-เจล	12
2.5.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการโซล-เจล	12
2.5.5 การเคลือบผิวแบบจุ่มเคลือบ	13

	หน้า
2.6 วัสดุแม่เหล็ก	15
2.6.1 การเกิดแม่เหล็กในวัสดุ	16
2.6.2 ชนิดของวัสดุแม่เหล็ก	17
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	19
3. วิธีการทดลอง	22
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	22
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์	22
3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์	22
3.3.1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction)	22
3.3.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope)	24
3.3.3 เครื่องวัดสมบัติแม่เหล็กแบบตัวอย่างสั่น (Vibrating Sample Magnetometer)	24
3.3.4 ยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-Visible Spectroscopy)	25
3.3.5 กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic Force Microscope)	27
3.4 ขั้นตอนการทดลอง	28
3.4.1 การเตรียมผงสังกะสีออกไซด์	29
3.4.2 การเตรียมผงสังกะสีออกไซด์ที่เจือด้วยโคบอลต์	30
3.4.3 การเตรียมฟิล์มสังกะสีออกไซด์	31
3.4.4 การเตรียมฟิล์มสังกะสีออกไซด์ที่เจือด้วยโคบอลต์	32
4. ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง	33
4.1 ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิการอบที่มีผลต่อผลการเตรียมผงสังกะสีออกไซด์ที่ เจือด้วยโคบอลต์	33
4.1.1 ผลการตรวจสอบสมบัติทางโครงสร้างของผงตัวอย่างด้วยเครื่อง XRD	33
4.1.2 ผลการตรวจสอบลักษณะทางพื้นผิวของผงตัวอย่างด้วย FESEM	35
4.2 ผลการทดลองของสารตัวอย่างผงที่ทำการเจือด้วยโคบอลต์ที่ปริมาณต่างๆ	36
4.2.1 ลักษณะของผงตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยวิธี โซล-เจล	37
4.2.2 ผลการตรวจสอบสมบัติทางโครงสร้างของผงตัวอย่างด้วยเครื่อง XRD	38
4.2.3 ผลการตรวจสอบลักษณะทางพื้นผิวของผงตัวอย่างด้วย FESEM	40
4.2.4 ผลการตรวจวัดทางแม่เหล็กของผงตัวอย่างด้วย VSM	43

	หน้า
4.3 ผลการเตรียมฟิล์มสังกะสีออกไซด์ที่ปริมาณการเติม โคบอลต์เปอร์เซนต์ต่างๆ	46
4.3.1 ลักษณะการเกิดเจลของสารละลาย	47
4.3.2 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการโซลเจลของฟิล์มสังกะสีออกไซด์	48
4.3.3 ลักษณะฟิล์มแบบจุ่มเคลือบ	48
4.3.4 ผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกของฟิล์มตัวอย่างด้วย XRD	50
4.3.5 ผลตรวจสอบพื้นผิวของฟิล์มตัวอย่างด้วย FESEM	53
4.3.6 ตรวจสอบพื้นผิวของฟิล์มตัวอย่างด้วยเครื่อง AFM	56
4.3.7 ผลการตรวจสอบสมบัติทางแสงของฟิล์มตัวอย่างด้วย UV-VIS	58
4.3.8 ผลการตรวจวัดทางแม่เหล็กของฟิล์มตัวอย่างด้วย VSM	61
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	64
5.1 สรุปผลการทดลอง	64
5.1.1 สรุปการทดลองสารตัวอย่างแบบผง	64
5.1.2 สรุปการทดลองสารตัวอย่างแบบฟิล์ม	65
5.2 ข้อเสนอแนะ	66
เอกสารอ้างอิง	67
ประวัติผู้วิจัย	77

รายการตาราง

ตาราง	หน้า
2.1 ข้อดีและข้อเสียของวิธี โซล-เจล	15
4.1 ขนาดอนุภาคของผงตัวอย่างที่ปริมาณการเติม โคบอลต์ 15 เปอร์เซ็นต์โดยโมลและผ่านการอบที่อุณหภูมิแตกต่างกัน 500°C, 700°C และ 900°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	36
4.2 ขนาดอนุภาคของผงตัวอย่างเมื่ออบด้วยอุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงที่ปริมาณการเติม โคบอลต์ 0, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 และ 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมล	42
4.3 ค่าทางแม่เหล็กของผงตัวอย่างที่เปอร์เซ็นต์การเติม โคบอลต์ 0, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 และ 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมล เมื่ออบที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	45
4.4 การเกิดเจลของสารตัวอย่างที่ปริมาณการเติม โคบอลต์ สัดส่วนโดยโมล (%)	46
4.5 ขนาดเกรนของฟิล์มตัวอย่างที่ปริมาณการเติม โคบอลต์ สัดส่วนโดยโมล (%)	55
4.6 น้ำหนักของผงตัวอย่างที่ปริมาณการเติม โคบอลต์ 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมล เพื่อใช้ในการตรวจสอบสมบัติความเป็นแม่เหล็ก	62

รายการรูปประกอบ

รูป		หน้า
2.1	กระบวนการเคลือบฟิล์มบาง	4
2.2	โครงสร้างเวอรัทไซต์ของสังกะสีออกไซด์ (Hexagonal Wurtzite Structure)	7
2.3	โครงสร้างรอกซอลต์ (Rock salt) ของโคบอลต์ออกไซด์	8
2.4	กระบวนการโซล-เจล (Sol-gel)	9
2.5	กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสในสถานะที่ใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของ TEOS (Tetracethoxysilane, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)	12
2.6	กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสในสถานะที่ใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของ TEOS (Tetracethoxysilane, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)	12
2.7	การเกิดเจลในกรด	13
2.8	การเกิดเจลในเบส	13
2.9	การแสดงจุ่มเคลือบแบบกะในแต่ละขั้นตอน (ก) การจุ่มชิ้นงาน, (ข) การเริ่มต้นดึงชิ้นงานขึ้น, (ค) สารละลายเกาะที่ผิวชิ้นงานและเริ่มไหลย้อนกลับ, (ง) สารละลายไหลแยกออกจากชิ้นงาน และ (จ) สารละลายระเหย	13
2.10	ขั้นตอนการจุ่มเคลือบแบบต่อเนื่อง (ก) การจุ่มเคลือบแบบต่อเนื่องและ (ข) ชั้นขอบเขตของของเหลวที่บริเวณที่ 3 ในรูป (ก)	14
2.11	แสดงการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนที่โคจรรอบนิวเคลียสทำให้เกิดโมเมนต์แม่เหล็ก	16
3.1	หลักการการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในโครงสร้างผลึกจากกฎของแบรกก์ (Bragg's Law)	23
3.2	ส่วนประกอบและการทำงานของเครื่อง SEM	24
3.3	ส่วนประกอบและการทำงานของเครื่อง VSM	25
3.4	ส่วนประกอบของเครื่อง UV-Visible Spectrophotometer แบบลำแสงเดี่ยว	26
3.5	แสดงหลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (AFM)	27
3.6	แสดงภาพจากเครื่อง AFM ของฟิล์มบางสังกะสีออกไซด์ที่เติมด้วยโคบอลต์ออกไซด์สังเคราะห์ด้วยวิธี Reactive Magnetron Sputtering	28
3.7	แผนภาพแสดงขั้นตอนการเตรียมผงสังกะสีออกไซด์	29
3.8	แผนภาพแสดงขั้นตอนการเตรียมผงสังกะสีออกไซด์ที่เติมด้วยโคบอลต์	30

รายการรูปประกอบ (ต่อ)

รูป		หน้า
3.9	แผนภาพแสดงขั้นตอนการเตรียมฟิล์มสังกะสีออกไซด์	31
3.10	แผนภาพแสดงขั้นตอนการเตรียมฟิล์มสังกะสีออกไซด์ที่เติมด้วยโคบอลต์	32
4.1	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงตัวอย่างเมื่ออบที่อุณหภูมิ (ก) 500°C, (ข) 700°C และ (ค) 900°C ที่ปริมาณการเติม โคบอลต์ 15 เปอร์เซ็นต์โดยโมล	34
4.2	ลักษณะพื้นผิวของผงตัวอย่างเมื่ออบแต่ละอุณหภูมิ(ก) 500°C, (ข) 700°C และ (ค) 900°C ที่ปริมาณการเติม โคบอลต์ 15 เปอร์เซ็นต์โดยโมล	35
4.3	ภาพถ่ายด้วยกล้องแบบใช้แสงของผงตัวอย่างเมื่ออบด้วยอุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงที่ปริมาณการเติมโคบอลต์ (ก) 0, (ข) 5, (ค) 10, (ง) 15, (จ) 20, (ฉ) 30, (ช) 40, (ซ) 50 และ (ฌ) 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมล	37
4.4	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงตัวอย่างเมื่ออบด้วยอุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงที่ปริมาณการเติมโคบอลต์ (ก) 0, (ข) 5, (ค) 10, (ง) 15, (จ) 20, (ฉ) 30, (ช) 40, (ซ) 50 และ (ฌ) 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมล	39
4.5	ภาพถ่ายลักษณะพื้นผิวด้วย FESEM ของผงตัวอย่างเมื่ออบด้วยอุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่ปริมาณการเติมโคบอลต์ (ก) 0, (ข) 5, (ค) 10, (ง) 15, (จ) 20, (ฉ) 30, (ช) 40, (ซ) 50 และ (ฌ) 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมล	41
4.6	(ซ) 50 และ (ฌ) 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมล	42
4.7	ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคและปริมาณการเติมโคบอลต์ของผงตัวอย่าง ผลค่าทางแม่เหล็กของผงตัวอย่างเมื่ออบด้วยอุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่ปริมาณการเติมโคบอลต์ (ก) 0, (ข) 5, (ค) 10, (ง) 15, (จ) 20, (ฉ) 30, (ช) 40, (ซ) 50 และ (ฌ) 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมล	44
4.8	การเกิดโซลของสารตัวอย่าง	47
4.9	การเกิดเจลของสารตัวอย่างที่ปริมาณการเติมโคบอลต์ (ก) 0, (ข) 5, (ค) 10, (ง) 15, (จ) 20, (ฉ) 30, (ช) 40, (ซ) 50 และ (ฌ) 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ที่อุณหภูมิการกวน 80°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	47
4.10	ภาพถ่ายผิวฟิล์มด้วยกล้องแบบใช้แสงที่ถูกเคลือบบนกระจกและวางไว้บนกระดาษขาว เมื่อปริมาณการเติมโคบอลต์ (ก) 0, (ข) 5, (ค) 10, (ง) 15, (จ) 20, (ฉ) 30, (ช) 40, (ซ) 50 และ (ฌ) 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมล	49

รายการรูปประกอบ(ต่อ)

รูป	หน้า
4.11 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มตัวอย่างที่ปริมาณการเติมโคบอลต์ (ก) 0, (ข) 5, (ค) 10, (ง) 15, (จ) 20, (ฉ) 30, (ช) 40, (ซ) 50 และ (ณ) 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมล	51
4.12 ผลตรวจสอบพื้นผิวของฟิล์มตัวอย่างด้วย FESEM ที่ปริมาณการเติมโคบอลต์ (ก) 0, (ข) 5, (ค) 10, (ง) 15, (จ) 20, (ฉ) 30, (ช) 40, (ซ) 50 และ (ณ) 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมล	53
4.13 ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเกรนและปริมาณการเติมโคบอลต์ของฟิล์มตัวอย่าง	55
4.14 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มตัวอย่างด้วยเครื่อง AFM แบบสามมิติที่ปริมาณการเติมโคบอลต์ (ก) 0, (ข) 5, (ค) 10, (ง) 15, (จ) 20, (ฉ) 30, (ช) 40, (ซ) 50 และ (ณ) 60 เปอร์เซ็นต์โดย โมล	56
4.15 ผลตรวจสอบคุณสมบัติทางแสงของฟิล์มตัวอย่างด้วย UV-VIS ที่ปริมาณการเติมโคบอลต์ (ก) 0, (ข) 5, (ค) 10, (ง) 15, (จ) 20, (ฉ) 30, (ช) 40, (ซ) 50 และ (ณ) 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมล	58
4.16 แสดงสเปกตรัมแถบพลังงานของฟิล์มตัวอย่างที่มีปริมาณการเติมโคบอลต์ (ก) 0, (ข) 5, (ค) 10, (ง) 15, (จ) 20, (ฉ) 30, (ช) 40, (ซ) 50 และ (ณ) 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมล	60
4.17 แสดงการเปรียบเทียบแถบช่องว่างพลังงาน (E_g) ของฟิล์มตัวอย่างที่มีปริมาณการเติมโคบอลต์(ก) 0, (ข) 5, (ค) 10, (ง) 15, (จ) 20, (ฉ) 30, (ช) 40, (ซ) 50 และ (ณ) 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมล	61
4.18 ผลของค่าทางแม่เหล็กของฟิล์มตัวอย่างบนกระจกเมื่ออบด้วยอุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง (ก) 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมลและ (ข) กระจกเปล่า	62
4.19 ผลของค่าทางแม่เหล็กของผงตัวอย่างเมื่ออบด้วยอุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่ปริมาณน้ำหนักต่างๆกัน (ก) 0.150 กรัม, (ข) 0.030 กรัม, (ค) 0.006 กรัม และ (ง) 0.001 กรัม	63

รายการสัญลักษณ์

a	=	ค่าคงที่ของแลตทิซ (lattice constant)
α	=	แอมพลิจูดการดูดกลืน (absorptivity)
\AA	=	อังสตรอม (Angstrom)
\vec{B}	=	สนามแม่เหล็กเหนี่ยวนำ
c	=	ค่าคงที่ของแลตทิซ (lattice constant)
$^{\circ}\text{C}$	=	องศาเซลเซียส
e	=	อิเล็กตรอน
H	=	สนามแม่เหล็กภายนอก
H_c	=	สนามลบข้างแม่เหล็ก
I	=	กระแสไฟฟ้า (A)
L	=	โมเมนต์เชิงมุม
m_e	=	มวลของอิเล็กตรอน
M	=	แมกเนไทเซชัน
M_m	=	แมกเนไทเซชันสูงสุด
M_R	=	แมกเนไทเซชันคงค้าง
M_s	=	แมกเนไทเซชันอิ่มตัว
T	=	ทรานสมิตเทนซ์ (transmittance)
θ	=	มุมตกกระทบของรังสีเอกซ์กับระนาบผลึก
ϕ	=	เส้นแรงแม่เหล็ก มีหน่วยเป็นเวเบอร์
λ	=	ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ (m)
ϵ	=	โมลาร์แอมพลิจูดการดูดกลืน (molar absorptivity)
μ_r	=	สภาพให้ซึมผ่านได้สัมพัทธ์ (Relative Permeability)
χ_m	=	Susceptibility

ประมวลศัพท์และคำย่อ

a.u.	=	Arbitrary unit
AFM	=	Atomic Force Microscopy
CoO	=	Cobalt Oxide
eV	=	Electron Volt
g	=	Gram
g/mol	=	Gram per mol
hr	=	Hour
JCPDS	=	Joint Committee on Power Diffraction Standard
μm	=	Micrometer
min	=	Minute
nm	=	Nanometer
O ₂	=	Oxygen gas
SEM	=	Scanning Electron Microscope
UV	=	Ultra Violet
UV-vis	=	UV-visible Spectroscopy
VSM	=	Vibrating Sample Magnetometer
XRD	=	X-Ray Diffractometer
ZnO	=	Zinc Oxide

บทที่ 1 บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย

ในปัจจุบันการพัฒนาทางด้านวัสดุได้เข้าสู่เทคโนโลยีฟิล์มบางมากขึ้นเนื่องจากการลดการใช้วัสดุเพื่อสอดคล้องกับนโยบายลดภาวะโลกร้อนและเป็นการเพิ่มคุณสมบัติบางประการของวัสดุเพื่อเป็นการพัฒนาวัสดุในการรองรับต่อเทคโนโลยีที่มีการพัฒนาอย่างต่อเนื่องในปัจจุบัน อีกทั้งเป็นการรวมองค์ความรู้จากหลายแขนงทั้งทางด้าน ฟิสิกส์ เคมี ชีวภาพ วิศวกรรมด้านต่างๆ เพื่อสร้างและพัฒนาผลิตภัณฑ์ให้เกิดประโยชน์สูงสุดต่อโลกปัจจุบันและอนาคต การเคลือบผิววัสดุมีวัตถุประสงค์เพื่อเปลี่ยนแปลงและปรับปรุงสมบัติของวัสดุให้เป็นไปตามที่ต้องการ ทั้งนี้การปรับปรุงคุณภาพผิววัสดุวิธีหนึ่ง คือ การเคลือบด้วยสารที่มีลักษณะเป็นชั้นเคลือบบางๆ ที่เรียกว่าฟิล์มบาง (thin film) บนผิววัสดุ ตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบันการเคลือบผิวชิ้นงานส่วนใหญ่จะนิยมใช้วิธีทางเคมี เช่น การเคลือบด้วยไฟฟ้า (electroplating) แต่การเคลือบวิธีนี้มีข้อเสียคือคุณภาพของผิวเคลือบต่ำอีกทั้งยังมีปัญหาด้านสิ่งแวดล้อม จึงมีการวิจัยและพัฒนาเทคนิคการเคลือบใหม่ทดแทน ได้แก่ การเคลือบในสุญญากาศ (vacuum coating) เนื่องจากการเคลือบนี้เกิดขึ้นเฉพาะในสุญญากาศและไม่ใช้สารเคมีที่จะทำให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อมในกระบวนการเคลือบ

สังกะสีออกไซด์เป็นวัสดุในกลุ่มโลหะออกไซด์ที่มีการนำมาใช้งานในรูปแบบของวัสดุนาโนเมตร ตัวอย่างการใช้สังกะสีออกไซด์ในระดับนาโนเมตร ได้แก่ การใช้งานในกลุ่มของอิเล็กทรอนิกส์หรืออุปกรณ์ตรวจจับก๊าซ มีกระบวนการผลิตสังกะสีออกไซด์ในรูปแบบของอนุภาคเพื่อการใช้งานทางด้านโฟโตคะตะไลซิส และในรูปแบบของฟิล์มบางที่ขึ้นรูปโดยเทคนิค Spin Coating และ Dip Coating เพื่อการใช้งานเป็นวัสดุทำความสะอาดตัวเองและเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ด้านแสงงานวิจัยก่อนหน้านี้ [1] ได้มีการศึกษาผงสังกะสีออกไซด์ที่เติมด้วยโคบอลต์ซึ่งเตรียมโดยวิธีบคย่อยใช้เวลา 24 ชั่วโมง นำสารตัวอย่างไปศึกษาโดยใช้การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ รามาน สเปกโทรสโกปี และยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี จากการวิเคราะห์พบว่ามีเฟสของโคบอลต์ออกไซด์มีโครงสร้างแบบลูกบาศก์ซึ่งมีโครงสร้างคล้ายกับโครงสร้างแบบเวิร์ตไซด์ ของสังกะสีออกไซด์ การเลื่อนตำแหน่งของพีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์และผลการวิเคราะห์จาก รามานสเปกตรัมบ่งชี้ว่าโคบอลต์เข้าไปแทนที่ในโครงสร้างของสังกะสีออกไซด์ซึ่งผลของรามานสเปกตรัมของผงสังกะสีออกไซด์เติมด้วยโคบอลต์แสดงลักษณะเฉพาะตามระดับปริมาณการเติมโคบอลต์ แสดงการบิดเบี้ยวของรูปแบบการสั่นของ โคบอลต์-ออกซิเจน-สังกะสี แต่ไม่ปรากฏในผงของสังกะสีออกไซด์บริสุทธิ์ ช่วงแถบพลังงานลดลงจาก 3.25 ไปเป็น 3.21 อิเล็กตรอน โวลต์ เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของปริมาณโคบอลต์ นอกจากนี้ยังพบว่าค่าแมกนีไทเซชันที่อุณหภูมิห้องของสังกะสีออกไซด์ที่เติมด้วยโคบอลต์ที่ปริมาณมากจะมีพฤติกรรมแบบเฟอร์โรแมกนีติก ซึ่งพฤติกรรมนี้จะเปลี่ยนไปเป็นแบบพาราแมกนีติกเมื่อให้

ความร้อนกับสารตัวอย่าง ซึ่งเซรามิกสังกะสีออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้นำไปประยุกต์ใช้ในสารกึ่งตัวนำแม่เหล็กอย่างอ่อน วาริสเตอร์ และอุปกรณ์ทางแสงย่านอินฟราเรด

ในงานวิจัยนี้ได้มีการสังเคราะห์ฟิล์มสังกะสีออกไซด์ที่เติมด้วยโคบอลต์โดยเทคนิคโซลเจล ซึ่งใช้ $Zn(CH_3COOH)_2 \cdot 2H_2O$ และ $Co(CH_3COOH)_2 \cdot 2H_2O$ เป็นสารตั้งต้น เทคนิคโซลเจลเป็นอีกหนึ่งวิธีที่มีการใช้งานอย่างกว้างขวางในการเตรียมฟิล์มบาง และเป็นเทคนิคที่ประสบความสำเร็จในการเคลือบหรือตกตะกอนฟิล์มบางมาเป็นเวลานาน ทั้งนี้เนื่องจากเป็นวิธีที่สามารถใช้กับเครื่องมือแบบง่ายๆ วิธีการเตรียมสารง่าย ต้นทุนต่ำ ฟิล์มที่เตรียมได้มีความสม่ำเสมอ ความหนาแน่นฟิล์มสูง มีอัตราการเคลือบหรือตกตะกอนสูง ผู้วิจัยจึงเลือกวิธีโซลเจลในการเตรียมฟิล์มบางสังกะสีออกไซด์ที่เติมด้วยโคบอลต์

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1) ศึกษาการเตรียมผงและฟิล์มบางสังกะสีออกไซด์ที่เติมด้วยโคบอลต์ด้วยวิธีโซลเจล
- 2) ศึกษาโครงสร้างของผงและฟิล์มบางสังกะสีออกไซด์ที่เติมด้วยโคบอลต์
- 3) ศึกษาลักษณะทางกายภาพของฟิล์มบางสังกะสีออกไซด์ที่เติมด้วยโคบอลต์
- 4) เพื่อศึกษาอิทธิพลของปริมาณการเติมโคบอลต์ที่มีผลต่อสมบัติความเป็นแม่เหล็กของผงและฟิล์มสังกะสีออกไซด์ที่เติมด้วยโคบอลต์
- 5) เพื่อศึกษาอิทธิพลของปริมาณการเติมโคบอลต์ที่มีผลต่อสมบัติทางแสงของฟิล์มบางสังกะสีออกไซด์ที่เติมด้วยโคบอลต์
- 6) เพื่อศึกษาความแตกต่างระหว่างฟิล์มบางสังกะสีออกไซด์กับฟิล์มบางสังกะสีออกไซด์ที่เติมด้วยโคบอลต์

1.3 ขอบเขตการดำเนินงาน

- 1) เตรียมผงและฟิล์มบางสังกะสีออกไซด์ที่เติมด้วยโคบอลต์ด้วยวิธีโซลเจล
- 2) หาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมผงและฟิล์มบางสังกะสีออกไซด์ที่เติมด้วยโคบอลต์
- 3) ศึกษาโครงสร้างและลักษณะทางกายภาพของผงและฟิล์มบางสังกะสีออกไซด์ที่เติมด้วยโคบอลต์ได้
- 4) ศึกษาอิทธิพลของปริมาณการเติมโคบอลต์ที่มีผลต่อสมบัติความเป็นแม่เหล็กและสมบัติทางแสงของฟิล์มบางสังกะสีออกไซด์ที่เติมด้วยโคบอลต์ได้
- 5) ศึกษาความแตกต่างระหว่างฟิล์มบางสังกะสีออกไซด์กับฟิล์มบางสังกะสีออกไซด์ที่เติมด้วยโคบอลต์ได้

1.4 ผลที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย

- 1) สามารถสังเคราะห์ผงและฟิล์มบางสังกะสีออกไซด์ที่เติมด้วยโคบอลต์ที่มีสมบัติเหมาะสมนำไปใช้งานได้
- 2) สามารถอธิบายถึงโครงสร้างของผงและฟิล์มบางสังกะสีออกไซด์ที่เติมด้วยโคบอลต์ได้
- 3) สามารถอธิบายถึงอิทธิพลของปริมาณการเติมโคบอลต์ที่มีผลต่อสมบัติความเป็นแม่เหล็กและสมบัติทางแสงของฟิล์มบางสังกะสีออกไซด์ที่เติมด้วยโคบอลต์ได้
- 4) ทราบถึงอนุหภูมิที่ให้ในการอบเคลือบฟิล์มบางสังกะสีออกไซด์และฟิล์มบางสังกะสีออกไซด์ที่เติมด้วยโคบอลต์ได้
- 5) สามารถอธิบายถึงความแตกต่างความแตกต่างระหว่างฟิล์มบางสังกะสีออกไซด์กับฟิล์มบางสังกะสีออกไซด์ที่เติมด้วยโคบอลต์ได้

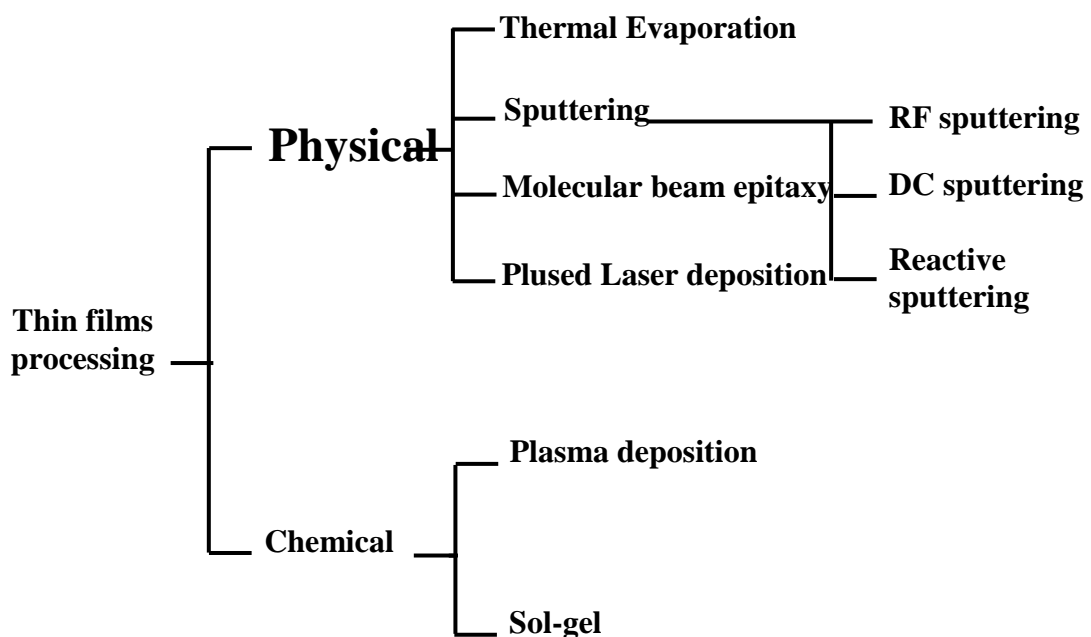
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 นาโนเทคโนโลยี (Nanotechnology)

นาโนเทคโนโลยี คือ **เทคโนโลยี**ที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการจัดการ การสร้างหรือการวิเคราะห์ วัสดุ อุปกรณ์ เครื่องจักรหรือผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดเล็ก ในระดับ **นาโนเมตร** (ประมาณ 1-100 นาโนเมตร) รวมถึงการออกแบบหรือการประดิษฐ์เครื่องมือเพื่อใช้สร้างหรือวิเคราะห์วัสดุในระดับที่เล็กในระดับนาโนเมตร เช่น การจัดอะตอมและโมเลกุลในตำแหน่งที่ต้องการได้อย่างถูกต้องแม่นยำ ส่งผลให้โครงสร้างของวัสดุหรืออุปกรณ์มีคุณสมบัติพิเศษขึ้นไม่ว่าทางด้านฟิสิกส์ เคมี หรือชีวภาพ และสามารถนำไปใช้ให้เกิดประโยชน์ได้ ทำให้เทคโนโลยีระดับนาโนเมตรถูกนำมาพัฒนากับผลิตภัณฑ์ต่างๆ เพื่อให้สามารถนำไปใช้ระดับโมเลกุลได้ รวมไปถึงการใช้งานอุตสาหกรรม ในการวิจัยและพัฒนาต่างๆที่เกี่ยวข้องกับคุณภาพชีวิตด้วย

2.2 เทคโนโลยีฟิล์มบาง (Thin film technology)

ฟิล์มบาง หมายถึง ชั้นของอะตอมหรือกลุ่มของอะตอมที่จับรวมกันเป็นชั้นบางๆ บนวัสดุรองรับ วิธีการเคลือบฟิล์มบางสามารถแบ่งได้ 2 ประเภท คือ กระบวนการเคลือบทางกายภาพ(Physical deposition process) และกระบวนการเคลือบทางเคมี (Chemical deposition process)



รูปที่ 2.1 กระบวนการเคลือบฟิล์มบาง

2.2.1 การเคลือบหรือตกตะกอนไอระเหยทางกายภาพ (Physical vapor deposition) [2]

การเคลือบวิธีนี้อาศัยการทำให้อะตอมของสารเคลือบหลุดออกจากผิวแล้วฟุ้งกระจายเข้าจับและยึดติดกับแผ่นวัสดุรองรับ (Substrate) การเคลือบฟิล์มด้วยวิธีทางกายภาพนี้แบ่งได้เป็นกลุ่มใหญ่ดังต่อไปนี้

1) การระเหยสารด้วยความร้อน (Thermal evaporation) คือการทำให้เป็นไอด้วยความร้อน ส่วนใหญ่จะทำการเคลือบภายใต้สุญญากาศที่ต่ำกว่า 1×10^{-6} ทอร์ (Torr) ซึ่งความดันระดับนี้จะมีโมเลกุลของแก๊สเหลืออยู่น้อยมากภายในภาชนะสุญญากาศ จากนั้นทำการระเหยสารเคลือบด้วยความร้อนจนสารเคลือบหลอมเหลวกลายเป็นไอและฟุ้งกระจายไปกระทบผิวของชิ้นงานที่เย็นกว่าไอระเหยก็จะเกิดการยึดเกาะติดบนผิวของชิ้นงาน วิธีการทำให้สารเคลือบระเหยกลายเป็นไอที่นิยมมากที่สุดคือการผ่านกระแสไฟฟ้าไปบนลวดแพลตตินัมหรือด้วยโมลิบดีนัม ความร้อนที่เกิดขึ้นทำให้สารเคลือบที่อยู่บนผิวลวดหรือถ้วยเกิดการหลอมเหลวแล้วระเหยไปเคลือบชิ้นงาน การเคลือบวิธีนี้นิยมใช้กับสารเคลือบโลหะที่มีจุดหลอมเหลวต่ำ เช่น เงิน ทอง อลูมิเนียม นิกเกิล เป็นต้น ข้อสำคัญในการเคลือบวิธีนี้คือ การทำให้สารเคลือบบริสุทธิ์ไม่มีสิ่งเจือปนและระบบสุญญากาศต้องมีความเที่ยงตรงสูง สามารถสร้างและรักษาสภาพความดันให้คงที่ เพราะสารเคลือบอยู่ในสถานะที่เป็นแก๊ส ซึ่งอนุภาคมีความไวทางเคมีสูงมาก ถ้าไอระเหยเกิดไปชนกับโมเลกุลของแก๊สระหว่างที่กำลังเดินทางไปยังผิวชิ้นงาน อาจจะทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีขึ้นได้ ก่อนที่จะเคลือบบนผิวชิ้นงานทำให้เกิดผลเสียต่อคุณภาพของผิวเคลือบ

2) สเป็ตเตอริง (Sputtering) เป็นกระบวนการเคลือบในสุญญากาศเริ่มจากการดูดอากาศภายในภาชนะสุญญากาศออกจนมีความดันภายใน 1×10^{-6} ทอร์ (Torr) จากนั้นเติมแก๊สอาร์กอน (Ar) บริสุทธิ์เข้าไปจนความดันเพิ่มขึ้นประมาณ 10^{-3} ทอร์ ไอออนของอาร์กอนนิยมใช้ในการสเป็ตเตอริง เพราะเป็นแก๊สเฉื่อยที่มีมวลมาก สเป็ตเตอริงจะแตกต่างกับการระเหยในสุญญากาศ เพราะไอระเหยของสารเคลือบไม่ได้มาจากการหลอมเหลว แต่สเป็ตเตอริงอาศัยสนามไฟฟ้า ทำให้อะตอมของแก๊สภายในภาชนะสุญญากาศเกิดการแตกตัวเป็นไอออน ซึ่งจะถูกร่งให้มีพลังงานที่สูงเกิน 10 อิเล็กตรอนโวลต์ วิธีการที่นิยมในการเร่งอนุภาคคือ การเร่งอนุภาคภายใต้สนามไฟฟ้า ซึ่งสามารถควบคุมระดับพลังงานของไอออนได้ตามความต้องการ จากนั้นไอออนจะชนแผ่นของแข็งที่ทำจากวัสดุที่ต้องการเคลือบเรียกว่าเป้า (target) เมื่อเกิดการถ่ายเทโมเมนตัม ระหว่างไอออนกับอนุภาคของสารเคลือบที่อยู่บนผิวของเป้า อะตอมผิวหน้าของสารเคลือบจะหลุดกระจายออกมา แล้วก็ไปเคลือบติดบนผิวของชิ้นงานที่วางไว้ห่างจากเป้า ประมาณ 15 เซนติเมตร การเคลือบในสุญญากาศด้วยวิธีสเป็ตเตอริง ยังแบ่งออกได้หลายวิธีด้วยกัน เช่น

ก) สเป็ตเตอริงด้วยคลื่นวิทยุ (RF sputtering) นิยมใช้ในกรณีที่เป้า (target) ไม่เป็นโลหะ จำเป็นต้องใช้กระแสไฟฟ้าสลับที่มีความถี่สูงในช่วง RF แทนกระแสไฟฟ้าตรง เพื่อหลีกเลี่ยงการสะสมประจุไฟฟ้าที่เป้า ซึ่งการสะสมประจุไฟฟ้านี้มีผลทำให้ไอออนไม่ถูกผลักออกจากเป้าทำให้อัตราการสเป็ตเตอริงต่ำลง

ข) ดีซี สเปคเตอริง (DC sputtering) การเคลือบวิธีนี้เมื่อเติมอาร์กอน (Ar) เข้าไปในสถานะสุญญากาศจากนั้นจ่ายไฟให้แก่เป้า (target) ซึ่งเป็นแผ่นโลหะที่ต้องการให้อะตอมหลุดไปเคลือบบนวัสดุรองรับ ทำให้อิเล็กตรอนหลุดไปชนอะตอมของแก๊สอาร์กอนแล้วแตกตัวเป็นไอออนบวก ซึ่งจะวิ่งชนเป้าทำให้อะตอมของเป้า หลุดออกมาแล้วฟุ้งกระจายไปติดบนแผ่นวัสดุรองรับ นอกจากนี้ยังสามารถใช้วิธีดีซี สเปคเตอริงร่วมกับสนามแม่เหล็กทำให้อิเล็กตรอนวิ่งเป็นเกลียว (helix) เพื่อให้อิเล็กตรอนมีพลังงานสูงขึ้น และสามารถทำให้แก๊สอาร์กอนแตกตัวเป็นไอออนได้ง่าย

ค) รีแอคทีฟสเปคเตอริง (Reactive sputtering) คือวิธีการเคลือบที่ป้อนแก๊สไวปฏิกิริยาให้กับระบบ เพื่อให้เกิดสารประกอบของฟิล์มเคลือบบนชิ้นงาน แก๊สไวปฏิกิริยาอาจจะทำปฏิกิริยารวมตัวกับอะตอมที่ผิวหน้าเป้าสารเคลือบเป็นสารประกอบแล้วถูกสเปคเตอร์ให้หลุดออกมาเคลือบลงบนแผ่นรองรับหรือทำปฏิกิริยารวมตัวกับอะตอมที่ถูกสเปคเตอร์ในระหว่างทางที่วิ่งสู่แผ่นรองรับ แก๊สที่ใช้เติมเข้าไปในระบบสเปคเตอริงต้องมีความบริสุทธิ์สูง ถ้ามีแก๊สอื่นปลอมปนอยู่มากจะได้ฟิล์มเคลือบไม่ตรงชนิดที่ต้องการ

3) Molecular Beam epitaxy (MBE) เป็นกระบวนการปลูกผลึกเป็นชั้นๆ ด้วยลำไอระเหยของโมเลกุล คือการให้อะตอมแต่ละตัววางต่อเนื่องกันเป็นระเบียบจากแผ่นวัสดุรองรับขึ้นไปจนเกิดเป็นชั้นฟิล์ม วิธีการเคลือบนี้เหมาะกับการปลูกสารกึ่งตัวนำแบบฟิล์มบาง ซึ่งสามารถควบคุมความหนาของฟิล์มได้อย่างแม่นยำถึงระดับอะตอม เพราะเป็นระบบที่ทำงานภายใต้สุญญากาศที่ความดัน 10^{-11} ทอร์ (Torr) ทำให้สามารถกำจัดสารเจือปนต่างๆ ในบรรยากาศเช่น ออกซิเจน (O_2) ไนโตรเจน (N_2) ออกไปหมดได้ เพราะฉะนั้นฟิล์มที่ได้จึงมีความบริสุทธิ์สูง

4) Pulsed Laser deposition (PLD) เป็นกระบวนการเคลือบที่ใช้พลังงานจากเลเซอร์ความเข้มสูงยิงลงบนเป้า (target) เป็นจังหวะ กระตุ้นให้อะตอมหรือโมเลกุลหลุดออกจากเป้า ทำให้เกิดไอระเหยของสาร เมื่อไอระเหยของสารมีมากขึ้นจนเพียงพอที่จะทำให้เกิดการควบแน่นเคลือบลงบนชิ้นงานหรือแผ่นรองรับ

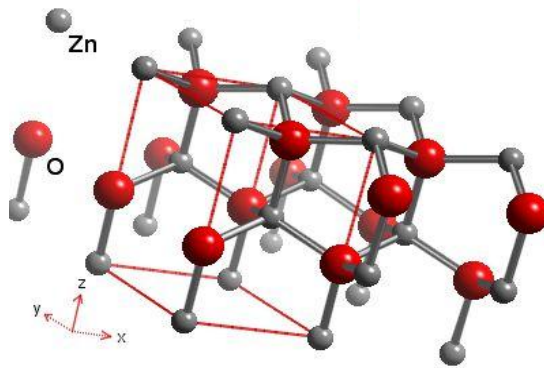
2.2.2 การเคลือบหรือตกตะกอนไอระเหยทางเคมี (Chemical Vapor Deposition)

1) การเคลือบด้วยพลาสมา (Plasma deposition) พลาสมาคือสถานะของสสารที่มีอุณหภูมิสูงกว่าแก๊สและมีพลังงานสูง เมื่อสารที่ต้องการจะเคลือบถูกเร่งสถานะให้เป็นพลาสมาจะถูกพ่นฉีดออกไปเคลือบยังชิ้นงาน จากนั้นจะคายความร้อนและเปลี่ยนสภาพกลายเป็นของแข็ง การเคลือบด้วยพลาสมาสามารถใช้เคลือบบนวัสดุได้หลายประเภท เช่น กระจก แก้ว โลหะ เป็นต้น ข้อดีของการเคลือบด้วยพลาสมา ฟิล์มที่ได้จะมีสมบัติด้านทานการซึมผ่านที่ดี ทนต่อตัวทำละลาย สามารถทนต่อรอยขีดข่วน มีความแข็งแรงสูง และทนความร้อนได้ดี นิยมนำมาใช้เคลือบเพื่อป้องกันการสึกกร่อนของชิ้นงาน เคลือบเพื่อป้องกันความร้อน เป็นต้น

2) กระบวนการโซลเจล (Sol-gel processing) วิธีการเคลือบผิวแบบโซล-เจล (Sol-gel) เป็นวิธีการเตรียมสารละลายที่ใช้เคลือบโดยสารเริ่มต้นที่นิยมใช้คือ สารจำพวกโลหะอัลคอกไซด์ จากนั้นนำวัสดุมาเคลือบโดยวิธีการจุ่มเคลือบ ทำให้ได้แผ่นฟิล์มที่มีลักษณะเป็นเจล จากนั้นนำไปทำให้แห้ง จะได้ฟิล์มที่สามารถใช้งานได้ กระบวนการโซลเจลเป็นกระบวนการที่ใช้ในการทำงานวิจัยในครั้งนี้ ซึ่งจะกล่าวรายละเอียดในหัวข้อ 2.5 ต่อไป

2.3 สังกะสีออกไซด์ (ZnO)

สังกะสีออกไซด์มีช่องว่างพลังงาน (energy gap) เท่ากับ 3.37 อิเล็กตรอนโวลต์ จุดหลอมเหลว $1,975^{\circ}\text{C}$ มีลักษณะเป็นผงสีขาวไม่มีกลิ่น ละลายน้ำได้น้อยมากประมาณ 0.6 มิลลิกรัมต่อน้ำ 100 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 30°C มีมวลโมเลกุล 81.408 g/mol มีความหนาแน่น 5.606 g/cm^3 นิยมนำมาใช้เป็นวาริสเตอร์ (varistor) สังกะสีออกไซด์มีโครงสร้างผลึกแบบเวอร์ตไซต์ (wurtzite)[3] แสดงดังรูปที่ 2.2



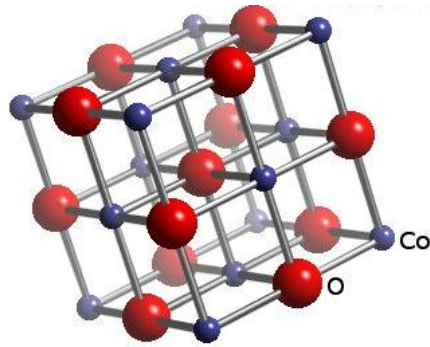
รูปที่ 2.2 โครงสร้างเวอร์ตไซต์ของสังกะสีออกไซด์ (Hexagonal wurtzite structure) [4]

สังกะสีออกไซด์ เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (N-type semiconductor) ช่องว่างพลังงานมีค่ามากกว่า 3.3 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งอุปกรณ์ที่ทำจากสารกึ่งตัวนำช่องว่างแถบพลังงานกว้างจะมีประสิทธิภาพสูงมากในงานที่เกี่ยวข้องกับอุณหภูมิสูงๆ สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในอุณหภูมิสูงๆ ได้ดี และจะเปล่งแสงในช่วงความยาวคลื่นสั้น เพราะฉะนั้นสังกะสีออกไซด์จึงได้รับความสนใจในการนำมาประดิษฐ์เป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่เปล่งแสงคลื่นสั้น และนำไปประยุกต์ใช้ในด้านต่างๆ เช่น ทางด้านแสง (Optical), Varistors, จอแสดงผลภาพ (Displays) นอกจากนี้มีการนำมาใช้งานในรูปแบบของวัสดุในระดับนาโนเมตร ตัวอย่างการใช้สังกะสีออกไซด์ในระดับนาโนเมตรมาใช้งานได้แก่การใช้งานในกลุ่มของอิเล็กทรอนิกส์หรืออุปกรณ์ตรวจจับแก๊ส ใช้สำหรับการยับยั้งเชื้อแบคทีเรียในทางทันตกรรม ใช้ในการบำบัดสิ่งแวดล้อมเนื่องจากมีสมบัติที่ดีในด้านการดูดซับแสง นอกจากนี้ยังใช้ในผลิตภัณฑ์ที่ใช้กับคนโดยตรงคือเครื่องสำอางโดยเฉพาะอย่างยิ่งโลชั่นกันแดดที่เริ่มนิยมนำสังกะสีออกไซด์ขนาดระดับ

นาโนเมตรมาใช้เป็นองค์ประกอบ เนื่องจากมีระดับความสามารถในการป้องกันรังสียูวีได้ในระดับเดียวกับอนุภาคสังกะสีออกไซด์ขนาดใหญ่ ไม่ทิ้งร่องรอยให้เห็นเป็นสีขาวอย่างชัดเจนบนผิวเมื่อเทียบกับโลชั่นกันแดดที่ใช้อนุภาคขนาดใหญ่ เพราะฉะนั้นสังกะสีออกไซด์ได้รับความสนใจในการใช้ประโยชน์มากขึ้น ทำให้เกิดการผลิตในภาคอุตสาหกรรมมากขึ้นตามไปด้วย

2.4 โคบอลต์ออกไซด์ (CoO)

โคบอลต์ออกไซด์คือสารกึ่งตัวนำชนิดพี (P-type semiconductor) และที่อุณหภูมิห้องมีช่องว่างพลังงานเท่ากับ 2.6 อิเล็กตรอนโวลต์ โคบอลต์ออกไซด์เป็นสารอนินทรีย์ ลักษณะเป็นสีดำ ไม่มีกลิ่น ใช้งานอย่างกว้างขวางในงานเซรามิกส์ มีโมเลกุล 74.9326 g/mol ความหนาแน่น 6.44 g/cm³ จุดหลอมเหลว 1,933 °C [3] ไม่ละลายน้ำมีโครงสร้างแบบรอกซอลต์ (Rock salt) ในลักษณะรูปลูกบาศก์ และช่องว่างออกตะซิตรอล ทุกช่องมีไอออนบวกแทรกอยู่ค่าคงที่ของแลตทิซ (lattice constant) ประมาณ 4.26 Å ดังแสดงในรูปที่ 2.3

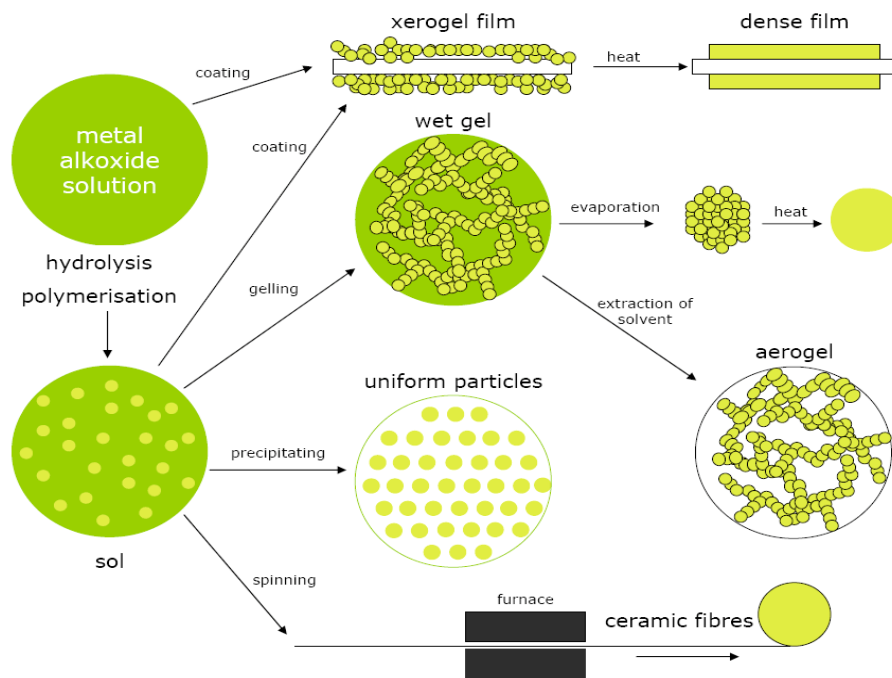


รูปที่ 2.3 โครงสร้างรอกซอลต์ (rock salt) ของโคบอลต์ออกไซด์ [5]

2.5 กระบวนการโซลเจล (Sol-Gel) [6]

กระบวนการโซล-เจลเป็นกระบวนการที่มีประโยชน์อย่างมากในการผลิต เซรามิกส์ แก้ว พงศะเอียด พิล์มบาง เส้นใย และวัสดุกักเก็บ โดยเฉพาะอย่างยิ่งวัสดุที่ต้องการความบริสุทธิ์สูง โดยทั่วไป กระบวนการโซล-เจลเป็นกระบวนการเปลี่ยนสถานะจากของเหลวที่เรียกว่าโซล ซึ่งส่วนมากอยู่ในรูปสารแขวนลอยที่มีอนุภาค 0.1-1 ไมครอน เปลี่ยนเป็นเจลซึ่งมีสถานะกึ่งของแข็งโดยการนำสารละลายต่างๆ มาทำปฏิกิริยา สารประกอบที่เกิดขึ้นจะอยู่ในลักษณะของโซล เมื่อโซลเกาะตัวกันเป็นร่างแหอย่างไม่เป็นระเบียบจะทำให้เกิดเป็นเจล ในกระบวนการผลิตทั้งจากสภาวะที่เป็นโซลและเจลเมื่อเข้าสู่กระบวนการทำให้แห้งหรือเผาที่อุณหภูมิต่ำจะได้ผลิตภัณฑ์ในรูปแบบ ต่างๆ เช่น เส้นใย (fiber), แอโรเจล (aerogel), ซีโรเจล (xerogel), อนุภาคผง (powder) และการเคลือบฟิล์ม (coating film)

สำหรับใช้เป็นวัตถุดิบสำหรับอุตสาหกรรมอื่น ๆ ต่อไป ซึ่งกระบวนการโซล-เจล นี้เป็นวิธีการที่ง่าย สามารถทำได้ที่อุณหภูมิต่ำ และสามารถเคลือบลงบนผิววัสดุตัวกลางที่มีขนาดใหญ่ได้ นอกจากนี้ ค่าใช้จ่ายไม่แพงเมื่อเทียบกับวิธีอื่น กระบวนการโซล-เจล (sol-gel) แสดงในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 กระบวนการโซล-เจล (sol-gel) [7]

วิธีเคลือบผิวแบบโซล-เจล เป็นวิธีการที่ใช้เตรียมสารละลาย โดยเป็นการสังเคราะห์เซรามิกส์หรือแก้วจากสารแขวนลอยที่เป็นคอลลอยด์ โดยผ่านขั้นตอนของการทำให้เกิดสารแขวนลอย ที่มีขนาดอนุภาคแขวนลอยเล็กๆ โดยแรงที่กระทำกับโมเลกุลส่วนใหญ่จะเป็นแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waal's Force) และแรงประจุที่ผิว ในการเคลือบผิวด้วยวิธีโซล-เจลนี้ มีลักษณะของสารในหลายรูปแบบเกิดขึ้นได้แก่

- 1) โซล (sol) เป็นคอลลอยด์ที่เป็นอนุภาคของแข็งแขวนลอยอยู่ในของเหลว
- 2) แอโรโซล (aerosol) เป็นการแขวนลอยของคอลลอยด์ในแก๊ส
- 3) ฟ็อก (fog) เป็นคอลลอยด์ที่เป็นอนุภาคของเหลวแขวนลอยอยู่ในแก๊ส
- 4) สโมค (smoke) เป็นคอลลอยด์ที่เป็นอนุภาคของแข็งแขวนลอยในแก๊ส
- 5) อิมัลชัน (emulsion) เป็นการแขวนลอยของหยดของเหลวในของเหลวชนิดอื่น
- 6) เจล (gel) เป็นคอลลอยด์ที่เป็นของแข็งที่เกิดจากของแข็งแขวนลอยอยู่ในของเหลว

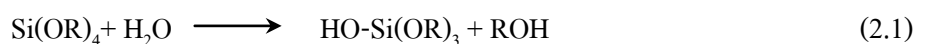
2.5.1 ความหมายของคำว่าโซลและเจล [8]

โซล (Sol) คือการแขวนลอยของอนุภาคของแข็งอยู่ในของเหลวโดยที่โซลจะมีความหนาแน่นของอนุภาคของแข็งมากกว่าของเหลวที่อยู่รอบๆ อนุภาคของแข็งที่อยู่ภายในของเหลวจะมีขนาดเล็กมาก (ประมาณ 1-1,000 นาโนเมตร) กระจายตัวอยู่ โดยคอลลอยด์บางชนิดจะเปลี่ยนสภาพไปมาระหว่างโซลและเจลได้ซึ่งขึ้นอยู่กับสภาวะ เช่น อุณหภูมิ

เจล (Gel) เป็นคอลลอยด์ที่เป็นของแข็งที่เกิดจากของแข็งแขวนลอยอยู่ในของเหลวเป็นโครงข่ายเชื่อมโยงสามมิติของของแข็งที่มีความพรุนที่กระจายปกคลุมทั่วเฟสของเหลว เมื่อผ่านการกำจัดตัวทำละลาย (solvent) และการทำให้แห้งที่เหมาะสม จะทำให้ได้ผงของโลหะออกไซด์ที่มีลักษณะที่ดีที่มีหน่วยเริ่มต้นในหน่วยนาโนเมตรและอยู่ภายใต้ปฏิกิริยาระดับนาโนเมตร ดังนั้นวัสดุที่ได้จะมีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตรด้วย

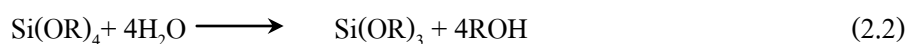
2.5.2 สารตั้งต้นในกระบวนการโซล-เจล

การเคลือบผิวด้วยสารตั้งต้นด้วยวิธี โซล-เจล สารประกอบตั้งต้น (Precursor) สำหรับเตรียมคอลลอยด์จะประกอบด้วยโลหะ (Metal) หรือโลหะผสม (Metalloid) ซึ่งถูกล้อมรอบไปด้วยลิแกนด์ (Ligand) ต่างๆ วิธีโซล-เจลนี้สามารถใช้สารประกอบตั้งต้นที่หลากหลาย สารตั้งต้นที่นิยมใช้กันมากที่สุดคือโลหะอัลคอกไซด์ (Metal Alkoxides) ซึ่งเป็นสารประกอบสารอินทรีย์ที่มักจะมีพันธะกับอะตอมของโลหะ โดยตัวอย่างที่นิยมใช้มากที่สุดคือซิลิกอนเตตระทอกไซด์ (Silicon Tetrathoxide) หรือที่เรียกว่าเตตระเอทอกซีเลน (Tetraethoxsilane: TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) เป็นโลหะอัลคอกไซด์ที่นิยมใช้เป็นสารตั้งต้น เนื่องจากสามารถเกิดปฏิกิริยากับน้ำได้อย่างรวดเร็ว ซึ่งปฏิกิริยานี้เรียกว่า ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) เพราะหมู่อัลคอกซิล (OH^-) จะจับเข้ากับอะตอมของโลหะ ดังสมการ

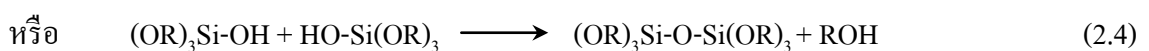
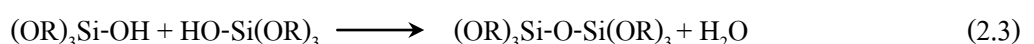


เมื่อ R คือ โปรตรอน หรือลิแกนด์อื่น (ถ้า R คือ หมู่อัลคิล, -OR คือ หมู่อัลคอกซี)

ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสจะเกิดได้สมบูรณ์ (OR จะถูกแทนที่โดย OH ทั้งหมด) หรือจะเกิดเพียงบางส่วน (Partially Hydrolyzed; $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) นั้นจะขึ้นอยู่กับปริมาณน้ำ และคะตะลิสต์ที่ใช้ โดยหากเกิดกระบวนการไฮโดรไลซิสอย่างสมบูรณ์ จะเขียนสมการได้ ดังนี้



ทั้งนี้ โมเลกุลที่เกิดการไฮโดรไลซิสบางส่วนจะทำให้โมเลกุลจำนวน 2 โมเลกุลสามารถเชื่อมโยงกันได้ด้วยปฏิกิริยาควบแน่น (Condensation) ซึ่งจะทำให้เกิดโมเลกุลเล็กๆ เช่น น้ำหรือแอลกอฮอล์ดังสมการที่ 2.3

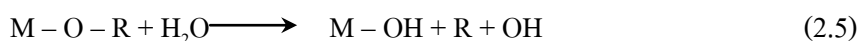


โดยปฏิกิริยานี้จะเกิดอย่างต่อเนื่องทำให้ได้โมเลกุลที่ประกอบด้วยซิลิกอนที่ใหญ่ขึ้นเรื่อยๆ โดยเรียกกระบวนการนี้ว่าการเกิดพอลิเมอร์ (Polymerization)

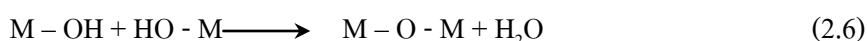
2.5.3 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการโซล-เจล

ปฏิกิริยาที่สำคัญในกระบวนการโซล-เจล (sol-gel) ประกอบด้วย 3 ปฏิกิริยา คือ ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis), ปฏิกิริยาการควบแน่น (Water condensation) และการควบแน่นด้วยแอลกอฮอล์ (Alcohol condensation) ดังแสดงไว้ในสมการที่ (2.5), (2.6) และ (2.7) ตามลำดับ โดยปัจจัยสำคัญที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา คือ พีเอช (pH) ตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนของน้ำและโลหะ และอุณหภูมิ ดังนั้นการควบคุมปัจจัยเหล่านี้ ในสถานะที่ต่างกันจึงทำให้เกิดเป็น โซลและเจลที่มีสมบัติและโครงสร้างต่างกัน

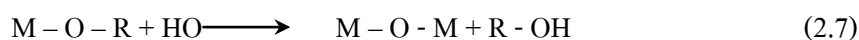
ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis)



ปฏิกิริยาการควบแน่น (Water condensation)



การควบแน่นด้วยแอลกอฮอล์ (Alcohol condensation)



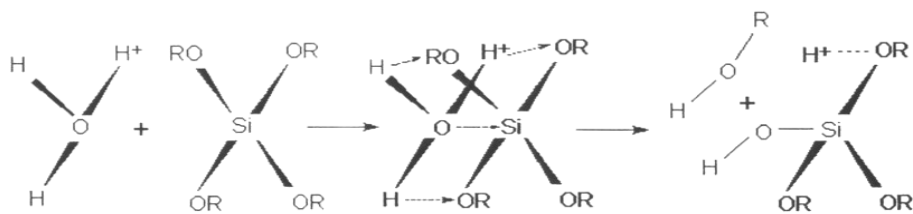
เมื่อ M แทนโลหะ ได้แก่ Si, Zr, Ti, Al, Sn, Ce และ OR แทน Alkoxy group

โดยขั้นตอนแรกของวิธีการ คือการเลือกสารตั้งต้นสำหรับผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ ซึ่งสารตั้งต้นจะนำไปสู่การเกิดเป็นอนุภาคคอลลอยด์ (Colloidal gel) หรือ โพลีเมอริกเจล (Polymeric gel) ส่วนใหญ่มักเป็นแอลกอฮอล์ ซึ่งในปัจจุบันมีการผสมสารต่างๆลงไปกับสารตั้งต้น เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ใช้ได้หลากหลายมากขึ้น ผ่านกระบวนการไฮโดรไลซิสและปฏิกิริยาการควบแน่น ทำให้เกิดเป็นสารที่มีโมเลกุลใหญ่ขึ้น อนุภาคคอลลอยด์หรือโพลีเมอริกเจลที่เกิดขึ้นสามารถนำไปทำให้เกิดการตกตะกอนและดำเนินการด้วยวิธีใดวิธีหนึ่งตามเทคนิคกระบวนการที่เหมาะสม อนุภาคคอลลอยด์หรือโพลีเมอริกเจลจะกระจายอยู่ในโซลที่เสถียรก่อนที่จะเปลี่ยนแปลงไปตามเทคนิควิธีการต่างๆ ในการทำเป็นสารเคลือบวัสดุต่อไป

2.2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการโซล-เจล [9]

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการเตรียมสารละลายในกระบวนการโซล-เจล (sol-gel) แบ่งเป็น 2 ประเภทคือ การใช้กรดและเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งทั้งสองสภาวะนี้จะส่งผลต่อการเกิดเจลที่แตกต่างกัน

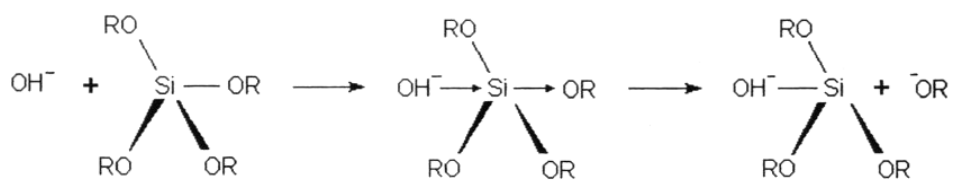
1) สภาวะที่ใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในสภาวะนี้อัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสจะเร็วกว่าปฏิกิริยาควบแน่น โดยในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและการควบแน่นจะนำไปสู่การขยายตัวของพอลิเมอร์สายโซ่ตรง และพอลิเมอร์ที่มีสายกิ่งดังรูปที่ 2.5 ซึ่งการเกิดเจลจะเกิดขึ้นเมื่อพอลิเมอร์ที่กำลังขยายตัวมีการพันกันและเกิดพันธะข้ามระหว่างสายโซ่มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ ซึ่งกรดที่เลือกใช้มาเร่งปฏิกิริยานั้นมีหลายชนิดด้วยกัน เช่น กรดไฮโดรคลอริก กรดไนตริก เป็นต้น



รูปที่ 2.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสในสภาวะที่ใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของ TEOS

(tetracethoxysilane, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) [9]

2) สภาวะที่ใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในสภาวะนี้อัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสจะเกิดช้ากว่าปฏิกิริยาควบแน่น จะทำให้เกิดกลุ่มของพอลิเมอร์ที่เป็นสายโซ่กิ่ง (branched polymeric cluster) ดังแสดงในรูปที่ 2.6 และเจลจะเกิดขึ้นเมื่อมีการต่อเชื่อมกันระหว่างกลุ่มพอลิเมอร์



รูปที่ 2.6 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสในสภาวะที่ใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของ TEOS

(tetracethoxysilane, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) [9]

ทั้งนี้กรดและด่างยังส่งผลต่อการเกิดเจล และการเชื่อมต่อกันของกลุ่มพอลิเมอร์ที่แตกต่างกันดังแสดงในรูปที่ 2.7 และ 2.8

- Acid-catalyzed



รูปที่ 2.7 การเกิดเจลในกรด [9]

- Base-catalyzed



รูปที่ 2.8 การเกิดเจลในเบส [9]

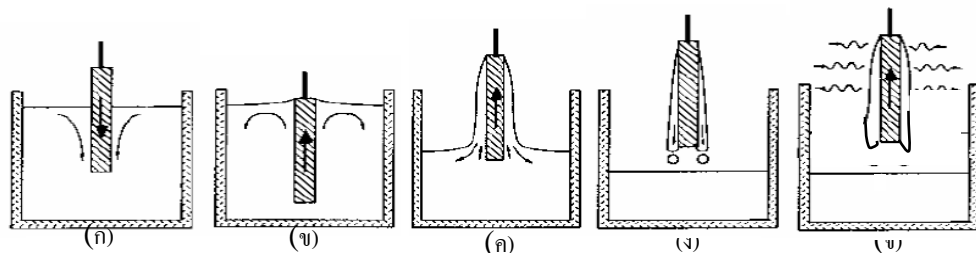
2.5.5 การเคลือบผิวแบบจุ่มเคลือบ [10]

วิธีการเคลือบผิวมี 2 แบบที่นิยมใช้กัน โดยทั่วไป คือการเคลือบแบบกะ (batch dip coating) และการจุ่มเคลือบแบบต่อเนื่อง (continuous dip coating)

1) การเคลือบแบบกะ ในการจุ่มเคลือบแบบกะนั้น สามารถแบ่งขั้นตอนในขณะที่เคลือบได้ 5 ขั้นตอน ดังแสดงในรูปที่ 2.9 (ก) ถึง (จ) ดังนี้

- (ก) การจุ่มชิ้นงาน (immersion)
- (ข) การเริ่มต้นดึงชิ้นงานขึ้น (start up)
- (ค) สารละลายเกาะที่ผิวชิ้นงานและเริ่มไหลย้อนกลับ (deposition and drainage)
- (ง) สารละลายไหลแยกออกจากชิ้นงาน (drainage)
- (จ) สารละลายระเหย (evaporation)

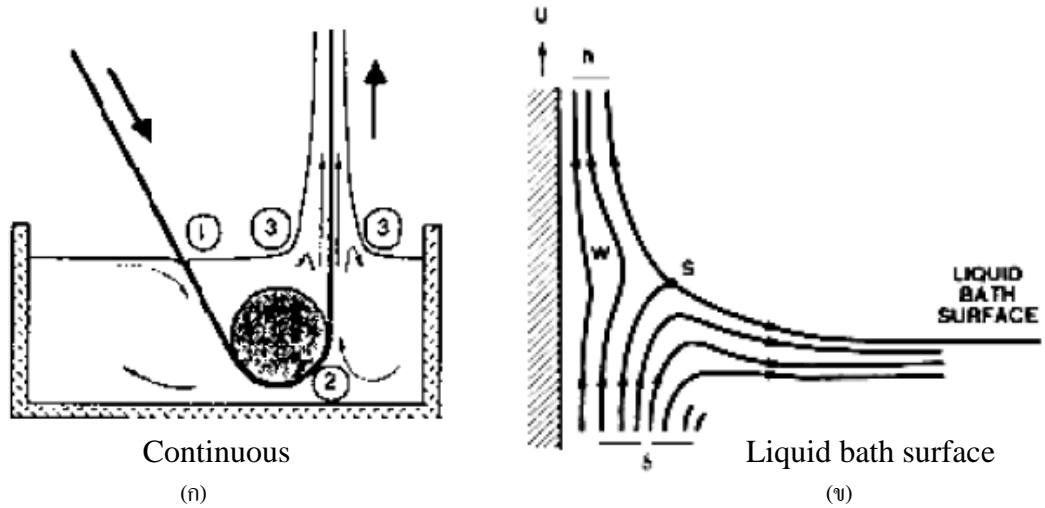
สำหรับตัวทำละลายที่ระเหยง่าย เช่น แอลกอฮอล์ ขั้นตอนการระเหยมักจะเกิดขึ้นพร้อมๆกับขั้นตอน (ข),



รูปที่ 2.9 การแสดงจุ่มเคลือบแบบกะในแต่ละขั้นตอน (ก) การจุ่มชิ้นงาน, (ข) การเริ่มต้นดึงชิ้นงานขึ้น, (ค) สารละลายเกาะที่ผิวชิ้นงานและเริ่มไหลย้อนกลับ, (ง) สารละลายไหลแยกออกจากชิ้นงาน และ (จ) สารละลายระเหย [10]

2) การจุ่มเคลือบแบบต่อเนื่อง การจุ่มเคลือบแบบต่อเนื่องแตกต่างกับการจุ่มเคลือบแบบกะตรงที่จะไม่มีการแยกขั้นตอนที่ (ข) และ (จ) ของการจุ่มเคลือบแบบกะดังแสดงในรูปที่ 2.9 ออกจากกัน แต่จะแยกขั้นตอนการจุ่มชิ้นงานลงในสารละลายออกจากขั้นตอนอื่น โดยชิ้นงานจะถูกดึงผ่านสารละลายและทำ

ให้เกิดชั้นขอบเขตของของเหลวที่บริเวณระหว่างฟิล์มของสารละลายที่เกาะขึ้นงานกับผิวหน้าของสารละลายในอ่างเคลือบ (บริเวณที่ 3 ในรูปที่ 2.10 (ก))



รูปที่ 2.10 ขั้นตอนการจุ่มเคลือบแบบต่อเนื่อง (ก) การจุ่มเคลือบแบบต่อเนื่อง และ (ข) ชั้นขอบเขตของของเหลวที่บริเวณที่ 3 ในรูป (ก) [10]

ซึ่งชั้นขอบเขตนี้แบ่งออกได้เป็น 2 ส่วนคือ ชั้นขอบเขตด้านในและชั้นขอบเขตด้านนอก ชั้นขอบเขตด้านในจะเกาะติดอยู่กับชิ้นงานและเคลื่อนที่ขึ้นพร้อมชิ้นงาน ส่วนขอบเขตชั้นนอกจะเคลื่อนที่กลับลงมา ความหนาของฟิล์มที่เคลือบอยู่บนชิ้นงานนั้นจะมีความสัมพันธ์กับตำแหน่งของจุดที่แบ่งระหว่างชั้นขอบเขตด้านนอกและชั้นขอบเขตด้านใน โดยที่บริเวณเหล่านี้จะมีแรงกระทำเกิดขึ้น 6 แรงคือ

- 1) แรงดึงระหว่างความหนืดที่ดึงของเหลวขึ้น เมื่อชิ้นงานเคลื่อนที่ขึ้นด้านบน
- 2) แรงโน้มถ่วง
- 3) แรงลัพธ์ที่เกิดจากผลรวมแรงดึงผิวในบริเวณที่เป็นรอยต่อของฟิล์มที่เกาะกับชิ้นงานกับสารละลายในอ่างเคลือบที่มีผิวหน้าเว้าเข้า (Concavely curve meniscus)
- 4) แรงเฉื่อยของชั้นขอบเขตของของเหลวในบริเวณที่ของเหลวเกาะกับชิ้นงาน
- 5) แรงที่เกิดจากผลต่างของแรงดึงผิว
- 6) แรงที่เกิดจากความดันที่ไม่สม่ำเสมอ (สำหรับฟิล์มที่มีความหนาดำกว่า 1 ไมโครเมตร)

เทคโนโลยีโซล-เจลจะเป็นประโยชน์อย่างยิ่งในการผลิตสารหรือวัสดุที่มีลักษณะเฉพาะตัวหรือต้องการความบริสุทธิ์สูง เนื่องจากการเตรียมในระดับโมเลกุลจะทำให้สามารถกำหนดสมบัติต่างๆ ที่ต้องการได้ง่าย นับเป็นประโยชน์ต่ออุตสาหกรรมหลายประเภท อย่างไรก็ตามแนวโน้มการนำเทคโนโลยีโซล-เจลมาใช้ประโยชน์ในเชิงพาณิชย์มีความเป็นไปได้สูงเนื่องจากกระบวนการโซลเจล

เป็นเทคโนโลยีในการผลิตที่ทำได้ที่อุณหภูมิห้องสามารถทำได้ตั้งแต่ห้องปฏิบัติการจนถึงระดับอุตสาหกรรมซึ่งตอบสนองต่อความต้องการของผู้ผลิตได้จริง

ตารางที่ 2.1 ข้อดีและข้อเสียของวิธีโซล-เจล[11]

ข้อดี	ข้อเสีย
1. ได้โครงสร้างเอกพันธ์ (Homogeneity)	1. เกิดการหดตัวมากระหว่างกระบวนการผลิต
2. ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความบริสุทธิ์สูง	2. เกิดช่องว่างขนาดเล็กในโครงสร้าง
3. สังกะสีที่อุณหภูมิต่ำ	3. สารละลายอินทรีย์บางชนิดเป็นอันตราย
4. ประหยัดพลังงาน	4. ใช้เวลานาน
5. ไม่เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง	5. สารเคมีมีราคาสูง
6. ได้ของแข็งอสัณฐานชนิดใหม่	
7. ได้ของแข็งที่มีโครงสร้างผลึกชนิดใหม่	
8. ได้เจลที่มีคุณสมบัติจำเพาะ	

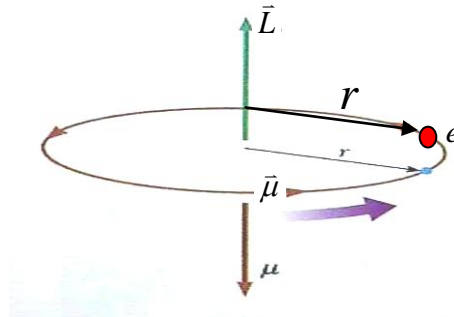
2.6 วัสดุแม่เหล็ก

แม่เหล็กเป็นวัสดุที่ถูกค้นพบและนำมาใช้เป็นเข็มทิศสำหรับบอกทิศทางในการเดินทางไปในที่ต่างๆ เช่น การเดินเรือในช่วงศตวรรษที่ 15-16 และใช้เป็นเครื่องมือประกอบในศาสตร์ของฮวงจุ้ยเป็นเวลาหลายพันปีมาแล้ว แม่เหล็กถูกพัฒนาและนำมาใช้งานในชีวิตประจำวันของเราอย่างแพร่หลาย เช่น แถบบันทึกข้อมูล (Tape recorder) ลำโพง (Loud speakers) มอเตอร์ (Motor) อุปกรณ์ไมโครเวฟ (Microwave device) ของเด็กเล่น (Toy) และผลิตภัณฑ์อื่นๆ อีกมากมาย สภาพแม่เหล็กที่แตกต่างกันของวัสดุนั้นขึ้นอยู่กับโครงสร้างและองค์ประกอบภายใน บางชนิดมีความเป็นแม่เหล็กสูง บางชนิดเป็นแม่เหล็กแบบอ่อน วัสดุแม่เหล็กแต่ละชนิดจึงนำมาใช้ในงานที่แตกต่างกันออกไป

2.6.1 การเกิดแม่เหล็กในวัสดุ

ความเป็นแม่เหล็กของวัสดุ เริ่มมาจากระดับพื้นฐาน คือการเกิดโมเมนต์แม่เหล็ก เนื่องจากออร์บิทัลและการสปินของอิเล็กตรอน

1) โมเมนต์แม่เหล็กเนื่องจากออร์บิทัลหรือการที่อิเล็กตรอนหมุนวนรอบนิวเคลียสในอะตอม การหมุนวนนั้นก่อให้เกิดกระแสไฟฟ้าที่มีลักษณะคล้ายกระแสไฟฟ้าที่ไหลในตัวนำที่ขดเป็นวงกลม ทิศทางของกระแสไฟฟ้านั้นตรงกันข้ามกับทิศการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนดังแสดงในรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 แสดงการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนที่โคจรรอบนิวเคลียสทำให้เกิดโมเมนต์แม่เหล็ก [12]

แบบจำลองอะตอมที่ประกอบด้วยอิเล็กตรอนโคจรรอบ (Orbital Motion) นิวเคลียส ด้วยรัศมี (r) ซึ่งสามารถคำนวณกระแส (I) ได้ดังนี้

$$I = \frac{e}{T} = \frac{e}{2\pi r / v} = \frac{ev}{2\pi r} \quad (2.5)$$

ขนาดของโมเมนต์แม่เหล็ก (μ) สามารถคำนวณได้ดังนี้

$$\mu = IA = \left(\frac{ev}{2\pi r} \right) \pi r^2 = \frac{1}{2} evr \quad (2.6)$$

และจากนิยามโมเมนตัมเชิงมุม (L) ของการเคลื่อนที่เป็นวงกลม ทิศของความเร็วในการเคลื่อนที่ตัวของอิเล็กตรอนตั้งฉากกับทิศของ r สมการที่ (2.7) คือโมเมนต์แม่เหล็กของอะตอมแปรผันตรงกับโมเมนตัมเชิงมุมของอิเล็กตรอน

$$L = mvr \quad (2.7)$$

$$\mu = \left(\frac{e}{2m} \right) L$$

เนื่องจากวัสดุทุกชนิดประกอบด้วยอิเล็กตรอนที่ทำให้เกิดโมเมนต์แม่เหล็ก แต่ส่วนใหญ่ไม่แสดงความเป็นแม่เหล็กได้ชัดเจนเหมือนแท่งแม่เหล็กถาวร ทั้งนี้เพราะโมเมนต์แม่เหล็กที่เกิดขึ้นจะถูกหักล้างกับโมเมนต์แม่เหล็กของอิเล็กตรอนตัวอื่น ทำให้มีโมเมนต์แม่เหล็กรวมมีค่าเท่ากับ 0

2) โมเมนต์แม่เหล็กเนื่องจากสปิน นอกจากออร์บิทัลแล้วอิเล็กตรอนยังมีสปิน (Spin) ที่ทำให้เกิดโมเมนต์แม่เหล็ก สปินเป็นสมบัติทางควอนตัมของอนุภาคเปรียบเทียบกับง่าย ๆ กับการหมุนรอบตัวเอง

อิเล็กตรอนมีสปิน 2 แบบด้วยกันคือ คือ Spin up และ Spin down โมเมนต์แม่เหล็กที่เกิดจากการสปิน ในวัสดุบางชนิดจะหักล้างกันหมด โดยเฉพาะอะตอมที่มีจำนวนอิเล็กตรอนเป็นเลขคู่ และมี Spin up และ Spin down เท่ากัน สปินของโปรตรอนและนิวตรอนก่อให้เกิดโมเมนต์แม่เหล็กเช่นกันแต่น้อยมากเมื่อเทียบกับอิเล็กตรอนเนื่องจากอนุภาคทั้งสองนี้ต่างมีมวลมากกว่าอิเล็กตรอนจึงทำให้เกิดโมเมนต์แม่เหล็กอ่อนมาก

2.6.2 ชนิดของวัสดุแม่เหล็ก

การแบ่งชนิดของวัสดุแม่เหล็กได้จากการตอบสนองของอิเล็กตรอนในอะตอมเนื่องจากวัสดุทุกชนิดประกอบด้วยอะตอม ภายในอะตอมประกอบด้วยอิเล็กตรอนที่หมุนรอบนิวเคลียส ทำให้เกิดสนามแม่เหล็กขึ้น โดยวัสดุแต่ละชนิดมีการตอบสนองต่อผลของสนามแม่เหล็กที่แตกต่างกัน และเมื่อวัสดุแม่เหล็กอยู่ภายใต้อิทธิพลของสนามแม่เหล็กการประพฤติตัวของแม่เหล็กแต่ละชนิดจะแตกต่างกัน โดยสามารถแบ่งได้เป็น 6 ชนิด ได้แก่

1) สภาพแม่เหล็กไดอะแมกเนติก (Diamagnetism)

เมื่อให้สนามแม่เหล็กภายนอกกระทำกับวัสดุแล้วค่าแมกเนไตเซชันที่เกิดขึ้นมีค่าน้อยมาก ทิศทางของแมกเนไตเซชันลัพท์ตรงข้ามกับสนามแม่เหล็กที่ใส่วัสดุ ค่า Susceptibility (χ_m) อยู่ในช่วง 10^{-5} ซึ่งขึ้นกับสนามแม่เหล็กภายนอก เนื่องจากวัสดุประกอบด้วยอะตอมที่ไม่มีสภาพแม่เหล็ก สภาพแม่เหล็กไดอะแมกเนติกนี้เป็นผลจากการเปลี่ยนแปลงการเคลื่อนที่ของในออบิตอลของอิเล็กตรอนในสนามภายนอก สภาพแม่เหล็กประเภทนี้อิทธิพลของอุณหภูมิไม่มีผลต่อสภาพการเป็นแม่เหล็ก ตัวอย่างเช่น ทองแดง เมื่อนำทองแดงวางไว้ใกล้ขั้วแม่เหล็กพบว่าทองแดง และแท่งแม่เหล็กจะมีแรงผลักอ่อนๆ กระทำซึ่งกันและกัน

2) สภาพแม่เหล็กพาราแมกเนติก (Paramagnetism)

เกิดจากโมเมนต์แม่เหล็กของแต่ละอะตอมมีอันตรกิริยากับ โมเมนต์แม่เหล็กของอะตอมอื่นๆ การวางตัวของโมเมนต์แม่เหล็กในทิศทางต่างๆ จึงเป็นไปอย่างอิสระเรียกว่าสภาพพาราแมกเนติกของอะตอมอิสระ เมื่อให้สนามแม่เหล็กภายนอกแก่วัสดุ ค่าแมกเนไตเซชันลัพท์เกิดขึ้นเล็กน้อยและมีทิศทางเดียวกับสนามแม่เหล็ก Susceptibility มีค่าบวกแต่จะลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ค่า Susceptibility อยู่ระหว่าง 10^{-3} ถึง 10^{-5} ตัวอย่างเช่น อลูมิเนียม พบว่าเมื่อนำอลูมิเนียมมาวางไว้ใกล้ขั้วแม่เหล็ก อลูมิเนียมและแท่งแม่เหล็กจะมีการดูดกันอย่างอ่อนๆ

3) สภาพแม่เหล็กเฟอร์โรแมกเนติก (Ferromagnetism)

เฟอร์โรแมกเนติกเป็นสภาวะแม่เหล็กที่สามารถทำให้ง่ายอยู่ได้แม้จะไม่อยู่ในสนามแม่เหล็ก สภาวะแม่เหล็กแบบเฟอร์โรแมกเนติกจึงมีความสำคัญมากต่องานด้านวิศวกรรม ด้านไฟฟ้า พลังงาน และคอมพิวเตอร์ เป็นต้น วัสดุที่สามารถแสดงสภาวะแม่เหล็กเช่นนี้ได้ และมีความสำคัญในด้านการอุตสาหกรรม สมบัติสภาวะแม่เหล็กแบบเฟอร์โรแมกเนติกของธาตุทรานซิชันพวก Fe, Co และ Ni เกิดขึ้นได้เนื่องจากอิเล็กตรอนที่ไม่มีคู่ที่เกิดการหมุนรอบตัวเองของอิเล็กตรอน และจัดเรียงตัวในโครงสร้างผลึกส่วนอิเล็กตรอนที่อยู่เป็นคู่และหมุนสวนทิศทางกัน จะไม่ให้ผลของแมกเนติกไดโพล โมเมนต์นอกจากนี้อิเล็กตรอนวงนอกสุดของอะตอมก็จะไม่แสดงผลของ แมกเนติกไดโพล โมเมนต์เช่นกัน เพราะอิเล็กตรอนนั้นเกิดพันธะทางเคมีกับอิเล็กตรอนวงนอกสุดของอะตอมอื่น ดังนั้นจึงอาจกล่าวสรุปได้ว่าอิเล็กตรอนที่ไม่มีคู่ที่อยู่ในระดับพลังงานชั้นในของอะตอมจะมีบทบาทสำคัญต่อการแสดงสภาวะแม่เหล็กแบบเฟอร์โรแมกเนติก อาทิ เหล็ก โคบอลต์ และนิกเกิล ที่มีอิเล็กตรอนที่ไม่มีคู่อยู่ที่ชั้นระดับพลังงาน 3d จำนวน 4, 3 และ 2 ตามลำดับ จึงทำให้ Fe, Co และ Ni สามารถแสดงสมบัติสภาวะแม่เหล็กแบบเฟอร์โรแมกเนติกอยู่ได้แม้จะไม่มีสนามแม่เหล็กภายนอกมาบังคับ สภาพแม่เหล็กเฟอร์โรแมกเนติกแบ่งได้เป็น 2 ชนิดดังต่อไปนี้

- 1) Hard ferromagnetic หรือ อาจเรียกว่าแม่เหล็กถาวร รักษาความเป็นแม่เหล็กได้นาน โดเมนแม่เหล็กไม่อ่อนตัวง่าย ต้องใช้ความร้อนหรือสนามแม่เหล็กในการเปลี่ยนทิศ โดเมนแม่เหล็ก ตัวอย่างเช่น Nd-Fe-B, Samarium-cobalt, Alnico
- 2) Soft ferromagnetic สูญเสียความเป็นแม่เหล็กได้ง่าย โดเมนแม่เหล็กอ่อนตัวพลิกไปมา ด้วยความร้อนภายในระบบเอง ตัวอย่างเช่น เหล็ก โคบอลต์ และนิกเกิล

4) สภาพแม่เหล็กแอนไทเฟอร์โรแมกเนติก (Antiferromagnetism)

เป็นสภาวะแม่เหล็กอีกชนิดหนึ่งที่เกิดขึ้นกับวัสดุบางชนิด กล่าวคือ แมกเนติกไดโพล โมเมนต์ของอะตอมของวัสดุที่มีสมบัติเช่นนี้จะเรียงตัวในทิศทางที่ตรงกันข้ามกันเมื่ออยู่ในสนามแม่เหล็ก วัสดุที่แสดงสมบัติสภาวะแม่เหล็กแบบแอนไทเฟอร์โรแมกเนติก เช่น Mn และ Cr เมื่ออยู่ในสภาพของแข็งที่อุณหภูมิห้อง โดเมนแม่เหล็กวางตัวตรงข้ามกันทำให้แมกเนติกโมเมนต์เป็นศูนย์ เนื่องจากอัตรการแลกเปลี่ยน เป็นลบ เมื่อให้สนามแม่เหล็กภายนอกแก่วัสดุ สนามแม่เหล็กจะพยายามเหนี่ยวนำ โดเมนแม่เหล็กของอะตอมให้หันไปตามทิศของสนามแม่เหล็ก

5) สภาพแม่เหล็กเฟอร์ริแมกเนติก (Ferrimagnetism)

วัสดุเซรามิกส์บางชนิดจะประกอบไปด้วยไอออนต่างชนิดกันซึ่งมีแมกเนติกไดโพล โมเมนต์เล็กน้อย แตกต่างกันไป เมื่อแมกเนติกไดโพล โมเมนต์นั้นมีการจัดเรียงตัวในทิศทางที่ตรงกันข้ามแต่หักล้างกันไม่หมดและมีแมกเนติกไดโพล โมเมนต์ลัพธ์ในทิศทางเดียวกับสนามแม่เหล็กเหนี่ยวนำ จึงทำให้วัสดุ

เหล่านี้แสดงสมบัติสภาวะแม่เหล็กได้ วัสดุเหล่านี้ถูกเรียกว่าเฟอร์ไรท์ (Ferrites) จะมีความสามารถในการนำไฟฟ้าต่ำ จึงเหมาะสำหรับทำเป็นแกนหม้อแปลงความถี่สูงเพื่อลดปัญหากระแสไหลวนภายในแกน (eddy current loss) ซึ่งวัสดุเฟอร์ไรท์มีด้วยกันหลายชนิด เช่น CoFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 เป็นต้น

6) สภาพแม่เหล็กซูเปอร์พาราแมกเนติก (Superparamagnetism)

วัสดุเฟอร์ไรท์แมกเนติกจะประกอบไปด้วยโดเมนแม่เหล็กหลายโดเมน โดยที่แต่ละโดเมนคั่นด้วยผนังโดเมน (domain wall) แต่เมื่อวัสดุเฟอร์ไรท์แมกเนติกมีขนาดเล็กลง จนถึงค่าวิกฤติค่าหนึ่งจะทำให้พลังงานของกำแพงโดเมนมีค่าไม่มั่นคง ซึ่งจะส่งผลทำให้อนุภาคเฟอร์ไรท์แมกเนติกทั้งอนุภาคกลายเป็นเสมือนกับโดเมนแม่เหล็กเดี่ยว (single magnetic domain) ซึ่งจะทำให้เกิดสมบัติทางแม่เหล็กแบบใหม่ขึ้นมา นั่นคือปรากฏการณ์ซูเปอร์พาราแมกเนติก โดยอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก (superparamagnetic particles) จะมีสมบัติแม่เหล็กที่ไม่มั่นคงอันเนื่องมาจากการแปรปรวนของอุณหภูมิ โดยอนุภาคเหล่านี้จะไม่แสดงสมบัติแม่เหล็กเมื่อไม่ได้รับสนามแม่เหล็กภายนอก อนุภาคซูเปอร์พาราแมกเนติก สามารถนำไปใช้ประโยชน์มากมาย เช่น การใช้นำส่งยาหรือสารออกฤทธิ์ ไปยังอวัยวะเป้าหมายโดยการควบคุมด้วยสนามแม่เหล็กภายนอกร่างกาย เป็นต้น

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Sujinnapram [1] ได้มีการศึกษาพวงสังกะสีออกไซด์ที่เจือด้วยโคบอลต์ซึ่งเตรียมโดยวิธีบดย่อยเชิงกลอย่างง่าย นำสารตัวอย่างไปศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยวัดเครื่องการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ รามานสเปกโทรสโกปี และตรวจสอบค่าความเป็นแม่เหล็กด้วยเครื่องวัดสมบัติแม่เหล็กแบบตัวอย่างสั้น พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในผลึกของสารตัวอย่างที่เจือด้วยโคบอลต์ปริมาณต่างๆ มีรูปแบบการเลี้ยวเบนสอดคล้องกับสังกะสีออกไซด์และการเลื่อนตำแหน่งของพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ บ่งชี้ว่าโคบอลต์เข้าไปแทนที่ในโครงสร้างของสังกะสีออกไซด์ รามานสเปกตรัมของพวงสังกะสีออกไซด์เจือด้วยโคบอลต์แสดงลักษณะเฉพาะตามระดับการเจือโคบอลต์ แสดงการบิดเบี้ยวของรูปแบบการสั่นของ โคบอลต์-ออกซิเจน-สังกะสี แต่ไม่ปรากฏในพวงของสังกะสีออกไซด์บริสุทธิ์ นอกจากนี้ยังพบว่าค่าแมกเนไตเซชันที่อุณหภูมิห้องของสังกะสีออกไซด์ที่เจือด้วยโคบอลต์ที่ปริมาณมากจะมีพฤติกรรมแบบเฟอร์ไรท์แมกเนติก

Lee และคณะ [13] ได้ทำการศึกษากาแลกซ์ฟิล์มสังกะสีออกไซด์เจือด้วยโคบอลต์ด้วยวิธีโซล-เจล ศึกษาโครงสร้างของฟิล์มตัวอย่างด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และตรวจสอบค่าความเป็นแม่เหล็กด้วยเครื่องวัดสมบัติแม่เหล็กแบบตัวอย่างสั้น พบว่าเมื่อปริมาณโคบอลต์เพิ่มขึ้น ค่าแลตทิซพาราเมเตอร์ (c) จะมีค่าเพิ่มขึ้น รูปแบบการเลี้ยวเบนพบว่าที่ปริมาณการเจือโคบอลต์ต่ำกว่า 25 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ไม่มีเฟสใหม่เกิดขึ้นยังคงเป็นโครงสร้างเวอร์ตไซต์ของสังกะสีออกไซด์ ฟิล์ม

ตัวอย่างจะแสดงพฤติกรรมแบบเฟอร์โรแมกเนติกที่อุณหภูมิห้องและมีค่า สภาพลบล้างแม่เหล็ก (H_c) เท่ากับ 80 Oe

Li และคณะ [14] ได้ศึกษาการเตรียมผงสังกะสีออกไซด์เติมด้วยโคบอลต์ด้วยวิธี โซล-เจล ศึกษาสมบัติความเป็นแม่เหล็กและโครงสร้างเปรียบเทียบระหว่างผงสังกะสีออกไซด์ และผงสังกะสีออกไซด์เติมด้วยโคบอลต์ 5 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ตรวจสอบสมบัติทางโครงสร้างด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ รามานสเปกโทรสโกปี และสมบัติความเป็นแม่เหล็กด้วยเครื่องวัดสมบัติแม่เหล็กแบบตัวอย่างสั้น ผลทางโครงสร้างพบว่าผงสังกะสีออกไซด์เจือด้วยโคบอลต์ 5 เปอร์เซ็นต์โดยโมลไม่พบเฟสใหม่และมีโครงสร้างเวอร์ตไซต์ของสังกะสีออกไซด์ ที่อุณหภูมิห้องเงื่อนไขการเจือด้วยโคบอลต์ 5 เปอร์เซ็นต์โดยโมล แสดงพฤติกรรมแบบเฟอร์โรแมกเนติกซึ่งมีค่าสภาพลบล้างแม่เหล็ก (H_c) เท่ากับ 90 Oe

Fitzgerald และคณะ [15] ได้ศึกษาการสังเคราะห์ฟิล์มสังกะสีออกไซด์เจือด้วยโคบอลต์ด้วยวิธี Pulsed laser deposition สมบัติทางแสงที่เกิดขึ้นพบว่าสเปกตรัมการส่องผ่านจะเลื่อนไปทางความยาวคลื่นต่ำ ทั้งนี้เนื่องมาจากการเจือโคบอลต์ อะตอมของโคบอลต์จะเข้าไปแทนที่ในบางตำแหน่งของอะตอมของสังกะสี เมื่อมีการเติมโคบอลต์เพิ่มขึ้น สมบัติไฟฟ้าพบว่าความต้านทานจะเพิ่มขึ้น ความต้านทานที่เพิ่มขึ้นเนื่องจากการเกิด oxygen vacancies จากการตรวจสอบสมบัติทางแม่เหล็กพบว่าฟิล์มแสดงพฤติกรรมแบบเฟอร์โรแมกเนติกที่อุณหภูมิห้อง และจากการตรวจสอบทางโครงสร้างด้วยเครื่องการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่าฟิล์มตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้จะเป็น Single phase เนื่องจาก Co^{2+} มีการแทนที่ Zn^{2+} อย่างสมบูรณ์โดยไม่เกิดเป็นโคบอลต์คลัสเตอร์ (clusters)

Yuanqing และคณะ [16] ศึกษาการเตรียมการสังเคราะห์ฟิล์มสังกะสีออกไซด์เจือด้วยโคบอลต์ด้วยวิธีการ photosensitive sol-gel เพื่อศึกษาคุณสมบัติทางแสงฟิล์มตัวอย่าง โดยเปรียบเทียบระหว่างฟิล์มบางสังกะสีออกไซด์และฟิล์มบางสังกะสีออกไซด์ที่เจือด้วยโคบอลต์ในปริมาณต่างๆ พบว่าเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของฟิล์มบางสังกะสีออกไซด์ที่เจือด้วยโคบอลต์จะต่ำกว่าฟิล์มบางสังกะสีออกไซด์ กราฟมีการเลื่อนไปในด้านที่มีพลังงานต่ำตามลำดับ เมื่อเปอร์เซ็นต์การเจือโคบอลต์เพิ่มขึ้น อาจเป็นไปได้ว่าโคบอลต์ออกไซด์มีช่องว่างพลังงานต่ำกว่าสังกะสีออกไซด์คือมีช่องว่างพลังงาน 2.63 อิเล็กตรอน โวลต์ แต่สังกะสีออกไซด์มีช่องว่างพลังงาน 3.37 อิเล็กตรอน โวลต์ การดูดกลืนแสงช่วงความยาวคลื่น 550 – 700 นาโนเมตร เนื่องจากเกิดการ transition ของ Co^{2+} เกิดขึ้นในชั้น d-d transition

บทที่ 3 วิธีการทดลอง

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

- 1) สังกะสีอะซิเตต ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
- 2) โคบอลต์อะซิเตต ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
- 3) 2-เมททอกซีเอทานอล ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$)
- 4) กรดอะซิติก ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$)
- 5) น้ำกลั่น (H_2O)
- 6) แก๊สไนโตรเจน (N_2)
- 7) อะซีโตน (CH_3COCH_3)

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

- 1) บีกเกอร์
- 2) ช้อนตักสาร
- 3) กระจกดวง
- 4) หลอดหยด
- 5) กระจกสไลด์
- 6) ฟิล์มพาราฟิน
- 7) Aluminum foil
- 8) เครื่องชั่งสารความละเอียดทศนิยม 4 ตำแหน่ง บริษัท Sartorius รุ่น BP3100S
- 9) เตาแผ่นความร้อน (Hot Plate) บริษัท IKA C-MAG รุ่น HS7
- 10) เตาอบสารตัวอย่าง บริษัท BINDER รุ่น ED115
- 11) เตาเผาสาร บริษัท CARBOLITE รุ่น RHF 14/35
- 12) เครื่องอัลตราโซนิก บริษัท เอ็ม เอ็น ดี อินคัสตรี (ประเทศไทย)จำกัด รุ่น JAC1505
- 13) เครื่อง Dip Coating ที่สร้างขึ้นในห้องปฏิบัติการ

3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

3.3.1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction)

วิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างของสารตัวอย่างด้วยเครื่อง XRD ($\text{Cu K}\alpha$ radiation, $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$, 30 kV, 15 mA) ยี่ห้อ Rikaku รุ่น MiniFlex เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เป็นเทคนิคหนึ่งที่ใช้ในการศึกษาวิเคราะห์โครงสร้างผลึกที่ไม่ทำลายชิ้นงานตัวอย่าง นำมาใช้ในการวิเคราะห์หาโครงสร้าง

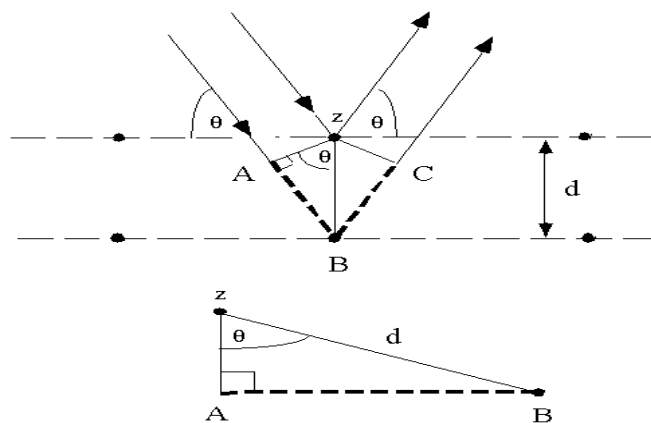
ผลึกของวัสดุตัวอย่าง โดยการวิเคราะห์หาค่าการเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนกับมาตรฐาน Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS) ของสารนั้น X-ray Diffractometer เป็นอุปกรณ์สำหรับวัดค่าความเข้มของรังสีเอกซ์เลี้ยวเบนจากระนาบของผลึก ซึ่งเป็นไปตามสมการของ Bragg เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบระนาบของอะตอมภายในผลึกที่มุมตกกระทบ θ รังสีเอกซ์บางส่วนจะเกิดการสะท้อนกลับ(เลี้ยวเบน)ที่มุมสะท้อน θ เท่ากับมุมตกกระทบ ดังแสดงในรูปที่ 3.1 ซึ่งความสัมพันธ์ของค่าตัวแปรต่างๆ ถูกเสนอในรูปสมการที่ 3.1

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.1)$$

โดยที่ $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ คือ ค่าความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

θ คือ มุมตกกระทบของรังสีเอกซ์กับระนาบผลึก

d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบผลึก

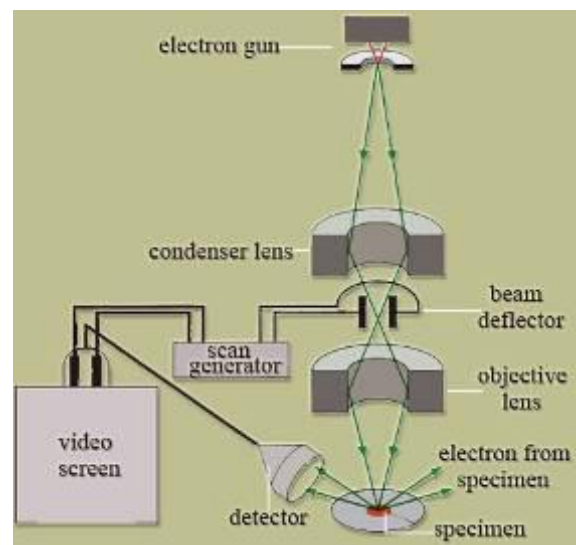


รูปที่ 3.1 หลักการการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในโครงสร้างผลึกจากกฎของแบรกก์ (Bragg's Law)[17]

ตัวอย่างในเครื่อง Diffractometer แล้วฉายด้วยรังสีเอกซ์ รังสีที่เกิดการเลี้ยวเบนจะถูกบันทึกลงบนแผ่นฟิล์มหรือเข้ากับตัวตรวจวัดรังสีที่เชื่อมต่อกับคอมพิวเตอร์ ข้อมูลที่ได้จะถูกรวบรวมแล้วนำค่าความเข้มที่มุมต่างๆ จะถูกนำมาพล็อตจนได้กราฟที่เรียกว่า diffractogram ซึ่งแต่ละพีคที่เกิดขึ้นจะเป็นลักษณะเฉพาะของโครงสร้างผลึกของธาตุแต่ละชนิด ด้วยหลักการการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ทำให้เราได้ทราบถึงข้อมูลโครงสร้างผลึกของวัสดุที่ต้องการศึกษาทั้งทางด้านกายภาพ เคมี และคุณสมบัติเชิงกลอย่างมากมาย

3.3.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope)

หลักการการทำงานของกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) จะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron source) ซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้าให้เคลื่อนที่ลงมาตามช่องซึ่งภายในเป็นสภาพสุญญากาศด้วยความต่างศักย์ 0-30 กิโลโวลต์ จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (condenser lens) เพื่อให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ หากต้องการภาพที่มีความคมชัดจะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (objective lens) ลงไปบนผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา หลังจากลำอิเล็กตรอนถูกกราดลงบนชิ้นงานจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) ขึ้นสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึก และแปลงไปเป็นสัญญาณทางไฟฟ้าและถูกนำไปสร้างเป็นภาพบนจอโทรทัศน์ต่อไป และสามารถบันทึกภาพจากหน้าจอรับภาพโดยผ่านคอมพิวเตอร์ดังแสดงในรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 ส่วนประกอบและการทำงานของเครื่อง SEM [18]

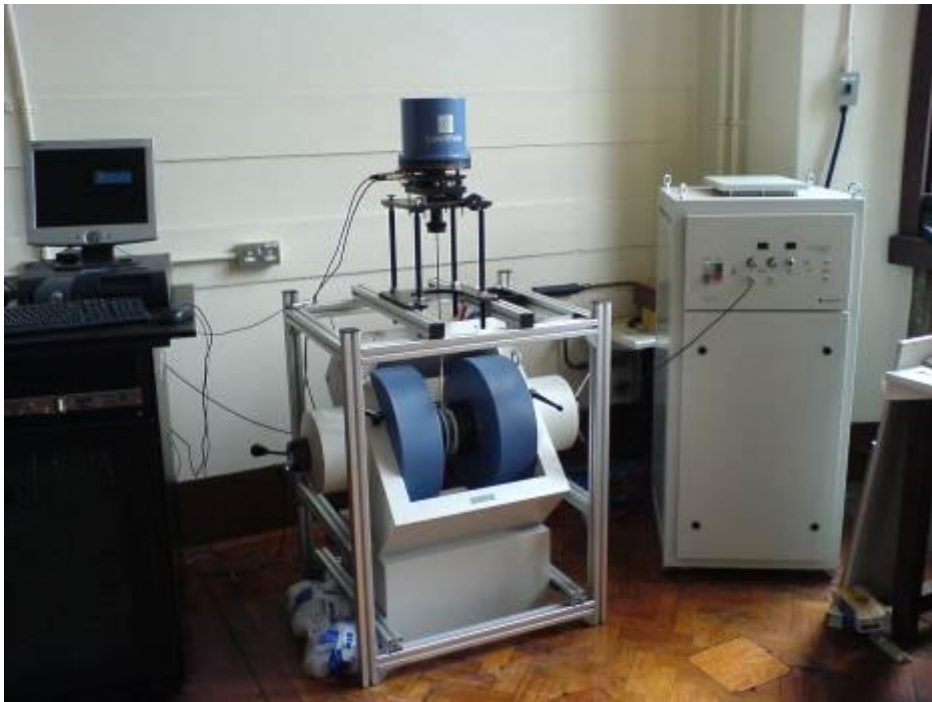
3.3.3 เครื่องวัดสมบัติแม่เหล็กแบบตัวอย่างสั่น (Vibrating Sample Magnetometer)

โดยเครื่องวัดสมบัติแม่เหล็กแบบตัวอย่างสั่นใช้กันอย่างแพร่หลายในการวัดสมบัติทางแม่เหล็กของวัสดุ ดังแสดงในรูปที่ 3.3 การวัดด้วยวิธีนี้สามารถทราบค่าแมกเนไตเซชัน ของตัวอย่างได้มีความแม่นยำสูง ในการวัดใช้หลักการส่งเส้นแรงแม่เหล็กจากจุดหนึ่งไปยังอีกจุดหนึ่ง เส้นแรงแม่เหล็ก (ϕ) จากจุดโมเมนต์แม่เหล็ก \vec{m} ไปยังขดลวดตรวจวัดที่ใช้วัด เท่ากับผลคูณแบบสเกลลาร์ของโมเมนต์

แม่เหล็กเทียบกับอัตราส่วน \vec{B}/I เมื่อ \vec{B} คือแม่เหล็กเหนี่ยวนำที่สร้างกระแสเหนี่ยวนำ I ที่เกิดขึ้นที่ขดลวดตรวจวัด ดังสมการที่ 3.2

$$\phi = \left(\frac{\vec{B}}{I} \right) \cdot \vec{m} \quad (3.2)$$

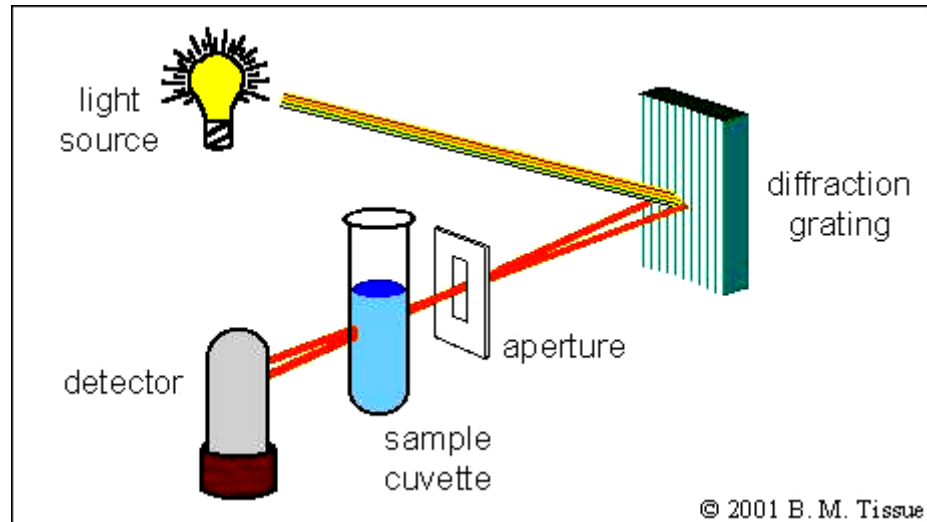
- เมื่อ ϕ คือเส้นแรงแม่เหล็ก มีหน่วยเป็นเวเบอร์
 \vec{B} คือสนามแม่เหล็กเหนี่ยวนำ มีหน่วยเป็นเทสลา
 I คือกระแสไฟฟ้า มีหน่วยเป็นแอมแปร์
 \vec{m} คือแมกเนไตเซชันของตัวอย่าง มีหน่วยเป็นแอมแปร์-ตารางเมตร



รูปที่ 3.3 ส่วนประกอบและการทำงานของเครื่อง VSM [19]

3.3.4 ยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-Visible Spectroscopy)

UV-Visible Spectrophotometer เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจวัดปริมาณแสงในช่วงรังสียูวี และช่วงแสงขาวที่ทะลุผ่านหรือถูกดูดกลืนโดยตัวอย่างที่วางอยู่ในเครื่องมือ เปรียบเทียบกับความเข้มแสงจากแหล่งกำเนิด ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นสารประกอบเชิงซ้อน และสารอนินทรีย์ที่สามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นเหล่านี้ได้ โดยเครื่องมือมีส่วนประกอบหลักๆ ได้แก่ แหล่งกำเนิดแสง เกรตติ้งหรือโมโนโครเมเตอร์ เซลล์ที่บรรจุสารตัวอย่าง ตามรูปที่ 3.4



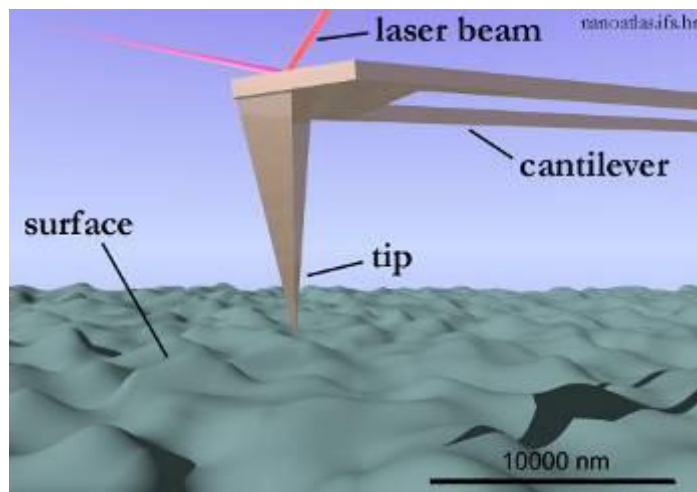
รูปที่ 3.4 ส่วนประกอบของเครื่อง UV-Visible Spectrophotometer แบบลำแสงเดี่ยว [20]

เครื่องตรวจวัดแหล่งกำเนิดแสงจะต้องให้แสงที่คงที่อย่างต่อเนื่อง ซึ่งนิยมใช้หลอด ทังสแตน-ฮาโลเจน ซึ่งให้แสงที่มีความยาวคลื่นในช่วง 320-2,500 นาโนเมตร สำหรับแหล่งกำเนิดแสงในช่วงรังสียูวีนั้นจะใช้หลอดไฮโดรเจนหรือหลอดควิที่เรียม ซึ่งให้แสงในช่วงความยาวคลื่น 160-375 นาโนเมตร แต่แสงที่ได้จากแหล่งกำเนิดนั้นจะมีความยาวคลื่นต่างๆ ดังนั้นจึงต้องใช้โมโนโครเมเตอร์เป็นตัวกระจายแสงออกเพื่อให้แสงที่จะผ่านไปยังตัวอย่างมีความยาวคลื่นค่าเดียวตามที่ต้องการหลังจากนั้นแสงความยาวคลื่น ค่าเดียวจะผ่านไปยังเซลล์ที่บรรจุสารตัวอย่างและสารเปรียบเทียบ (cuvette) ซึ่งมีรูปร่างต่างๆ กันออกไป ซึ่งค่านี้จะเป็นค่าระยะทางเดินของแสงที่ผ่านเข้าไปในตัวอย่างตามกฎของ Beer-Lambert

เครื่อง UV-Vis spectrophotometer สามารถแบ่งได้เป็น 2 ระบบ คือ แบบลำแสงเดี่ยว และแบบลำแสงคู่ สำหรับเครื่องแบบลำแสงเดี่ยวเป็นเครื่องที่ใช้ลำแสงเดี่ยวจากแหล่งกำเนิดผ่านไปยังตัวอย่าง เครื่องมือนี้ได้รับการออกแบบให้สามารถใช้งานได้ง่ายสะดวก สำหรับเครื่องแบบลำแสงคู่ นั้น แสงจะถูกแยกออกเป็น 2 ลำ ก่อนที่จะไปตกลงบนตัวอย่าง โดยแสงลำหนึ่งจะใช้เป็นลำแสงอ้างอิงขณะที่อีกลำจะผ่านไปยังตัวอย่าง เครื่องมือที่เป็นแบบลำแสงคู่บางรุ่นจะมีเครื่องตรวจวัด 2 ตัวเพื่อที่จะตรวจวัดแสงอ้างอิงและแสงที่มาจากตัวอย่างได้พร้อมกัน แต่ในบางรุ่นจะมีเครื่องตรวจวัดเพียงตัวเดียว โดยแสงทั้งสองลำจะผ่านตัว beam chopper ซึ่งจะทำหน้าที่กักแสงลำหนึ่งไว้ในช่วงระยะเวลาหนึ่ง เครื่องตรวจวัดจึงสามารถตรวจวัดความแตกต่างของแสงทั้งสองลำได้

3.3.5 กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic Force Microscope)

กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอมเป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจสอบลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางในระดับนาโนเมตร ภาพที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง AFM นั้นมีความละเอียดสูงมาก ถึงระดับขนาด 10 พิโคเมตร และสะดวกกว่ากล้องจุลทรรศน์แบบอิเล็กตรอนตรงที่ว่าเราสามารถนำชิ้นงานตัวอย่างไปวัดในอากาศหรือในของเหลวก็ได้ โดยอาศัยหลักการของอันตรกิริยาของแรงระหว่างอะตอม (atomic force) ระหว่างหัวเข็มวัดในระดับนาโนเมตรกับพื้นผิวของสาร และจะทำการประมวลผลออกในลักษณะของภาพพื้นผิวดังแสดงในรูปที่ 3.5 หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม โดยการผ่านแสงเลเซอร์ไปที่ส่วนปลายแหลม (tip) ของคานยื่นที่มีขนาดระดับอะตอมในระยะใกล้ ซึ่งส่วนปลายแหลมของคานนั้นจะไปสัมผัสแบบกระดกในทิศทางขึ้นและลงกับพื้นผิวของวัตถุ และเมื่อเครื่อง AFM ลากส่วนปลายแหลมผ่านโครงสร้างระดับนาโนเมตร แรงปฏิกิริยาที่กระทำในแนวตั้งฉากที่เกิดขึ้นระหว่างอะตอมของพื้นผิวกับปลายแหลมจะทำให้คานโก่งงอตัวทำให้สามารถตรวจวัดขนาดของแรงเชิงปฏิกิริสัมพันธ์ ระหว่างความสัมพันธ์เชิงตำแหน่งของส่วนปลายแหลมและพื้นผิวของวัตถุ ทำให้สามารถทราบถึงระดับพลังงานที่เกิดขึ้นได้ ซึ่งจะถูกนำมาแปรสัญญาณร่วมกันเพื่อนำมาสร้างเป็นภาพพื้นผิวที่เป็นลักษณะเชิงโครงสร้างระดับอะตอมที่มีกำลังการขยายสูงไปแสดงบนจอรับภาพ



รูปที่ 3.5 แสดงหลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (AFM) [21]

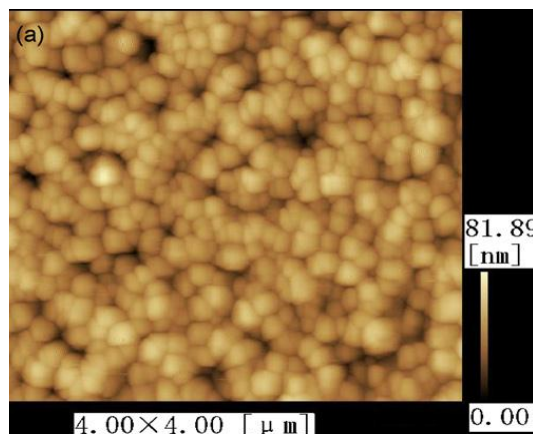
วิธีการทำงานของเครื่อง AFM ที่นำมาใช้งานทางด้านวิทยาศาสตร์ระดับนาโนเมตรสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 วิธีดังต่อไปนี้

- 1) เป็นการสัมผัสพื้นผิวตัวอย่างพร้อมกับการลากปลายแหลมไปบนพื้นผิวนั้นๆ ตลอดเวลา ข้อเสียของวิธีนี้คือจะทำให้เกิดแรงต้านในแนวของการเคลื่อนที่ซึ่งขนานกับพื้นผิวขึ้นอาจทำให้คานของโพรมที่ใช้วัดเกิดการโก่งงอตัวหรือเกิดบิดเบี้ยวไป โดยที่มิได้เกิดจากแรงดึงดูดที่ปลายเนื่องจากแรงใน

แนวตั้งฉากเพียงอย่างเดียว จึงทำให้ข้อมูลความสูงของพื้นผิวที่วัดได้นั้นอาจผิดไปจากความสูงที่แท้จริง

2) เป็นการสัมผัสพื้นผิวตัวอย่าง โดยให้ปลายแหลมสัมผัสกับพื้นผิวเป็นระยะเวลาสั้นๆ ในแนวตั้งฉากกับพื้นผิว คล้ายกับการใช้ปลายนิ้วเคาะโต๊ะเป็นจังหวะๆ ด้วยลักษณะการสัมผัสแบบนี้แรงต้านในแนวตั้งฉากจะไม่เกิดขึ้น แต่เนื่องจากปลายแหลมสัมผัสพื้นผิวเป็นระยะสั้นๆ จึงทำให้เกิดการถิ้นของคาน ซึ่งจะส่งผลให้ค่าสัญญาณที่ตรวจวัดได้นั้นไม่คงที่หรือไม่แม่นยำได้

ภาพตัวอย่างจากเครื่อง AFM ขนาด 4×4 ตารางไมโครเมตร (μm^2) ของ C.W. Zou, H.J. Wang และคณะในปี 2010 [22] ดังแสดงในรูปที่ 3.6 ทำการสังเคราะห์ฟิล์มบางสังกะสีออกไซด์เติมด้วยโคบอลต์ออกไซด์และแมงกานีสด้วยวิธี reactive magnetron sputtering โดยปลูกฟิล์มตัวอย่างลงบนกระจกสไลด์โดยศึกษาอิทธิพลของการเติมแมงกานีสที่มีผลต่อคุณสมบัติทางโครงสร้างและทางแม่เหล็กของฟิล์มตัวอย่าง



รูปที่ 3.6 แสดงภาพจากเครื่อง AFM ของฟิล์มบางสังกะสีออกไซด์เติมด้วยโคบอลต์ออกไซด์สังเคราะห์ด้วยวิธี Reactive Magnetron Sputtering [23]

3.4 ขั้นตอนการทดลอง

ในการศึกษาครั้งนี้เป็นการสังเคราะห์ให้ได้สารตัวอย่างในรูปแบบผงและฟิล์มสังกะสีออกไซด์และสังกะสีออกไซด์ที่เติมด้วยโคบอลต์ในปริมาณต่างๆ ทั้งนี้เพื่อศึกษาอิทธิพลของปริมาณการเติมโคบอลต์ที่มีผลต่อสมบัติทางโครงสร้าง และสมบัติต่างๆที่เปลี่ยนไปตามที่กล่าวไว้ในข้างต้น ในการทดลองแบ่งได้เป็น 2 ส่วน คือส่วนที่ 1 การสังเคราะห์ผงสังกะสีออกไซด์และสังกะสีออกไซด์ที่เติมด้วยโคบอลต์ ส่วนที่ 2 คือการสังเคราะห์ฟิล์มบางสังกะสีออกไซด์และฟิล์มบางสังกะสีออกไซด์ที่เติมด้วยโคบอลต์แสดงรายละเอียดดังต่อไปนี้

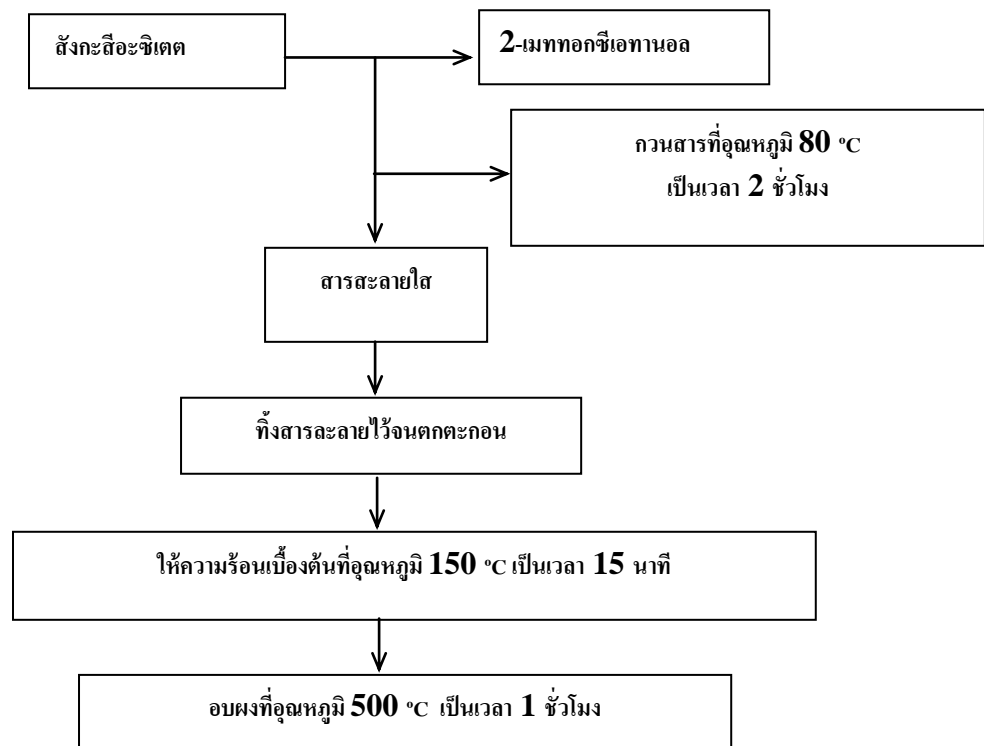
3.4.1 การเตรียมผงสังกะสีออกไซด์

การเตรียมผงสังกะสีออกไซด์สามารถเตรียมได้โดยใช้สังกะสีอะซิเตต ($Zn(CH_3COOH)_2 \cdot 2H_2O$) ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ละลายใน 2-เมททอกซีเอทานอล(2-methoxyethanol) เป็นสารเริ่มต้นเพื่อให้เกิดกระบวนการไฮโดรไลซิส โดยมีขั้นตอนการทดลองดังนี้

1) เตรียมสังกะสีอะซิเตต ($Zn(CH_3COOH)_2 \cdot 2H_2O$) เป็นสารตั้งต้นในตัวทำละลาย 2-เมททอกซีเอทานอล (2-methoxyethanol) และทำการกวนสารที่อุณหภูมิ $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมงดังแสดงในรูปที่ 3.7

2) เมื่อทำการกวนสารจนครบตามเวลาที่กำหนด จะได้สารละลายที่ใส นำสารละลายที่ได้มาตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเพื่อให้เกิดการตกตะกอน

3) นำตะกอนที่ได้ไปให้ความร้อนเบื้องต้นที่อุณหภูมิ $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 15 นาที แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



รูปที่ 3.7 แผนภาพแสดงขั้นตอนการเตรียมผงสังกะสีออกไซด์

3.4.2 การเตรียมผงสังกะสีออกไซด์ที่เติมด้วยโคบอลต์

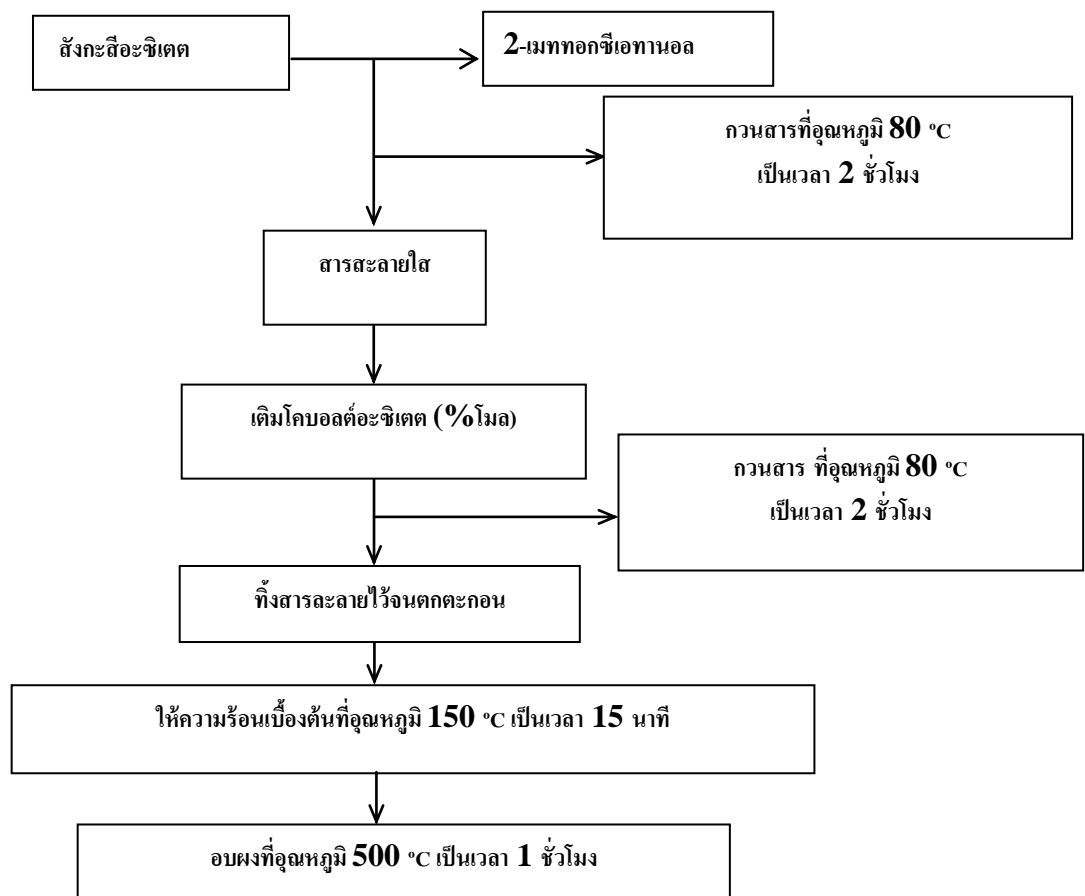
การเตรียมผงสังกะสีออกไซด์ที่เติมด้วยโคบอลต์ในปริมาณต่างๆ สามารถเตรียมได้โดยใช้สังกะสีอะซิเตต ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ละลายใน 2-เมททอกซีเอทานอล (2-methoxyethanol) เป็นสารเริ่มต้น จากนั้นทำการเติมด้วยโคบอลต์อะซิเตต ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ในปริมาณต่างๆ โดยมีขั้นตอนการทดลองดังนี้

1) เตรียมสังกะสีอะซิเตต ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) เป็นสารตั้งต้นในตัวทำละลาย 2-เมททอกซีเอทานอล (2-methoxyethanol) และทำการกวนสารที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ดังแสดงในรูปที่ 3.8

2) เมื่อทำการกวนสารจนครบตามเวลาที่กำหนด จะได้สารละลายที่ใส จากนั้นทำการเติมด้วยโคบอลต์อะซิเตต ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ในปริมาณต่างๆ ตามเงื่อนไขที่กำหนดไว้แล้วทำการกวนสารต่อที่อุณหภูมิ 80°C องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

3) นำสารละลายที่ได้มาตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง เพื่อให้เกิดการตกตะกอน

4) นำตะกอนที่ได้ไปให้ความร้อนเบื้องต้นที่อุณหภูมิ 150°C เป็นเวลา 15 นาที แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



รูปที่ 3.8 แผนภาพแสดงขั้นตอนการเตรียมผงสังกะสีออกไซด์ที่เติมด้วยโคบอลต์

3.4.3 การเตรียมฟิล์มสังกะสีออกไซด์

การเตรียมฟิล์มสังกะสีออกไซด์สามารถเตรียมโดยใช้สังกะสีอะซิเตต ($Zn(CH_3COOH)_2 \cdot 2H_2O$) ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ละลายใน 2-เมททอกซีเอทานอล (2-methoxyethanol) เป็นสารเริ่มต้นเพื่อให้เกิดกระบวนการไฮโดรไลซิส โดยมีขั้นตอนการทดลองดังนี้

1) เตรียมสังกะสีอะซิเตต ($Zn(CH_3COOH)_2 \cdot 2H_2O$) เป็นสารตั้งต้นในตัวทำละลาย 2-เมททอกซีเอทานอล (2-methoxyethanol) และทำการกวนสารที่อุณหภูมิ $80^\circ C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ดังแสดงในรูปที่ 3.9

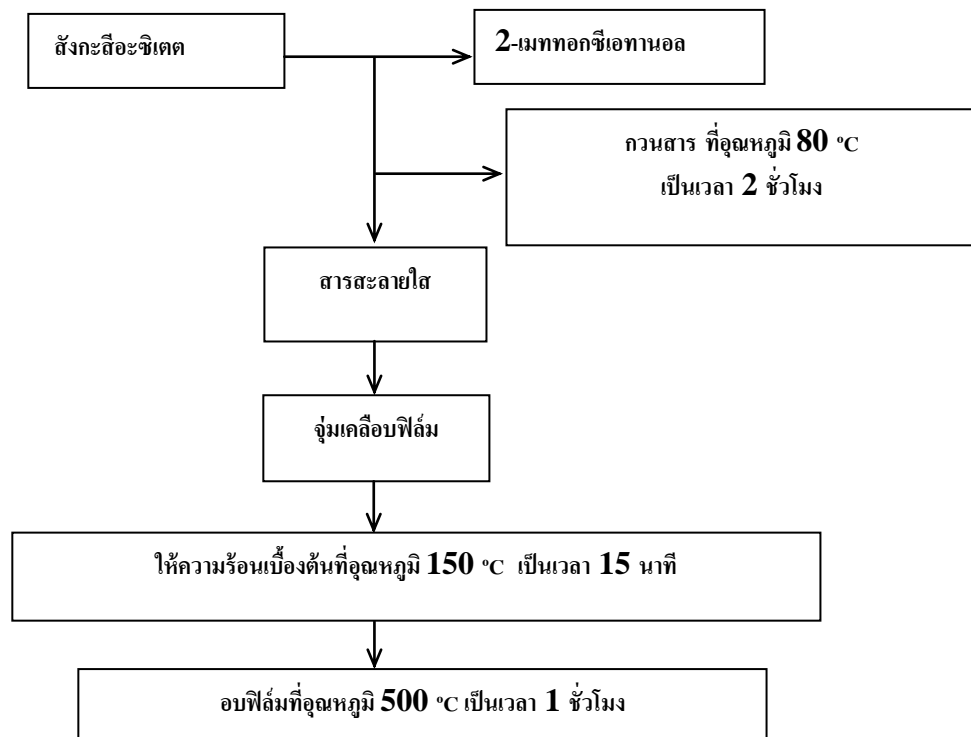
2) เมื่อทำการกวนสารจนครบตามเวลาที่กำหนด จะได้สารละลายที่ใส นำสารละลายที่ได้มาตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง

3) นำสารละลายที่ได้มาทำการจุ่มเคลือบแบบกะ โดยใช้กระจกสไลด์เป็นแผ่นรองรับ

4) นำกระจกสไลด์ที่ได้ไปให้ความร้อนเบื้องต้นที่อุณหภูมิ $150^\circ C$ เป็นเวลา 15 นาที

5) ขั้นตอนข้อที่ 4) และ 5) จะทำซ้ำจนกว่าจะได้ความหนาของฟิล์มตามที่ต้องการ

6) นำฟิล์มที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ $500^\circ C$ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



รูปที่ 3.9 แผนภาพแสดงขั้นตอนการเตรียมฟิล์มสังกะสีออกไซด์

3.4.4 การเตรียมฟิล์มสังกะสีออกไซด์ที่เติมด้วยโคบอลต์

การเตรียมฟิล์มสังกะสีออกไซด์ที่เติมด้วยโคบอลต์ในปริมาณต่างๆ สามารถเตรียมได้โดยใช้สังกะสีอะซิเตต ($Zn(CH_3COOH)_2 \cdot 2H_2O$) ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ถูกละลายใน 2-เมททอกซีเอทานอล (2-methoxyethanol) เป็นสารเริ่มต้น จากนั้นทำการเติมด้วยโคบอลต์อะซิเตต ($Co(CH_3COOH)_2 \cdot 2H_2O$) ในปริมาณต่างๆ โดยมีขั้นตอนการทดลองดังนี้

1) เตรียมสังกะสีอะซิเตต ($Zn(CH_3COOH)_2 \cdot 2H_2O$) เป็นสารตั้งต้นในตัวทำละลาย 2-เมททอกซีเอทานอล (2-methoxyethanol) และทำการกวนสารที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงดังแสดงในรูปที่ 3.10

2) เมื่อทำการกวนสารจนครบตามเวลาที่กำหนด จะได้สารละลายที่ใส จากนั้นทำการเติมด้วยโคบอลต์อะซิเตต ($Co(CH_3COOH)_2 \cdot 2H_2O$) ในปริมาณต่างๆ ตามเงื่อนไขที่กำหนดไว้แล้วทำการกวนสารต่อที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

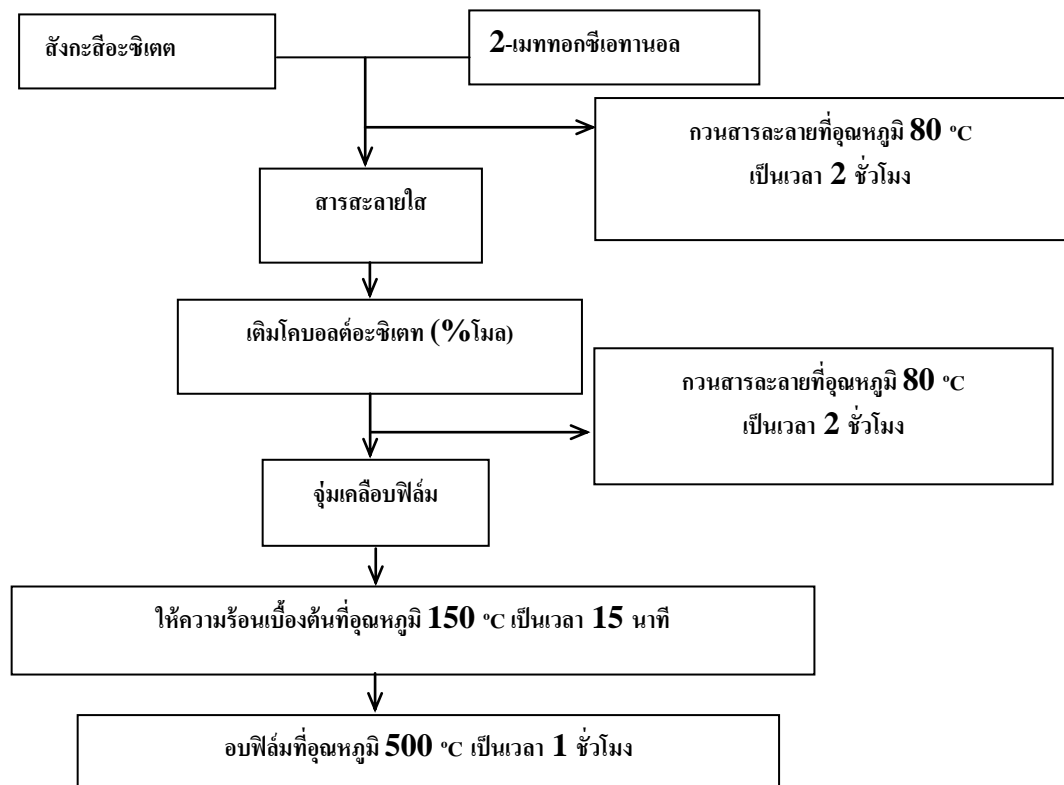
3) เมื่อทำการกวนสารจนครบตามเวลาที่กำหนด นำสารละลายมาทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง

4) นำสารละลายที่ได้มาทำการจุ่มเคลือบแบบกะโดยใช้กระจกสไลด์เป็นแผ่นรองรับ

5) นำกระจกสไลด์ที่ได้ไปให้ความร้อนเบื้องต้นที่อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา 15 นาที

6) ขั้นตอนข้อที่ 4) และ 5) จะทำซ้ำจนกว่าจะ ได้ความหนาของฟิล์มตามที่ต้องการ

7) นำฟิล์มที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



รูปที่ 3.10 แผนภาพแสดงขั้นตอนการเตรียมฟิล์มสังกะสีออกไซด์ที่เติมด้วยโคบอลต์

บทที่ 4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

ในการศึกษาครั้งนี้ได้ทำการเตรียมสารตัวอย่างสังกะสีออกไซด์ที่เติมด้วยโคบอลต์ในปริมาณต่างๆ โดยใช้ปฏิกิริยาแบบโซล-เจล (Sol-gel) ในการสังเคราะห์ให้ได้ผลิตภัณฑ์สังกะสีออกไซด์ที่เติมด้วยโคบอลต์ในรูปแบบผงและฟิล์มสังกะสีออกไซด์ที่เติมด้วยโคบอลต์บนแผ่นรองรับที่เป็นแก้ว (substrate) เพื่อศึกษาความรู้พื้นฐานที่เกี่ยวข้องกับขบวนการสังเคราะห์สารตัวอย่างในรูปแบบผงและฟิล์ม ศึกษาและค้นหาปัจจัยที่สำคัญที่มีผลต่อคุณสมบัติของสารตัวอย่างรวมถึงอิทธิพลของปริมาณสารเติมที่มีผลต่อสมบัติต่างๆของสารตัวอย่าง โดยผลการทดลองมีดังต่อไปนี้

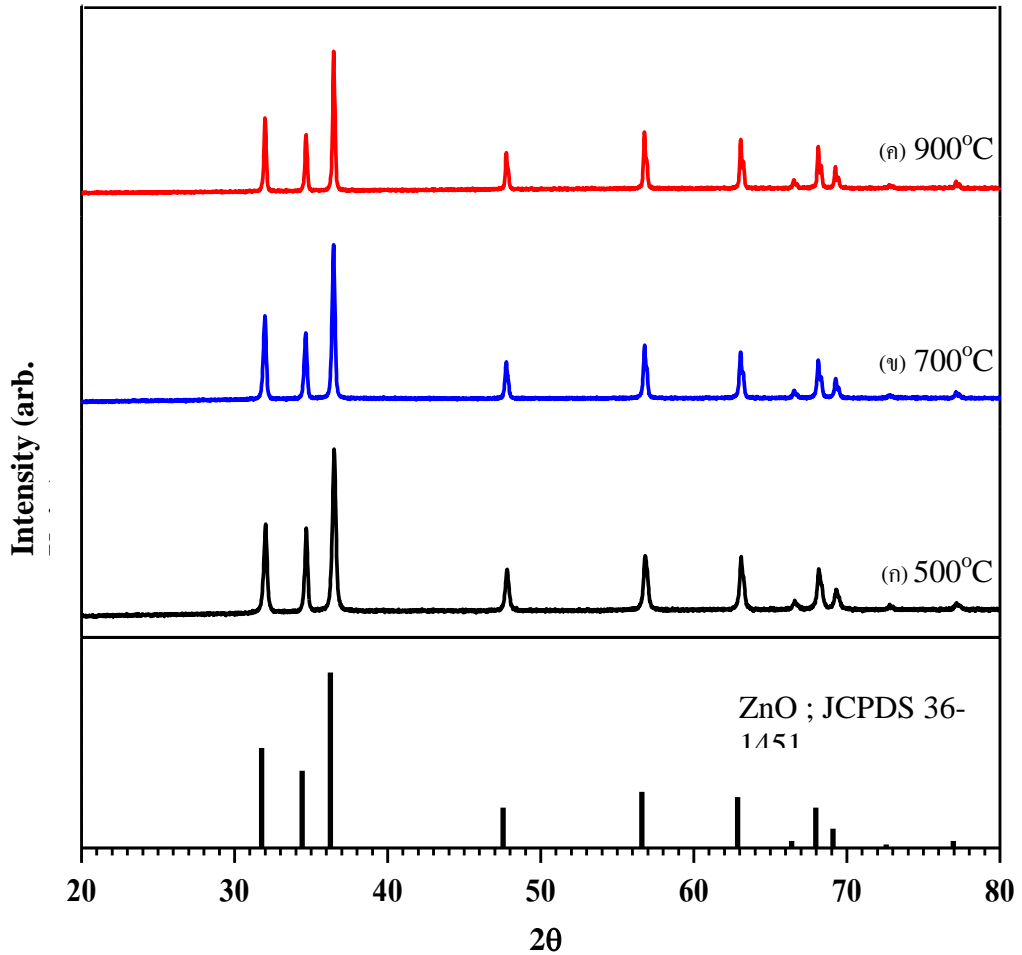
4.1 ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิการอบที่มีผลต่อการเตรียมผงสังกะสีออกไซด์ที่เติมด้วยโคบอลต์

ในขั้นตอนแรกจะเป็นการศึกษาเปรียบเทียบเงื่อนไขระหว่างผงสังกะสีออกไซด์และผงสังกะสีออกไซด์ที่เติมด้วยโคบอลต์ โดยการเตรียมผงสังกะสีออกไซด์โดยใช้สังกะสีอะซิเตต ($Zn(CH_3COOH)_2 \cdot 2H_2O$) ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ละลายลงในตัวทำละลาย 2-เมททอกซีเอทานอล (2-methoxyethanol) เป็นสารเริ่มต้นเพื่อให้เกิดกระบวนการไฮโดรไลซิส และเตรียมผงสังกะสีออกไซด์ที่เติมด้วยโคบอลต์ในปริมาณต่างๆ โดยมีสังกะสีอะซิเตต ($Zn(CH_3COOH)_2 \cdot 2H_2O$) ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์เช่นเดียวกัน ละลายใน 2-เมททอกซีเอทานอล (2-methoxyethanol) เป็นสารเริ่มต้น จากนั้นจะทำการเติมด้วยโคบอลต์อะซิเตต ($Zn(CH_3COOH)_2 \cdot 2H_2O$) เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมฟิล์มในการศึกษาขั้นต่อไป โดยทำการศึกษาผลของอุณหภูมิการอบตั้งแต่ 500 °C, 700 °C และ 900 °C ซึ่งในเบื้องต้นผู้วิจัยได้ทำการศึกษา โดยใช้เงื่อนไขการเติมด้วยโคบอลต์ 15 เปอร์เซ็นต์โดยโมล เป็นเงื่อนไขแรกในการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิการอบที่มีผลต่อสมบัติต่างๆของสารตัวอย่าง จากนั้นการตรวจวัดสมบัติทางโครงสร้างด้วยเครื่อง XRD และการตรวจวัดสมบัติทางแม่เหล็กด้วยเครื่อง VSM โดยมีรายละเอียดของผลการทดลองดังต่อไปนี้

4.1.1 ผลการตรวจสอบสมบัติทางโครงสร้างของผงตัวอย่างด้วยเครื่อง XRD

ลักษณะทางโครงสร้างของผงตัวอย่างเมื่อวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD (Cu K α radiation $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$, 30 kV, 15 mA) ยี่ห้อ Rikaku รุ่น MiniFlex มุมของการวัด 2θ อยู่ในช่วง 20-80° ผลการทดลองผงสังกะสีออกไซด์ที่เติมด้วยโคบอลต์ 15 เปอร์เซ็นต์โดยโมล พิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของสารตัวอย่างที่อุณหภูมิการอบ 500 °C, 700 °C และ 900 °C มีรูปแบบการเลี้ยวเบนที่สอดคล้องกับสังกะสีออกไซด์มาตรฐานจากฐานข้อมูล JCPDS 36-1451 นั่นคือสารตัวอย่างที่เตรียมได้ยังเป็นโครงสร้าง

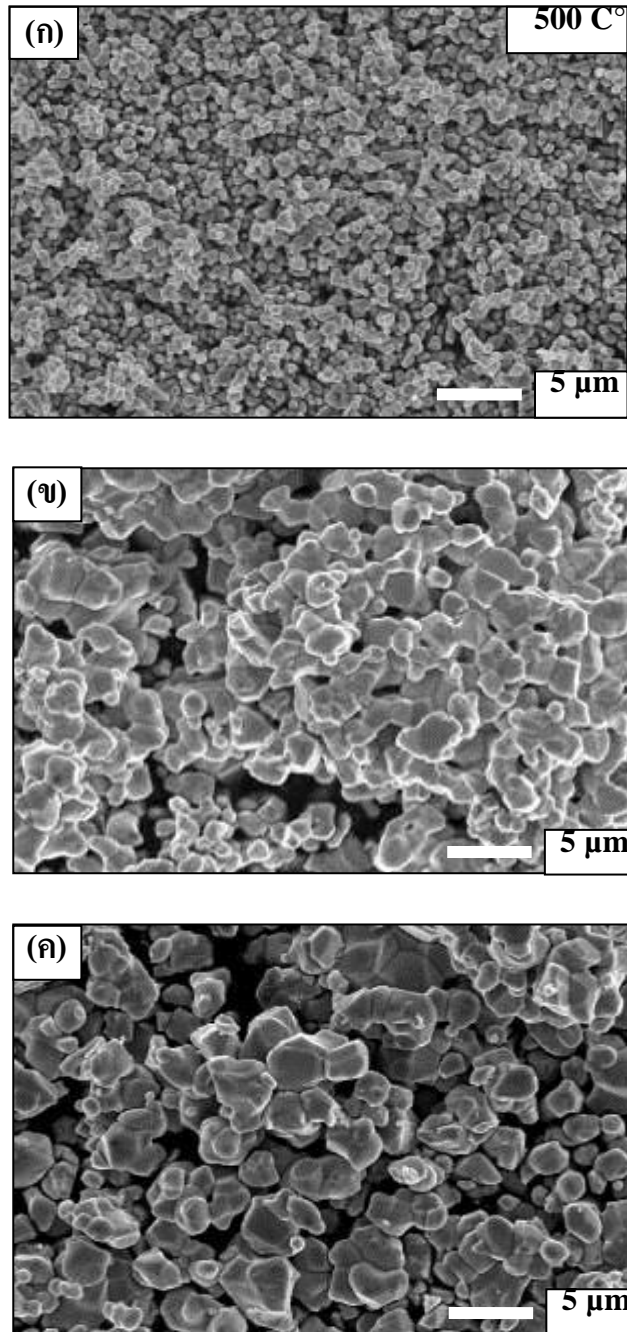
แบบเวอร์ตีไซท์ จากผลการทดลองพบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของสารตัวอย่างที่มีเงื่อนไขที่การอบด้วยอุณหภูมิสูงขึ้นจาก 500 °C ถึง 900 °C พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของสารตัวอย่างไม่แตกต่างกันและมีโครงสร้างเป็นแบบเวอร์ตีไซท์ของสังกะสีออกไซด์เช่นเดียวกันและไม่พบเฟสอื่น ดังรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงตัวอย่างเมื่ออบที่อุณหภูมิ (ก) 500 °C, (ข) 700 °C และ (ค) 900 °C ที่ปริมาณการเติมโคบอลต์ 15 เปอร์เซ็นต์โดยโมล

4.1.2 ผลการตรวจสอบลักษณะทางพื้นผิวของผงตัวอย่างด้วย FESEM

ลักษณะพื้นผิวของผงตัวอย่างที่วิเคราะห์ด้วยเครื่อง FESEM ยี่ห้อ Hitachi รุ่น S-4700 ความต่างศักย์ 5 kV ที่เงื่อนไขปริมาณการเติมโคบอลต์ 15 เปอร์เซ็นต์โดยโมล อุณหภูมิการอบที่ 500 °C, 700 °C และ 900 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ดังแสดงในรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.2 ลักษณะพื้นผิวของผงตัวอย่างเมื่ออบแต่ละอุณหภูมิ (ก) 500 °C, (ข) 700 °C และ (ค) 900 °C ที่ปริมาณการเติมโคบอลต์ 15 เปอร์เซ็นต์โดยโมล

พบว่าที่อุณหภูมิ 500 °C อนุภาคจะมีขนาดเล็กและมีลักษณะรูปร่างเป็นแท่งยาวตามรูปที่ 4.2 (ก) อนุภาคที่พบมีขนาดอยู่ที่ประมาณ 248 ± 15 นาโนเมตร แต่เมื่อพิจารณาอุณหภูมิการอบที่สูงขึ้นคือ 700 °C พบว่าขนาดของอนุภาคจะมีขนาดใหญ่ขึ้น ลักษณะของอนุภาคแตกต่างกับอุณหภูมิการอบที่ 500 °C นั่นคือมีขนาดใหญ่ขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.2 (ข) ขนาดของอนุภาค 732 ± 10 นาโนเมตร และที่อุณหภูมิการอบสูงสุดที่ 900 °C อนุภาคจะมีลักษณะกลมรีเช่นเดียวกับที่อุณหภูมิ 700 °C แต่จะมีขนาดใหญ่กว่าขนาดอนุภาคอยู่ที่ประมาณ 884 ± 20 นาโนเมตร เนื่องจากอุณหภูมิที่สูงขึ้นจะช่วยให้การโตของอนุภาคของสารตัวอย่าง ทำให้ขนาดอนุภาคจะมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่ออุณหภูมิการอบเพิ่มขึ้น

ตารางที่ 4.1 ขนาดอนุภาคของผงตัวอย่างที่ปริมาณการเติมโคบอลต์ 15 เปอร์เซ็นต์โดยโมลและผ่านการอบที่อุณหภูมิแตกต่างกัน 500 °C, 700 °C และ 900 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

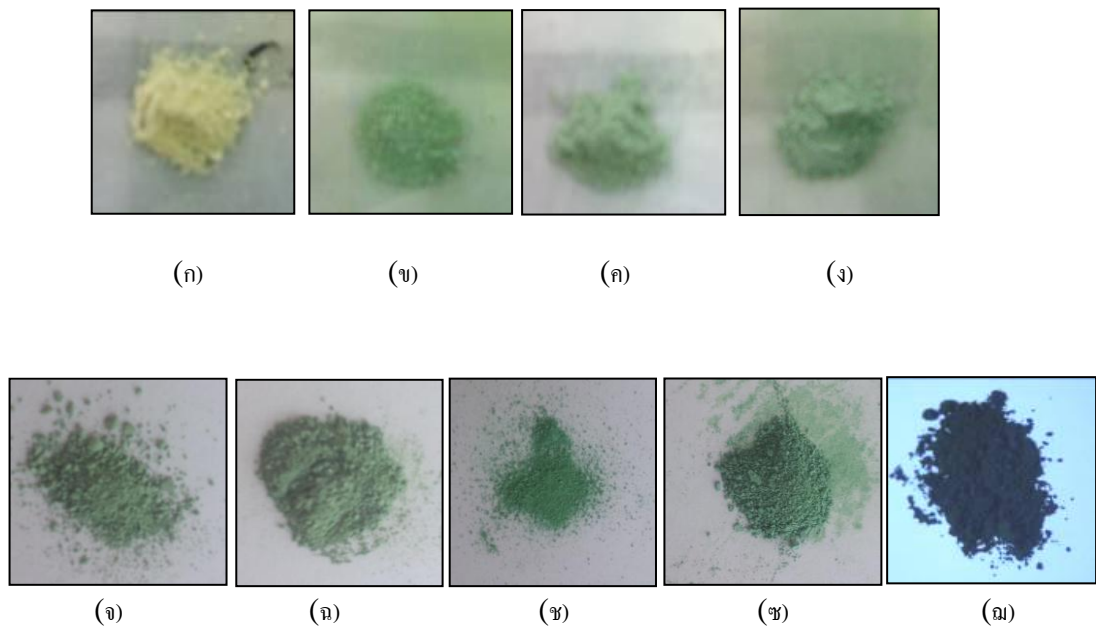
ตัวอย่าง	อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ (°C)	ขนาดอนุภาค (nm)
(ก)	500	248 ± 15
(ข)	700	732 ± 10
(ค)	900	884 ± 20

4.2 ผลการทดลองของสารตัวอย่างผงที่ทำการเติมด้วยโคบอลต์ที่ปริมาณต่างๆ

ในเบื้องต้นผู้วิจัยได้ทำการทดลองอบสารตัวอย่างที่อุณหภูมิต่างๆกัน เพื่อศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิการอบว่ามีผลต่อคุณสมบัติต่างๆ ของสารตัวอย่างอย่างไร จากผลการตรวจสอบสมบัติทางโครงสร้างพบว่าที่อุณหภูมิต่างกันสารตัวอย่างทุกเงื่อนไขยังคงให้ผลทางโครงสร้างเดียวกันนั่นคือโครงสร้างแบบเวอร์ตซ์ที่ดังนั้นผู้วิจัยได้ทำการเลือกอุณหภูมิการอบ 500 °C เป็นเงื่อนไขในการทดลองใช้ในการสังเคราะห์ที่เป็นผงและฟิล์มต่อไป ในขั้นตอนแรกจะเป็นการสังเคราะห์สารตัวอย่างที่เป็นผง มีการเติมปริมาณโคบอลต์ที่เปอร์เซ็นต์ต่างๆ กัน โดยเริ่มตั้งแต่ 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50 และ 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมล จากนั้นนำสารตัวอย่างที่ได้ไปทำการตรวจวัดสมบัติทางโครงสร้างด้วยเครื่อง XRD ตรวจสอบลักษณะทางพื้นผิวด้วยเครื่อง FESEM และ AFM และตรวจวัดสมบัติทางแม่เหล็กด้วยเครื่อง VSM

4.2.1 ลักษณะของผงตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล

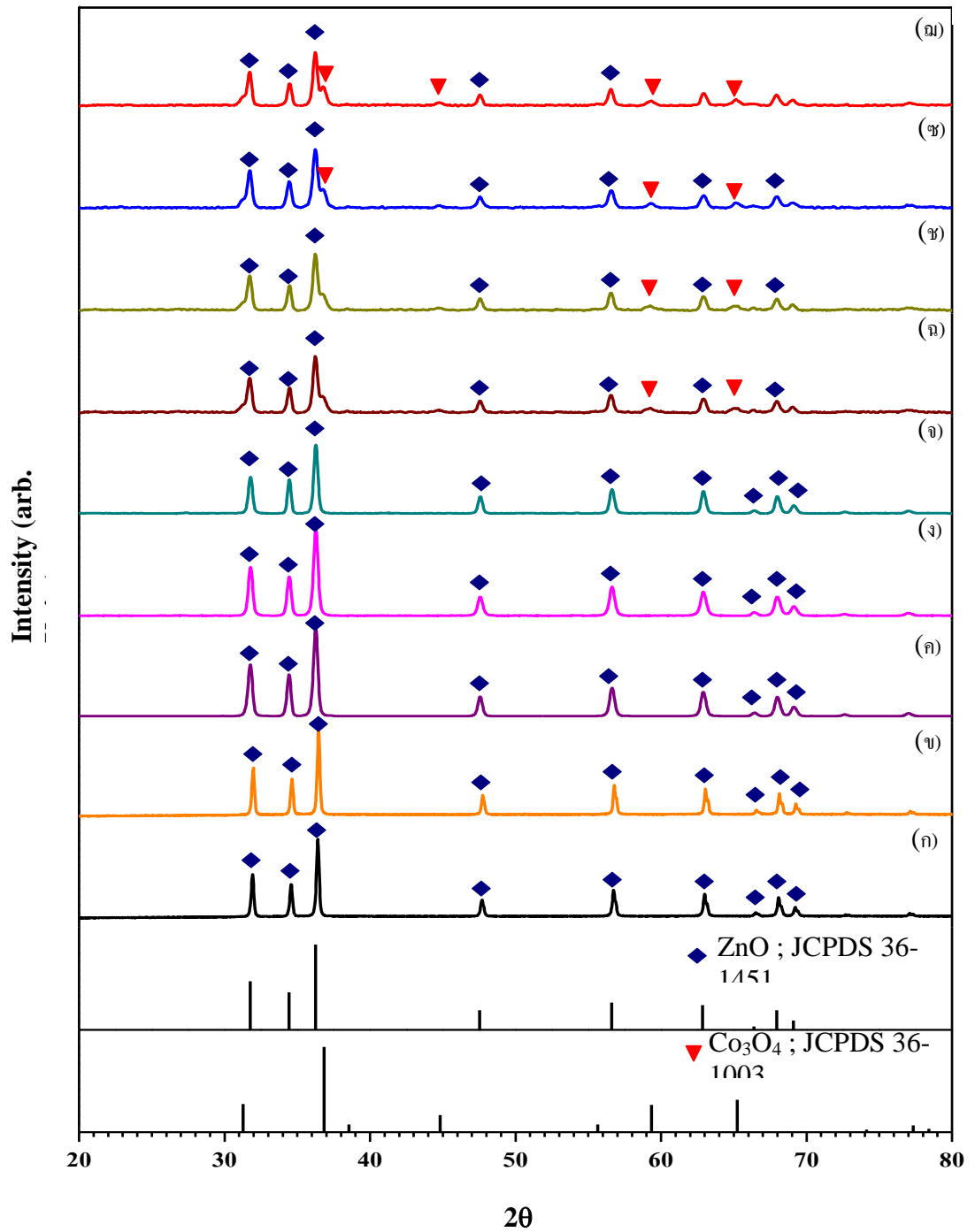
เมื่อทำการผสมสารตั้งต้นและเติมด้วยโคบอลต์ตามเงื่อนไขที่ได้กำหนดไว้จนได้สารละลายที่อยู่ในรูปเจล ตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเพื่อให้เกิดการตกตะกอน จากนั้นนำตะกอนที่ได้ไปให้ความร้อนเบื้องต้นที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 15 นาที แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ดังแสดงในรูปที่ 4.3 (ก), (ข), (ค), (ง), (จ), (ฉ), (ช), (ฌ) และ (ฉ) ผงตัวอย่างที่ปริมาณการเติมโคบอลต์ที่ 0 เปอร์เซ็นต์โดยโมลจะมีลักษณะเป็นผงสีขาว แต่เมื่อมีปริมาณการเติมโคบอลต์ 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 และ 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมลผงตัวอย่างจะมีสีเขียวอ่อนที่ปริมาณการเติมโคบอลต์น้อย แต่จะมีสีเขียวเข้มขึ้นเมื่อมีปริมาณการเติมโคบอลต์เพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.3 ภาพถ่ายด้วยกล้องแบบใช้แสงของผงตัวอย่างเมื่ออบด้วยอุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงที่ปริมาณการเติมโคบอลต์ (ก) 0, (ข) 5, (ค) 10, (ง) 15, (จ) 20, (ฉ) 30, (ช) 40, (ฌ) 50 และ (ฉ) 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมล

4.2.2 ผลการตรวจสอบสมบัติทางโครงสร้างของผงตัวอย่างด้วยเครื่อง XRD

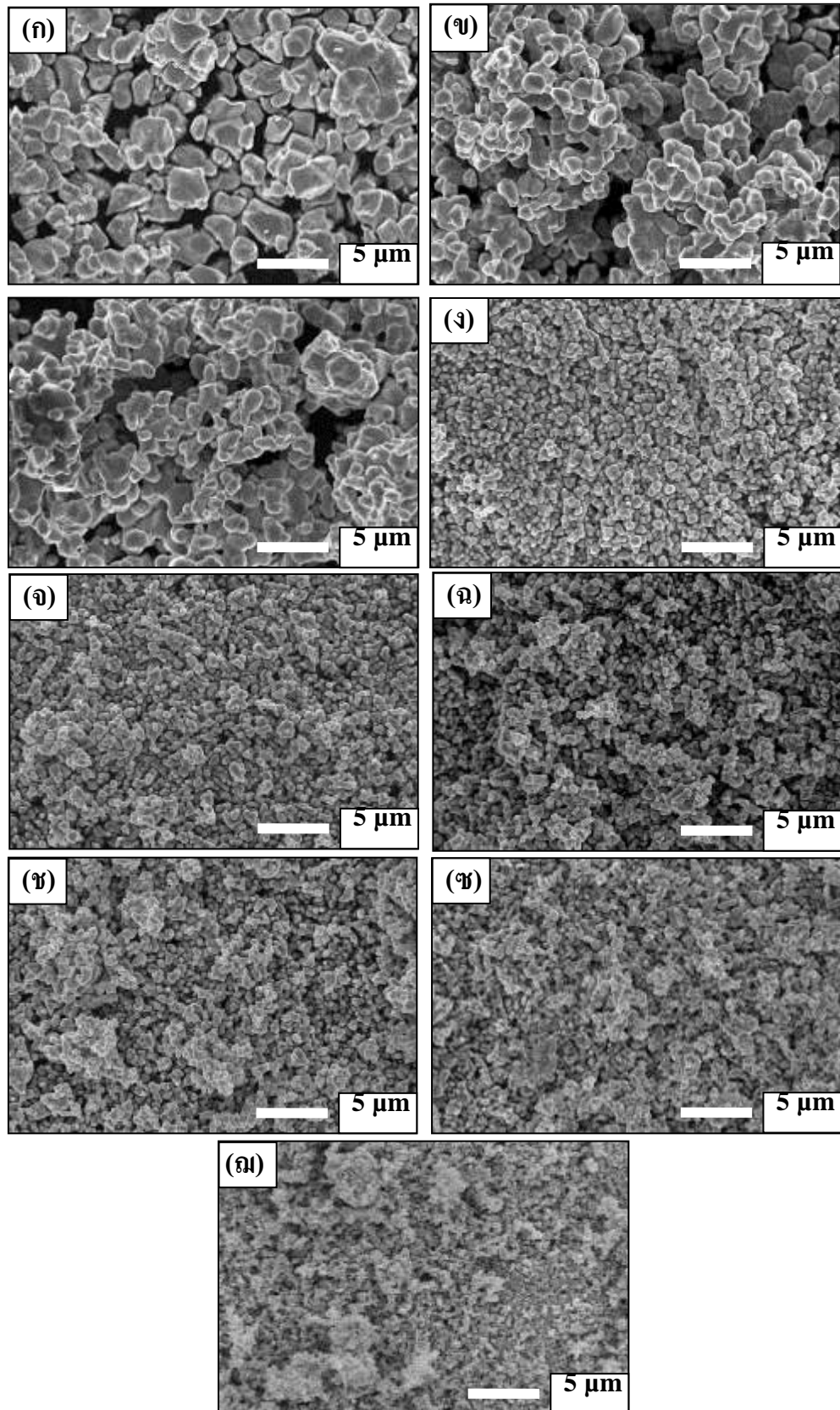
ในการตรวจสอบทางโครงสร้างของสารตัวอย่างผงที่เติมด้วยโคบอลต์ในปริมาณต่างๆ พบว่าในการเติมโคบอลต์ในปริมาณน้อยๆ นั้นคือ 0, 5, 10, 20, 30 และ 40 เปอร์เซ็นต์โดยโมล จากกราฟรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์พบว่ายังคงเป็นโครงสร้างแบบเวอร์ตไซต์ที่มีรูปแบบการเลี้ยวเบนที่สอดคล้องกับสังกะสีออกไซด์ (ZnO) มาตรฐานจากฐานข้อมูล JCPDS 36-1451 สอดคล้องกับงานวิจัยของ Li และคณะ [14] ซึ่งได้ทำการสังเคราะห์สังกะสีออกไซด์ที่เติมด้วยโคบอลต์ในรูปแบบผงโดยใช้เทคนิคโซล-เจล ศึกษาสมบัติทางโครงสร้างเปรียบเทียบระหว่างผงสังกะสีออกไซด์ และผงสังกะสีออกไซด์เติมด้วยโคบอลต์ 5 เปอร์เซ็นต์โดยโมล พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนยังคงเป็นโครงสร้างแบบเวอร์ตไซต์ที่มีรูปแบบการเลี้ยวเบนที่สอดคล้องกับสังกะสีออกไซด์ (ZnO) พิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนจะสังเกตเห็นได้ว่าความสูงของกราฟแสดงในรูปที่ 4.4 จะลดลงเรื่อยๆ เมื่อปริมาณการเติมโคบอลต์เพิ่มขึ้น นั้นแสดงให้เห็นว่าความเป็นผลึกของสังกะสีออกไซด์จะลดลง อาจจะเป็นไปได้ว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนมีการเปลี่ยนแปลงนั้นเป็นผลเนื่องมาจากปริมาณการเติมโคบอลต์ที่เพิ่มสูงขึ้นทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงภายในโครงสร้างของสังกะสีออกไซด์หรือเกิดโครงสร้างอื่นเกิดขึ้นแต่ไม่แสดงการเปลี่ยนแปลงออกมาชัดเจน ทั้งนี้อาจเกิดขึ้นเพียงเล็กน้อย จึงไม่ปรากฏโครงสร้างใหม่ให้เห็นชัดเจนเมื่อปริมาณการเติมโคบอลต์ในปริมาณน้อย แต่เมื่อพิจารณาในเงื่อนไขปริมาณการเติมโคบอลต์ที่สูงขึ้นนั้นคือ 50 และ 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมล พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนมีความแตกต่างจากปริมาณการเติมโคบอลต์ในปริมาณที่น้อย นั้นคือมีเฟสใหม่เกิดขึ้นและเมื่อทำการตรวจสอบกับฐานข้อมูล JCPDS พบว่าเกิดเป็นโครงสร้างของ Co_3O_4 ซึ่งสอดคล้องกับ JCPDS 43-1003 ซึ่งเป็นโครงสร้างแบบสปินเนล ในงานวิจัยของ Sujinnapram [1] ได้มีการศึกษาผงสังกะสีออกไซด์ที่เติมด้วยโคบอลต์ซึ่งเตรียมโดยวิธีบดย่อยเชิงกลอย่างง่ายเป็นเวลา 24 ชั่วโมง สารตัวอย่างที่เตรียมได้นำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 600 ถึง 1350 °C พบว่าที่เงื่อนไขการเติมสูงสุด $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x = 0.20$) ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 600 °C พบว่าสอดคล้องกับ JCPDS 43-1003 มีเฟสใหม่เป็นโครงสร้าง Co_3O_4 เช่นเดียวกัน



รูปที่ 4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงตัวอย่างเมื่ออบด้วยอุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่ปริมาณการเติมโคบอลต์ (ก) 0, (ข) 5, (ค) 10, (ง) 15, (จ) 20, (ฉ) 30, (ช) 40, (ฅ) 50 และ (ณ) 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมล

4.2.3 ผลการตรวจสอบลักษณะทางพื้นผิวของผงตัวอย่างด้วย FESEM

ลักษณะพื้นผิวของผงตัวอย่างที่วิเคราะห์ด้วยเครื่อง FESEM ยี่ห้อ Hitachi รุ่น S-4700 ความต่างศักย์ 5 kV ผงตัวอย่างเติมด้วยโคบอลต์ที่ 0, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 และ 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ที่อุณหภูมิการอบ 500 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าลักษณะรูปร่างของอนุภาคแตกต่างกัน พิจารณารูปที่ 4.5 (ก) รูปผงตัวอย่างที่เป็นสังกะสีออกไซด์ พบว่ามีลักษณะความเป็นผลึกได้อย่างชัดเจนอนุภาคมีลักษณะเป็นรูปทรงกลมมีขนาดใหญ่ที่สุดประมาณ 879 ± 26 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับผลการตรวจสอบโครงสร้างด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่สังกะสีออกไซด์ ที่มีความสูงของกราฟชัดเจนที่สุดนั้นแสดงว่ามีความเป็นผลึกมากที่สุด เมื่อพิจารณาที่เงื่อนไขต่อมา ที่ปริมาณการเติมโคบอลต์ 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 และ 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมล พบว่าขนาดของอนุภาคจะมีขนาดเล็กลงตามปริมาณการเติมโคบอลต์ที่เพิ่มขึ้น และที่เงื่อนไขการเติมโคบอลต์ 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมล อนุภาคจะมีขนาดเล็กที่สุดและมีลักษณะเป็นแท่งเล็กๆ ขนาดอนุภาคอยู่ที่ประมาณ 52 ± 24 นาโนเมตร นั้นแสดงให้เห็นว่าการเติมโคบอลต์จะทำให้เป็นการขัดขวางการขยายตัวของขนาดอนุภาค จึงส่งผลให้ขนาดอนุภาคมีขนาดเล็กลงและมีความเป็นผลึกลดลงด้วย มีงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการศึกษาการเติมโคบอลต์ จะส่งผลให้อนุภาคของสังกะสีออกไซด์ที่มีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตร

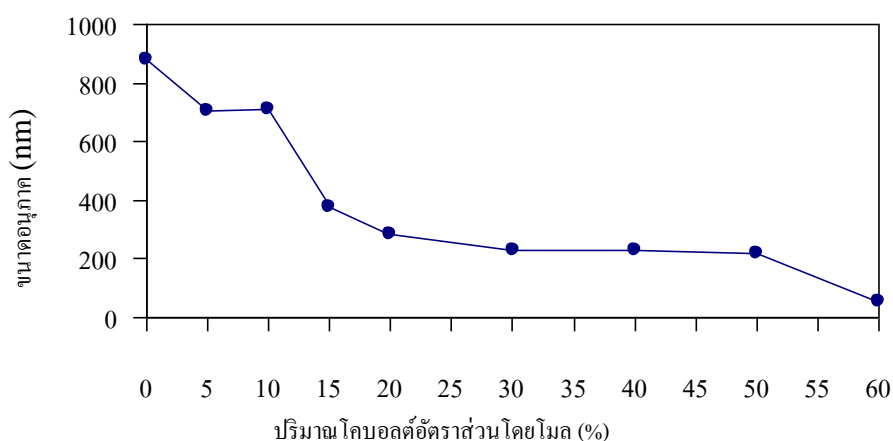


รูปที่ 4.5 ภาพถ่ายลักษณะพื้นผิวด้วย FESEM ของผงตัวอย่างเมื่ออบด้วยอุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่ปริมาณการเติมโคบอลต์ (ก) 0, (ข) 5, (ค) 10, (ง) 15, (จ) 20, (ฉ) 30, (ช) 40, (ซ) 50 และ (ณ) 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมล

ตารางที่ 4.2 ขนาดอนุภาคของผงตัวอย่างเมื่ออบด้วยอุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงที่ปริมาณการเติมโคบอลต์ 0, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 และ 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมล

ตัวอย่าง	ปริมาณการเติมโคบอลต์ใน ส่วนโดยโมล (%)	ขนาดอนุภาค (nm)
(ก)	0	879 ± 26
(ข)	5	703 ± 19
(ค)	10	713 ± 17
(ง)	15	378 ± 5
(จ)	20	282 ± 12
(ฉ)	30	231 ± 23
(ช)	40	229 ± 64
(ซ)	50	221 ± 4
(ณ)	60	52 ± 24

นำผลของขนาดอนุภาคมาเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์กับปริมาณของการเติมโคบอลต์ พิจารณาผลของการเติมโคบอลต์ในสังกะสีออกไซด์จากภาพถ่าย FESEM และรูปที่ 4.6 พบว่าขนาดของอนุภาคของผงตัวอย่างลดลงจาก 900 นาโนเมตร เป็น 400 นาโนเมตร เมื่อเติมโคบอลต์ 15 เปอร์เซ็นต์โดยโมล



รูปที่ 4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคและปริมาณการเติมโคบอลต์ของผงตัวอย่าง

ผลที่ได้สอดคล้องกับผลการวิจัยของ Haitao และคณะ [24] ส่วนหนึ่งของงานวิจัยได้ทำการสังเคราะห์ผงสังกะสีออกไซด์และผงสังกะสีออกไซด์ที่เติมด้วยโคบอลต์ 2 และ 5 เปอร์เซ็นต์โดยโมล มี

สังกะสีอะซิเตต ($Zn(CH_3COOH)_2 \cdot 2H_2O$) และเติมด้วยโคบอลต์อะซิเตต ($Zn(CH_3COOH)_2 \cdot 2H_2O$) เป็นสารเริ่มต้นละลายในเอทานอล โดยวิธีการโซล-เจล ศึกษาสมบัติทางโครงสร้างและนำผงตัวอย่างที่ได้มาวัดขนาดอนุภาคพบว่า ผงสังกะสีออกไซด์ที่เตรียมได้มีขนาดอนุภาคเท่ากับ 22.8 นาโนเมตร และผงสังกะสีออกไซด์ที่เติมด้วยโคบอลต์ 2 และ 5 เปอร์เซ็นต์โดยโมลมีขนาดอนุภาคเท่ากับ 32.2 และ 24.5 นาโนเมตรตามลำดับ จะเห็นว่าเมื่อมีปริมาณการเติมโคบอลต์เพิ่มขึ้นขนาดอนุภาคมีแนวโน้มลดลงแต่เมื่อเปรียบเทียบขนาดอนุภาคของสังกะสีออกไซด์และเงื่อนไขการเติมโคบอลต์ในปริมาณที่เท่ากัน 5 เปอร์เซ็นต์โดยโมล พบว่าผงตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ของ Haitao และคณะ มีขนาดเล็กกว่าประมาณ 600 นาโนเมตร ทั้งนี้ในการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจลมีปัจจัยหลายอย่างที่มีผลต่อการทดลอง ขนาดอนุภาคที่แตกต่างกันน่าจะเกิดจากปัจจัยหลายอย่าง คือ อุณหภูมิ ความชื้น และสารละลายที่ใช้ในการทดลองซึ่ง Haitao และคณะใช้เอทานอล (ethanol) เป็นตัวทำละลาย แต่ในงานวิจัยครั้งนี้ใช้ 2-เมททอกซีเอทานอล (2-methoxyethanol) เป็นตัวทำละลาย

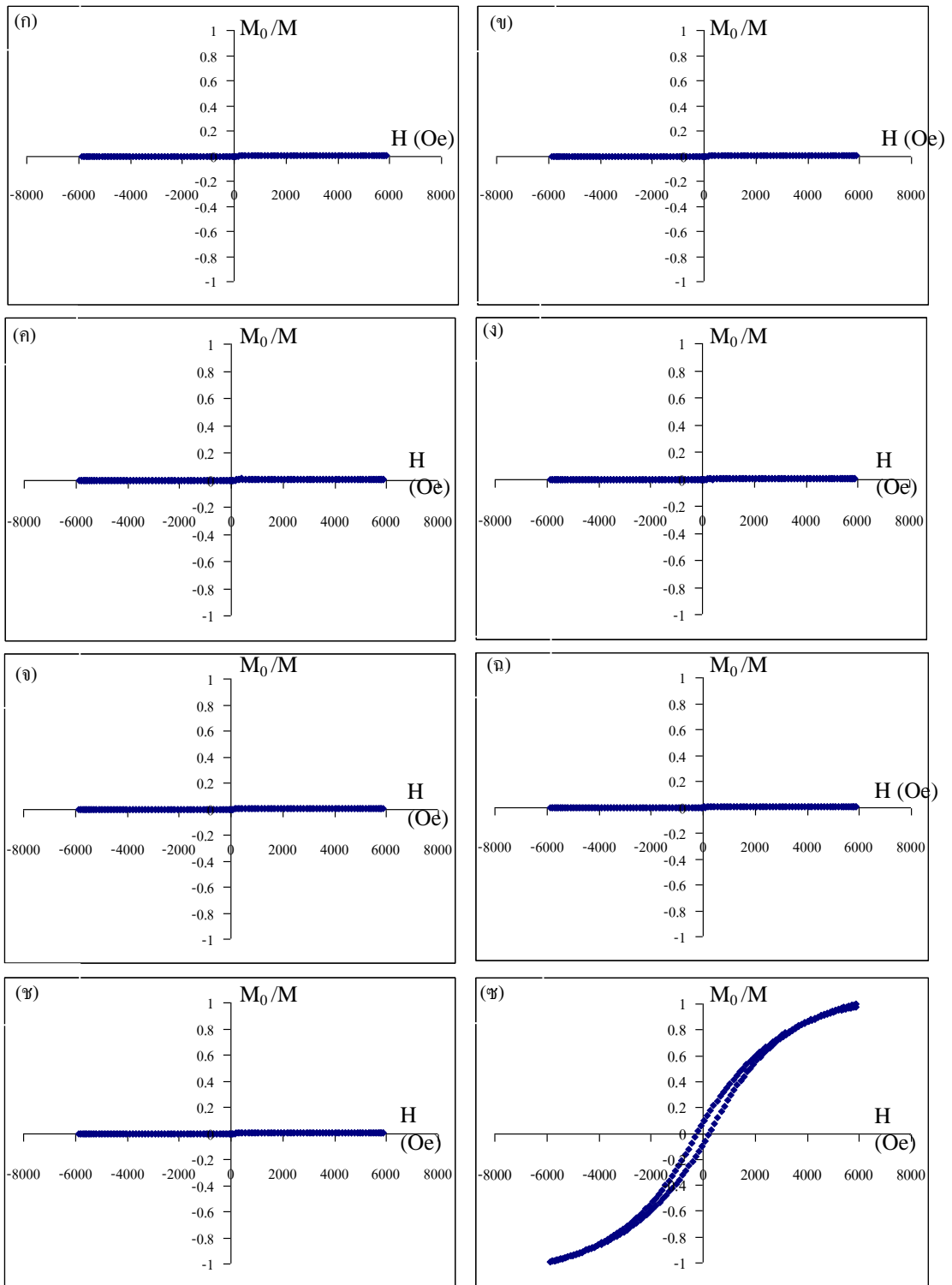
4.2.4 ผลการตรวจวัดทางแม่เหล็กของผงตัวอย่างด้วย VSM

ผงตัวอย่างถูกตรวจสอบค่าความเป็นแม่เหล็กด้วยเครื่องวัดสมบัติแม่เหล็กแบบตัวอย่างสั้น (VSM) โดยให้สนามแม่เหล็กภายนอกสูงสุด 7.6 kOe โดยแสดงค่าแมกเนไตเซชันสูงสุดของแม่เหล็ก (M_{max}) และค่าสภาพคงค้างแม่เหล็ก (M_R) แสดงค่าดังตารางที่ 4.3 สารตัวอย่างที่มีปริมาณการเติมโคบอลต์น้อยๆ ดังรูปที่ 4.7 (ก), (ข), (ค), (ง), (จ), (ฉ), (ช) และ (ช) ไม่สามารถตรวจสอบสภาพการเป็นแม่เหล็กได้ เนื่องจากมีค่าแมกเนไตเซชันสูงสุดน้อยมาก เราจึงแสดงผลค่าทางแม่เหล็กโดยการเปรียบเทียบในเชิงคุณภาพ โดยนำผลทางแม่เหล็กของสารตัวอย่างที่มีปริมาณการเติมโคบอลต์ 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ซึ่งมีค่าแมกเนไตเซชันสูงสุดเท่ากับ 6.9 emu/g ไปหาอัตราส่วนระหว่างแมกเนไตเซชันที่เงื่อนไขการเติมโคบอลต์ปริมาณต่างๆกับแมกเนไตเซชันสูงสุดที่เงื่อนไขการเติมโคบอลต์ 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมล (M_0/M) โดยที่

M_0 คือ แมกเนไตเซชันที่เงื่อนไขการเติมโคบอลต์ปริมาณต่างๆ

M คือ แมกเนไตเซชันสูงสุดที่เงื่อนไขการเติมโคบอลต์ 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมล

จะได้ความสัมพันธ์ดังรูปที่ 4.7 พบว่าที่ปริมาณการเติมโคบอลต์ตั้งแต่ 5 ถึง 50 เปอร์เซ็นต์โดยโมลไม่ปรากฏวงฮีสเทอรีซิสสามารถยืนยันว่าสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ขึ้นยังไม่แสดงสมบัติแม่เหล็กแบบเฟอร์โรแมกเนติก เนื่องจากการที่จะเกิดวงฮีสเทอรีซิสจะต้องเป็นสารแม่เหล็กจำพวกเฟอร์โรแมกเนติกหรือเฟอร์ไรท์แมกเนติกเพราะว่าสารแม่เหล็กจำพวกนี้มีโดเมนแม่เหล็กเกิดขึ้นจึงทำให้เกิดปรากฏการณ์วงฮีสเทอรีซิส



รูปที่ 4.7 ผลค่าทางแม่เหล็กของผงตัวอย่างเมื่ออบด้วยอุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่ปริมาณการเติมโคบอลต์ (ก) 5, (ข) 10, (ค) 15, (ง) 20, (จ) 30, (ฉ) 40, (ช) 50 และ (ช) 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมล

เมื่อทำการเพิ่มปริมาณโคบอลต์เป็น 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมลสามารถเกิดวงฮีสเทอรีซิสปรากฏขึ้น และแสดงความเป็นแม่เหล็กแบบเฟอร์โรแมกเนติกที่อุณหภูมิห้อง การแสดงสมบัติความเป็นแม่เหล็กของสารตัวอย่างที่เจือไนโคบอลต์เป็น 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมลนี้ สอดคล้องกับผลการตรวจสอบทางโครงสร้าง พบว่าจะมีรูปแบบการเลี้ยวเบนที่แตกต่างจากปริมาณการเติมที่เจือไนอื่น นั่นคือเกิดโครงสร้างคิวบิกของโคบอลต์ออกไซด์เกิดขึ้นวัสดุจึงแสดงลักษณะเป็นเฟอร์โรแมกเนติก จากงานวิจัยของ Li และคณะ [14] ได้ทำการสังเคราะห์ผงสังกะสีออกไซด์เติมด้วยโคบอลต์ด้วยวิธีโซล-เจล ศึกษาสมบัติความเป็นแม่เหล็กของผงตัวอย่างด้วยเครื่อง VSM พบว่าผงตัวอย่างจะแสดงพฤติกรรมแบบเฟอร์โรแมกเนติกที่อุณหภูมิห้อง ภายใต้การให้สนามแม่เหล็กภายนอกสูงสุด 500 Oe ที่เจือไนการเติมโคบอลต์ที่ 20 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ในงานวิจัยนี้ที่ปริมาณการเติมโคบอลต์ที่สูงถึง 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมล จึงจะแสดงพฤติกรรมแบบเฟอร์โรแมกเนติกที่อุณหภูมิห้อง เมื่อเปรียบเทียบผลทางแม่เหล็กของงานวิจัยในครั้งนี้กับงานวิจัยของ Li และคณะ [14] แสดงให้เห็นว่าวิธีการสังเคราะห์สารตัวอย่างแม้จะเป็นวิธีเดียวกันแต่เจือไนในการสังเคราะห์มีความแตกต่างกันจึงทำให้ผลทางแม่เหล็กมีความแตกต่าง ทั้งนี้เนื่องจากวิธีการโซล-เจล (Sol-gel) เป็นวิธีทางเคมีเพราะฉะนั้นการควบคุมตัวแปรต่างๆ เช่น อุณหภูมิ เวลา และความชื้น จึงมีความสำคัญมาก

ตารางที่ 4.3 ค่าทางแม่เหล็กของผงตัวอย่างที่เปอร์เซ็นต์การเติมโคบอลต์ 0, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 และ 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมล เมื่ออบที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

ตัวอย่าง	ปริมาณการเติมโคบอลต์อัตราส่วนโดยโมล	ค่าแมกเนไตเซชันสูงสุดของแม่เหล็ก (M_{max} , emu/g)	ค่าสภาพคงค้างแม่เหล็ก (M_R , emu/g)	ค่าสภาพลบล้างแม่เหล็ก (H_c , Oe)	อัตราส่วน (M_0/M)
(ก)	5	-	-	-	-
(ข)	10	-	-	-	-
(ค)	15	-	-	-	-
(ง)	20	-	-	-	-
(จ)	30	-	-	-	-
(ฉ)	40	-	-	-	-
(ช)	50	-	-	-	-
(ซ)	60	6.9	0.4	184	1

4.3 ผลการเตรียมฟิล์มสังกะสีออกไซด์ที่ปริมาณการเติมโคบอลต์เปอร์เซ็นต์ต่างๆ

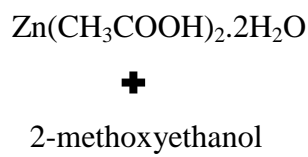
การทดลองนี้เป็นการเตรียมฟิล์มสังกะสีออกไซด์และสังกะสีออกไซด์ที่เติมด้วยโคบอลต์ในปริมาณต่างๆ ซึ่งผู้วิจัยได้ทำการเติมโคบอลต์ที่ปริมาณ 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50 และ 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมล เพื่อทำการเปรียบเทียบเงื่อนไขปริมาณการเติม ศึกษาลักษณะการเกิดเจลของสารละลาย โดยการสังเกตสีของสารตั้งต้นก่อนและหลังการทำปฏิกิริยาและลักษณะการเกิดเจล ในการทดลองพบว่าสารตั้งต้นซึ่งเป็นสังกะสีอะซิเตต ($Zn(CH_3COOH)_2 \cdot 2H_2O$) ละลายใน 2-เมททอกซีเอทานอล (2-methoxyethanol) เมื่อทำปฏิกิริยากันจะเป็นสารละลายที่ใส จากนั้นทำการกวนสารที่อุณหภูมิ $80^\circ C$ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทำการวัดค่า pH พบว่าค่า pH เท่ากับ 6 และจากนั้นทำการเติมด้วยโคบอลต์อะซิเตต ($Co(CH_3COOH)_2 \cdot 2H_2O$) พบว่าสารละลายจะกลายเป็นสีชมพู และจะกลายเป็นสีชมพูเข้มขึ้นเมื่อปริมาณการเติมโคบอลต์อะซิเตต ($Co(CH_3COOH)_2 \cdot 2H_2O$) เพิ่มขึ้น และทำการกวนสารที่อุณหภูมิ $80^\circ C$ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นทำการวัดค่า pH อีกครั้งพบว่าค่า pH เท่ากับ 6 เช่นเดียวกันแสดงให้เห็นว่าก่อนและหลังเติมโคบอลต์อะซิเตตค่า pH ไม่มีการเปลี่ยนแปลง และสารละลายที่ได้ไม่เกิดการตกตะกอน

ตารางที่ 4.4 การเกิดเจลของสารตัวอย่างที่ปริมาณการเติมโคบอลต์สัดส่วนโดยโมล (%)

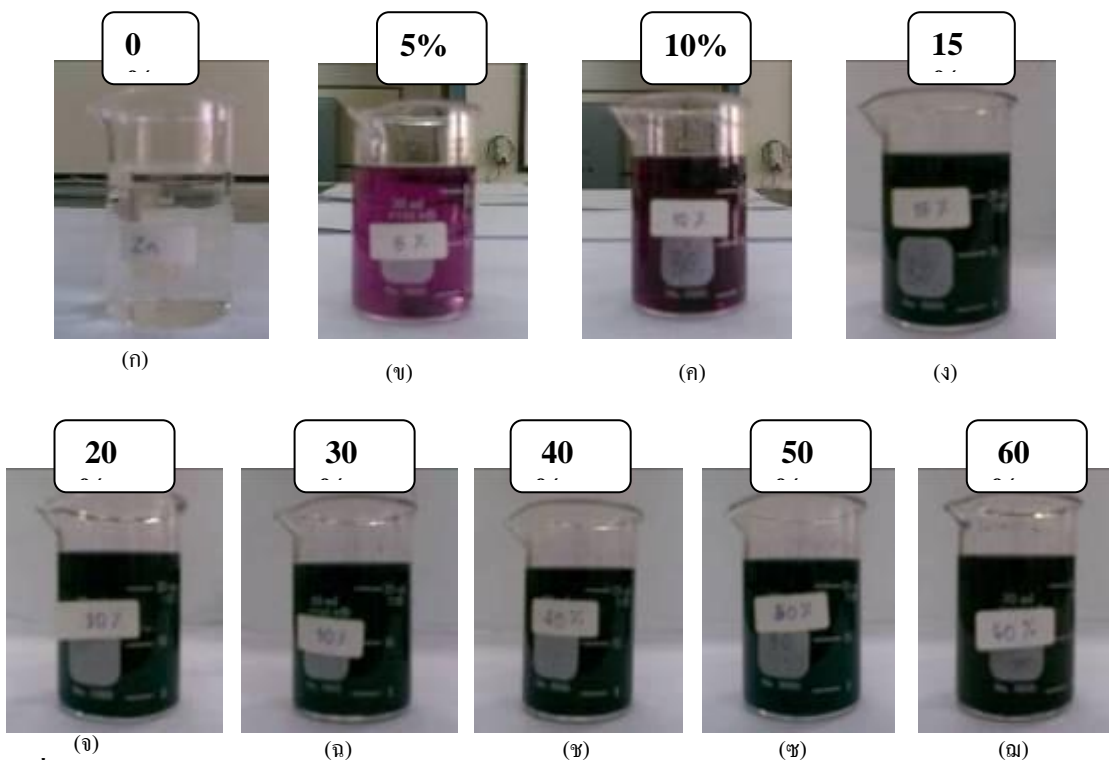
สารตัวอย่าง	ปริมาณการเติมโคบอลต์ในสัดส่วนโดยโมล (%)
(ก)	0
(ข)	5
(ค)	10
(ง)	15
(จ)	20
(ฉ)	30
(ช)	40
(ซ)	50
(ณ)	60

4.3.1 ลักษณะการเกิดเจลของสารละลาย

เมื่อทำการผสมสารตั้งต้นคือสังกะสีอะซิเตต ($Zn(CH_3COOH)_2 \cdot 2H_2O$) ละลายใน 2-เมททอกซีเอทานอล (2-methoxyethanol) จะสารละลายที่อยู่ในรูปโซล (Sol) แสดงในรูปที่ 4.8 ทำการกวนสารละลายที่อุณหภูมิ $80^\circ C$ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง สารละลายจะมีลักษณะที่ใส จากนั้นทำการเติมด้วยโคบอลต์อะซิเตต ($Co(CH_3COOH)_2 \cdot 2H_2O$) ตามเงื่อนไขที่ได้กำหนดไว้ นั่นคือ 0, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 และ 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมล จะได้สารละลายที่อยู่ในรูปเจลดังแสดงในรูปที่ 4.9 (ก), (ข), (ค), (ง), (จ), (ฉ), (ช), (ฌ) และ (ฉ) ตามลำดับ



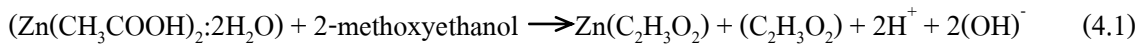
รูปที่ 4.8 การเกิด โซลของสารตัวอย่าง



รูปที่ 4.9 การเกิดเจลของสารตัวอย่างที่ปริมาณการเติมโคบอลต์ (ก) 0, (ข) 5, (ค) 10, (ง) 15, (จ) 20, (ฉ) 30, (ช) 40, (ฌ) 50 และ (ฉ) 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ที่อุณหภูมิการกวน $80^\circ C$ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

4.3.2 ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการโซลเจลของฟิล์มสังกะสีออกไซด์ [25]

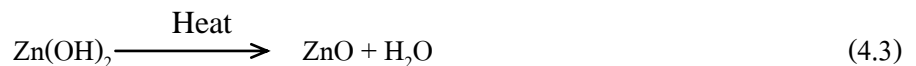
ตั้งต้นของการเตรียมฟิล์มบางสังกะสีออกไซด์ (ZnO) งานวิจัยนี้คือ $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ สังกะสีอะซิเตท ซึ่งถูกนำละลายใน 2-เมททอกซีเอทานอล (2-methoxyethanol) ทำให้เกิดเป็น mono-acetate ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$) ใน 2-เมททอกซีเอทานอล (2-methoxyethanol) ดังสมการที่ 4.1



หลังจากนั้น mono-acetate ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$) จะทำปฏิกิริยากับน้ำหรือเกิดเป็นปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ตามสมการที่ 4.2 ซึ่งจะเกิดสังกะสีไฮดรอกไซด์ $\text{Zn}(\text{OH})_2$

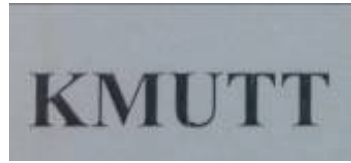


และสังกะสีไฮดรอกไซด์ $\text{Zn}(\text{OH})_2$ สามารถเปลี่ยนเป็นสังกะสีออกไซด์โดยการให้ความร้อนตามสมการที่ 4.3

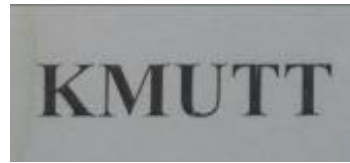


4.3.3 ลักษณะฟิล์มแบบจุ่มเคลือบ

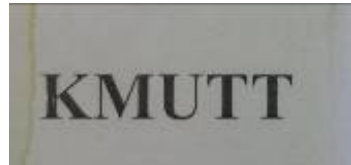
เมื่อทำการผสมสารตั้งต้นและเติมด้วยโคบอลต์ตามเงื่อนไขที่กำหนดไว้จนได้สารละลายที่อยู่ในรูปเจล ตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นทำการเคลือบฟิล์มแบบจุ่มเคลือบบนแผ่นรองรับที่เป็นกระจกสไลด์ โดยได้ทำการเคลือบที่อัตราเร็วต่ำที่สุดคือ 0.2 มิลลิเมตรต่อวินาที หากใช้อัตราการเคลือบที่เร็วมากเกินไป เมื่อทำการอบแล้วจะทำให้ฟิล์มเกิดการหลุดร่อนออกมาจากกระจกสไลด์ จากนั้นนำฟิล์มที่ได้ไปให้ความร้อนเบื้องต้นที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 15 นาที แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ดังแสดงในรูปที่ 4.10 (ก), (ข), (ค), (ง), (จ), (ฉ), (ช) และ (ฌ) ฟิล์มที่มีปริมาณการเติมโคบอลต์ที่ 0 เปอร์เซ็นต์โดยโมลจะมีลักษณะใสพบว่าโปร่งแสง แต่เมื่อมีปริมาณการเติมโคบอลต์ 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 และ 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมลฟิล์มจะมีสีเขียวอ่อนที่ปริมาณการเติมโคบอลต์น้อย แต่จะมีสีเขียวเข้มขึ้นเมื่อมีปริมาณการเติมโคบอลต์เพิ่มขึ้น แต่ฟิล์มที่ได้แสงยังสามารถส่องผ่านเนื้อฟิล์มได้บางส่วนดังแสดงในรูปที่ 4.10



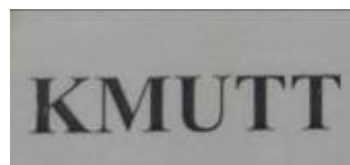
(ก)



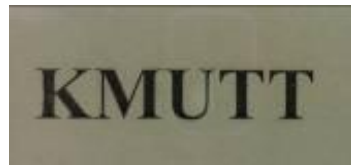
(ข)



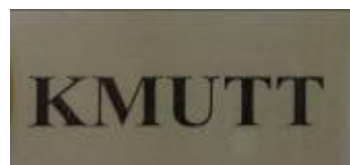
(ค)



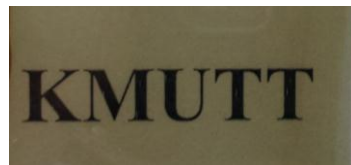
(ง)



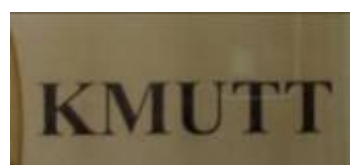
(จ)



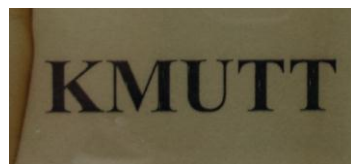
(ฉ)



(ช)



(ซ)

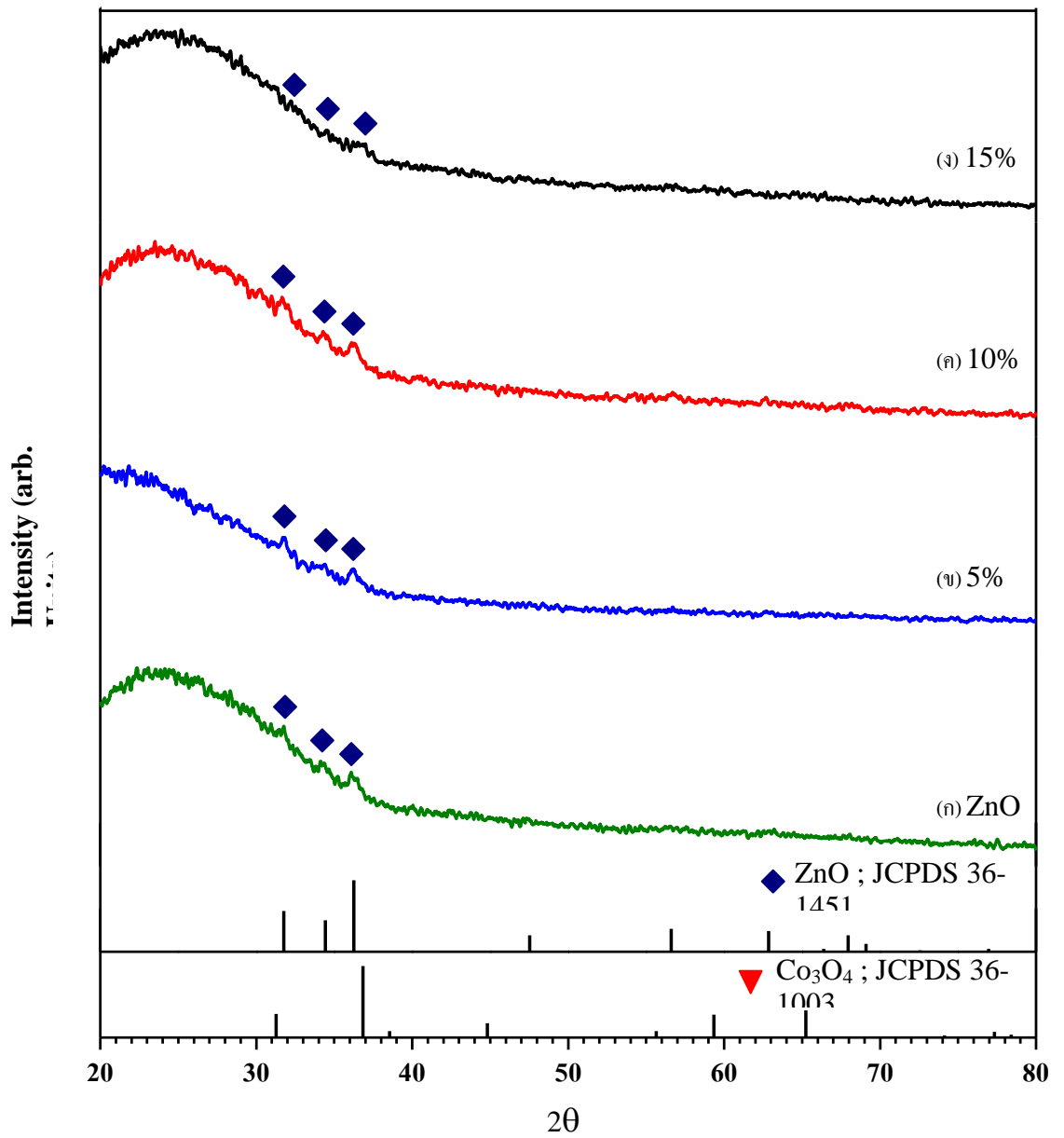


(ณ)

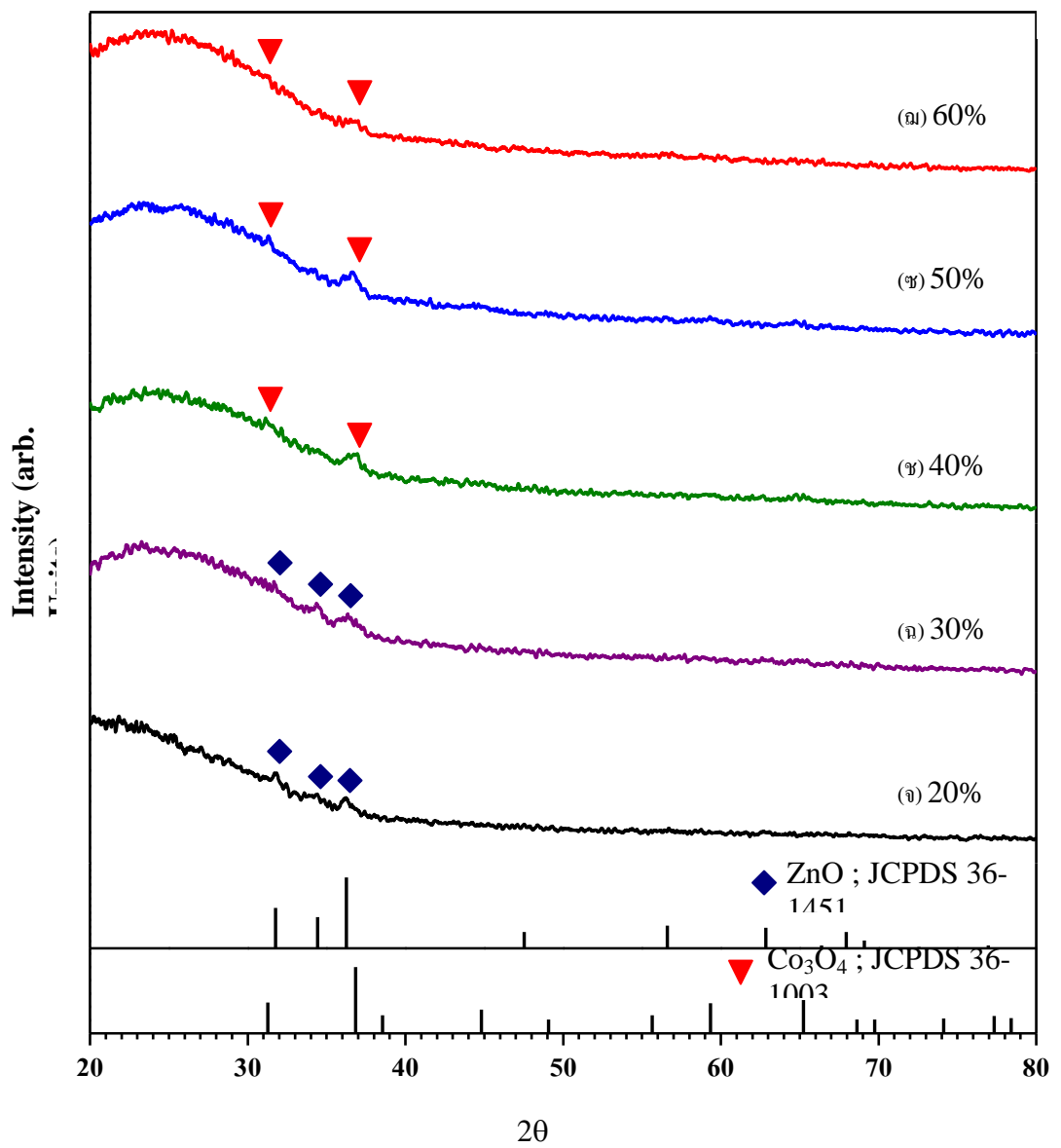
รูปที่ 4.10 ภาพถ่ายผิวฟิล์มด้วยกล้องแบบใช้แสงที่ถูกเคลือบบนกระจกและวางไว้บนกระดาษขาว เมื่อปริมาณการเติม โคบอลต์ (ก) 0, (ข) 5, (ค) 10, (ง) 15, (จ) 20, (ฉ) 30, (ช) 40, (ซ) 50 และ (ณ) 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมล

4.3.4 ผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกของฟิล์มตัวอย่างด้วย XRD

ผลการตรวจสอบโครงสร้างด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มตัวอย่าง ซึ่งผู้วิจัยได้ทำการแบ่งการวิเคราะห์ออกเป็นสองส่วนเพื่อให้ง่ายต่อการวิเคราะห์คือส่วนที่ 1 มีปริมาณการเติมโคบอลต์ที่ปริมาณน้อยคือ 0, 5, 10 และ 15 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ส่วนที่ 2 คือ 20, 30, 40, 50 และ 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมล เมื่อนำรูปแบบการเลี้ยวเบนของตัวอย่างในส่วนที่ 1 ที่เติมด้วยโคบอลต์ปริมาณน้อยมาเทียบกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐาน JCPDS พบว่าตรงกับรูปแบบมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 36-1451 แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างไม่มีการเปลี่ยนแปลงยังคงโครงสร้างเวอร์ตไซต์ที่การเติมในปริมาณน้อยๆ เนื่องด้วยอะตอมของโคบอลต์มีขนาดใกล้เคียงกับอะตอมของสังกะสี เมื่อทำการเติมโคบอลต์แล้วอะตอมของโคบอลต์จะเข้าไปแทนที่อะตอมของสังกะสีในบางตำแหน่งเท่านั้น ไม่ได้เปลี่ยนแปลงรูปแบบโครงสร้างของสังกะสีออกไซด์ ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ผงตัวอย่างรายละเอียดกล่าวไว้ในหัวข้อที่ 4.1.2 กราฟรูปแบบการเลี้ยวเบนในส่วนที่ 1 จะแสดงไว้รูปที่ 4.11 ในส่วนที่ 2 เมื่อนำรูปแบบการเลี้ยวเบนมาเปรียบเทียบกับรูปแบบมาตรฐาน JCPDS พบว่าที่ 20 และ 30 เปอร์เซ็นต์โดยโมล รูปแบบการเลี้ยวเบนยังคงสอดคล้องกับมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 36-1451 แต่จะสังเกตเห็นว่าความสูงของกราฟจะลดลงเรื่อยๆ เมื่อปริมาณการเติมโคบอลต์เพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่าปริมาณโคบอลต์ส่งผลต่อการจัดขบวนการเติบโตของผลึกจึงทำให้ความเป็นผลึกของสังกะสีออกไซด์จะลดลง อาจจะเป็นไปได้ว่าน่าจะมีการเปลี่ยนแปลงภายในโครงสร้างของสังกะสีออกไซด์หรือเกิดโครงสร้างอื่นเกิดขึ้นแต่อาจเกิดขึ้นเพียงเล็กน้อย จึงไม่ปรากฏโครงสร้างให้เห็นชัดเจน แต่เมื่อมีการเติมที่สูงขึ้นพบว่าที่ 40 เปอร์เซ็นต์โดยโมลขึ้นไปโครงสร้างได้เปลี่ยนไป เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับรูปแบบมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 36-1003 พบว่ามีความสอดคล้องกัน นั่นคือเกิดเป็นโครงสร้างสปีเนลของ Co_3O_4 ซึ่งสมบัติทางแม่เหล็กของโครงสร้างนี้เป็นเฟอร์โรแมกเนติก (Ferromagnetism) ที่อุณหภูมิห้องซึ่งผลที่ได้นี้สอดคล้องกับผลของสารตัวอย่างที่เป็นผงเช่นเดียวกัน



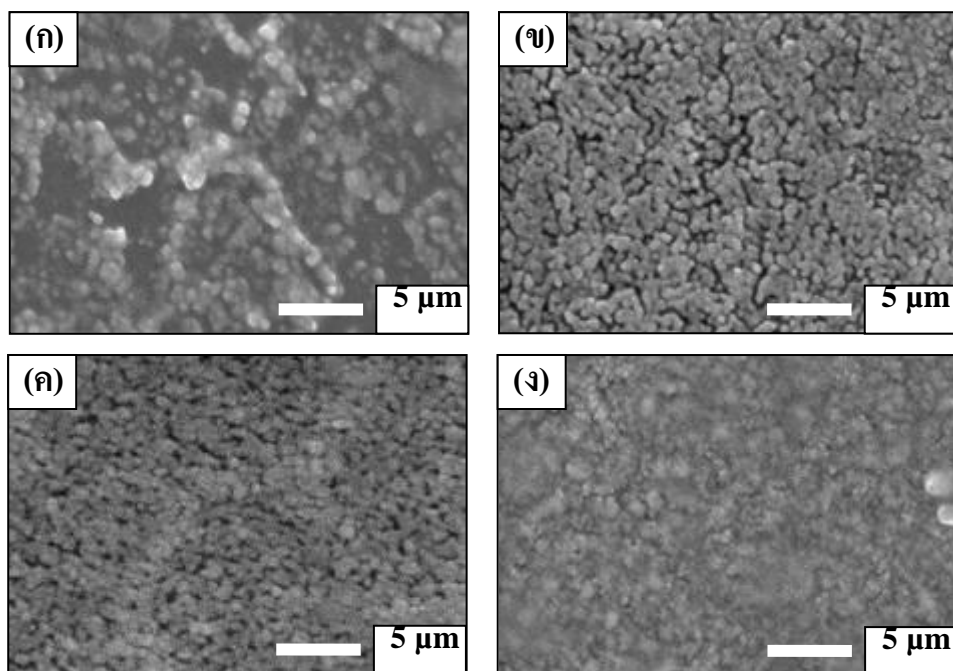
รูปที่ 4.11 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มตัวอย่างที่ปริมาณการเติมโคบอลต์ (ก) 0, (ข) 5, (ค) 10, (ง) 15, (จ) 20, (ฉ) 30, (ช) 40, (ซ) 50 และ (ฅ) 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมล



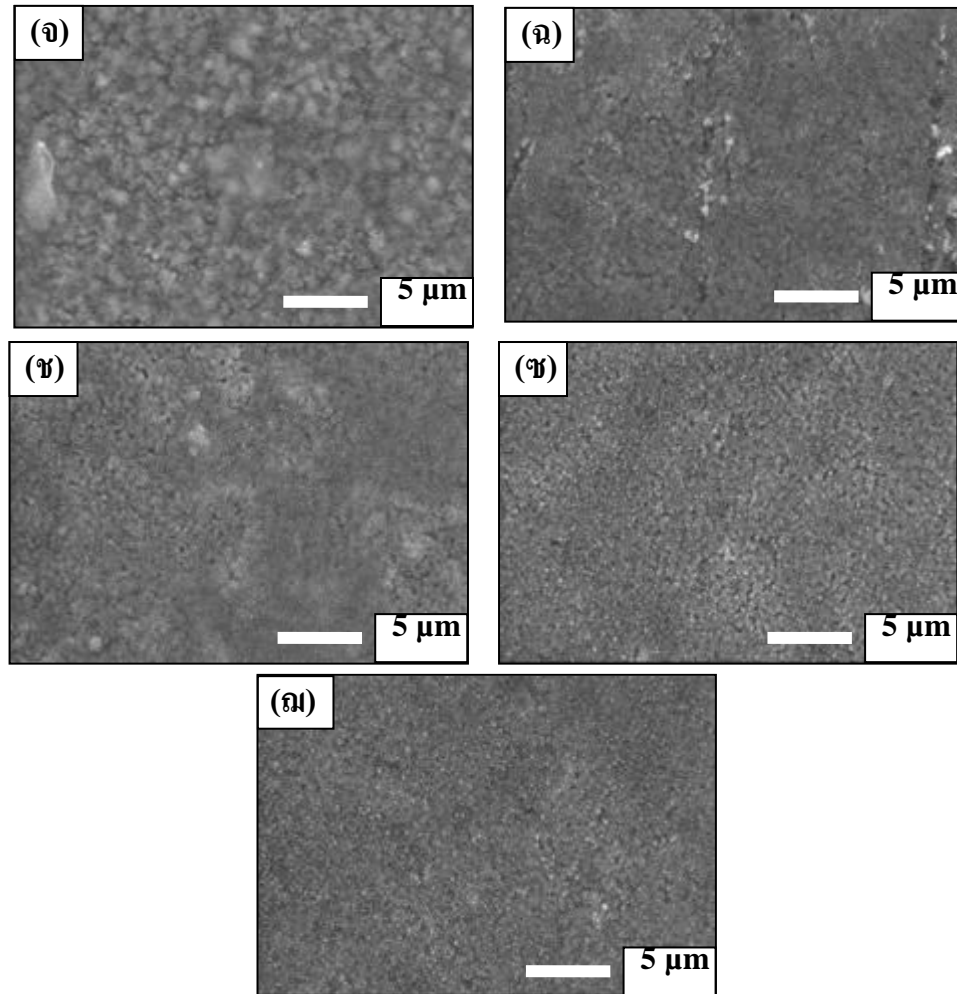
รูปที่ 4.11 (ต่อ) รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มตัวอย่างที่ปริมาณการเติมโคบอลต์ (ก) 0, (ข) 5, (ค) 10, (ง) 15, (จ) 20, (ฉ) 30, (ช) 40, (ฌ) 50 และ (ฉ) 60 เปอร์เซ็นต์ โดยโมล

4.3.5 ผลตรวจสอบพื้นผิวของฟิล์มตัวอย่างด้วย FESEM

ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มตัวอย่างที่วิเคราะห์ด้วย FESEM ฟิล์มตัวอย่างเดิมด้วยโคบอลต์ที่ 0, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 และ 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ที่อุณหภูมิการอบ 500 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าลักษณะรูปร่างของเกรนแตกต่างกันตามรูปที่ 4.12 (ก) พิจารณารูปร่างของฟิล์มตัวอย่างที่เดิมด้วยโคบอลต์ 0 เปอร์เซ็นต์โดยโมล พบว่ามีลักษณะความเป็นผลึกได้อย่างชัดเจนเกรนมีลักษณะเป็นรูปทรงกลมมีขนาดเล็กและใหญ่เชื่อมติดกันเป็นกลุ่มก้อน ซึ่งสอดคล้องกับผลการตรวจสอบโครงสร้างด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ปริมาณการเติมโคบอลต์ 0 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ที่มีความสูงของกราฟชัดเจนที่สุดนั้นแสดงว่ามีความเป็นผลึกมากที่สุด เกรนจึงมีขนาดใหญ่ประมาณ 48.4 ± 6.6 นาโนเมตร และผิวของฟิล์มก่อนข้างจะมีความขรุขระมาก ฟิล์มตัวอย่างที่เติมด้วยโคบอลต์ 5 เปอร์เซ็นต์โดยโมล แสดงดังรูปที่ 4.12 (ข) พบขนาดเกรนมีขนาดเล็กลงประมาณ 26.2 ± 5.2 นาโนเมตร ลักษณะกลมขนาดใกล้เคียงกันและเชื่อมติดกันและกระจายบนแผ่นกระจกสไลด์ทำให้ฟิล์มมีความเรียบมากขึ้น



รูปที่ 4.12 ผลตรวจสอบพื้นผิวของฟิล์มตัวอย่างด้วย FESEM ที่ปริมาณการเติมโคบอลต์ (ก) 0, (ข) 5, (ค) 10, (ง) 15, (จ) 20, (ฉ) 30, (ช) 40, (ฌ) 50 และ (ณ) 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมล



รูปที่ 4.12 (ต่อ) ผลตรวจสอบพื้นผิวของฟิล์มตัวอย่างด้วย FESEM (ก) 0, (ข) 5, (ค) 10, (ง) 15, (จ) 20, (ฉ) 30, (ช) 40, (ฌ) 50 และ (ฉ) 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมล

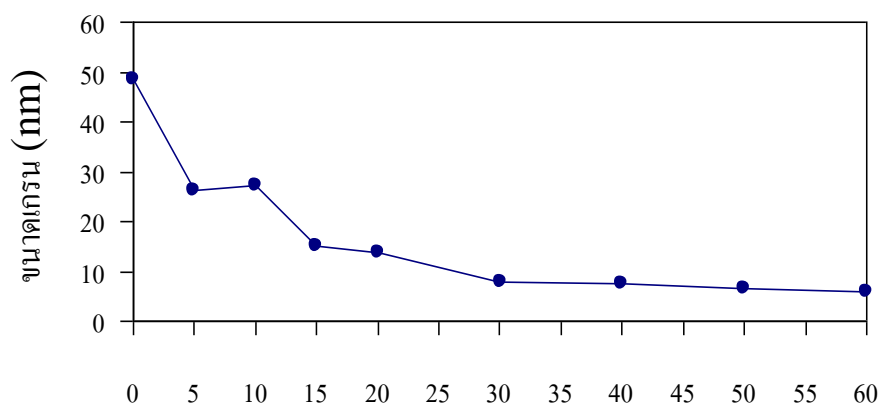
เมื่อพิจารณารูปที่ 4.12 (ค), (ง), (จ), (ฉ), (ช), (ฌ) และ (ฉ) แสดงลักษณะพื้นผิวของฟิล์มตัวอย่างที่เติมด้วยโคบอลต์ 10, 15, 20, 30, 40, 50 และ 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ตามลำดับ ซึ่งขนาดของเกรนแต่ละเงื่อนไขการเติมโคบอลต์แสดงไว้ตามตารางที่ 4.5 พบว่าเกรนมีลักษณะกลมเชื่อมติดกันกระจายทั่วแผ่นกระจกสไลด์และมีขนาดเล็กลงตามปริมาณการเติมโคบอลต์ที่มากขึ้นโดยที่เปอร์เซ็นต์การเติมโคบอลต์ 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมลมีขนาดเล็กที่สุดประมาณ 6.0 ± 3.5 นาโนเมตร นั้นแสดงให้เห็นว่าการเติมโคบอลต์มีผลต่อลักษณะพื้นผิวและความเรียบของฟิล์ม ผลการตรวจสอบพื้นผิวที่ได้สอดคล้องกับผลการตรวจสอบโครงสร้างด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จะเห็นได้ว่าความเป็นผลึกของสังกะสีออกไซด์จะลดลงขนาดเกรนจะลดลงตามไปด้วยจากการทดลองพบว่าเมื่อต้องการฟิล์มที่มีความเรียบและมีขนาดเกรนเล็กกว่า 20 นาโนเมตร ต้องมีการเติมโคบอลต์ในปริมาณ 15 เปอร์เซ็นต์โดยโมลขึ้นไป ในงานวิจัยของ Supriya และคณะ [26] ได้ทำการสังเคราะห์ฟิล์มบางสังกะสีออกไซด์เติมด้วยโคบอลต์ในเงื่อนไขที่ 10 เปอร์เซ็นต์โดยโมลโดยวิธีพ่นเคลือบศึกษาสมบัติทางโครงสร้างโดยนำฟิล์มบางที่ได้มาวัดขนาดของเกรนพบว่ามีความยาว 38 นาโนเมตร (nm) ซึ่ง

เมื่อเปรียบกับงานวิจัยในครั้งนี้นี้ที่เงื่อนไขการเติมโคบอลต์ 10 เปอร์เซ็นต์โดยโมลเดียวกันพบว่ามีความหนาแน่นน้อยกว่าประมาณ 11 นาโนเมตร (nm) นั้นแสดงให้เห็นว่าการสังเคราะห์ฟิล์มบางสังกะสีออกไซด์เติมด้วยโคบอลต์ด้วยวิธีโซล-เจล จะให้อนุภาคที่เล็กลง

ตารางที่ 4.5 ขนาดเกรนของฟิล์มตัวอย่างที่ปริมาณการเติมโคบอลต์สัดส่วนโดยโมล (%)

ตัวอย่าง	ปริมาณโคบอลต์สัดส่วนโดยโมล (%)	ขนาดเกรน (nm)
(ก)	0	48.4 ± 6.6
(ข)	5	26.2 ± 5.2
(ค)	10	27.1 ± 4.0
(ง)	15	15.0 ± 3.0
(จ)	20	13.9 ± 3.9
(ฉ)	30	7.9 ± 3.5
(ช)	40	7.4 ± 4.1
(ซ)	50	6.5 ± 3.3
(ณ)	60	6.0 ± 3.5

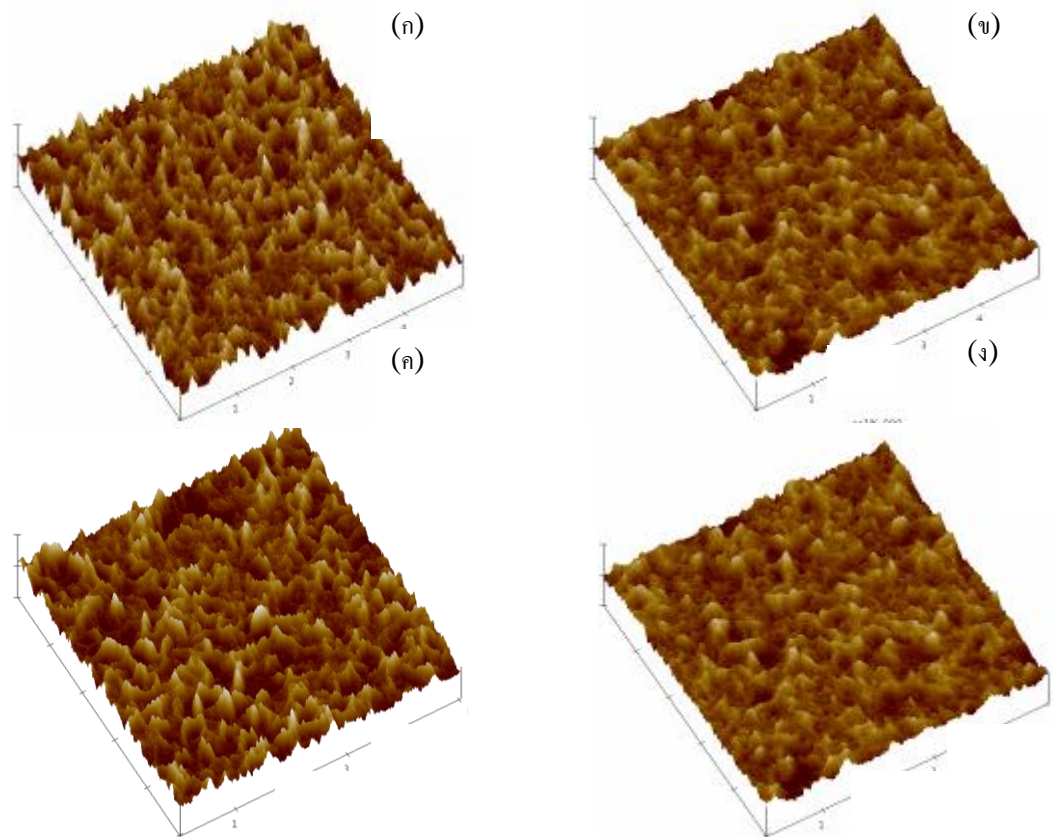
เมื่อนำผลของขนาดอนุภาคมาเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์กับปริมาณของการเติมโคบอลต์ดังรูปที่ 4.13 จากงานวิจัยนี้พบว่าสามารถเตรียมฟิล์มบางสังกะสีออกไซด์เติมด้วยโคบอลต์ที่ขนาดเกรนน้อยกว่า 10 นาโนเมตรได้เมื่อเติมโคบอลต์มากกว่า 15 เปอร์เซ็นต์โดยโมล แต่พบว่าความเป็นผลึกจะลดลงและมีขนาดเกรนที่น้อยกว่า 20 นาโนเมตร



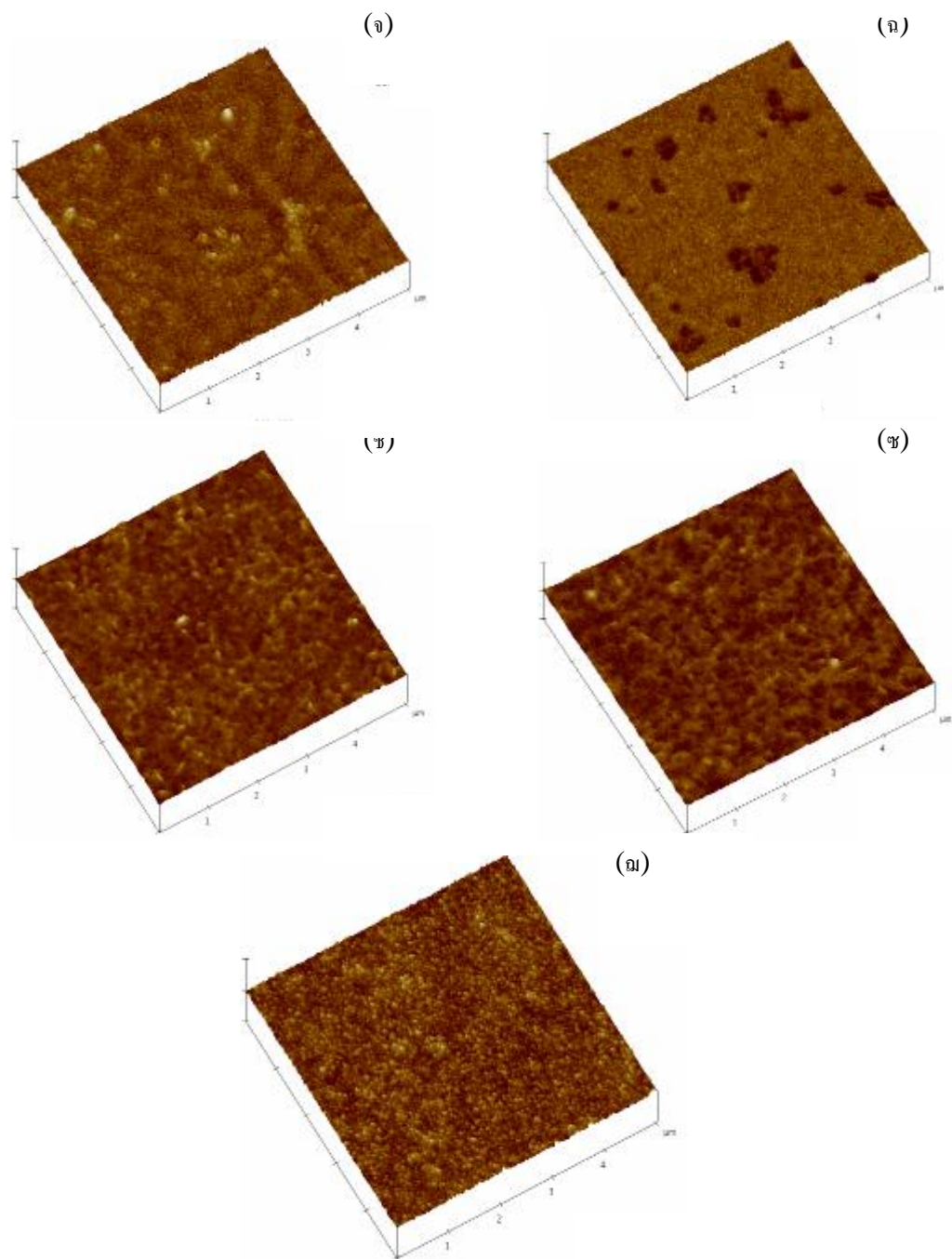
รูปที่ 4.13 ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเกรนและปริมาณการเติมโคบอลต์ของฟิล์มตัวอย่าง

4.3.6 ตรวจสอบพื้นผิวของฟิล์มตัวอย่างด้วยเครื่อง AFM

ผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมแสดงลักษณะพื้นผิวของฟิล์มตัวอย่างแบบสามมิติ แสดงดังรูปที่ 4.14 พบว่าค่าความขรุขระของฟิล์มจะมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณการเติมโคบอลต์เพิ่มขึ้น นั่นคือฟิล์มตัวอย่างที่ปริมาณการเติม 0 เปอร์เซ็นต์โดยโมลฟิล์มจะมีค่าความขรุขระของฟิล์มสูงที่สุดคือ 31.28 นาโนเมตร ส่วนปริมาณการเติมโคบอลต์ที่ 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมลจะมีค่าความขรุขระของฟิล์มน้อยที่สุดคือ 4.264 นาโนเมตร นั่นแสดงให้เห็นว่าโคบอลต์ส่งผลต่อความเรียบของฟิล์ม ผลการทดลองที่ได้นี้สอดคล้องกับการทดลองของ Gritskova และคณะ [25] ได้ทำการสังเคราะห์ฟิล์มสังกะสีออกไซด์ที่เติมด้วยโคบอลต์ในปริมาณต่างๆด้วยวิธีโซล-เจลพบว่าค่าความขรุขระของฟิล์มจะมีค่าลดลงตามปริมาณของโคบอลต์ที่เติมและการตรวจสอบที่ได้นี้สอดคล้องกับผลรูปแบบการเลี้ยวเบนว่าเมื่อมีการเติมโคบอลต์มากขึ้นความเป็นผลึกของสังกะสีออกไซด์จะลดลงฟิล์มจึงมีความเรียบขึ้น



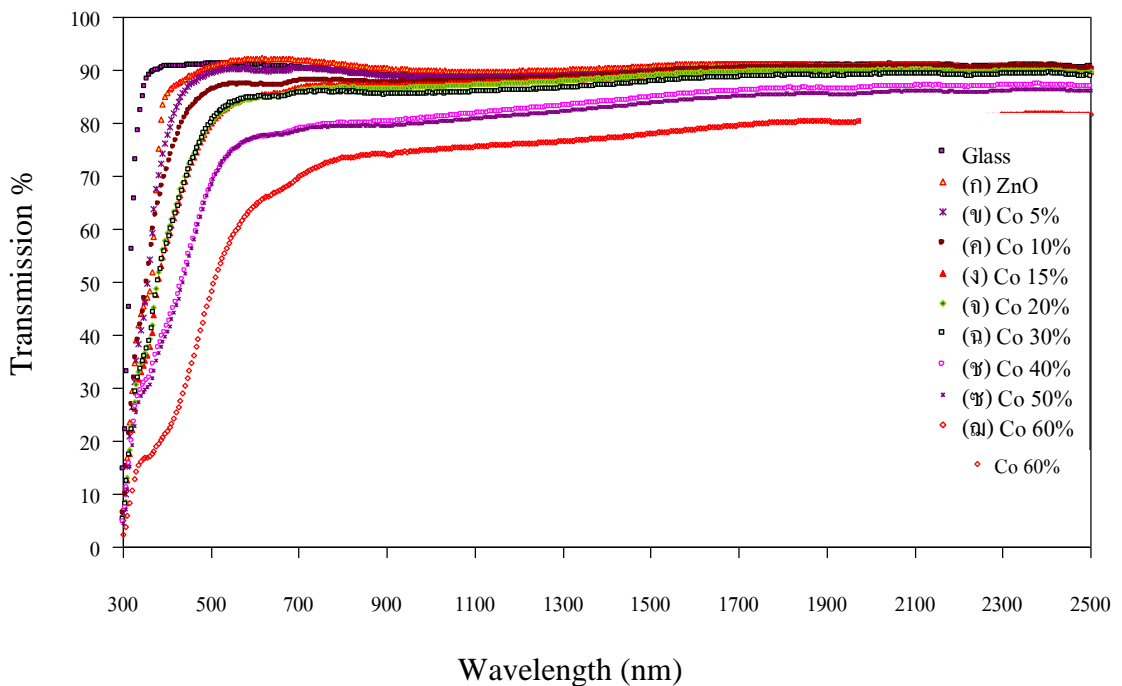
รูปที่ 4.14 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มตัวอย่างด้วยเครื่อง AFM แบบสามมิติที่ปริมาณการเติมโคบอลต์ (ก) 0, (ข) 5, (ค) 10, (ง) 15, (จ) 20, (ฉ) 30, (ช) 40, (ซ) 50 และ (ฅ) 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมล



รูปที่ 4.14 (ต่อ) ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มตัวอย่างด้วยเครื่อง AFM แบบสามมิติที่ปริมาณการเติม โคบอลต์ (ก) 0, (ข) 5, (ค) 10, (ง) 15, (จ) 20, (ฉ) 30, (ช) 40, (ฌ) 50 และ (ฉ) 60 เปอร์เซ็นต์โดยมวล

4.3.7 ผลการตรวจสอบสมบัติทางแสงของฟิล์มตัวอย่างด้วย UV-VIS

ผลการศึกษาสมบัติทางแสงของฟิล์มตัวอย่างที่เติมโคบอลต์ในปริมาณตั้งแต่ 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 และ 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ผ่านการอบฟิล์มที่อุณหภูมิ 500 °C ต่างๆ ผลการตรวจสอบสมบัติทางแสงของฟิล์มตัวอย่างด้วย เครื่อง UV-Visible Spectrophotometer ที่มีความยาวคลื่นในช่วง 300-2500 นาโนเมตร แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์การส่องผ่าน (Transmittance, T%) กับความยาวคลื่น (Wavelength) ดังรูปที่ 4.15



รูปที่ 4.15 ผลตรวจสอบคุณสมบัติทางแสงของฟิล์มตัวอย่างด้วย UV-VIS ที่ปริมาณการเติมโคบอลต์

(ก) 0, (ข) 5, (ค) 10, (ง) 15, (จ) 20, (ฉ) 30, (ช) 40, (ซ) 50 และ (ฌ) 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมล เมื่อพิจารณาในรูปที่ 4.15 จะพบว่าเมื่อมีการเติมโคบอลต์ในปริมาณที่เพิ่มมากขึ้นเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านจะลดน้อยลง พิจารณาที่ความยาวคลื่นเดียวกันคือ 700 นาโนเมตรฟิล์มสังกะสีออกไซด์จะมีเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านสูงสุดประมาณ 91% ฟิล์มสังกะสีออกไซด์ที่เติมโคบอลต์ในปริมาณที่ 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 และ 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมล จะมีแนวโน้มเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านลดลงและจะมีค่าต่ำสุดที่ปริมาณการเติมโคบอลต์ 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมลประมาณ 89% แสดงในรูปที่ 4.15 พบว่าฟิล์มทุกเงื่อนไขมีค่าเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านแสงมีแนวโน้มลดลงและเปลี่ยนตำแหน่งไปทางด้านความยาวคลื่นที่มีค่ามากขึ้นตามปริมาณการเติมโคบอลต์ที่เพิ่มขึ้น จากกราฟเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านแสงจะเห็นว่าฟิล์มที่มีเงื่อนไขการเติมโคบอลต์ตั้งแต่ 0 ถึง 20 เปอร์เซ็นต์โดยโมลจะเห็นว่าเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านแสงลดลงเพียงเล็กน้อยคืออยู่ที่ประมาณ 90% เมื่อนำพิจารณากับผลการถ่ายภาพฟิล์มของเงื่อนไขการเติมโคบอลต์ตั้งแต่ 0 ถึง 20 เปอร์เซ็นต์ฟิล์มยังเป็นสีขาวใสโปร่งแสงทำให้แสงสามารถส่องผ่าน

ได้คือ แต่เมื่อพิจารณาที่เงื่อนไขการเติมตั้งแต่ 20 ถึง 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมล จะมีเปอร์เซ็นต์การส่องผ่าน มีแนวโน้มลดลงอย่างชัดเจน และจากการถ่ายภาพฟิล์มเงื่อนไขการเติมตั้งแต่ 20 ถึง 60 เปอร์เซ็นต์โดย โมล ฟิล์มจะเริ่มมีสีเขียวและจะเข้มขึ้นตามปริมาณการเติมโคบอลต์ที่เพิ่มขึ้น แสดงว่าโคบอลต์ที่เติม เข้าไปส่งผลให้ค่าการส่องผ่านแสงของฟิล์มลดลง และยังพบอีกว่าช่วงความยาวคลื่น 550 – 700 นาโน เมตร (nm) จะเกิดการดูดกลืนแสง (absorption) และเมื่อนำมาพิจารณากับผลการตรวจสอบรูปแบบ การเลี้ยวเบน เราพบว่าเฟสของสังกะสีออกไซด์จะปรากฏชัดเจนเมื่อมีการเติมโคบอลต์ในปริมาณน้อย แต่เฟสที่เกิดขึ้นจะปรากฏให้เห็นลดลงเมื่อปริมาณการเติมโคบอลต์เพิ่มมากขึ้น ซึ่งเป็นไปได้ว่า ปริมาณการเติมของโคบอลต์เพิ่มขึ้นมีผลให้ความเป็นผลึกลดลง ผลที่ได้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Yuanqing และคณะ [16] ได้ทำการสังเคราะห์ฟิล์มบางสังกะสีออกไซด์ที่เติมด้วยโคบอลต์ด้วยวิธีการ โชล-เจด เพื่อศึกษาสมบัติทางแสงโดยเปรียบเทียบระหว่างฟิล์มบางสังกะสีออกไซด์และฟิล์มบาง สังกะสีออกไซด์ที่เติมด้วยโคบอลต์พบว่าเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของฟิล์มบางสังกะสีออกไซด์ที่เติม ด้วยโคบอลต์จะต่ำกว่าฟิล์มบางสังกะสีออกไซด์และพบว่าการดูดกลืนแสง (absorption) ในช่วง ความยาวคลื่น 550 – 700 เช่นเดียวกันและได้อธิบายการดูดกลืนแสงที่เกิดขึ้นเนื่องจากเกิดการ transition ของ Co^{2+} เกิดขึ้นในชั้น d-d transition

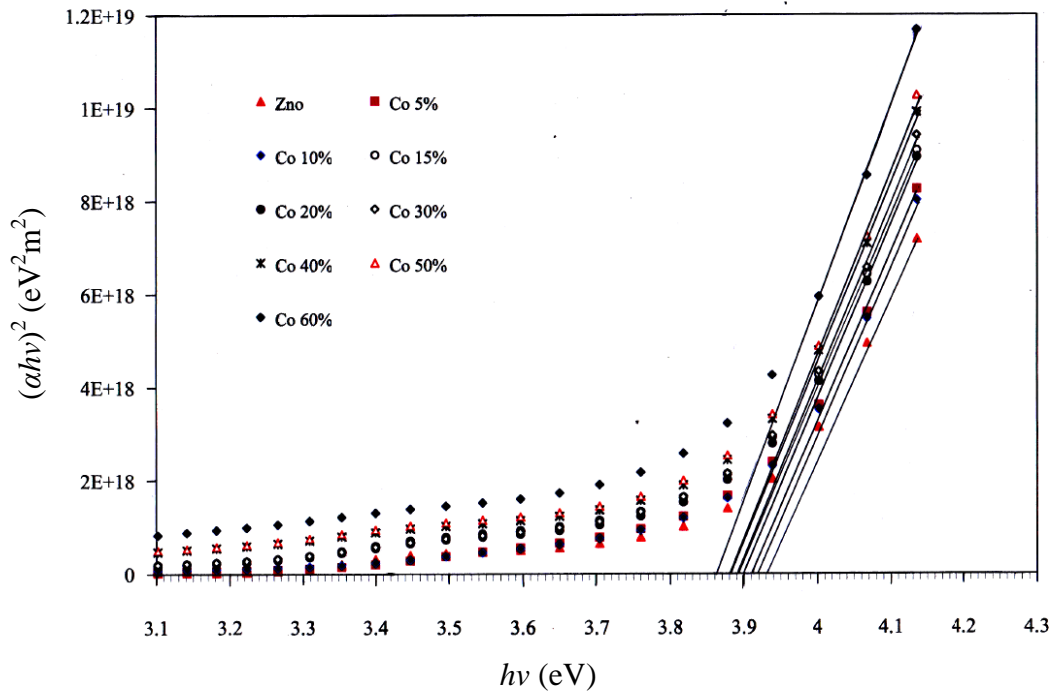
นำค่าการส่องผ่านแสงของฟิล์มตัวอย่างมาคำนวณหาแถบพลังงาน (E_g) ได้ดังสมการที่ (4.4) และ (4.5) ตามลำดับ

$$(h\nu\alpha)^2 = h\nu - E_g \quad (4.4)$$

เมื่อ E_g คือ ค่าแถบพลังงาน
 α คือ สัมประสิทธิ์การดูดกลืน
 $h\nu$ คือ พลังงานโฟตอน

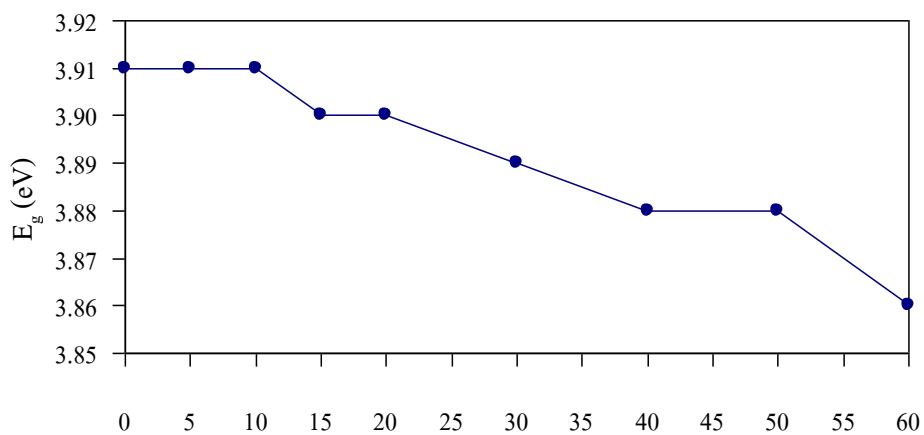
$$\alpha = \left[\frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{T} \right) \right] \quad (4.5)$$

เมื่อ d คือ ความหนาฟิล์ม (เมตร)
 T คือ ค่าการส่องผ่านแสง



รูปที่ 4.16 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha hv)^2$ และ $h\nu$ ของฟิล์มตัวอย่างสังกะสีออกไซด์และฟิล์มตัวอย่างสังกะสีออกไซด์ที่เติมด้วยโคบอลต์ในปริมาณ 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 และ 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมล

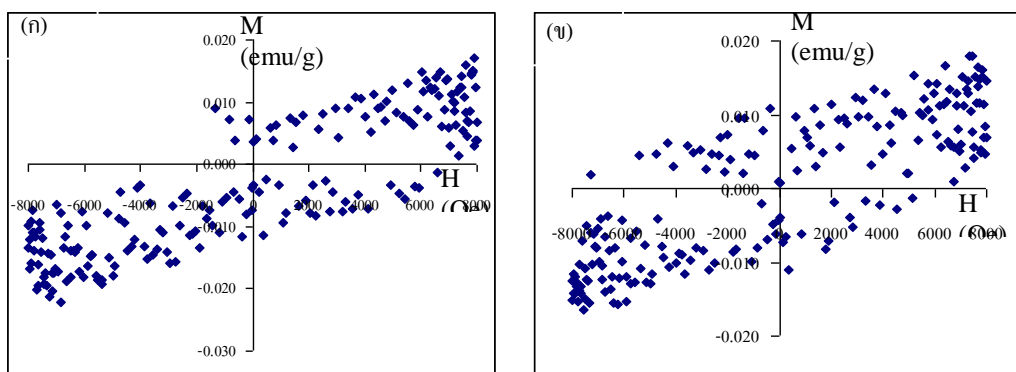
จากการวิเคราะห์พบว่าฟิล์มสังกะสีออกไซด์มีช่องว่างแถบพลังงานเท่ากับ 3.91 eV ส่วนฟิล์มตัวอย่างสังกะสีออกไซด์ที่เติมด้วยโคบอลต์มีช่องว่างแถบพลังงาน 3.91, 3.91, 3.90, 3.90, 3.89, 3.88, 3.88 และ 3.86 eV เมื่อเติมด้วยโคบอลต์ในปริมาณ 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 และ 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมลตามลำดับ ซึ่งค่าช่องว่างพลังงานจะลดลงเมื่อความเข้มข้นของโคบอลต์เพิ่มขึ้น เมื่อพิจารณาร่วมกับผลการตรวจสอบ โครงสร้างด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ปริมาณการเติมโคบอลต์เพิ่มขึ้นจะมีการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างเกิดเป็นโครงสร้างของโคบอลต์ออกไซด์ Co_3O_4 ซึ่งมีช่องว่างแถบพลังงานอยู่ที่ประมาณ 2.19 eV [27] ซึ่งมีค่าน้อยกว่าสังกะสีออกไซด์มีแถบพลังงานอยู่ที่ 3.37 eV เมื่อฟิล์มตัวอย่างมีปริมาณการเติมปริมาณโคบอลต์เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ช่องว่างแถบพลังงานลดลงเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้าง



ปริมาณโคบอลต์อัตราส่วนโดยโมล แสดงการเปรียบเทียบแถบช่องว่างพลังงาน (E_g) ของฟิล์มตัวอย่างที่มีปริมาณการเติม โคบอลต์(ก) 0, (ข) 5, (ค) 10, (ง) 15, (จ) 20, (ฉ) 30, (ช) 40, (ฉ) 50 และ (ด) 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมล

4.3.8 ผลการตรวจวัดทางแม่เหล็กของฟิล์มตัวอย่างด้วย VSM

การตรวจวัดสมบัติทางแม่เหล็กด้วย VSM ของฟิล์มตัวอย่างที่เคลือบบนวัสดุรองรับที่เป็นกระจก โดยให้สนามแม่เหล็กภายนอกสูงสุด 7.6 kOe เบื้องต้นผู้วิจัยได้นำฟิล์มเงื่อนไขการเติมโคบอลต์ที่ 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมล เพราะจากการตรวจสอบสมบัติความเป็นแม่เหล็กของสารตัวอย่างที่เป็นผงพบว่าฟิล์มตัวอย่างที่มีเงื่อนไขการเติมโคบอลต์ที่ 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมลมีค่าแมกเนไตเซชันอยู่ที่ 60 emu/g ซึ่งสูงมากกว่าเปอร์เซ็นต์การเติมโคบอลต์เงื่อนไขอื่นและแสดงสมบัติความเป็นแม่เหล็กแบบโพโรแมกเนติกที่อุณหภูมิห้อง จากการตรวจสอบความเป็นแม่เหล็กของฟิล์มตัวอย่างพบว่ากราฟไม่แสดงวงฮิสเทอรีซิส ซึ่งไม่เป็นไปตามลักษณะเฉพาะของแม่เหล็กแบบชั่วคราวดังรูปที่ 4.19 (ก) และเมื่อทำการเปรียบเทียบกับกราฟวัดกระจกเปล่าดังรูปที่ 4.19 (ข) พบว่าผลที่ได้ไม่มีความแตกต่างกัน ทั้งนี้อาจเป็นไปได้ว่าฟิล์มตัวอย่างได้ทำการเคลือบบนวัสดุรองรับที่เป็นกระจกฟิล์มที่เคลือบมีความบางมากดังนั้นปริมาณสารที่เคลือบอยู่จึงมีค่าน้อยมาก และจากการคำนวณน้ำหนักของเนื้อสารที่เคลือบอยู่บนวัสดุรองรับนั้นมีค่าประมาณ 16.08×10^{-6} กรัม ซึ่งมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับการตรวจสอบผงตัวอย่างเครื่องมือจึงไม่สามารถตรวจสอบสมบัติความเป็นแม่เหล็กของฟิล์มตัวอย่างได้



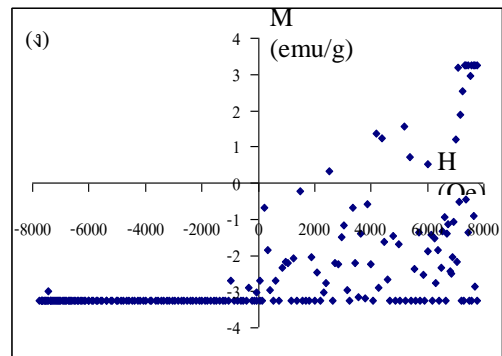
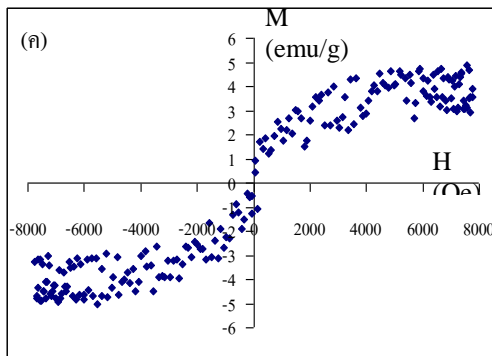
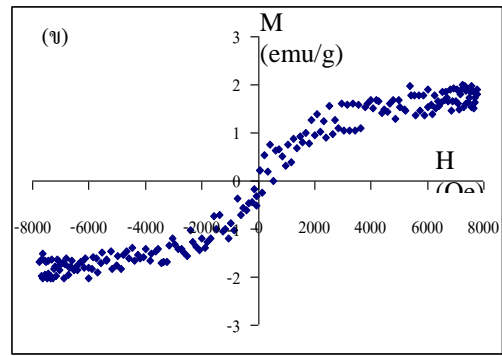
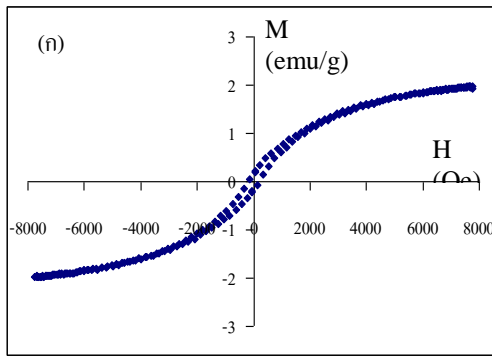
รูปที่ 4.18 ผลของค่าทางแม่เหล็กของฟิล์มตัวอย่างบนกระจกเมื่ออบด้วยอุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง (ก) 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมลและ (ข) กระจกเปล่า

เพื่อเป็นการตรวจสอบว่าฟิล์มตัวอย่างได้ทำการเคลือบบนวัสดุรองรับมีน้ำหนักสารที่เคลือบอยู่จึงมีค่าน้อยมากจนเครื่องมือไม่สามารถทำการตรวจสอบได้ เราจึงได้นำผงตัวอย่างที่มีเงื่อนไขการเติมโคบอลต์ที่ 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมล มาทำการวัดสมบัติความเป็นแม่เหล็กโดยการวัดแต่ละครั้งจะทำการลดน้ำหนักของสารลงเป็น 5 เท่าของน้ำหนักเดิมซึ่งน้ำหนักแสดงไว้ในตารางที่ 4.6 เพื่อเป็นการตรวจสอบว่าน้ำหนักของสารตัวอย่างมีผลต่อความสามารถของเครื่องมือ

ตารางที่ 4.6 น้ำหนักของผงตัวอย่างที่ปริมาณการเติมโคบอลต์ 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมล เพื่อใช้ในการตรวจสอบสมบัติความเป็นแม่เหล็ก

ผงตัวอย่าง	น้ำหนักของผงตัวอย่าง (กรัม)
(ก)	0.150
(ข)	0.030
(ค)	0.006
(ง)	0.001

จากการทดลองลดปริมาณน้ำหนักของผงตัวอย่างลงจนเครื่องไม่สามารถตรวจสอบสภาพความเป็นแม่เหล็กได้ พบว่าน้ำหนักที่ใช้ในการวัดของสารตัวอย่าง (ก) 0.150 กรัมเครื่องสามารถตรวจสอบความเป็นแม่เหล็กได้และกราฟแสดงวงฮิสเทอรีซิส ซึ่งเป็นไปตามลักษณะเฉพาะของแม่เหล็กแบบชั่วคราวดังรูปที่ 4.20 (ก) และเมื่อทำการลดน้ำหนักลงเป็น 0.030 และ 0.006 กรัม ของสารตัวอย่าง (ข) และ (ค) พบว่ากราฟที่ได้แสดงวงฮิสเทอรีซิสไม่ชัดเจนดังรูปที่ 4.20 (ข) และ (ค) ตามลำดับ และเมื่อทำการลดน้ำหนักจนเหลือเพียง 0.001 กรัม ของสารตัวอย่าง (ง) พบว่าเครื่องไม่สามารถตรวจสอบความเป็นแม่เหล็กของสารตัวอย่างได้ นั่นแสดงให้เห็นว่าเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจสอบสมบัติความเป็นแม่เหล็ก (VSM) น้ำหนักของสารตัวอย่างน้อยเกินไป เครื่องมือจะไม่สามารถทำการตรวจสอบสมบัติความเป็นแม่เหล็กได้ ดังนั้นการวิเคราะห์สมบัติทางแม่เหล็กกับฟิล์มตัวอย่างซึ่งมีปริมาณสารที่น้อยกว่า 0.15 กรัม จึงไม่สามารถวัดผลทางแม่เหล็กด้วยเครื่องมือนี้ได้



รูปที่ 4.19 ผลของค่าทางแม่เหล็กของผงตัวอย่างเมื่ออบด้วยอุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่ ปริมาณน้ำหนักร่างต่าง ๆ กัน (ก) 0.150 กรัม, (ข) 0.030 กรัม, (ค) 0.006 กรัม และ (ง) 0.001 กรัม

บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

ตัวอย่างผงและฟิล์มสังกะสีออกไซด์ที่เติมด้วยโคบอลต์สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล ในงานวิจัยนี้ หลังจากผ่านกระบวนการทดลองต่างๆ เพื่อศึกษาหาเงื่อนไข ปัจจัยต่างๆ และศึกษาอิทธิพลของการเติมโคบอลต์ที่ทำให้สังกะสีออกไซด์มีสมบัติต่างๆ เปลี่ยนไป และนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ ผู้วิจัยได้รวบรวมข้อสรุปวิจารณ์ผลการทดลองและข้อเสนอแนะจากการศึกษาดังต่อไปนี้

5.1 สรุปผลการทดลอง

จากผลการทดลองในบทที่ 4 แสดงให้เห็นว่าสามารถใช้เทคนิคโซล-เจล ในการสังเคราะห์สังกะสีออกไซด์ที่เติมด้วยโคบอลต์ในรูปแบบสารตัวอย่างผงและฟิล์ม เมื่อทำการเติมโคบอลต์และผ่านกระบวนการอบที่อุณหภูมิที่เหมาะสม ทำให้สมบัติของสารตัวอย่างเปลี่ยนแปลงไป ทั้งสมบัติทางโครงสร้างผลึกลักษณะทางกายภาพ สมบัติทางแสง และสมบัติความเป็นแม่เหล็ก ซึ่งการเปลี่ยนแปลงนี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ โดยสามารถสรุปประเด็นสำคัญดังต่อไปนี้

5.1.1 สรุปผลการทดลองสารตัวอย่างแบบผง

- 1) เงื่อนไขการเติมโคบอลต์ตั้งแต่ 0-20 เปอร์เซ็นต์โดยโมลยังแสดงโครงสร้างของสังกะสีออกไซด์ แต่เมื่อปริมาณการเติมโคบอลต์สูงขึ้นตั้งแต่ 30-60 เปอร์เซ็นต์โดยโมลจะมีโครงสร้างของโคบอลต์ออกไซด์เกิดขึ้น Co_3O_4 ซึ่งการเปลี่ยนแปลงนี้ส่งผลให้ขนาดของเกรนเล็กลงและสมบัติทางแม่เหล็กของสารตัวอย่าง
- 2) ค่าคงที่ของแลตทิส a และ c มีค่าลดลงในปริมาณการเติมโคบอลต์ที่ 5 เปอร์เซ็นต์โดยโมล และที่ปริมาณการเติมโคบอลต์ตั้งแต่ 10 เปอร์เซ็นต์โดยโมลขึ้นไปค่าคงที่ของแลตทิส a มีแนวโน้มที่เพิ่มสูงขึ้น
- 3) ในงานวิจัยนี้ขนาดอนุภาคของผงตัวอย่างที่เล็กสุดที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล มีขนาดประมาณ 52 นาโนเมตรที่ปริมาณการเติมโคบอลต์ 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมล และขนาดอนุภาคของผงตัวอย่างลดลงจาก 900 นาโนเมตร เป็น 400 นาโนเมตร เมื่อเติมโคบอลต์ 15 เปอร์เซ็นต์โดยโมล
- 4) เงื่อนไขการเติมโคบอลต์ที่ 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมลให้สมบัติความเป็นแม่เหล็กแบบชั่วคราวที่ดีที่สุด แสดงสมบัติความเป็นแม่เหล็กแบบเฟอร์โรแมกเนติกที่อุณหภูมิห้อง โดยแมกเนไตเซชันมีค่าเป็น 6.9 emu/g ค่าสภาพคงค้างแม่เหล็ก (M_R) 0.4 emu/g ค่าสภาพลบล้างแม่เหล็ก (Hc) 184 Oe

5.1.2 สรุปผลการทดลองสารตัวอย่างแบบฟิล์ม

- 1) สภาพที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ฟิล์มตัวอย่างเกิดได้ดีเมื่อสารตั้งต้นซึ่งเป็นสังกะสีอะซิเตต ($Zn(CH_3COOH)_2 \cdot 2H_2O$) ละลายใน 2-เมททอกซีเอทานอล (2-methoxyethanol) ทำปฏิกิริยากัน กวนสารที่อุณหภูมิ $80\text{ }^{\circ}C$ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ความเร็วในการเคลือบฟิล์มที่เหมาะสมนั้นคืออัตราเร็วต่ำที่สุด 0.2 มิลลิเมตรต่อวินาที ให้ความร้อนเบื้องต้นที่ $150\text{ }^{\circ}C$ และอบที่อุณหภูมิ $500\text{ }^{\circ}C$ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
- 2) ขนาดเกรนของฟิล์มตัวอย่างสังกะสีออกไซด์มีขนาดใหญ่ที่สุด 49 นาโนเมตร และขนาดเกรนของฟิล์มตัวอย่างที่เติมด้วยโคบอลต์ 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมลเกรนมีขนาดเล็กที่สุดประมาณ 6 นาโนเมตร จากงานวิจัยนี้พบว่าสามารถเตรียมฟิล์มบางสังกะสีออกไซด์ที่เติมด้วยโคบอลต์ที่ขนาดเกรนน้อยกว่า 10 นาโนเมตรได้เมื่อเติมโคบอลต์มากกว่า 15 เปอร์เซ็นต์โดยโมล
- 3) จากรูปแบบการเลี้ยวเบนพบว่าเงื่อนไขการเติมโคบอลต์ 50 และ 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมลของฟิล์มตัวอย่าง โครงสร้างเกิดเป็นโครงสร้างของ Co_3O_4 ค่าความขรุขระของฟิล์มจะมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณการเติมโคบอลต์เพิ่มขึ้น ฟิล์มสังกะสีออกไซด์มีค่าความขรุขระของฟิล์มสูงสุดคือ 31 นาโนเมตร แต่ปริมาณการเติมโคบอลต์ที่ 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมลจะมีค่าความขรุขระของฟิล์มน้อยที่สุดคือ 4 นาโนเมตร
- 4) เมื่อมีการเติมโคบอลต์ในเปอร์เซ็นต์ที่เพิ่มมากขึ้นเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านจะลดน้อยลง และในช่วงความยาวคลื่น $300-400$ นาโนเมตร ฟิล์มที่มีการเติมโคบอลต์จะมีการดูดกลืน UV ได้ดีกว่าฟิล์มสังกะสีออกไซด์ และในช่วงความยาวคลื่น $550-700$ นาโนเมตรจะเกิดการดูดกลืนเกิดขึ้นเนื่องจาก Co^{2+}
- 5) ช่องว่างแถบพลังงานของฟิล์มตัวอย่างจะลดลงมีการเติมโคบอลต์ในเปอร์เซ็นต์ที่เพิ่มขึ้น ฟิล์มสังกะสีออกไซด์มีช่องว่างแถบพลังงานเท่ากับ 3.91 eV ส่วนฟิล์มตัวอย่างสังกะสีออกไซด์ที่เติมด้วยโคบอลต์ 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมลมีช่องว่างแถบพลังงานต่ำที่สุดคือ 3.86 eV

5.2 ข้อเสนอแนะ

- 1) เนื่องจากการสังเคราะห์สารตัวอย่างใช้เทคนิคโซลเจลซึ่งเป็นวิธีทางเคมี เพราะฉะนั้นจะต้องควบคุมตัวแปรที่มีผลต่อปฏิกิริยา เช่น อุณหภูมิ ปริมาณสารที่ใช้ ความชื้น เพื่อให้ผลทดลองแต่ละครั้งได้สารตัวอย่างใกล้เคียงกัน
- 2) การเคลือบฟิล์มในงานวิจัยนี้ได้ทำการเคลือบบนวัสดุรองรับที่เป็นกระจกสไลด์ ซึ่งกระจกไม่นำไฟฟ้าเป็นผลให้เมื่อนำฟิล์มตัวอย่างมาทำการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวด้วยเครื่อง FESEM ภาพตัวอย่าง ภาพที่ได้จะไม่ชัดเจน

- 3) จากการทดลองพบว่าจะพบสารตัวอย่างมีลักษณะวัสดุแบบเฟอร์โรแมกเนติกเมื่อมีการเติมโคบอลต์ที่ 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ซึ่งเป็นปริมาณที่สูงมากนั้นแสดงให้เห็นว่าเงื่อนไขที่ใช้ในการสังเคราะห์สารตัวอย่างนั้นอาจจะยังไม่เหมาะสม
- 4) อิทธิพลของการเติมโคบอลต์ส่งผลให้สมบัติต่างๆของสังกะสีออกไซด์ มีการเปลี่ยนแปลง ผู้วิจัยหวังเป็นอย่างยิ่งว่าจะได้นำไปใช้ประโยชน์ในอนาคตที่เหมาะสมกับช่วงการเปลี่ยนแปลงนั้นและสามารถไปประยุกต์และพัฒนาใช้ในงานด้านต่างๆ

เอกสารอ้างอิง

1. Sujinnapram, S., 2009, **Synthesis and Characterization of Cobalt-Doped Zinc Oxide**, Doctor of Philosophy, Physics, Faculty of Science, King Mongkut's University of Technology Thonburi, pp. 1-43.
2. พิเศษฐ์ ลีมสุวรรณ, 2551, เทคโนโลยีการเคลือบฟิล์มบางในสุญญากาศ, พิมพ์ครั้งที่ 1, โรงพิมพ์เลียงเชียง, กรุงเทพมหานคร, หน้า 49-92.
3. Lide, D.R., 1992, **CRC Handbook of Chemistry and Physics**, CRC Press, Boca Raton pp. 871- 872.
4. Winter,M., **WebElements** [Online], Available : http://www.webelements.com/compound/zinc_oxide.html [2012, June 20].
5. Winter,M., **WebElements** [Online], Available : http://www.webelements.com/compound/cobalt_oxide.html [2012, June 20].
6. Rahaman, M.N., 1995, **Ceramic Processing and Sintering**, Marcel Dekker, New York, pp. 770-771.
7. Vanneste, M., Ruys, L. and Revercez, C., **Centexbel** [Online], Available : <http://www.centexbel.be/solgel-treatment> [2012,October 2].
8. สุดารัตน์ จิรภัทรสกุล, 2547, การจัดการฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์โดยใช้เอทานอลาไมน์ในวิธีโซล-เจล สำหรับการกำจัดโครเมียม (VI) ออกจากน้ำเสีย, วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, หน้า 14-25.
9. Brinker, C.J. and Scherer, G.W., 1990, **Sol-Gel Science; The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**, Academic Press, Boston, pp. 908-909.

10. Livage, J. and Gangguli, D., 2001, "Sol-Gel Electrochromic Coating and Devices: A Review", **Solar Energy Materials and Solar Cell**, Vol. 68, No. 3-4, pp. 365-381.
11. วณิดา คำดี, อุษา มากมูล และจิรกิตต์ ชีระกนก, การศึกษาการเคลือบผิวด้วยฟิล์มซิลิกาที่เตรียมโดยกระบวนการโซลเจลโดยใช้เทคนิคการจุ่มเคลือบ, โครงการศึกษาปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, หน้า 6-21.
12. สุปาณี ลีมสุวรรณ, 2547, กลศาสตร์ควอนตัม, พิมพ์ครั้งที่ 3, โรงพิมพ์เลียงเชียง, กรุงเทพมหานคร, หน้า 441-470.
13. Lee, H.J., Jeong, S-Y., and Prak, C.H., 2002, "Study of Diluted Magnetic Semiconductor: Co-Doped ZnO", **Applied Physics Letters**, Vol. 81, No. 21, pp. 4,020-4,022.
14. Li, B.B., Xiu, X.Q., Zhang, R., Xie, Z.L., Chen, Y., Shi, Y., Han, P. and Zheng, Y.D., 2004, "Structure and Magnetic Properties of Co-Doped ZnO Powder Prepared by Sol-gel Method", **International conference on Semiconducting and insulating Materials**, 20-25 September 2004, Nanjing, pp. 202-205.
15. Fitzgerald, C.B., Venkatesan, M., Lunney, J.G., Dorneles, L.S. and Coey, J.M.D., 2005, "Cobalt-Doped ZnO a Room Temperature Dilute Magnetic Semiconductor", **Applied Surface Science**, Vol. 247, No. 1-4, pp. 493-496.
16. Yuanqing, C., Gaoyang, Z. and Fuxue, Y., 2010, "Ferromagnetic Co-Doped ZnO Film and Fine Patterns Prepared using Photosensitive Sol-gel Method", **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, Vol. 54, No. 3, pp. 325-328.
17. Woolfson, M.M., 1970, **An Introduction to X-Ray Crystallography**, Cambridge University Press, London, pp. 67-89.
18. Zhou, W. and Wang, Z.I., 2006, **Scanning Microscopy for Nanotechnology Techniques and Applications**, Springer, New Orleans, pp. 312-331.

19. Will, H.H., 2011, **Physics at Bristol** [Online], Available : <http://www.phy.bris.ac.uk/groups/electrodeposition/facilities.html> [2012, October 20].
20. Tissue, B.M., **Definition of Spectronic 20** [Online], Available : http://www.chemicool.com/Definition/spectronic_20.html [2012, October 20].
21. Antonio, S., **Nanotechnology Now** [Online], Available : http://www.nanotech-now.com/Art_Gallery/antonio-siber.htm [2012, October 20].
22. Zou, C.W., Wang, H.J., Yi, M.L., Liu, C.S., Guo, L.P., Fu, D.J. and Kang, T.W., 2010, "Defects Related Room Temperature Ferromagnetism in P-Type (Mn, Li) Co-Doped ZnO Films Deposited by Reactive Magnetron Sputtering", **Applied Surface Science**, Vol. 256, No. 8, pp. 2,453-2,457.
23. Haitao, X., Qidong, Z., Hua, Y. and Yan, C., 2009, "Study of Magnetic Properties of ZnO Nanoparticles Co-Doped with Co and Cu", **Journal of Nanoparticle Research**, Vol. 11, No. 3, pp. 615-621.
24. Hongxia, L., Jiyang, W., Hong, L., Changhong, Y., Hongyan, X., Xia, L. and Hongmei, C., 2004, "Sol-gel Preparation of Transparent Zinc Oxide Films with Highly Preferential Crystal Orientation", **Vacuum**, Vol. 77, No.1, pp. 57-62.
25. Gritakova, E.V., Mukhamedshina, D.M., Mit, K.A., Doly, N.A. and Abdullin, K.A., 2009, "The Structure, Photoluminescence, Optical and Magnetic Properties of ZnO Films Doped with Ferromagnetic Impurities", **Physica B**, Vol. 404, No. 23-24, pp. 4816-4819.
26. Supriya, V., Sato, T., Sugiyama, M. and Reddy, K., 2010, "Structural and Optical Properties of Cobalt Doped Sprayed ZnO Films", **Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications**, Vol. 4, No. 12, pp. 2,064-2,067.

27. Patil, V., Joshi, P., Chougule, M. and Sen, S., 2012, "Synthesis and Characterization of Co_3O_4 Thin Film", **Soft Nanoscience Letters**, Vol. 2, pp. 1-7.

ประวัติผู้วิจัย

ชื่อ – สกุล	นางสาวรัชดาพร ประทุมวัลย์
วัน เดือน ปีเกิด	20 กุมภาพันธ์ 2526
ประวัติการศึกษา	
ระดับมัธยมศึกษา	มัธยมศึกษาตอนปลาย โรงเรียนสุราษฎร์ธานี
ระดับปริญญาตรี	วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี พ.ศ. 2548
ระดับปริญญาโท	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี พ.ศ. 2555
ทุนการศึกษา หรือทุนวิจัย	ศูนย์ความเป็นเลิศทางฟิสิกส์ (TEPH)
ผลงานที่ได้รับการตีพิมพ์	Pratumwal, R., Chinvetkitvanich, P., Jutarosaga, T. and Onreabroy, W., 2555, “Investigation of Physical Properties of Co-doped ZnO Films Fabricated by Sol-gel Technique”, Siam Physics Congress (SPC2012) , 9-12 May 2012, Krungsri river Hotel, Ayutthaya, pp. 200-203.