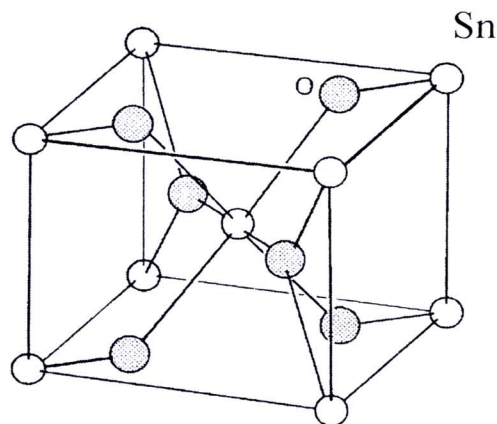


บทที่ 2
การตรวจเอกสาร

2.1 ทิน (IV) ออกไซด์ (SnO₂)

ทิน (IV) ออกไซด์ หรือ สแตนนิกออกไซด์ (Stannic oxide, SnO₂) เป็นสารประกอบออกไซด์ของโลหะดีบุก เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (*n*-type semiconductor) โดยปกติทินออกไซด์มีแถบช่องว่างพลังงาน (band gap energy, E_g) กว้างประมาณ 3.8 eV- 4.0 eV [3] โครงสร้างผลึกของ SnO₂ เป็นแบบเตตระโกนอลรูไทล์ (Rutile tetragonal structure) โครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอลรูไทล์ (รูปที่ 2.1) ของ SnO₂ มี Sn⁴⁺ จัดเรียงตัวแบบ Body centre cubic มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 6 และอยู่ภายใต้สนามออกตะฮีดรอลของไอออน O²⁻ โดยที่ไอออน O²⁻ บรรจุอยู่ที่ตำแหน่งผิวหน้าของหน่วยเซลล์ 4 ไอออน และอยู่ภายในหน่วยเซลล์ 2 ไอออน มีพารามิเตอร์แลตทิต a และ b เท่ากับ 4.737 Å, c เท่ากับ 3.185 Å และมีมุม $\alpha = \beta = \gamma$ เท่ากับ 90 องศา ปริมาตรหน่วยเซลล์เท่ากับ 71.5 Å³ (ICSD 414145)



รูปที่ 2.1 โครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ (Rutile)

ตาราง 2.1 รัศมีไอออนของโลหะทรานซิชันในสนามออกตะฮีดรอล [4]

ไอออน	รัศมี	ไอออน	รัศมี	ไอออน	รัศมี
Mn ⁴⁺ (d ³)	0.53 Å	Fe ²⁺ (d ⁶ -hs)	0.78 Å	Co ³⁺ (d ⁶ -hs)	0.61 Å
Mn ³⁺ (d ⁴ -hs*)	0.65 Å	Fe ³⁺ (d ⁵ -ls)	0.55 Å	Co ⁴⁺ (d ⁵ -hs)	0.53 Å
Mn ³⁺ (d ⁴ -ls*)	0.58 Å	Fe ³⁺ (d ⁵ -hs)	0.645 Å	Sn ⁴⁺	0.69 Å
Cr ⁴⁺ (d ²)	0.41 Å	Fe ⁴⁺ (d ⁴)	0.585 Å	O ²⁻	1.32 Å
Cr ⁴⁺ (d ²)	0.55 Å	Co ²⁺ (d ⁷ -ls)	0.65 Å		
Cr ³⁺ (d ³)	0.61 Å	Co ²⁺ (d ⁷ -hs)	0.745 Å	ls คือ low spin	
Fe ²⁺ (d ⁶ -ls)	0.61 Å	Co ³⁺ (d ⁶ -ls)	0.545 Å	hs คือ high spin	

2.2 วัสดุ DMS

การจัดการกระจายตัวของสปิน ภายในสารกึ่งตัวนำ หรือที่เรียกว่า “สปินทรอนิกส์” (Spintronic) [5] เป็นบทบาทใหม่ในวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ ที่กำลังได้รับความสนใจศึกษาอยู่ในปัจจุบัน สารประกอบ SnO_2 มีความเป็นไปได้สูงในการใช้ ประจุโฟโตนิก และสปิน ให้ทำงานร่วมกันได้ สารประกอบ SnO_2 เป็นสารกึ่งตัวนำที่มีแถบช่องว่างพลังงานที่กว้าง (3.8 eV ถึง 4.0 eV) อยู่ในช่วงพลังงานของลำแสงอัลตราไวโอเล็ต (UV) และเป็นสารเซมิคอนดักเตอร์ ชนิดเอ็น (n-type semiconductor) การทำให้สารเซมิคอนดักเตอร์ SnO_2 แสดงสมบัติเฟอร์โรแมกเนติก อาจทำได้โดยการเจือ (dope) ด้วยโลหะทรานซิชันอนูกรมที่ 1 (TM)

ปี ค.ศ. 1998 Ohno H. [6] พบว่าฟิล์มบางแกเลียมอาร์เซไนต์เซมิคอนดักเตอร์ (GaAs) ที่เจือด้วยอะตอมแมงกานีส 2 - atomic% ที่เตรียมโดยเทคนิค Molecular Beam Epitaxy (MBE) แสดงสมบัติเฟอร์โรแมกเนติก และมี $T_C \sim 110$ K แต่อย่างไรก็ตามค่า T_C ยังต่ำกว่าอุณหภูมิห้องมาก อีกทั้งการขึ้นรูปให้อยู่ในรูปของฟิล์มบาง (เพื่อที่จะนำไปใช้ประโยชน์ได้จริง) ทำได้ยากและมีต้นทุนสูง ทำให้มีการหันมาสนใจศึกษาสารเซมิคอนดักเตอร์ที่อยู่ในรูปของสารประกอบออกไซด์ เช่น ZnO , TiO_2 หรือ SnO_2 นอกจากนั้น ในปี ค.ศ.1998 Dietl et al. [7] รายงานผลจากการคำนวณ แสดงให้เห็นว่าสารประกอบออกไซด์เซมิคอนดักเตอร์ ZnO สามารถมีสมบัติเฟอร์โรแมกเนติกที่อุณหภูมิเหนืออุณหภูมิห้องได้

ปี ค.ศ. 1999 Fukumura T. และคณะ [8] เป็นกลุ่มแรกที่เตรียมสารประกอบออกไซด์เซมิคอนดักเตอร์ที่มีโลหะ TM เจืออยู่ เตรียมฟิล์มบางของ $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ ($x < 0.35$) โดยเทคนิค pulsed-laser deposition (PLD) และศึกษาสมบัติการนำไฟฟ้าและสมบัติแมกนีโตรีซิสแตนซ์ในช่วงอุณหภูมิ 5 - 300 K พบว่าฟิล์มบาง $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ เป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดัดลอดช่วงอุณหภูมิดังกล่าว ในขณะที่สมบัติแมกนีโตรีซิสแตนซ์พบเฉพาะที่อุณหภูมิต่างๆ โดยทั้งนี้จะเห็นได้ว่ายังไม่มีการรายงานเกี่ยวกับสมบัติเฟอร์โรแมกเนติกของสารประกอบนี้

หลังจากนั้นได้มีรายงานการเตรียมสารประกอบของ ZnO ที่มีโลหะ TM ต่างๆ เป็นตัวเติม ตามมาหลายงาน [9, 10, 11, 12, 13, 14, 15] โดยมีการรายงานทั้งที่พบและไม่พบสมบัติเฟอร์โรแมกเนติกในสารประกอบเหล่านี้ ในกลุ่มที่พบรายงานค่า T_C ตั้งแต่ 30 ถึง 550 K ดังแสดงไว้ในตารางที่ 1

ปี ค.ศ. 2001 Matsumoto Y. และคณะ [16] เป็นกลุ่มแรกที่รายงานการเตรียมและพบสมบัติเฟอร์โรแมกเนติกที่อุณหภูมิห้อง ในฟิล์มบาง Co-doped TiO_2 ที่มีโครงสร้างแบบ anatase ซึ่งหลังจากนั้นก็ยังมีอีกหลายงานที่เตรียมสารประกอบระบบเดียวกันนี้ [17, 18, 19] ทั้งที่อยู่ในรูปของฟิล์มบางและในรูปของผงออกไซด์ ดังสรุปไว้ในตารางที่ 1

ในขณะที่คณะของ Stampe P.A. [18] พบว่าสมบัติเฟอร์โรแมกเนติกที่พบในฟิล์มบาง Co-doped TiO_2 อาจเกิดเนื่องมาจากโลหะโคบอลต์ที่ไม่สามารถเข้าไปแทนที่โลหะไททาเนียมในโครงผลึกได้ โดยที่โลหะโคบอลต์อาจจะอยู่ในรูปอะตอมเดี่ยวหรืออยู่เป็นกลุ่มคลัสเตอร์

แต่ในปี ค.ศ. 2002 Kimura H. และคณะ [20] ได้เตรียมฟิล์มบาง $\text{Sn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ โดยเทคนิค Pulse Laser Deposition (PLD) สารประกอบตัวอย่างเตรียมโดยเทคนิค Solid state reaction พบว่าสมบัติแม่เหล็กของสารประกอบฟิล์มบางนี้เป็นแบบพาราแมกเนติก

ต่อมาในปี ค.ศ. 2003 Ogale S.B. และคณะ [21] เป็นกลุ่มแรกที่รายงานสมบัติเฟอร์โรแมกเนติกของสารประกอบเซมิคอนดักเตอร์ TM-doped SnO_2 โดยพบว่าฟิล์มบาง $\text{Sn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ ที่เตรียมโดยเทคนิค PLD มีอุณหภูมิคูร์สูงถึง 650 K มีค่าแมกเนติกโมเมนต์สุทธิสูงถึง $7.5 \pm 0.5 \mu_B/\text{Co atom}$

ปี ค.ศ. 2004 Coey J.M.D. และคณะ [22] ได้รายงานสมบัติเฟอร์โรแมกเนติกของฟิล์มบาง Fe-doped SnO_2 ที่เตรียมโดยเทคนิค PLD จากผงออกไซด์ที่เตรียมโดยเทคนิค Solid state reaction เผาที่ 1000°C พบว่าฟิล์มบาง $\text{Sn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_2$ มีอุณหภูมิคูร์สูงถึง 610 K และมีค่าแมกเนติกโมเมนต์สุทธิเท่ากับ $1.8 \mu_B/\text{Fe atom}$

Kim E. C. และคณะ [23] ได้รายงาน การศึกษาสมบัติการนำไฟฟ้าของสารประกอบ $\text{Ti}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_2$ ที่เตรียมโดย direct – composition และยังศึกษาลักษณะไอออนของเหล็กที่เข้าไปแทนที่ โดยใช้ Mossbauer spectra พบว่า Fe^{3+} เข้าไปแทนที่ Ti^{4+} จึงทำให้สารประกอบ $\text{Ti}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_2$ แสดงสมบัติพาราแมกเนติก

ปี ค.ศ. 2004 Punnoose A. และคณะ [24] เตรียมผงออกไซด์ $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0.005 \leq x \leq 0.15$) โดยเทคนิคการตกตะกอนร่วม (co-precipitation) มีขนาดของอนุภาคเฉลี่ย 37 nm และพบว่าสารประกอบเซมิคอนดักเตอร์ที่มีปริมาณการแทนที่ของโลหะโคบอลต์ต่ำ ($< 0.15 \text{ atomic\%}$) จะแสดงสมบัติเฟอร์โรแมกเนติกที่อุณหภูมิห้อง โดยพบว่าสารประกอบ $\text{Sn}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{O}_2$ มีอุณหภูมิคูร์ประมาณ 440 K [25]

นอกจากนั้น Fitzgerald C. B. และคณะ [26] ได้รายงานการแสดงผลเฟอร์โรแมกเนติกที่อุณหภูมิห้อง ของสารประกอบ $\text{Sn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ และ $\text{Sn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}$ ที่เตรียมโดยเทคนิค Solid state reaction แต่สารประกอบ $\text{Sn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ แสดงสมบัติพาราแมกเนติก

ปี ค.ศ. 2005 Hong N. H. และคณะ [27] พบว่าฟิล์มบาง $\text{Sn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_2$ ที่เตรียมโดยเทคนิค PLD บนผลึกเดี่ยว LaAlO_3 มีค่าแมกเนติกโมเมนต์สุทธิสูงถึง $6 \mu_B/\text{Cr atom}$ ซึ่งสูงกว่าฟิล์มบางที่เตรียมบนผลึกเดี่ยว SrTiO_3 และ R-cut sapphire ถึง 20 เท่า แสดงให้เห็นว่าการเตรียมสารประกอบมีผลต่อการแสดงผลเฟอร์โรแมกเนติก

Hong N. H. และคณะ ยังพบว่าฟิล์มบาง $\text{Sn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_2$ [28] และ $\text{Sn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_2$ [29] ที่เตรียมโดยเทคนิค PLD บนผลึกเดี่ยว LaAlO_3 , SrTiO_3 และ R-cut sapphire แสดงสมบัติเฟอร์โรแมกเนติกที่อุณหภูมิห้อง โดยมีค่าแมกเนติกโมเมนต์สุทธิสูงถึง $3 \mu_B/\text{V atom}$ และ $2 \mu_B/\text{Ni atom}$ ตามลำดับ

ตาราง 2.3 สารประกอบออกไซด์ที่มีคอนดักเตอร์ที่มีโลหะทรานซิชันเจืออยู่

สารประกอบ	ปริมาณ TM	Substrate	วิธีเตรียม	Growth		T_c (K)	หมายเหตุ	เอกสารอ้างอิง
				temperature (°C)				
ZnO:Co	0.02-0.5	c-Sapphire	PLD	300-700		N/A	สปีนกลาส	[9]
ZnO:Mn	0.01-0.36	c-Sapphire	PLD	610		N/A	พาราแมกเนติก	[10]
ZnO:Ni	0.01-0.25	c-Sapphire	PLD	300-700		N/A	ซูเปอร์พารา- หรือเฟอโรแมกเนติก	[11]
ZnO:V	0.05-0.15	c-Sapphire	PLD	300		>350	0.5 μ_B/V	[12]
ZnO:Mn	0-0.3	c-Sapphire	PLD			>30-45	0.15-0.17 μ_B/Mn	[13]
ZnO:(Fe, Cu)	0-0.1		Solid state reaction	897		550	0.75 μ_B / Fe	[14]
ZnO:Mn	0.01-0.1		Solid state reaction	500-900		>420	0.16 μ_B/Mn	[15]
Anatase TiO ₂ :Co	<0.08	LaAlO ₃ , SrTiO ₃	PLD	677-727		>400	0.32 μ_B/Co	[16]
Anatase TiO ₂ :Co	0-0.15	LaAlO ₃ , SrTiO ₃	PLD	700		650-700	1.4 μ_B/Co	[17]
Anatase TiO ₂ :Co	0.01-0.07	LaAlO ₃ , SrTiO ₃	PLD	750		N/A	Co cluster 1.7 μ_B/Co	[18]
Rutile TiO ₂ :Co	0-0.05	r-Sapphire	PLD	700		N/A	1 μ_B/Co	[19]
SnO ₂ :(Mn, Sb)	0.05-0.34	r-Sapphire	PLD			N/A	พาราแมกเนติก	[20]
SnO ₂ :Co	0.05-0.27	r-Sapphire	PLD			650	7.5 μ_B/Co	[21]
SnO ₂ :Fe	0.05	r-Sapphire	PLD			610	1.8 μ_B/Fe	[22]
SnO ₂ :Co	0.005-0.15		Co-precipitate	600		>300	0.133 μ_B/Co	[24]

N/A คือ ไม่ได้รายงาน

ปี ค.ศ. 2005 Punnoose A. และคณะ [30] พบว่าอนุภาคนาโนเมตรของสารประกอบ $\text{Sn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_2$ ที่เตรียมโดยเทคนิคการตกตะกอนร่วม และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600°C มีอุณหภูมิคูรีสูงถึง 850 K แต่ขณะที่สารประกอบ $\text{Sn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_2$ แสดงสมบัติพาราแมกเนติก นอกจากนั้น การศึกษาพบว่าโลหะเหล็กที่แทนที่ติบูก มีเลขออกซิเดชันเป็น $+3$ โดยใช้ Mossbauer spectra ในการวิเคราะห์

ปี ค.ศ. 2005 Archer P. I. และคณะ [31] เตรียมคอลลอยด์ของสารประกอบ Ni^{2+} -doped SnO_2 ($\text{Sn}_{0.996}\text{Ni}_{0.004}\text{O}_2$) ที่มีขนาดอนุภาคประมาณ 3 nm จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของ $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ กับยูเรีย (Urea) ที่อุณหภูมิ 95°C พบว่าสารประกอบคอลลอยด์ที่เตรียมได้แสดงสมบัติเฟอร์โรแมกเนติกที่อุณหภูมิห้อง มีค่าแมกเนติกโมเมนต์สุทธิ $0.8\ \mu_B/\text{Ni}^{2+}$

ดังนั้นในช่วงที่ผ่านมา การศึกษาสารประกอบออกไซด์เซมิคอนดักเตอร์ระบบ TM-doped SnO_2 (TM = Co, Cr, Mn, Fe และ Ni) มีทั้งการศึกษาในรูปของฟิล์มบาง เม็ดเซรามิก ผง อนุภาคนาโนเล็ก รวมทั้งในรูปของคอลลอยด์ แต่พบว่าสมบัติเฟอร์โรแมกเนติกในสารประกอบเหล่านี้ยังหลากหลาย คือ มีทั้งที่รายงานการพบและไม่พบสมบัติเฟอร์โรแมกเนติก ในสารประกอบชนิดเดียวกัน หรือในสารประกอบชนิดเดียวกัน แต่เตรียมโดยเทคนิคที่ต่างกัน สมบัติแม่เหล็กที่แสดงออกมาก็ต่างกันด้วย แสดงให้เห็นว่าองค์ความรู้ของสารประกอบออกไซด์เซมิคอนดักเตอร์ระบบ TM-doped SnO_2 มีความน่าสนใจที่จะทำการศึกษาเพื่อให้เข้าใจถึงสมบัติต่างๆ ของวัสดุเหล่านี้