

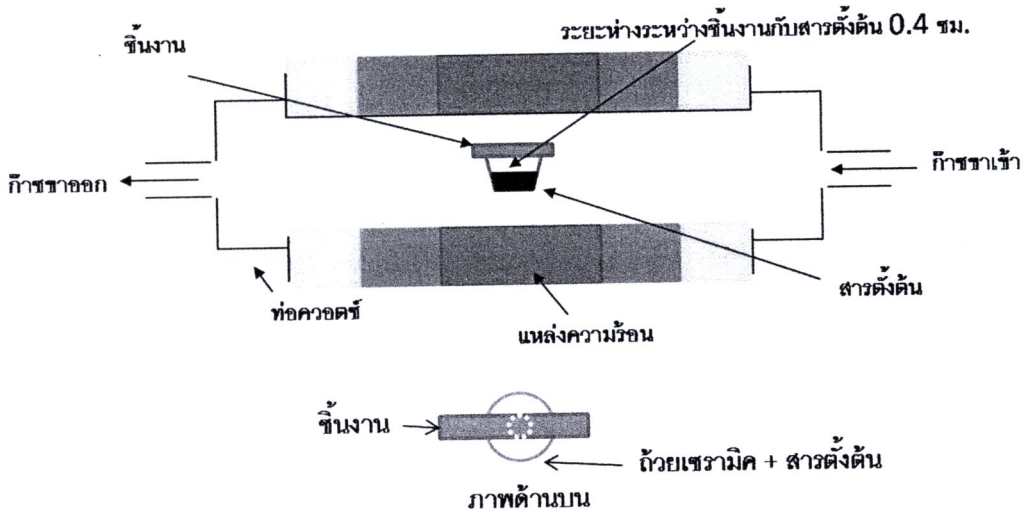
บทที่ 4

ผลการทดลอง

ผลการทดลองที่จะรายงานในบทนี้ประกอบด้วย 4 ส่วน ดังนี้ 4.1) รายงานผล ของการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น , 4.2) รายงานผลของตำแหน่งของแผ่นฐานในเตาปฏิกรณ์ , 4.3) รายงานผลของการเปลี่ยนแปลงก๊าซปฏิกิริยา และ 4.4) รายงานผลกระทบจากสารตั้งต้นที่ถูกปนเปื้อนด้วย Cu

4.1 ผลของการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น

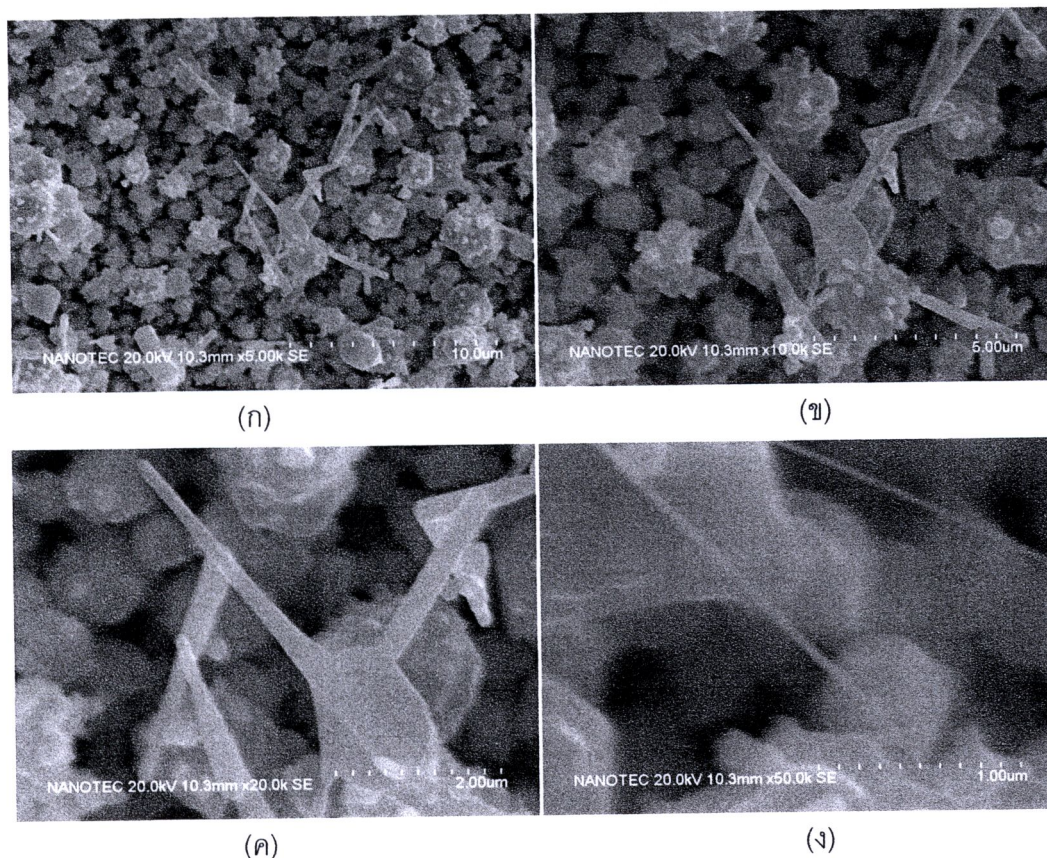
สารตั้งต้นเป็นปัจจัยที่สำคัญที่สุดปัจจัยหนึ่งที่มีอิทธิพลต่อโครงสร้างของ ZnO ที่สังเคราะห์โดยกระบวนการขนถ่ายเฟสไอ สารตั้งต้นที่ใช้สังเคราะห์ ZnO ในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ได้แก่ ก) ผง ZnO บริสุทธิ์ และ ข) ผง ZnO บริสุทธิ์และ CNT ผสมกันในอัตราส่วน โมล 1: 1 น้ำหนัก 0.5 กรัม โดยขั้นตอนการสังเคราะห์ได้อธิบายไปในหัวข้อที่ 3.1 หัวข้อนี้จะรายงานผลการตรวจวัดสมบัติทางกายภาพโดยเทคนิค SEM และอธิบายปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้น



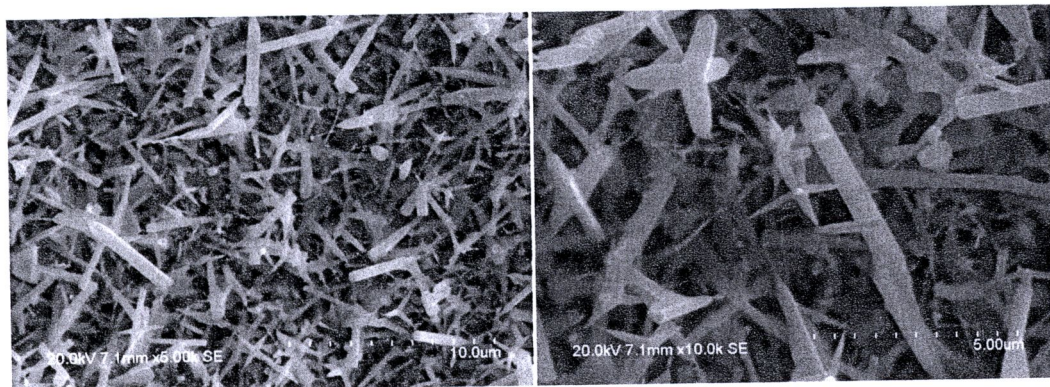
รูปที่ 4.1: รูปตัดขวางของเตาปฏิกรณ์ที่ใช้สังเคราะห์

4.1.1 ผลการตรวจวัดโครงสร้างโดยเทคนิค SEM

เมื่อสารตั้งต้น ZnO เพียงอย่างเดียว โครงสร้างที่สังเคราะห์ได้จะเป็นดังแสดงในรูปที่ 4.2 โครงสร้างส่วนใหญ่ที่สังเกตได้คือ กลุ่มก้อนขนาด 1-3 μm โดยมี nanorods และ nanoneedles ความยาว 2-3 μm ปะปนอยู่บ้างเล็กน้อย แต่ เมื่อเปลี่ยนสารตั้งต้นเป็นสารผสม ZnO/CNTs โครงสร้างที่ปรากฏมีความหลากหลายเพิ่มมากขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.3 คือ tetrapods มีขนาด 2-4 μm โดย nanorods ความยาว 2-5 μm และ nanoneedles ปะปนอยู่เล็กน้อย

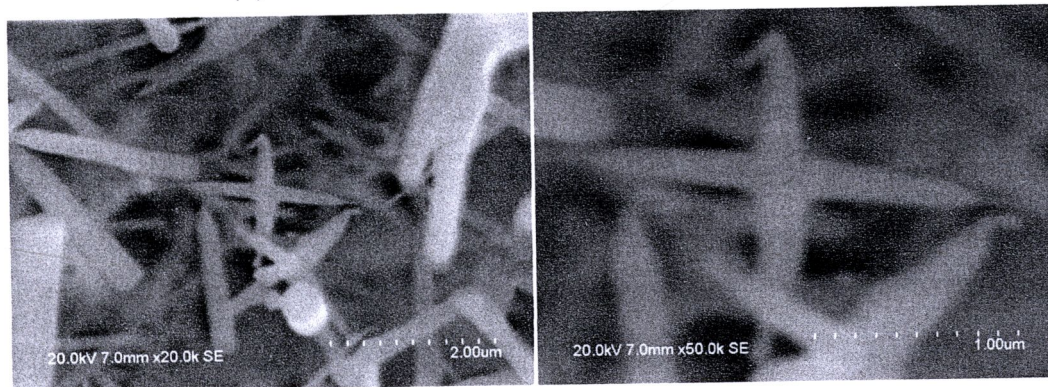


รูปที่ 4.2: ภาพ SEM ของ ZnO ที่สังเคราะห์โดยใช้ ZnO ขนาดขยาย (ก) 5,000, (ข) 10,000, (ค) 20,000 และ (ง) 50,000 เท่า



(ก)

(ข)

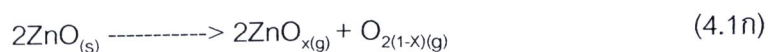


(ค)

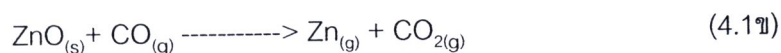
(ง)

รูปที่ 4.3: ภาพ SEM ของ ZnO ที่สังเคราะห์โดยใช้ ZnO/CNTs ขนาดขยาย (ก) 5,000, (ข) 10,000, (ค) 20,000 และ (ง) 50,000 เท่า

ในการสังเคราะห์โครงสร้างนาโน ZnO โดยใช้สารตั้งต้นเพียงชนิดเดียวคือ ZnO จะมีปฏิกิริยาตั้งต้นคือ

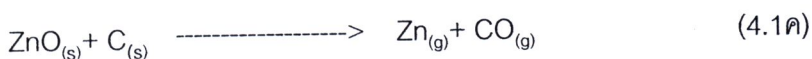


กล่าวคือ สารตั้งต้น ZnO สามารถสูญเสียออกซิเจนได้บางส่วน เกิดเป็น ZnO_x ($x < 1$) ซึ่งมีจุดหลอมเหลวต่ำ (419°C) เมื่อปล่อยก๊าซปฏิกิริยาเข้ามา CO ในบรรยากาศสามารถทำปฏิกิริยากับ ZnO ได้เป็น Zn ดังปฏิกิริยา



จากนั้นผ่านก๊าซปฏิกิริยาเข้าสู่ระบบซึ่งเป็นก๊าซจากสภาพแวดล้อมมีออกซิเจนเป็นส่วนประกอบ เกิดการออกซิเดชันเป็น ZnO ในลำดับต่อไป

เมื่อสารตั้งต้นเปลี่ยนเป็นสารผสม ZnO/CNTs ปฏิกิริยาทั้งหมดที่เกิดขึ้นได้ในเตาปฏิกรณ์ จะเป็นดังสมการ (4.1ค)-(4.1ข) เมื่ออุณหภูมิภายในท่อควอตซ์สูงขึ้น สารผสม OnZ/sTNC สามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชัน ระหว่างสารผสมเอง ดังสมการ (4.1ค) และ CO ที่ได้สามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับ ZnO เกิดเป็น Zn และ ZnO_x ดังสมการ (4.1ง) และ (4.1จ) ตามลำดับ ซึ่ง CNTs สามารถเกิดปฏิกิริยาซ้ำกับ CO_2 เกิดเป็น CO ดังสมการ (4.1ฉ) ในขณะที่สารตั้งต้น ZnO สามารถสูญเสียออกซิเจนได้บางส่วนเกิดเป็น ZnO_x เช่นเดียวกับ สมการ (4.1ก) เช่นเดียวกัน สุดท้ายปฏิกิริยา (4.1ง) และ (4.1ข) จะเกิดขึ้นในช่วงเวลาที่ปล่อยก๊าซปฏิกิริยาเข้ามา [63-65]



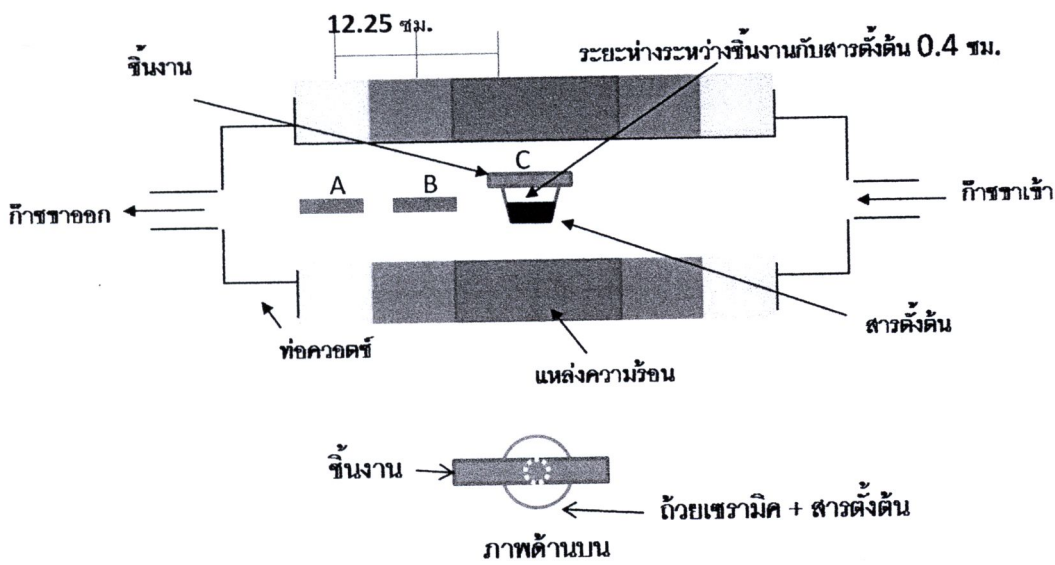
จากนั้นผ่านก๊าซปฏิกิริยาเข้าสู่ระบบซึ่งเป็นก๊าซจากสภาพแวดล้อมมีออกซิเจนเป็นส่วนประกอบ เกิดการออกซิเดชันเป็น ZnO ในลำดับต่อไป

โครงสร้างนาโน ZnO เกิดจากกลไก vapor-solid (VS) ไอระเหยของ Zn และ ZnO_x ก่อตัวขึ้นเป็นนิวเคลียสจากนั้นไอระเหยของ Zn และ ZnO_x จะเริ่มจับตัวกันเกิดเป็นโครงสร้างนาโน ZnO ที่แตกต่างกันไป ลักษณะโครงสร้าง ZnO ที่ได้จะขึ้นกับรูปร่างของนิวเคลียสที่ก่อตัวขึ้นในช่วงแรก [54,66]

ข้อแตกต่างระหว่างเงื่อนไขการทดลอง ทั้งสองคือปริมาณของ Zn และ ZnO_x ที่เกิดขึ้น ในการทดลองที่ใช้ ZnO เป็นสารตั้งต้นเพียงอย่างเดียวจะให้ Zn และ ZnO_x น้อยกว่าการทดลองที่ใช้ ZnO/CNTs มาก เนื่องจากขาด C ซึ่งเปรียบเสมือนตัวเร่งปฏิกิริยาในการเกิด Zn และ ZnO_x เพื่อการก่อตัวเป็นนิวเคลียสและโครงสร้างนาโน ZnO ในลำดับต่อไป

4.2 ผลของตำแหน่งของแผ่นฐานในเตาปฏิกรณ์

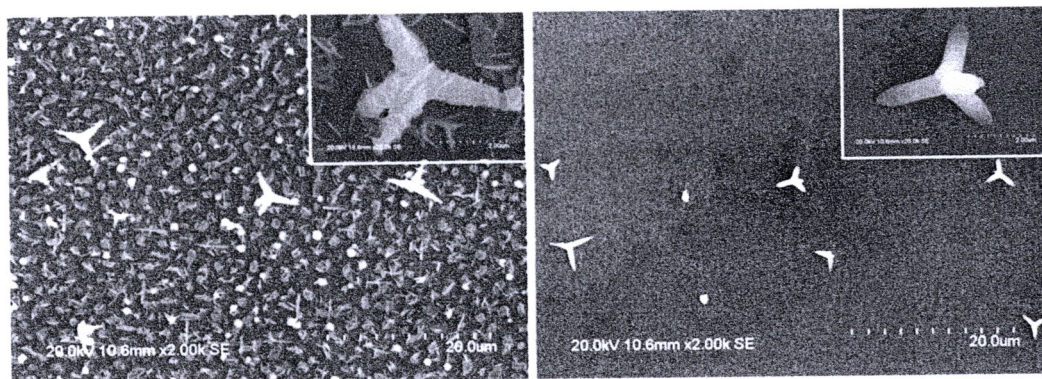
ตำแหน่งของแผ่นฐานในเตาปฏิกรณ์มีผลกระทบต่อปริมาณและสัณฐานของ ZnO ที่สังเคราะห์ได้ หัวข้อนี้รายงานผลการสังเคราะห์โครงสร้างนาโน ZnO เมื่อแผ่นฐานถูกวางไว้ ณ ตำแหน่งต่างๆ ในเตาปฏิกรณ์ดังแสดงในรูปที่ 4.4 แผ่นฐาน A, B และ C ในรูปถูกวางห่างกันเป็นระยะ 12.25 cm โดยแผ่นฐาน A อยู่ที่ปลายของท่อควอตซ์, C อยู่กึ่งกลางท่อควอตซ์ และ B อยู่กึ่งกลางระหว่าง A และ C อุณหภูมิและปริมาณสารตั้งต้นที่กลางท่อจะสูงที่สุด ดังนั้นอุณหภูมิของแผ่นฐานและปริมาณของการสารตั้งต้นสำหรับแผ่นฐาน C จะสูงกว่าแผ่นฐาน B ซึ่งจะสูงกว่าแผ่นฐาน A อีกต่อหนึ่ง ZnO ที่ก่อตัวบนแผ่นฐานทั้งสามถูกนำไปวิเคราะห์โดยเทคนิค SEM, XRD และ EDX โดยมีผลตามลำดับดังนี้



รูปที่ 4.4: การสังเคราะห์โดยวางแผ่นฐานที่ตำแหน่ง A, B และ C

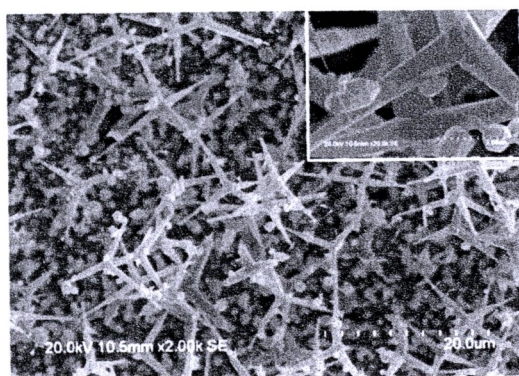
4.2.1 ผลการตรวจวัดโครงสร้างโดยเทคนิค SEM

ในการเตรียมโครงสร้างนาโน ZnO โดยกระบวนการขนถ่ายเฟสไอ ขนาดและปริมาณของโครงสร้างนาโน ZnO จะขึ้นกับปริมาณไอระเหยของสารตั้งต้น , อุณหภูมิ ของสารตั้งต้น และตำแหน่งของแผ่นฐาน ผลที่ได้จากชิ้นงานทั้งสามจึงแตกต่างกันไปดังรูปที่ 4.5 ตำแหน่ง A มีปริมาณ ZnO น้อยที่สุด, ตำแหน่ง B มีปริมาณน้อย และตำแหน่ง C มีปริมาณมากที่สุด โดยทุกตำแหน่งสามารถพบโครงสร้างนาโน T-ZnO เมื่อระยะทางระหว่างแผ่นฐานกับสารตั้งต้นลดลง ขนาดโดยรวมของ ZnO ซึ่งวัดจากปลายด้านหนึ่งไปยังอีกด้านหนึ่งจะเพิ่มขึ้นจาก $4\text{ }\mu\text{m}$ ในแผ่นฐาน A ไปเป็น $10\text{ }\mu\text{m}$ ในแผ่นฐาน C ในขณะที่ความยาวของแต่ละขาของ tetrapod จะเพิ่มขึ้นจาก $2\text{ }\mu\text{m}$ ในแผ่นฐาน A ไปเป็น $5\text{ }\mu\text{m}$ ในแผ่นฐาน C



(ก)

(ข)



(ค)

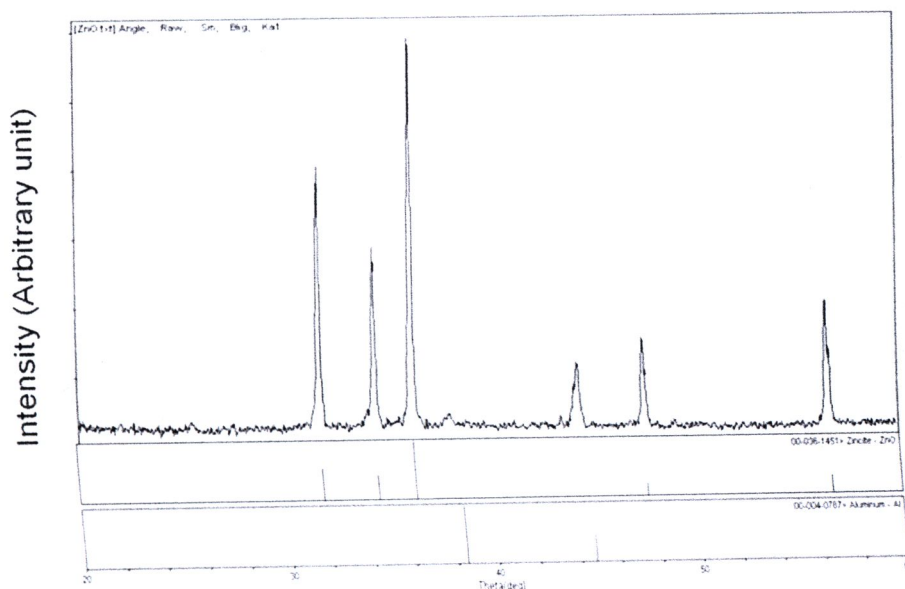
รูปที่ 4.5: ภาพ SEM ขนาดขยาย 2,000 เท่า (รูปใหญ่) และ 20,000 เท่า (รูปขยาย) ของ ZnO ที่ก่อตัวบนแผ่นฐาน (ก) A, (ข) B และ (ค) C

อุณหภูมิ ของ สารตั้งต้น และแผ่นฐานในแต่ละตำแหน่งก็ มีความแตกต่าง กัน เนื่องจาก บริเวณปลายท่อสัมผัสกับสภาพแวดล้อมโดยตรง ก่อให้เกิดการก่อตัวที่อุณหภูมิต่ำ สังเกตได้จากที่ ตำแหน่ง A พบโครงสร้าง T-ZnO ที่มีพื้นผิวขรุขระ ประกอบด้วยอนุภาคนาโนขนาดเล็กอยู่รอบๆ พิจารณาได้ว่าเกิดจากการ ก่อตัวกันอย่างไม่สมบูรณ์ของ ZnO_x ซึ่งมีจุดหลอมเหลวต่ำ (419°C) เนื่องจากบริเวณนี้อยู่ใกล้กับสภาพแวดล้อมมากที่สุดทำให้อุณหภูมิที่แท้จริงต่ำกว่าอุณหภูมิที่ตรงกลางท่อ เมื่อมีการสังเคราะห์จะเกิด ZnO_x เกาะอยู่บริเวณของปลายท่อโดยรอบ , ตำแหน่ง B พบโครงสร้างของ T-ZnO โดยแทบไม่พบโครงสร้างอื่นปะปนมาด้วย และ ตำแหน่ง C พบความหลากหลายของโครงสร้างนาโน ZnO มากที่สุดคือ nanorods, nanopencils, nanoneedles และ T-ZnO สังเกตได้ว่ามี nanoneedles ยื่นออกมาจาก nanopencils โดยขนาดของ nanoneedles และ nanopencils มีขนาด $1\text{ }\mu\text{m}$ และ $1\text{--}2\text{ }\mu\text{m}$ ตามลำดับ

การเตรียมโครงสร้างนาโน ZnO ด้วยสารตั้งต้น ZnO/CNTs ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นสมการอธิบายได้ด้วยสมการ (4.1ค) ถึง (4.1ข) จากการทดลอง 4.1 ผลที่ได้คือไอระเหย Zn และ ZnO_x ซึ่งเป็นส่วนสำคัญในการเกิดโครงสร้างนาโน ZnO ตำแหน่งของแผ่นฐานมีผลต่อปริมาณไอระเหยของ Zn และ ZnO_x เมื่อระยะทางระหว่างแผ่นฐานและสารตั้งต้นเพิ่มมากขึ้น โอกาสที่ไอระเหยจะเกาะติดบนแผ่นฐานมีค่าลดลง ส่งผลให้ปริมาณโครงสร้างนาโน ZnO ที่ปรากฏบนแผ่นฐาน A มีค่าน้อยที่สุด, B มีค่าน้อย และ C มีค่ามากที่สุด

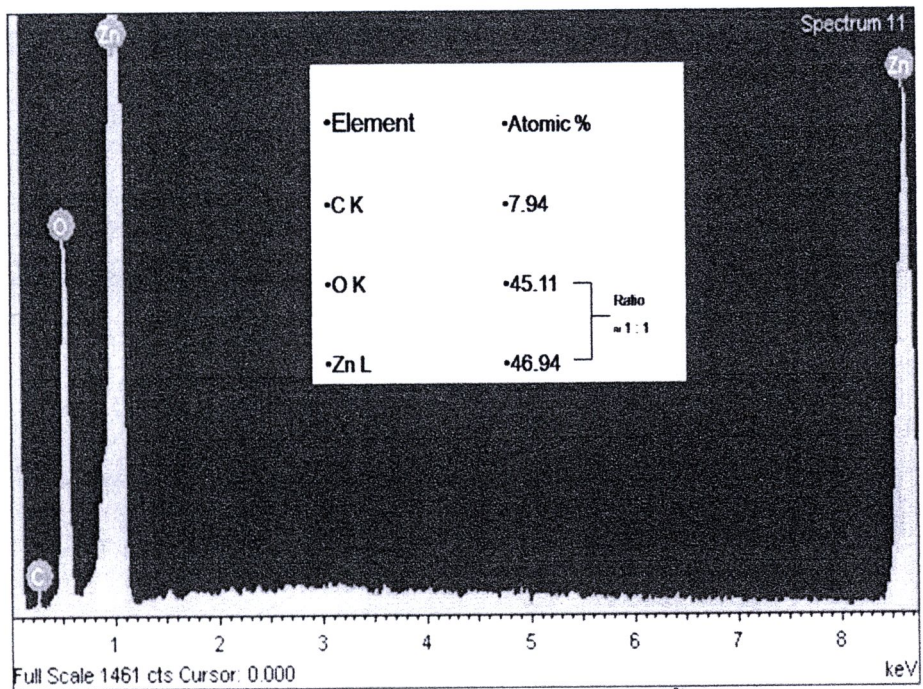
ลักษณะของโครงสร้างที่ปรากฏจะขึ้นกับปริมาณของไอระเหย Zn และ ZnO_x ที่ก่อตัวเป็นนิวเคลียส รูปแบบต่างๆ [54,66] ในบรรดาแบบทั้งหมด อาจกล่าวได้ว่านิวเคลียส สามารถก่อตัวเป็น T-ZnO สามารถเกิดขึ้นได้ง่ายที่สุดเนื่องจาก พบได้ในทุกตำแหน่งของการทดลองนี้ [32] ตำแหน่ง C โครงสร้างหลากหลายที่สุด ปริมาณไอระเหย Zn และ ZnO_x สูงที่สุด [67-68]

4.2.2 ผลการตรวจวัดโครงสร้างโดยเทคนิค XRD และ EDX



รูปที่ 4.6: สเปกตรัมการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จากชิ้นงาน C เทียบกับฐานข้อมูลสเปกตรัมของ Hexagonal wurtzite ZnO และ Al

ชิ้นงาน C มีปริมาณ ZnO หนาแน่นที่สุดจึงถูกนำมาตรวจวัดเพื่อหาองค์ประกอบทางเคมีโดยเทคนิค XRD และ EDX ส่วนชิ้นงาน A และ B นั้นมีปริมาณของ ZnO น้อยเกินกว่าที่จะตรวจวัดได้ ผลการวัดสเปกตรัมการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของชิ้นงาน C ถูกแสดงในรูปที่ 4.6 ซึ่งแสดงมุมเลี้ยวเบนที่ 31.9° , 34.2° , 36.0° , 44.5° , 47.5° และ 56.5° เมื่อเปรียบเทียบกับฐานข้อมูล JCPDS no. 36-1451 จะพบว่ามุมเลี้ยวเบนแทบทั้งหมดสอดคล้องกับโครงสร้าง ZnO ที่แลตทิซเรียงตัวแบบ Hexagonal Wurtzite มีเพียงมุมเดียวที่ 44.5° ที่อาจเกิดจากแผ่นวางชิ้นงานที่เป็นอะลูมิเนียม JCPDS no. 4-0787



รูปที่ 4.7: สเปกตรัมองค์ประกอบทางเคมีจากชิ้นงาน C

ผลการวัดสเปกตรัม EDX ของชิ้นงานเดียวกันถูกแสดงในรูปที่ 4.7 ซึ่งชี้ให้เห็นว่าสัดส่วนโมลของอะตอม Zn (46.94%) ต่อ O (45.11%) มีค่าประมาณ 1: 1 แสดงถึงการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง Zn กับ O ที่สมบูรณ์เนื่องจากมีอัตราส่วนปริมาณสารสัมพันธ์ (stoichiometric ratio) ที่ใกล้เคียงกับอุดมคติ สัดส่วนของ C (7.94%) ในชิ้นงานแสดงว่า CNTs จากสารตั้งต้น ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยายังคงหลงเหลืออยู่ใน ZnO ที่สังเคราะห์ได้

ผลการทดลอง XRD และ EDX ข้างต้นสอดคล้องกันในผลของ ZnO ที่วัดได้แต่ต่างกันในเรื่องของสารปนเปื้อน สาเหตุมาจากการที่ เทคนิค EDX สามารถเห็นภาพกำลังขยาย ขณะวัด การเลือกตำแหน่งในการวัด จึงทำได้อย่างแม่นยำ สัญญาณที่พบจึงเกิดจากโครงสร้างนาโนเท่านั้น ไม่พบอะลูมิเนียมจากแท่นวางชิ้นงานแต่อย่างใด แต่เทคนิค XRD ไม่สามารถเห็นภาพกำลังขยาย ขณะวัดได้ความแม่นยำในการเลือกตำแหน่งในการวัดจึงขึ้นกับผู้เตรียมชิ้นงาน ความคลาดเคลื่อนของตำแหน่งจึงเกิดขึ้นได้ทำให้พบค่ายอดของอะลูมิเนียมที่เกิดจากแท่นวางชิ้นงานและค่ายอดของ C ที่มีปริมาณน้อยจึงไม่สามารถตรวจพบได้

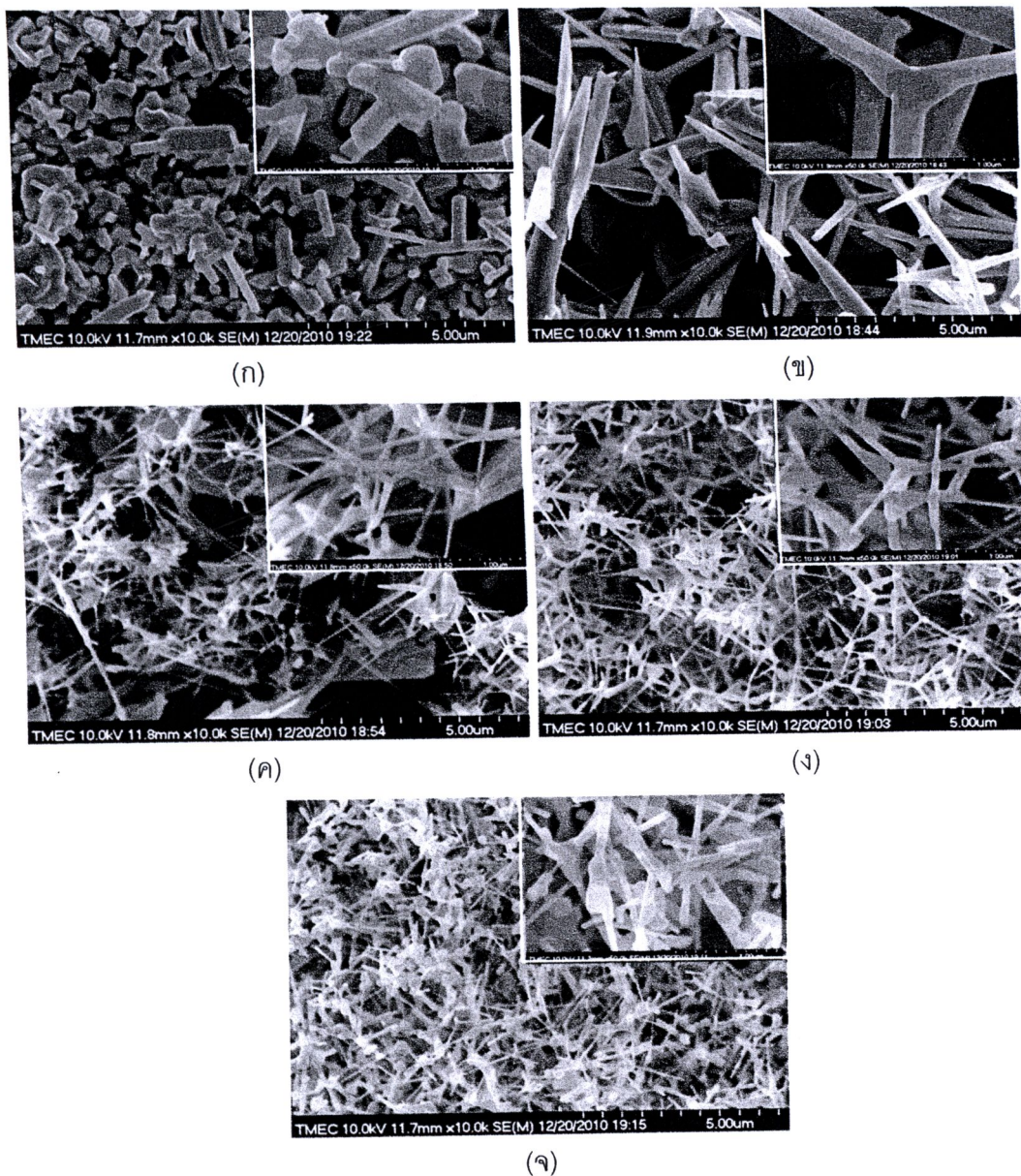
4.3 ผลของการเปลี่ยนแปลงก๊าซปฏิกิริยา

ก๊าซปฏิกิริยาที่ปล่อยเข้ามาในขั้นตอนสุดท้ายมีผลกระทบต่อโครงสร้างนาโน ZnO ที่สังเคราะห์ได้ หัวข้อนี้รายงานผลการสังเคราะห์โครงสร้างนาโน ZnO เมื่อก๊าซปฏิกิริยา เป็น ออกซิเจน, Air Zero, Air Zero ที่ผ่านน้ำอุณหภูมิ 35°C, 45°C และ 55°C ดังสรุปในตารางที่ 4.1 ก๊าซปฏิกิริยา Air Zero ประกอบด้วยก๊าซไนโตรเจน 78 %, ก๊าซออกซิเจน 21 % และที่เหลือต่ำกว่า 1 % ประกอบด้วยก๊าซเฉื่อยต่างๆ เช่น He, Ne, Ar, Kr, Xe โดยปราศจากความชื้นและสารจำพวก ไฮโดรคาร์บอน ZnO ที่สังเคราะห์ได้จากก๊าซปฏิกิริยาทั้ง 5 เงื่อนไข ถูกนำไปวิเคราะห์โดยเทคนิค SEM, XRD, EDX, PL และลักษณะสมบัติกระแส-แรงดัน ดังรายละเอียดต่อไปนี้

ตารางที่ 4.1: เงื่อนไขการทดลองสำหรับหัวข้อที่ 4.3

การทดลอง เงื่อนไข	ก๊าซปฏิกิริยา
4.3.1	ก๊าซออกซิเจน
4.3.2	Air Zero
4.3.3	Air Zero + น้ำอุณหภูมิ 35°C
4.3.4	Air Zero + น้ำอุณหภูมิ 45°C
4.3.5	Air Zero + น้ำอุณหภูมิ 55°C

4.3.1 ผลการตรวจวัดโครงสร้างโดยเทคนิค SEM



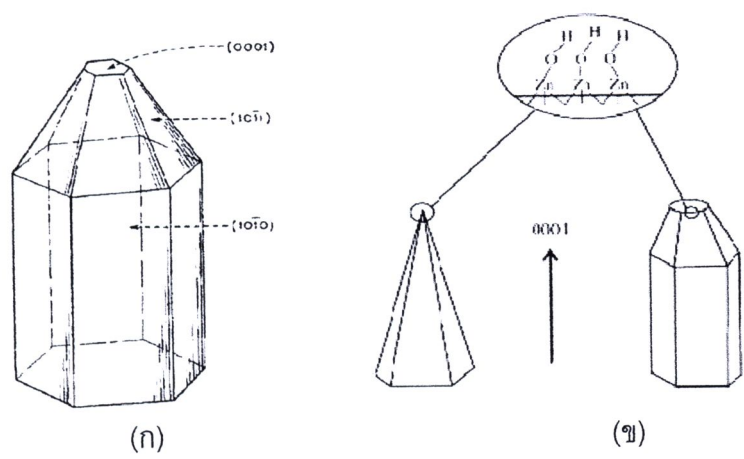
รูปที่ 4.8: ภาพ SEM ขนาดขยาย 10,000 เท่า (รูปใหญ่) และ 50,000 เท่า (รูปขยาย) ของ ZnO ที่เกิดจากก๊าซปฏิกิริยา (ก) ออกซิเจน, (ข) Air Zero, Air Zero ผ่านน้ำอุณหภูมิ (ค) 35°C, (ง) 45°C และ (จ) 55°C

ในการเตรียมโครงสร้างนาโน ZnO ที่เตรียมโดยกระบวนการขนถ่ายเฟสไอโดยใช้สารผสม ZnO/CNTs ลักษณะโครงสร้างนาโน ZnO จะขึ้นกับชนิดของก๊าซปฏิกิริยาที่เข้าไปทำปฏิกิริยากับนิวเคลียสที่ก่อตัวเป็นรูปร่างต่างๆ จาก Zn และ ZnO_x ที่ได้จากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นก่อนจะปล่อยก๊าซ

ปฏิกิริยาเข้ามาระหว่างสารผสม ZnO/CNTs ดังแสดงในการทดลองที่ 4.1 และ 4.2 เมื่อปริมาณของออกซิเจนสูงที่สุดคือก๊าซ ปฏิกิริยาออกซิเจน โครงสร้างที่สังเกตได้มีลักษณะหกเหลี่ยมตั้งแต่แกนกลางจนถึงปลายและโครงสร้างที่มีขนาดใหญ่อยู่โดยรอบ ดังแสดงในรูปที่ 4.8(ก) จนกระทั่งลดปริมาณของออกซิเจนลงเป็นก๊าซปฏิกิริยา Air Zero โครงสร้างที่สังเกตได้มีลักษณะแท่งเรียวยาวแหลมดังแสดงในรูปที่ 4.8(ข) จากนั้นเพิ่มผลของความชื้นเป็นก๊าซปฏิกิริยา Air Zero ผ่านน้ำอุณหภูมิ 35°C โครงสร้างที่สังเกตได้มีลักษณะเรียวยาวแหลม , ขนาดเล็กและยังสามารถสังเกตโครงสร้างขนาดใหญ่อยู่ลึกลงไปดังแสดงในรูปที่ 4.8(ค) สุดท้ายเมื่อเพิ่มปริมาณความชื้นเป็นก๊าซปฏิกิริยา Air Zero ผ่านน้ำอุณหภูมิ 45°C และ 55°C โครงสร้างที่สังเกตได้โดยรวมมีขนาดเล็กเช่นเดียวกันแต่มีปริมาณโครงสร้างขนาดเล็กเพิ่มมากขึ้นดังแสดงในรูปที่ 4.8(ง)-4.8(จ) ตามลำดับ

ปริมาณของออกซิเจนที่เข้าไปทำปฏิกิริยาเป็นตัวแปรสำคัญต่อลักษณะโครงสร้างนาโน ZnO เมื่อมีปริมาณออกซิเจนสูงจะสามารถเกิดการออกซิเดชันที่สมบูรณ์กับ Zn หรือ ZnO_x ได้มากที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับก๊าซปฏิกิริยาอื่นๆ โครงสร้างที่สังเกตได้จึงมีลักษณะหกเหลี่ยมคล้ายโครงผลึกที่สมบูรณ์ของ ZnO (Hexagonal Wurtzite) จนกระทั่งลดปริมาณออกซิเจนลง (ก๊าซปฏิกิริยา Air Zero) โครงสร้างที่สังเกตได้มีลักษณะปลายเรียวยาวแหลม [32]

ผลของความชื้นที่เข้าไปทำปฏิกิริยาส่งผลให้โครงสร้างที่สังเกตได้มีลักษณะเส้นสายหรือแท่งขนาดเล็กซึ่งกลไกการก่อตัวสามารถอธิบายโดยใช้แบบจำลองของ Laudise [69] ดังนี้ โครงสร้างนาโน ZnO เกิดจากอะตอมของ Zn และ O สร้างพันธะขึ้นเป็นทรงสี่หน้ามีการจัดเรียงตัวของอะตอมในแลตทิซแบบ Hexagonal close-packed เกิดแบบชั้นต่อชั้น (layer by layer) เมื่อมีโมเลกุลของ OH ก่อตัวขึ้นเกิดเป็นระนาบ [10-11] รอบศูนย์กลางดังแสดงในรูปที่ 4.9 และระนาบ [0001] ซึ่งเป็นระนาบที่ไม่เสถียรส่งผลให้โครงสร้างนาโน ZnO ที่ได้มีความเร็วในการเกิด (growth velocities) ของ $V_{[0001]} > V_{[10-11]} > V_{[10-10]}$ เกิดเป็นโครงสร้างที่มีลักษณะเรียวยาวและแหลม จนกระทั่งเพิ่มอุณหภูมิสูง เปรียบเสมือนการเพิ่มปริมาณ OH ส่งผลให้โครงสร้างนาโน ZnO บนผิวหน้าของแผ่นฐานเพิ่มขึ้นซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลอง [52,70-72] และงานวิจัยนี้



รูปที่ 4.9: กลไกการเกิดโครงสร้างนาโน ZnO ที่มีผลของ O-H (ก) [52] และ (ข) [69]

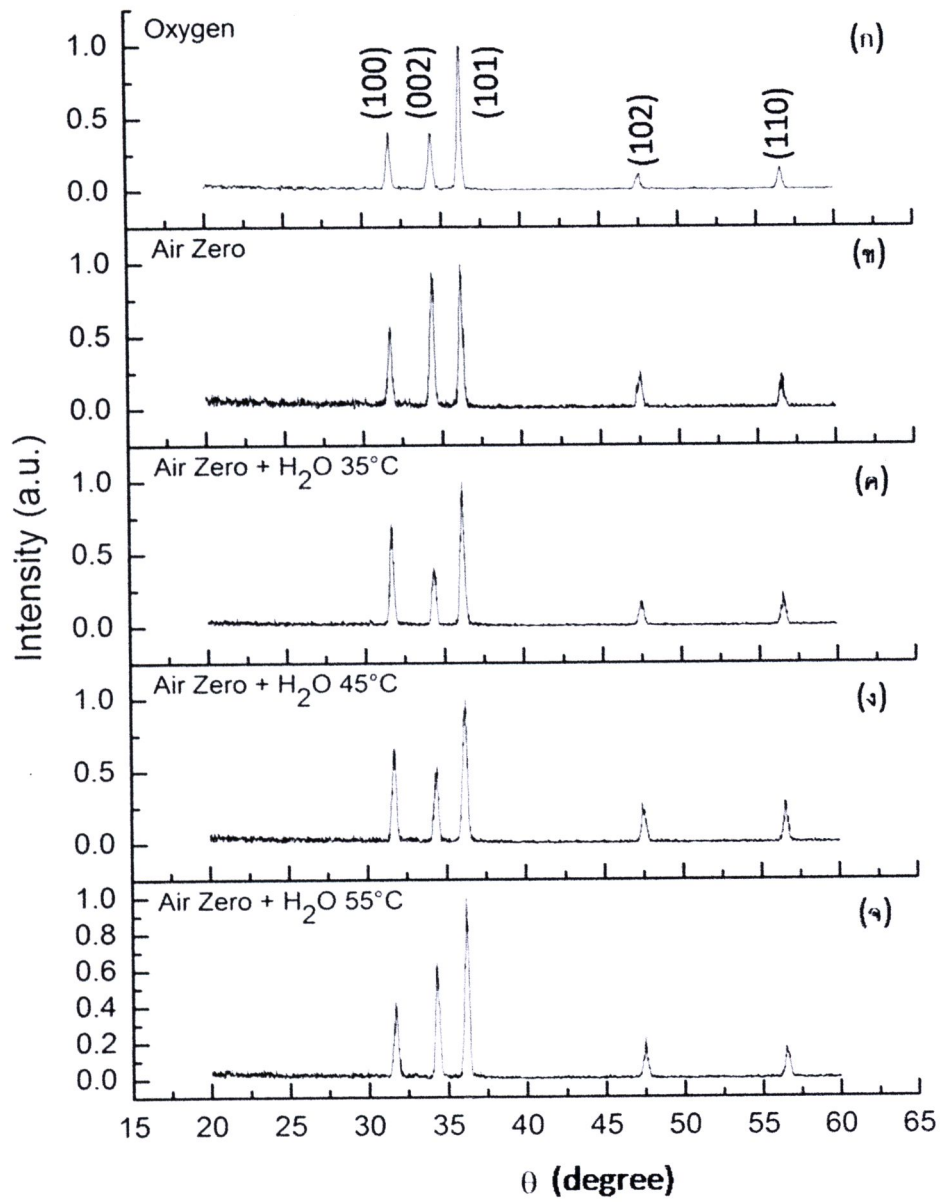
4.3.2 ผลการตรวจวัดโครงสร้างโดยเทคนิค XRD และ EDX

ผลการวัดสเปกตรัมการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์โดยเทคนิค XRD ของชิ้นงานทั้ง 5 ถูกแสดงในรูปที่ 4.10 ซึ่งแสดงมุมเลี้ยวเบนที่ 31.9°, 34.2°, 36.0°, 47.5° และ 56.5° เมื่อเปรียบเทียบกับฐานข้อมูล JCPDS no. 36-1451 พบว่า มุมเลี้ยวเบนทั้งหมดสอดคล้องกับโครงสร้าง ZnO ที่แลตทิซเรียงตัวแบบ Hexagonal Wurtzite ความเข้มของค่ายอดที่เกิดขึ้นในแต่ละระนาบที่แตกต่างกันสามารถอธิบายได้ดังนี้ 1) การจัดเรียงตัวในแต่ละระนาบของ โครงสร้างผลึก (crystallographic orientation), 2) ความไม่เป็นหนึ่งเดียว (non-uniform) ของโครงสร้างผลึกที่เกิดขึ้นบนแผ่นฐาน และ 3) ตำแหน่งของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบชิ้นงาน

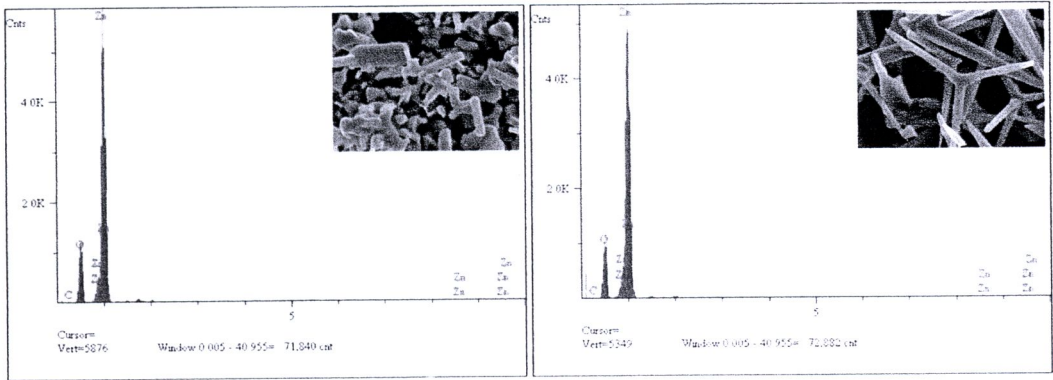
ผลการวัด EDX ของชิ้นงานทั้ง 5 มีปริมาณสัดส่วนอะตอมของธาตุ Zn และ O ดังแสดงในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 : ปริมาณธาตุที่ปรากฏบนชิ้นงานของการทดลองทั้ง 5 เงื่อนไข

รูปที่ 4.11	ก๊าซปฏิกิริยา	Zn (%)	O (%)	Zn:O
(ก)	ออกซิเจน	43.20	56.80	1:1.31
(ข)	Air Zero	48.31	51.68	1:1.06
(ค)	Air Zero ผ่านน้ำอุณหภูมิ 35°C	53.82	46.18	1.16:1
(ง)	Air Zero ผ่านน้ำอุณหภูมิ 45°C	43.56	56.43	1:1.3
(จ)	Air Zero ผ่านน้ำอุณหภูมิ 55°C	44.45	55.55	1:1.24

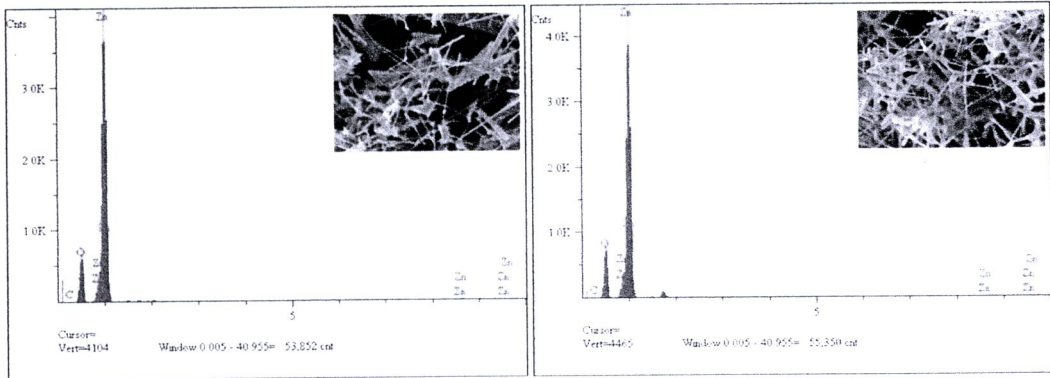


รูปที่ 4.10: สเปกตรัมการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของชั้นงานที่เกิดจากก๊าซปฏิกิริยา (ก) ออกซิเจน, (ข) Air Zero, Air Zero ผ่านน้ำอุณหภูมิ (ค) 35°C, (ง) 45°C และ (จ) 55°C



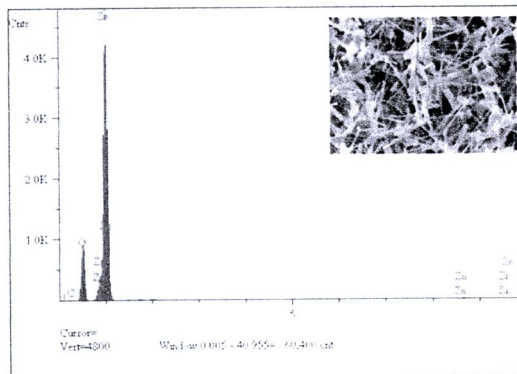
(ก)

(ข)



(ค)

(ง)

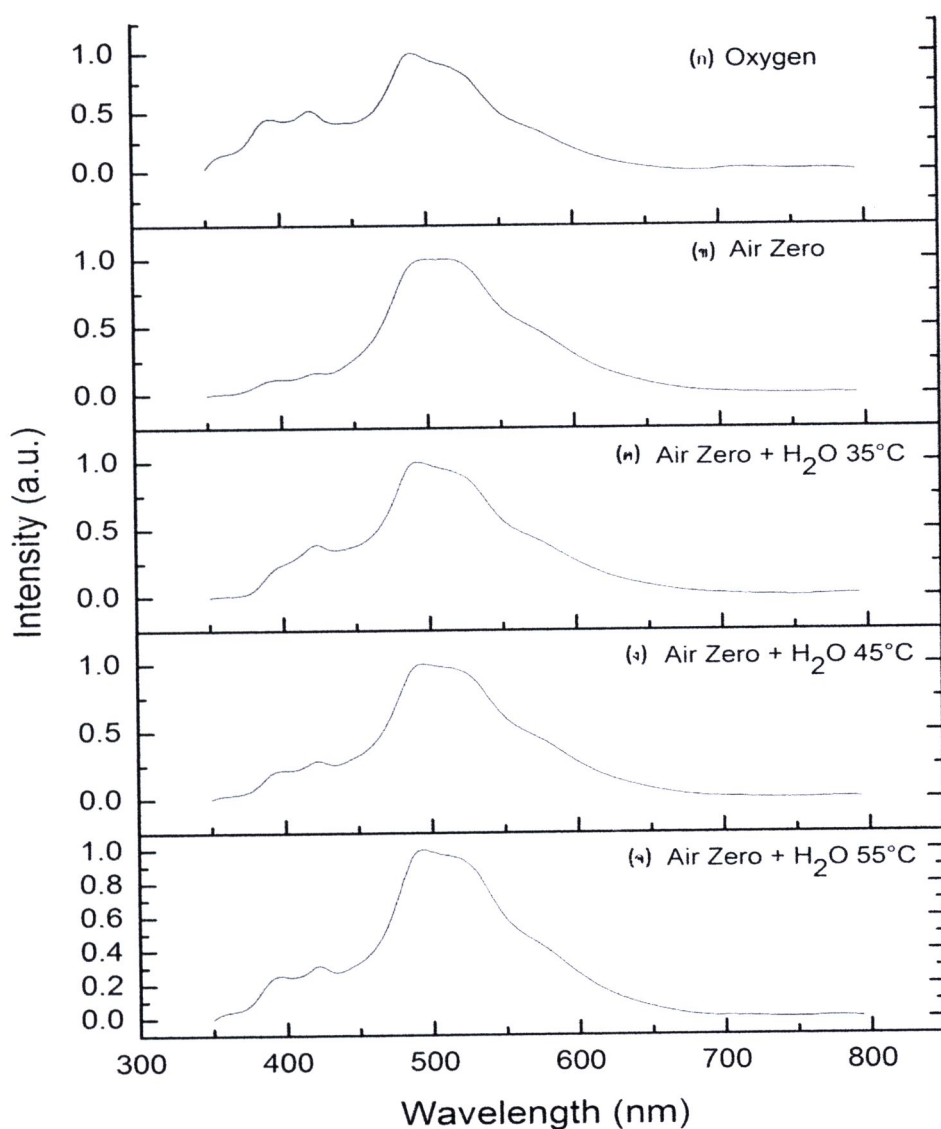


(จ)

รูปที่ 4.11: สเปกตรัมองค์ประกอบทางเคมี (รูปหลัก) และภาพ SEM ขนาดขยาย 20,000 เท่า (รูปแทรก) ของชิ้นงานที่เกิดจาก (ก) ออกซิเจน, (ข) Air Zero, Air Zero ผ่านน้ำอุณหภูมิ (ค) 35°C, (ง) 45°C และ (จ) 55°C

4.3.3 ผลการตรวจวัดสมบัติทางแสงโดยเทคนิค PL

ผลการตรวจวัดสมบัติทางแสงโดยเทคนิค PL ของชิ้นงานทั้ง 5 ถูกแสดงในรูปที่ 4.12 (ก)-(จ) โดยชิ้นงานทั้ง 5 ต่างมีค่ายอดในช่วงความยาวคลื่นเดียวกันดังนี้ 1) แสงม่วงน้ำเงินที่มีความยาวคลื่น 390 nm, 2) แสงสีน้ำเงินที่มีความยาวคลื่น 420 nm และ 3) แสงสีเขียวช่วงกว้างที่มีความยาวคลื่น 490-530 nm



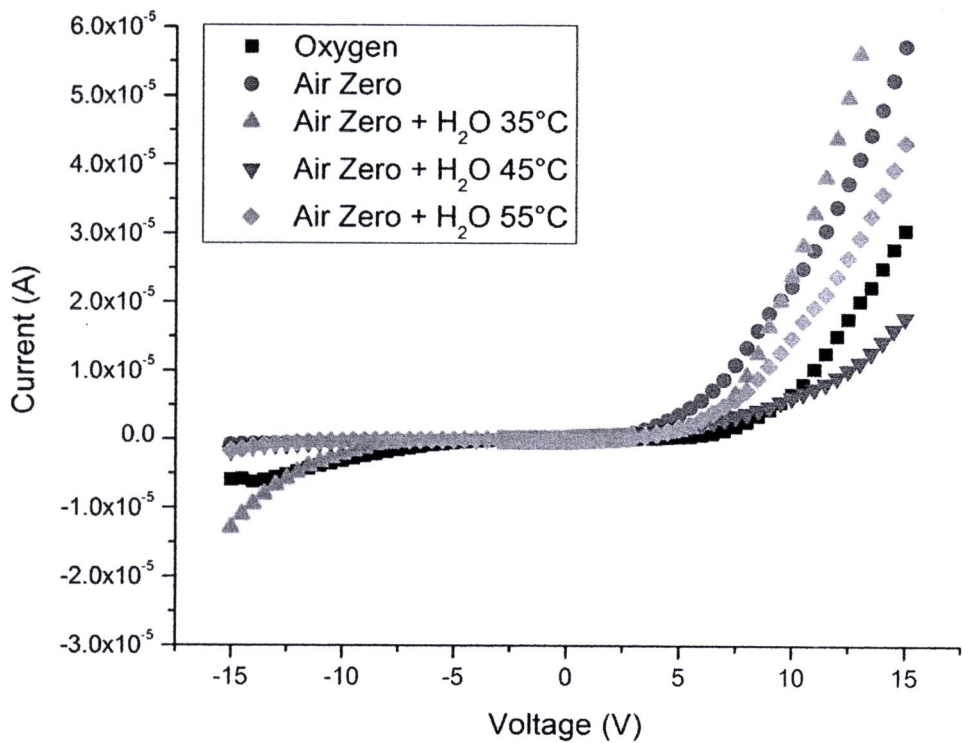
รูปที่ 4.12: สเปกตรัมการเปล่งแสงของชิ้นงานที่เกิดจากก๊าซปฏิกิริยา (ก) ออกซิเจน, (ข) Air Zero, Air Zero ผ่านน้ำอุณหภูมิ (ค) 35°C, (ง) 45°C และ (จ) 55°C

แสงที่ตรวจวัดได้ ณ ความยาวคลื่นช่วง 390 nm (3.17 eV) เกิดจากการเปล่งแสงจากระดับพลังงานที่อยู่ใกล้กับค่าช่องว่างแถบพลังงานหรือเกิดจาก exciton ซึ่งพบได้โครงสร้างเนื่องจากมีพลังงานยึดเหนี่ยว (60 meV) สูงกว่าที่อุณหภูมิห้อง (26 meV) [39,63,71,73] แสงที่ตรวจวัดได้ในช่วงความยาวคลื่น 420 nm (2.95 eV) สามารถอธิบายได้จากแบบจำลองของ Sun [38] รูปที่ 2.9 หัวข้อ 2.2 เกิดจากการเปลี่ยนแปลงจากระดับพลังงาน ของ $\text{Zn}^{i\circ}$ สู่แถบเวเลนซ์ กล่าวได้ว่าปริมาณของ $\text{Zn}^{i\circ}$ มีค่าสูงเมื่อ Zn เกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนปริมาณมาก (ก๊าซปฏิกิริยาออกซิเจน) ส่งผลให้เกิดค่ายอดสูงที่ความยาวคลื่น 420 nm จนกระทั่งลดปริมาณ ออกซิเจนลง (ก๊าซปฏิกิริยา Air Zero) ค่ายอดที่ 420 nm ก็ลดลงเช่นกัน จากนั้นค่ายอดที่ 420 nm จะค่อยๆ เพิ่มขึ้นอีกครั้งเมื่อปริมาณของออกซิเจนสูงขึ้นเนื่องจากความชื้นที่ใส่เข้าไปคือก๊าซปฏิกิริยา Air Zero ผ่านน้ำที่อุณหภูมิ 35, 45 และ 55°C ตามลำดับ

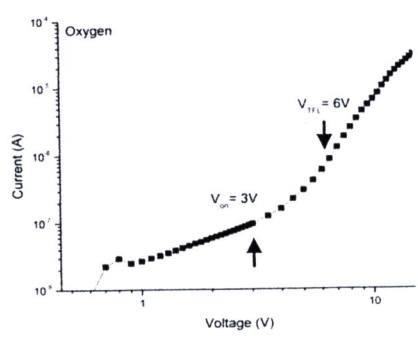
การเปล่งแสงสีเขียวช่วงกว้างที่ความยาวคลื่น 490-530 nm (2.47-2.37 eV) สามารถอธิบายได้โดยการเกิดจากการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานที่เกิดจากจุดบกพร่องของโครงสร้างดังนี้ 1) จากแถบการนำไปสู่ระดับพลังงาน $\text{O}^{i\circ}$ (2.47 eV หรือ 490 nm) หรือ O_{Zn} (2.37 eV หรือ 530nm) และ 2) ระดับพลังงานที่เกิดจาก $\text{V}_{\text{O}}\text{Zn}^{i\circ}$ ไปสู่แถบเวเลนซ์ (2.4 eV หรือ 516 nm) จากเงื่อนไขการทดลองสามารถพิจารณาได้ว่า เมื่อใช้ก๊าซปฏิกิริยาที่มีปริมาณออกซิเจนสูงคือก๊าซปฏิกิริยาออกซิเจน ส่งผลให้เกิด $\text{O}^{i\circ}$ ค่ายอดที่ความยาวคลื่นที่ 490 nm จึงปรากฏชัด จากนั้นเมื่อลดปริมาณออกซิเจนเป็นก๊าซปฏิกิริยา Air Zero ค่ายอดที่ความยาวคลื่น 490 nm จึงลดลง จนกระทั่งเพิ่มปริมาณของออกซิเจนด้วยก๊าซปฏิกิริยา Air Zero ผ่านน้ำที่อุณหภูมิ 35, 45 และ 55°C ค่ายอดที่ความยาวคลื่น 490 nm จะค่อยๆ ปรากฏขึ้นเด่นชัดอีกครั้ง ในส่วนของค่ายอดที่ความยาวคลื่น 530 nm ที่เกิดจาก O_{Zn} สามารถสังเกตได้ในทุกเงื่อนไขของการทดลองซึ่งเป็นตัวบ่งชี้ถึงความไม่เป็นระเบียบในการจัดเรียงอะตอมของโครงสร้างนาโน ZnO ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลอง [65,70,74-77] ที่กล่าวถึงการออกซิเดชันในบรรยากาศที่มีออกซิเจนปริมาณสูงส่งผลให้เกิดความไม่เป็นระเบียบในโครงสร้างปรากฏเป็นค่ายอดช่วงความยาวคลื่นแสงสีเขียว

4.3.4 ผลการตรวจวัดลักษณะสมบัติกระแส-แรงดัน

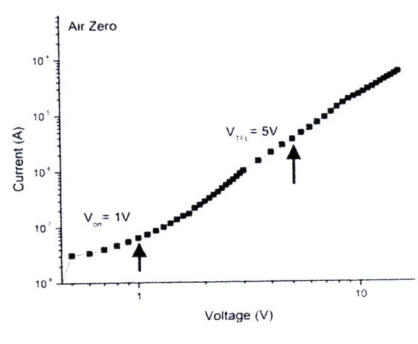
ลักษณะสมบัติกระแส-แรงดันของชิ้นงานทั้ง 5 ที่อุณหภูมิห้องภายใต้บรรยากาศ 1 atm ถูกแสดงในรูปที่ 4.13 กระแสในช่วงแรกจะค่อยๆ เพิ่มขึ้นกับแรงดัน $V_{on-measure}$ คือค่า V_{on} ที่ได้จากการทดลองนี้ซึ่งมีค่า $\approx 1-3$ V และกระแสจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว หลังจากนั้นที่ $V_{TFL-measure}$ คือค่าที่ V_{TFL} ได้จากการทดลองนี้มีค่า $\approx 5-8$ V อัตราการเพิ่มขึ้นของกระแสจะแปรผันตาม V^2 โดยแรงดัน $V_{on-measure}$ และ $V_{TFL-measure}$ ได้กล่าวไว้ในหัวข้อ 3.2.5 ในการกำหนดค่ากราฟกระแส-แรงดันจากรูปที่ 4.13 ได้ถูกวาดใหม่โดยแสดงแบบ log-log ดังรูปที่ 4.14



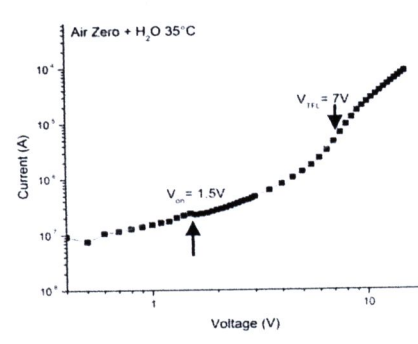
รูปที่ 4.13: กราฟลักษณะสมบัติกระแส-แรงดันของชิ้นงานที่เกิดจากก๊าซปฏิกิริยาออกซิเจน (■), Air Zero (●), Air Zero ผ่านน้ำอุณหภูมิ 35°C (▲), 45°C (▼) และ 55°C (◆)



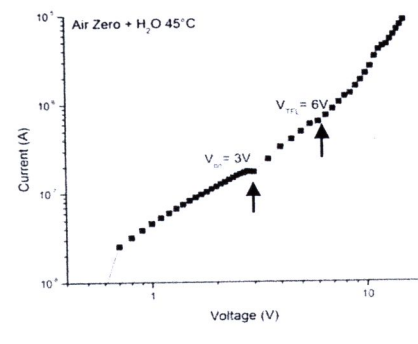
(ก)



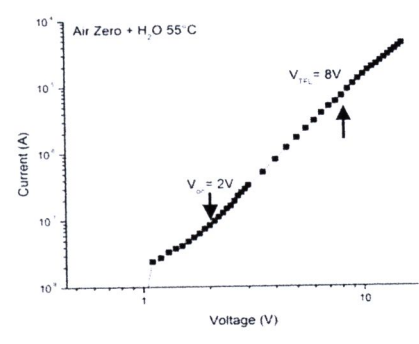
(ข)



(ค)



(ง)



(จ)

รูปที่ 4.14: กราฟลักษณะสมบัติกระแส-แรงดัน plot แบบ log-log ของชิ้นงานที่เกิดจากก๊าซปฏิกิริยา (ก) ออกซิเจน, (ข) Air Zero, Air Zero ผ่านน้ำอุณหภูมิ (ค) 35°C, (ง) 45°C และ (จ) 55°C

ตารางที่ 4.3: ผลของก๊าซปฏิกิริยาที่มีต่อ $V_{TFL-measure}$

ก๊าซปฏิกิริยา	$V_{TFL-measure}$ (V)
ออกซิเจน	6
Air Zero	5
Air Zero ผ่านน้ำอุณหภูมิ 35°C	7
Air Zero ผ่านน้ำอุณหภูมิ 45°C	6
Air Zero ผ่านน้ำอุณหภูมิ 55°C	8

ค่าที่ได้จากกราฟกระแส-แรงดันในรูปที่ 4.13 จากการไบแอสไปข้างหน้าและย้อนกลับ ไม่สมมาตรกัน เนื่องจากความไม่สมมาตรของโครงสร้างนาโน ZnO, การเชื่อมต่อ (coupling) ระหว่างแผ่นฐานและ ZnO ที่ต่างกันทั้ง 2 ด้าน, เกิดจาก charging effects ซึ่งส่งผลให้การนำไฟฟ้าทั้งสองทิศทางแตกต่างกัน [78-79]

ค่า $V_{TFL-measure}$ ที่เกิดจากก๊าซปฏิกิริยาต่างๆ ถูกแสดงในตารางที่ 4.2 ค่า $V_{TFL-measure}$ ที่สูง บ่งบอกถึง ปริมาณ ของระดับการดักจับอิเล็กตรอน แบบเดี่ยวภายในวัสดุ (single trap concentrations) ดังสมการ

$$V_{TFL-measure} = \frac{n_t q d^2}{2 \epsilon \epsilon_0} \tag{3.1ข}$$

พบว่าค่า $V_{TFL-measure}$ ที่เกิดจากก๊าซปฏิกิริยา Air Zero ผ่านน้ำอุณหภูมิ 55°C, Air Zero ผ่านน้ำอุณหภูมิ 45°C, ก๊าซออกซิเจน และ Air Zero ผ่านน้ำอุณหภูมิ 35°C, Air Zero มีค่า 8, 7, 6 และ 5 ตามลำดับ หากพิจารณาว่า $V_{TFL-measure}$ แปรผันตาม ความเข้มข้น ของกับดักพาหะ (trap concentration) เพียงอย่างเดียวพบว่าค่า $V_{TFL-measure}$ มากส่งผลให้ค่า n_t มีปริมาณมาก ค่า $V_{TFL-measure}$ จากการทดลองเงื่อนไขต่างๆ แตกต่างไปจากผลการทดลองของ [42-43] ซึ่งมีค่าประมาณ 1 V อาจเกิดได้จาก 1) ความไม่สม่ำเสมอของฟิล์ม ในแต่ละตำแหน่ง, 2) ความหนาของฟิล์ม (d) ที่อยู่บนแผ่นฐานในแต่ละการทดลอง นั้นไม่เท่ากัน, 3) ความต้านทานของ Si ที่นำมาใช้ประกบกับ ZnO อีกข้างหนึ่งส่งผลให้เกิดความต่างศักย์ตกคร่อมสูง ค่า $V_{TFL-measure} \approx V_{TFL} + 2V_{Si}$ ที่ได้จึงสูงกว่าความเป็นจริงเนื่องจากมีผลของความต้านทานของ Si

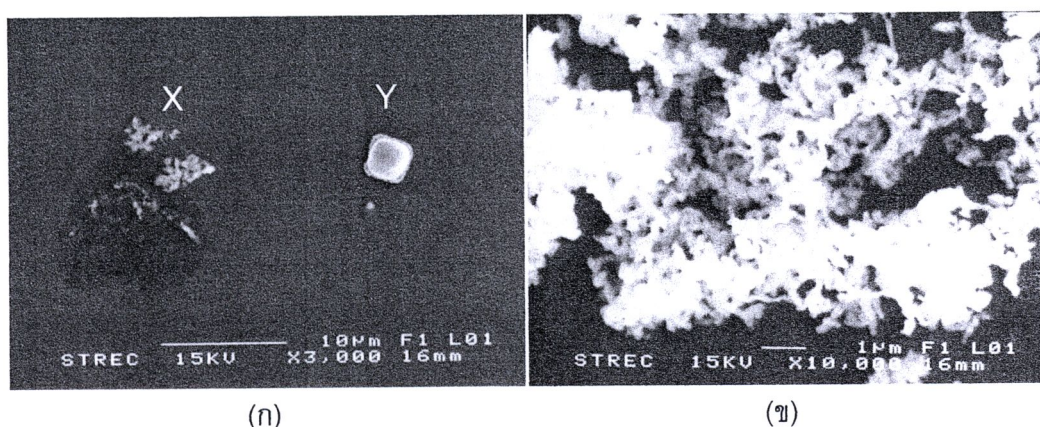
การคำนวณด้วยทฤษฎีของ Mott-Gurney และ Lampert-Mark นั้นเป็นการประมาณในเบื้องต้นสำหรับการหาปริมาณกับดักชนิดเดี่ยว แต่ในความเป็นจริงกับดักภายในชิ้นงานสามารถเกิดได้จากระดับพลังงาน หลายระดับ ซึ่งการคำนวณจะต้องอาศัยคณิตศาสตร์ที่มีความซับซ้อน [80-81]

4.4 ผลกระทบจากสารตั้งต้นที่ถูกปนเปื้อนด้วย uC

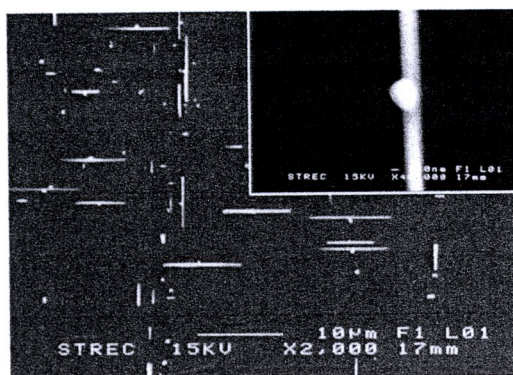
การปนเปื้อนในระหว่างกระบวนการสังเคราะห์เป็นสิ่งที่เกิดขึ้นได้ง่ายและเป็นสิ่งที่ไม่ต้องการเนื่องจากทำให้คุณสมบัติของสิ่งประดิษฐ์เปลี่ยนแปลงไปจากเดิม การเตรียมโครงสร้างนาโน ZnO ในหัวข้อนี้อัตราการไหลของก๊าซปฏิกิริยา Air Zero ผ่านน้ำที่อุณหภูมิ 37 และ 39°C ถูกควบคุมโดย mass flow controller ผ่านโปรแกรมคอมพิวเตอร์ VbaLIEW ที่อัตราการไหล 500 sccm เป็นเวลา 15 วินาที

4.4.1 ผลการตรวจวัดโครงสร้างโดยเทคนิค SEM

โครงสร้างนาโน ZnO สามารถเกาะติดบนแผ่นฐานได้น้อยมากเมื่อควบคุมอัตราการไหลของก๊าซปฏิกิริยาด้วย mass flow controller ดังแสดงในรูปที่ 4.15 และ 4.16 โครงสร้างที่สังเกตได้มีลักษณะเส้นสาย (ตำแหน่ง X), โครงสร้างลักษณะสี่เหลี่ยม (ตำแหน่ง Y) ดังแสดงในรูปที่ 4.15(ก) และโครงสร้างคล้ายท่อขนาด 1-8 μm ดังแสดงในรูปที่ 4.16 ซึ่งโครงสร้างสี่เหลี่ยมและท่อตรงขนาดยาวไม่ค่อยพบเห็นใน ZnO จึงทำการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมี จากการทดลองทั้งสองเงื่อนไขได้ผลดังนี้

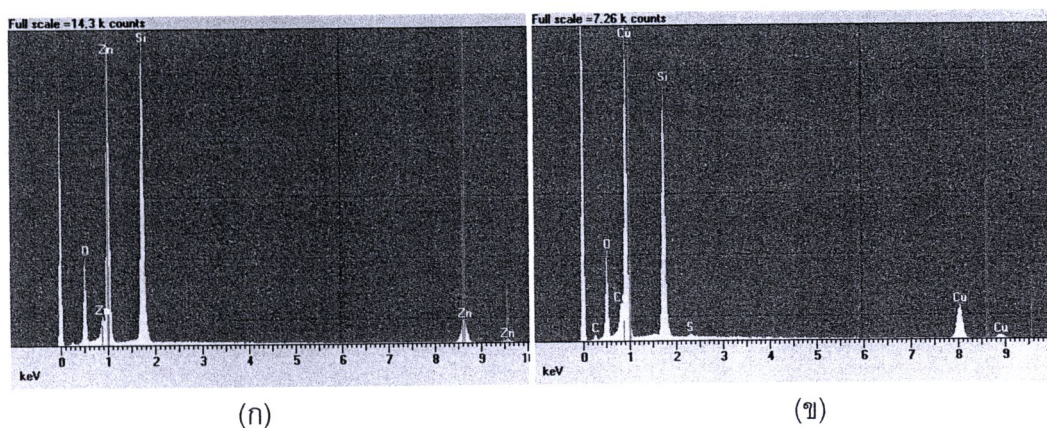


รูปที่ 4.15: ภาพ SEM ของ ZnO ที่เกิดจากก๊าซปฏิกิริยา Air Zero ผ่านน้ำอุณหภูมิ 37°C ขนาดขยาย (ก) 3,000 เท่า และ ภาพขยายสำหรับตำแหน่ง X (ข) 10,000 เท่า

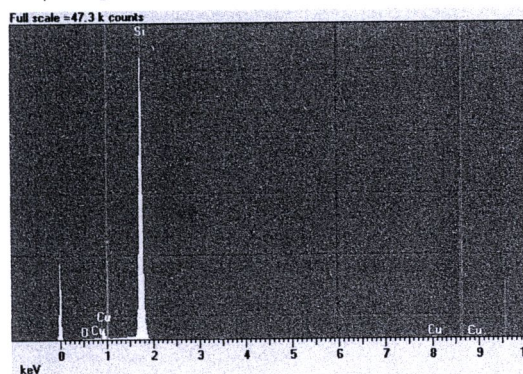


รูปที่ 4.16: ภาพ SEM ขนาดขยาย 2,000 เท่า (รูปใหญ่) และ 40,000 เท่า (รูปขยาย) ของ ZnO ที่เกิดจากก๊าซปฏิกิริยา Air Zero ผ่านน้ำอุณหภูมิ 39°C

4.4.2 ผลการตรวจวัดโครงสร้างโดยเทคนิค EDX



รูปที่ 4.17: สเปกตรัมองค์ประกอบทางเคมีของ ZnO ที่เกิดจากก๊าซปฏิกิริยา Air Zero ผ่านน้ำอุณหภูมิ 37°C ที่ตำแหน่ง (ก) X และ (ข) Y



รูปที่ 4.18: สเปกตรัมองค์ประกอบทางเคมีของ ZnO ที่เกิดจากก๊าซปฏิกิริยา Air Zero ผ่านน้ำอุณหภูมิ 39°C ที่มีโครงสร้างลักษณะคล้ายท่อ

ผลการวัดสเปกตรัม EDX ของชิ้นงานที่เกิดจาก ก๊าซปฏิกิริยา Air Zero ผ่านน้ำอุณหภูมิ 37°C ที่มีโครงสร้างลักษณะเส้นสาย (ตำแหน่ง X) และสี่เหลี่ยม (ตำแหน่ง Y) ถูกแสดงในรูปที่ 4.17(ก) และ 4.17(ข) ตามลำดับ และผลการวัดสเปกตรัม EDX ของชิ้นงานที่เกิดจากก๊าซปฏิกิริยา Air Zero ผ่านน้ำอุณหภูมิ 39°C ที่มีโครงสร้างลักษณะคล้ายท่อถูกแสดงในรูปที่ 4.18

องค์ประกอบทางเคมีที่สังเกตได้จากโครงสร้างลักษณะเส้นสายถูกยืนยันว่าเป็นโครงสร้าง ZnO ด้วยค่ายอดของ Si ซึ่งมาจากแผ่นฐาน, Zn และ O ตามลำดับ, โครงสร้างลักษณะสี่เหลี่ยม และท่อถูกยืนยันว่าเป็นโครงสร้าง CuO ด้วยค่ายอดของ Si, Cu, O และ C ตามลำดับ ซึ่งการจัดเรียงท่อทองแดงใน 2 ทิศทางเป็นสิ่งที่ไม่คาดคิด และต้นตอของการเกิดยังไม่มีรายงานมาก่อน

การปนเปื้อนในระหว่างกระบวนการสังเคราะห์เป็นสิ่งที่ไม่ต้องการเนื่องจากทำให้สิ่งประดิษฐ์ที่ได้มีคุณสมบัติเปลี่ยนไปกระบวนการตรวจสอบจึงเป็นสิ่งสำคัญเพื่อกำจัดการปนเปื้อนออกไป จากสเปกตรัมองค์ประกอบทางเคมีพบว่าสามารถพบปริมาณ Cu และ C ควบคู่กันจึงทำการสอบถามถึง กระบวนการผลิต CNTs พบว่า CNTs ได้ถูกสังเคราะห์ขึ้นด้วยวิธีการเดียวกับงานวิจัยของ [17] แต่สิ่งที่แตกต่างกันคือเบ้าหลอมที่ใช้ในการสังเคราะห์ซึ่งในที่นี้ทำมาจากทองแดงเป็นไปได้ว่าในกระบวนการสังเคราะห์ CNTs อาจมีทองแดงปนเปื้อนมาจากเบ้าหลอม