

ผลกระทบของความเข้มข้นซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)ต่อเฮกซะเมทิลิน
เตตระเอมีน($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$)แบบ 1 ต่อ 1 ที่มีต่อการโตของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์แบบเฮกซะ
โกนอล ซึ่งถูกสังเคราะห์โดยกระบวนการละลายสารที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายหลัก



เสนอต่อบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาการศึกษามหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์

สิงหาคม 2558

ผลกระทบของความเข้มข้นซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ต่อเฮกซะเมทิลีนเตตระเอมีน ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) แบบ 1 ต่อ 1 ที่มีต่อการโตของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์แบบเฮกซะโกนอล ซึ่งถูกสังเคราะห์โดยกระบวนการละลายสารที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายหลัก



ปริญญานิพนธ์
ของ
ดาว ยั่งยืน

เสนอต่อบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาการศึกษามหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์

สิงหาคม 2558

ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

ผลกระทบของความเข้มข้นซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ต่อเฮกซะเมทิลีน
เตตระเอมีน ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) แบบ 1 ต่อ 1 ที่มีต่อการโตของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์แบบเฮกซะ
โกนอล ซึ่งถูกสังเคราะห์โดยกระบวนการละลายสารที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายหลัก



เสนอต่อบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาการศึกษามหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์

สิงหาคม 2558

ดาว ยั่งยืน. (2558). ผลกระทบของความเข้มข้นซิงค์ในเตรตเฮกซะไฮเดรต ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) ต่อเฮกซะเมทิลีนเตตระเอมีน ($C_6H_{12}N_4$) แบบ 1 ต่อ 1 ที่มีต่อการโตของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์แบบเฮกซะโกนอล ซึ่งถูกสังเคราะห์โดยกระบวนการละลายสารที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายหลัก. ปรินทิฟายน์ กศ.ม. (ฟิลิปปินส์).
กรุงเทพฯ: บัณฑิตวิทยาลัยมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ. อาจารย์ที่ปรึกษา
ปรินทิฟายน์: อาจารย์ ดร. ภูณิศรา ลิ้มนนทกุล

ในงานวิจัยนี้แท่งนาโนซิงค์ออกไซด์แบบเฮกซะโกนอลถูกเตรียมโดยกระบวนการละลายสารที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายหลักบนแผ่นรองรับซิลิกอนที่มีอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์เคลือบอยู่ซึ่งมีความหนาในช่วง 70 นาโนเมตร ถึง 100 นาโนเมตร โดยสารตั้งต้นประกอบด้วยซิงค์ในเตรตเฮกซะไฮเดรต และเฮกซะเมทิลีนเตตระเอมีนเป็นตัวถูกละลายและมีน้ำปราศจากอ็อกซิเจนเป็นตัวทำละลาย จากนั้นทำการแปรค่า ความเข้มข้นของ เฮกซะเมทิลีนเตตระเอมีน ความเข้มข้นของซิงค์ในเตรตเฮกซะไฮเดรต ความเข้มข้นของสารตั้งต้นและเวลาในการปลูก เพื่อศึกษาอัตราการโตของซิงค์ออกไซด์ที่อุณหภูมิการปลูกคงที่ 90 องศาเซลเซียส โดยศึกษาโครงสร้างทางกายภาพด้วยเทคนิคอิเล็กตรอนแบบส่องกราดและ ศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ จากผลการทดลองพบว่าเมื่อแปรค่าความเข้มข้นของซิงค์ในเตรตเฮกซะไฮเดรต ต่อเฮกซะเมทิลีนเตตระเอมีนอัตราส่วนแบบ 1 ต่อ 1 ที่ความเข้มข้น 50 มิลลิโมลาร์ จะส่งผลทำให้เกิดแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างแบบเฮกซะโกนอลตั้งตรง ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางสม่ำเสมอ จากนั้นนำอัตราส่วนดังกล่าวมาแปรค่าความเข้มข้นของสารตั้งต้น เพื่อศึกษาลักษณะการโตของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ พบว่าเมื่อความเข้มข้นของสารตั้งต้นน้อยกว่า 20 มิลลิโมลาร์ จะมีลักษณะคล้าย nanowires ในขณะที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 20 มิลลิโมลาร์ ขึ้นไปจะเกิดแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ ที่ตั้งตรงกับแผ่นรองรับและมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มขึ้นจาก 45 นาโนเมตร ถึง 106 นาโนเมตร และเมื่อแปรค่าเวลาในการปลูกตั้งแต่ 3 ชั่วโมง ถึง 24 ชั่วโมง จะพบว่าแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความยาวเพิ่มขึ้น ณ จุดหนึ่ง ที่เวลาการปลูก 10 ชั่วโมงซิงค์ออกไซด์จะสลายตัวกลับลงไป ในสารละลายทำให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางลดลงและก่อตัวเป็นผลึกอีกครั้งเมื่อเวลาในการปลูกมากกว่า 11 ชั่วโมง เป็นต้นไป โดยขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่ปลูกนาน 24 ชั่วโมงนั้นมีค่าเท่ากับ 730 นาโนเมตร และความสูงของแท่งนาโนเป็น 2,740 นาโนเมตร เมื่อนำตัวอย่างทั้งหมดไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่าโครงสร้างผลึกของแท่งนาโนเฮกซะโกนอลซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมได้มีระนาบ(002) เป็นระนาบหลัก

CONCENTRATION EFFECT OF $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ (1:1) ON ZnO HEXAGONAL
NANORODS SYNTHESIZED BY AQUEOUS SOLUTION PROCESS

AN ABSTRACT

BY

DAW YANGNOI



Presented in Partial Fulfillment of the Requirements for the
Master of Education Degree in Physics
at Srinakharinwirot University
August 2015

Daw Yangnoi. (2015). *Concentration Effect of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ (1:1) on ZnO*

Hexagonal Nanorods Synthesized by Aqueous Solution Process. Master thesis,
M.Ed. (Physics). Bangkok: Graduate School, Srinakharinwirot University.

Advisor Committee: Dr. Puenisara Limnonthakul

In this research, the ZnO hexagonal nanorods were synthesized by aqueous solution process on 70 -100 nm zeed zinc oxide layer. Precursor solution consisted of zinc nitrate hexahydate and hexamethylenetetramine which diluted in deionized water. The effect of various parameters of hexamethylenetetramine concentrations, zinc nitrate hexahydate concentrations, the precursor concentrations and the growth time on ZnO nanorods growth was studied at the constant temperature 90° in air ambient. The morphology and crystal structure of ZnO nanorods were characterized by field emission scanning electron microscopy (FESEM) and X-ray diffractometer (XRD), respectively. The results show that ZnO hexagonal nanorods completely grown at the ratio of zinc nitrate hexahydate : hexamethylenetetramine is 1:1at the precursor concentration 50 mM. The ZnO nanorods have the uniform diameter and length. Therefore, this ratio was used to be the initial parameter preparation. Then, the various precursor concentrations in the range of 0.5 mM to 50 mM at zinc nitrate hexahydate : hexamethylenetetramine (1:1) were used to studied the ZnO nanorods growth at 90°C for 24 hours. We found that the precursor concentration is less than 20 mM, the shape of ZnO is similar to nanowire with diameter size 23 to 40 nm was appeared, while the concentration is more than this the whisker was shown. Moreover, the ZnO nanorods were completely growth with diameter size from 45 to 106 nm at precursor concentration 30 to 50 mM, respectively. While, the growth times were varied for 3 to 24 hours, we found that the diameter and length of ZnO were increased at growth time is less than 10 hours. When the growth time is more over 10 hours, the ZnO was decomposed back into the solution and the diameter of ZnO was reduced. The diameter sizes and length of ZnO were increased again at growth time is more than 11 hours and the diameter size of ZnO for 24 hours is 730 nm and the length is $2.74\ \mu\text{m}$. In the research show that the c-plane of ZnO was dramatically growth at low concentration and a-plane was occurred at high concentration. Moreover, all of samples were

characterized the crystal structure by XRD, the results indicated that the ZnO nanorods are always matching with lattice of hexagonal structure and they are not depend on concentration or growth time.



ประกาศคุณูปการ

เนื่องด้วยปริญญานิพนธ์ฉบับนี้เป็นงานวิจัย ทางด้านนาโนเทคโนโลยี ซึ่งสำเร็จลงได้ด้วยการชี้แนะและชี้นำการทำงานจาก อาจารย์ ดร. ภูณิศรา ลิ้มนนทกุล จนทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีรวมทั้งความเมตตาและน้ำใจของท่านที่มีต่อผู้วิจัยตลอดระยะเวลาของการทำวิจัยที่ผ่านมา ผู้วิจัยจึงขอกราบขอบพระคุณท่านอาจารย์เป็นอย่างสูง

ขอกราบขอบพระคุณ อาจารย์ ดร. สมบูรณ์ คงเพชรศักดิ์ ที่ชี้แนะความรู้ทางด้านนาโนเทคโนโลยีและได้อนุเคราะห์เป็นประธานกรรมการสอบปากเปล่า และอาจารย์ ดร. ธนัสภา รัตนะ ที่ให้ความอนุเคราะห์เป็นคณะกรรมการในการสอบปากเปล่า รวมทั้งคำแนะนำเพื่อแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ เพิ่มเติมเกี่ยวกับปริญญานิพนธ์ฉบับนี้

ขอบพระคุณคณาจารย์ภาควิชาฟิสิกส์ มศว ทุกท่าน และ ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์ คอมพิวเตอร์แห่งชาติ (NECTEC) ที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ ตลอดระยะเวลาการศึกษา จนผู้วิจัยสามารถนำความรู้มาใช้ในการทำปริญญานิพนธ์จนสำเร็จ

ท้ายที่สุดนี้ผู้วิจัยขอขอบคุณคณะวิทยาศาสตร์และบัณฑิตวิทยาลัยที่ได้ให้ทุนสนับสนุนการวิจัยในครั้งนี้ทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี

ดาว ยั่งยืน

สารบัญ

บทที่	หน้า
1 บทนำ	1
ความเป็นมาของงานวิจัย.....	1
ความมุ่งหมายของงานวิจัย.....	2
ขอบเขตการวิจัย.....	2
ความสำคัญของงานวิจัย.....	3
ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย.....	3
นิยามศัพท์เฉพาะ.....	3
2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	5
ข้อมูลเบื้องต้นเกี่ยวกับสมบัติและโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลของซิงค์ออกไซด์.....	5
กระบวนการเกิดแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีละลายสารที่อุณหภูมิต่ำ.....	7
ทฤษฎีเบื้องต้นในการวิเคราะห์สมบัติของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์.....	15
เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	19
3 วิธีการดำเนินการวิจัย	23
สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	23
อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	23
สถานที่ดำเนินงานวิจัย.....	23
ขั้นตอนการดำเนินการทดลอง.....	24
การวิเคราะห์โครงสร้างและลักษณะทางจุลภาค.....	29
4 ผลการวิจัย	30
5 สรุปและวิเคราะห์ผลการวิจัย	57
บรรณานุกรม.....	59
ประวัติย่อผู้วิจัย.....	62

บัญชีตาราง

ตาราง	หน้า
1 การเปรียบเทียบการสร้างโครงสร้างขนาดนาโนของซิงค์ออกไซด์ โดยคณะ นักวิจัยอื่นๆ.....	22
2 เจื่อนไขการแปรค่าความเข้มข้นของเฮกซะเมทิลินเตตระเอมีน.....	31
3 เจื่อนไขการแปรค่าความเข้มข้นของซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต.....	36



บัญชีภาพประกอบ

ภาพประกอบ	หน้า
1 ลักษณะด้านบนของรูปทรงหกเหลี่ยมแบบเฮกซะโกนอล.....	4
2 โครงสร้างผลึกของซิงค์ออกไซด์แบบเฮกซะโกนอล.....	6
3 ระนาบโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลของซิงค์ออกไซด์.....	7
4 ไดอะแกรมสภาพอิมิตวียิงยาวของสารละลาย.....	8
5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานอิสระและรัศมีของนิวเคลียส.....	10
6 การโตของผลึก.....	12
7 การเกิดโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลของซิงค์ออกไซด์.....	13
8 หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	16
9 ผลของอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมสารตัวอย่าง.....	17
10 หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ตามกฎของแบรกก์.....	18
11 แสดงการวางแผนรองรับในสารละลาย.....	26
12 เครื่อง X-ray diffractometer รุ่น TTRAX III.....	27
13 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด Hitachi รุ่น 4700.....	27
14 แสดงภาพถ่ายลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ โดยแปร ค่าความเข้มข้นของเฮกซะเมทิลีนเตตระเอมีนเท่ากับ 25 มิลลิโมลาร์.....	32
15 แสดงภาพถ่ายลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ โดยแปร ค่าความเข้มข้นของเฮกซะเมทิลีนเตตระเอมีน (ก) 50 มิลลิโมลาร์ (ข) 100 มิลลิโมลาร์ (ค) 250 มิลลิโมลาร์.....	33
16 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของเฮกซะเมทิลีนเตตระเอมีนกับ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความหนาแน่นของแท่งนาโน.....	34
17 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่แปรค่า ความเข้มข้นของ HMTA เท่ากับ 50 มิลลิโมลาร์.....	35
18 แสดงภาพถ่ายลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ โดยแปร ค่าความเข้มข้นของซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต (ก) 25 มิลลิโมลาร์ (ข) 50 มิลลิโมลาร์ (ค) 100 มิลลิโมลาร์.....	37
19 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรตกับ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความหนาแน่นของแท่งนาโน.....	38

บัญชีภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบ	หน้า
20 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของซิงค์ในเตรตเฮกซะไฮเดรตกับ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความหนาแน่นของแท่งนาโน.....	39
21 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่แปรค่า ความเข้มข้นของ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ 50 มิลลิโมลาร์.....	40
22 แสดงภาพถ่ายลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ โดยแปร ค่าความเข้มข้นของสารตั้งต้น (ก) 0.5 มิลลิโมลาร์ (ข) 1 มิลลิโมลาร์ (ค) 5 มิลลิโมลาร์และ(ง) 10 มิลลิโมลาร์ ตามลำดับ.....	41
23 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้นกับขนาดเส้นผ่าน ศูนย์กลางของแท่งนาโนที่ค่าความเข้มข้นของสารตั้งต้น 0.5 มิลลิโมลาร์ 1 มิลลิโมลาร์ 5 มิลลิโมลาร์ และ 10 มิลลิโมลาร์.....	42
24 แสดงภาพถ่ายลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ โดยแปร ค่าความเข้มข้นของสารตั้งต้น (ก) 20 มิลลิโมลาร์ (ข) 30 มิลลิโมลาร์ (ค) 40 มิลลิโมลาร์ และ (ง) 50 มิลลิโมลาร์ ตามลำดับ.....	43
25 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้นกับขนาดเส้นผ่าน ศูนย์กลางของแท่งนาโนที่ค่าความเข้มข้นของตั้งต้น 20 มิลลิโมลาร์ 30 มิลลิโมลาร์ 40 มิลลิโมลาร์ และ 50 มิลลิโมลาร์.....	44
26 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้นกับความหนาแน่น ของแท่งนาโนที่ค่าความเข้มข้นของตั้งต้น 20 มิลลิโมลาร์ 30 มิลลิโมลาร์ 40 มิลลิโมลาร์ และ 50 มิลลิโมลาร์.....	44
27 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่แปรค่า ความเข้มข้นของสารตั้งต้นจาก 0.5 มิลลิโมลาร์ ถึง 50 มิลลิโมลาร์.....	46
28 แสดงภาพถ่ายลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ โดยแปร ค่าเวลาในการปลูก (ก) 3 ชั่วโมง (ข) 6 ชั่วโมง (ค) 9 ชั่วโมง และความยาวของ แท่งนาโนซิงค์ออกไซด์โดยแปรค่าเวลาในการปลูก (ง) 3 ชั่วโมง (จ) 6 ชั่วโมง (ฉ) 9 ชั่วโมง ตามลำดับ.....	48

บัญชีภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบ	หน้า
29 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางกับเวลาในการปลูก แตงนาโนซิงค์ออกไซด์ โดยแปรค่าเวลาในเวลากการปลูก 3 ชั่วโมง 6 ชั่วโมง และ 9 ชั่วโมง.....	49
30 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความยาวกับเวลาในการปลูกแตงนาโน ซิงค์ออกไซด์ โดยแปรค่าเวลาในเวลากการปลูก 3 ชั่วโมง 6 ชั่วโมง และ 9 ชั่วโมง.....	50
31 แสดงภาพถ่ายลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของแตงนาโนซิงค์ออกไซด์ โดยแปร ค่าเวลาในการปลูก (ก) 10 ชั่วโมง (ข) 11 ชั่วโมง และความยาวของแตงนาโนซิงค์ ออกไซด์ โดยแปรค่าเวลาในการปลูก (ค) 10 ชั่วโมง (ง) 11 ชั่วโมง.....	51
32 แสดงภาพถ่ายลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของแตงนาโนซิงค์ออกไซด์ โดยแปรค่าเวลาในการปลูก (ก) 12 ชั่วโมง (ข) 15 ชั่วโมง (ค) 18 ชั่วโมง (ง) 24 ชั่วโมง และ ความยาวของแตงนาโนซิงค์ออกไซด์ โดยแปรค่าเวลาในการ ปลูก (จ) 12 ชั่วโมง (ฉ) 15 ชั่วโมง (ช) 18 ชั่วโมง และ (ซ) 24 ชั่วโมง ตามลำดับ..	53
33 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง (ก) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางกับเวลาในการปลูก แตงนาโนซิงค์ออกไซด์ โดยแปรค่าเวลาในการปลูก 12 ชั่วโมง 15 ชั่วโมง 18 ชั่วโมง และ 24 ชั่วโมง(ข) ความยาวกับเวลาในการปลูกแตงนาโนซิงค์ออกไซด์ โดยแปรค่าเวลาในการปลูก 12 ชั่วโมง 15 ชั่วโมง 18 ชั่วโมง และ 24 ชั่วโมง.....	54
34 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลากับขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความ หนาแน่นของแตงนาโนซิงค์ออกไซด์.....	55
35 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแตงนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ผ่าน กระบวนการละลายสารที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียสและความเข้มข้นของสาร ตั้งต้นเท่ากับ 50 มิลลิโมลาร์ โดยแปรค่าเวลาในการปลูกจาก 3 ชั่วโมง ถึง 24 ชั่วโมง.....	56

บทที่ 1

บทนำ

1. ความเป็นมาของงานวิจัย

นาโนเทคโนโลยี คือการนำวัสดุที่มีขนาดเล็กระดับหนึ่งในพันล้านส่วนมาประยุกต์ใช้ในงานอุตสาหกรรมต่างๆ ไม่ว่าจะเป็นด้านอิเล็กทรอนิกส์ งานสิ่งทอ หรืออื่นๆอีกมากมาย ขนาดโครงสร้างที่มีขนาดเล็กระดับนาโนจะส่งผลให้สมบัติของวัสดุเปลี่ยนไปเมื่อเทียบกับวัสดุที่มีโครงสร้างขนาดใหญ่ในระดับไมครอน อาทิเช่นการนำวัสดุนาโนมาผลิตเป็นตัวตรวจจับแก๊ส แอลกอฮอล์จะพบว่า การตอบสนองต่อแก๊สจะไวมากขึ้นกว่าเดิม เนื่องจากการเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสในการทำปฏิกิริยาของแก๊สบนผิวหัตถ์ อีกทั้งยังสามารถตรวจวัดแก๊สที่มีปริมาณน้อยๆ ได้ดีอีกด้วย ดังนั้นจึงมีนักวิทยาศาสตร์มากมายให้ความสนใจในการศึกษาและทำการเตรียมวัสดุนาโนเพื่อนำไปประยุกต์ใช้ในงานด้านต่างๆ เช่นในปี ค.ศ.2010 แอนเดอ จิม และคอนสแตนติน โนโวซิโลฟ (Andre Geim; & Konstantin Novoselov)⁽¹⁾ ได้รับรางวัลโนเบลเกี่ยวกับกราฟีนที่มีโครงสร้างระดับนาโน แบบ 2 มิติ จะเห็นว่าการศึกษาวัสดุที่มีโครงสร้างระดับนาโนยังคงได้รับการพัฒนาและศึกษาสมบัติด้านต่างๆ มาอย่างต่อเนื่องกระทั่งปัจจุบัน วัสดุหนึ่งที่น่าสนใจในการนำมาศึกษาลักษณะโครงสร้างระดับนาโนและประยุกต์ใช้กับอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์คือซิงค์ออกไซด์ (zinc oxide: ZnO) เนื่องจากเป็นวัสดุสารกึ่งตัวนำที่มีค่าการส่งผ่านแสงในช่วงที่ตามองเห็นสูงและมีค่าช่องว่างแถบพลังงานกว้าง 3.3 อิเล็กตรอนโวลต์ สามารถนำมาสร้างเป็นไดโอดเปล่งแสง หรือนำไปทำเป็นชั้นสารกึ่งตัวนำในโซลาร์เซลล์ได้ เป็นต้น โดยลักษณะโครงสร้างขนาดนาโนแบบต่างๆ ที่สามารถเตรียมได้นั้นมีด้วยกันหลายรูปแบบ เช่น แบบแท่ง (rods) แบบเส้นลวด (wires) แบบท่อ (tubes) และแบบแผ่น (sheets) โดยกระบวนการเตรียมวัสดุดังกล่าวให้มีโครงสร้างข้างต้นสามารถทำได้หลายวิธี เช่น เตรียมโดยวิธีการสปัตเตอริง (Sputtering)⁽²⁾ การระเหิดด้วยความร้อน (Thermal evaporation)⁽³⁾ และเลเซอร์แบบพัลส์ (Pulsed laser)⁽⁴⁾ โซลเจล (Sol gel)⁽⁵⁾ การละลายสารที่อุณหภูมิต่ำ (Aqueous solution process)⁽⁶⁾ และความร้อนทำให้น้ำระเหย (Hydrothermal)⁽⁷⁾ เป็นต้น กระบวนการที่กล่าวมานั้นต้องอาศัยระบบสุญญากาศช่วยในการเตรียมจึงเป็นการเพิ่มต้นทุนการผลิต ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะเตรียมซิงค์ออกไซด์ที่มีโครงสร้างระดับนาโนด้วยวิธีการที่มีต้นทุนต่ำ นั่นก็คือกระบวนการละลายสารที่อาศัยน้ำเป็นตัวทำละลายหลักหรือเรียกว่า aqueous solution process ซึ่งมีหลักการที่สำคัญคือการเตรียมสารตั้งต้นที่พอเหมาะเพื่อให้เกิดการอิมพัชของ สารละลายที่ดีมากพอ กระทั่งเกิดซิงค์ออกไซด์ที่มีโครงสร้างระดับนาโนที่ต้องการ ดังนั้นตัวแปรที่สำคัญต่อการเตรียมสารละลายก็คือ ความเข้มข้นของสารตั้งต้น จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าในปี ค .ศ. 2008 พอลซอง แกรมและคณะ⁽⁸⁾ ได้ทำการศึกษาการสร้างซิงค์ออกไซด์ให้มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลด้วยวิธีการละลายสารที่อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส นาน 15 นาที โดยใช้สารตั้งต้นคือ

ซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) และ เฮกซะเมทิลีนเตตระเอมีน ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) ละลายในน้ำปราศจากอ็อกซิเจน และทำการแปรค่าความเข้มข้นในช่วง 0.01 โมลาร์ ถึง 0.1 โมลาร์ พบว่าความเข้มข้น ส่งผลต่อการเกิดซิงค์ออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลได้ ต่อมาในปี ค.ศ.2012 เออเกสซาสส์และคณะ⁽⁹⁾ ได้ศึกษาความเข้มข้นของสารตั้งต้นเหมือนกับกลุ่มของพอลิเมอร์ของแกรมแต่มีการเติมแอมโมเนียไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) ลงในสารละลาย พบว่าที่ความเข้มข้นของซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต 74.73 มิลลิโมลาร์ ต่อความเข้มข้นของ NH_4OH 2.99 โมลาร์ ก่อให้เกิด ZnO ที่มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ที่ 150 นาโนเมตรและมีค่ามากขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้น นอกจากความเข้มข้นของสารตั้งต้นจะเป็นปัจจัยหลักต่อการเกิดซิงค์ออกไซด์ให้มีโครงสร้างระดับนาโนแล้วยังมีอีกปัจจัยหนึ่งก็คือแผ่นรองรับที่ใช้ในการสร้างซิงค์ออกไซด์ให้มีโครงสร้างระดับนาโนที่ต้องการ ซึ่งจะเห็นได้จากในปี ค.ศ.2008 มิเชล และคณะ⁽¹⁰⁾ ได้ศึกษาอิทธิพลของอนุภาคต่างๆ ที่ส่งผลต่อการโตของซิงค์ออกไซด์ให้มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล พบว่าอนุภาคของซิงค์ออกไซด์ที่อยู่บนแผ่นรองรับสามารถทำให้เกิดการโตของซิงค์ออกไซด์แบบเฮกซะโกนอลได้ดีกว่าอนุภาคอื่นๆ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะศึกษาอิทธิพลความเข้มข้นของสารตั้งต้นของซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ต่อ เฮกซะเมทิลีนเตตระเอมีน ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) ซึ่งละลายในน้ำปราศจากอ็อกซิเจนว่ามีความสัมพันธ์ต่อการโตของซิงค์ออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล โดยใช้อนุภาคซิงค์ออกไซด์เป็นแผ่นรองรับเพื่อให้ได้ซิงค์ออกไซด์โครงสร้างระดับนาโนที่ดีตามลำดับ

2. ความมุ่งหมายของงานวิจัย

ศึกษาและวิเคราะห์ผลกระทบของความเข้มข้นของสารตั้งต้นซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ต่อเฮกซะเมทิลีนเตตระเอมีน ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) แบบ 1 ต่อ 1 ที่มีผลต่อการโตของโครงสร้างเฮกซะโกนอลระดับนาโนของซิงค์ออกไซด์ ซึ่งเตรียมโดยกระบวนการละลายสารที่อุณหภูมิต่ำ

3. ขอบเขตของการวิจัย

1. เตรียมซิงค์ออกไซด์ให้มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลจากสารตั้งต้น

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ แบบ 1:1 ด้วยกระบวนการละลายสารที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายหลัก

ณ อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส โดยการแปรค่าความเข้มข้นของสารตั้งต้นเป็น 0.5 มิลลิโมลาร์

1 มิลลิโมลาร์ 5 มิลลิโมลาร์ 10 มิลลิโมลาร์ 20 มิลลิโมลาร์ 30 มิลลิโมลาร์ 40 มิลลิโมลาร์ และ 50 มิลลิโมลาร์ ตามลำดับ

2. ศึกษาลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคโดยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด(Field Emission Scanning Electron Microscopy:FESEM)ศึกษาโครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffraction:XRD)

3. วิเคราะห์และอธิบายความสัมพันธ์ของตัวแปรความเข้มข้นที่มีผลต่อการโตของซิงค์ออกไซด์ขนาดนาโนแบบเฮกซะโกนอล

4. ความสำคัญของงานวิจัย

สามารถอธิบายผลของการแปรค่าของสารตั้งต้นที่มีต่อความสัมพันธ์ในการเกิดซิงค์ออกไซด์ที่มีโครงสร้างนาโนแบบเฮกซะโกนอลด้วยกระบวนการละลายสารที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายหลัก ณ อุณหภูมิต่ำได้

5. ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ความสัมพันธ์ของความเข้มข้นที่มีต่อการสร้างซิงค์ออกไซด์ให้มีโครงสร้างนาโนแบบเฮกซะโกนอลจริงอันจะนำไปสู่การต่อยอดงานด้านนาโนเทคโนโลยีต่อไป

6. นิยามศัพท์เฉพาะ

1. นาโนเทคโนโลยี หมายถึง เทคโนโลยีเกี่ยวข้องกับสารที่มีขนาดในระดับ 1 นาโนเมตร ถึง 100 นาโนเมตร โดยที่สารนั้นมีสมบัติแตกต่างไปจากสมบัติมหภาคอย่างมาก

2. aqueous solution process หมายถึง กระบวนการที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายหลัก และกระทำภายในระบบปิดที่อุณหภูมิไม่เกิน 100 องศาเซลเซียส ณ ความดันบรรยากาศปกติ

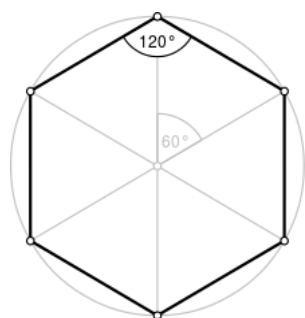
3. แท่งนาโน คือ วัสดุที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่าความสูง และมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 1 นาโนเมตร ถึง 100 นาโนเมตร

4. เฮกซะโกนอล คือ รูปทรง หกเหลี่ยม มีหน้าด้านข้าง 6 หน้า ประกอบจากสามเหลี่ยมด้านเท่า 6 รูปประกบกัน โดย สามเหลี่ยม 2 รูปทำมุมกัน 120 องศา และมีสมมาตรในการหมุนทั้ง 6 หน้า แสดงลักษณะด้านบนและด้านข้างดังภาพประกอบ 1

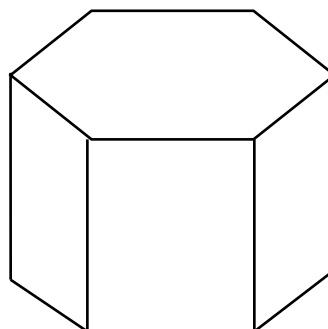
5. nanorods คือ แท่งนาโนรูปทรงหกเหลี่ยม

6. nanocandles คือ แท่งนาโนรูปทรงหกเหลี่ยมมีปลายแหลมตรงกลางแท่งลักษณะเป็นเส้นไส้เทียน

7. nanogangglais คือ การเชื่อมต่อของแท่งนาโนจนเป็นแผ่นขนาดใหญ่ลักษณะคล้ายรอยหยักของม้านมออง



(ก)



(ข)

ภาพประกอบ 1 (ก) แสดงลักษณะของเอกซะโกนอลด้านบน
(ข) แสดงลักษณะของเอกซะโกนอลด้านข้าง



บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยนี้ประกอบด้วย

1. ข้อมูลเบื้องต้นเกี่ยวกับสมบัติและโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลของซิงค์ออกไซด์
2. กระบวนการเกิดแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีละลายสารที่อุณหภูมิต่ำ
3. ทฤษฎีเบื้องต้นในการวิเคราะห์สมบัติของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์
4. เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

1. ข้อมูลเบื้องต้นเกี่ยวกับสมบัติและโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลของซิงค์ออกไซด์

ในหัวข้อนี้จะกล่าวถึงข้อมูลเบื้องต้นเกี่ยวกับสมบัติทางกายภาพทั่วไปและโครงสร้างผลึกของซิงค์ออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลเนื่องจากเป็นโครงสร้างที่เสถียรที่สุดและมีโอกาสเกิดได้มากกว่าลักษณะโครงสร้างอื่น

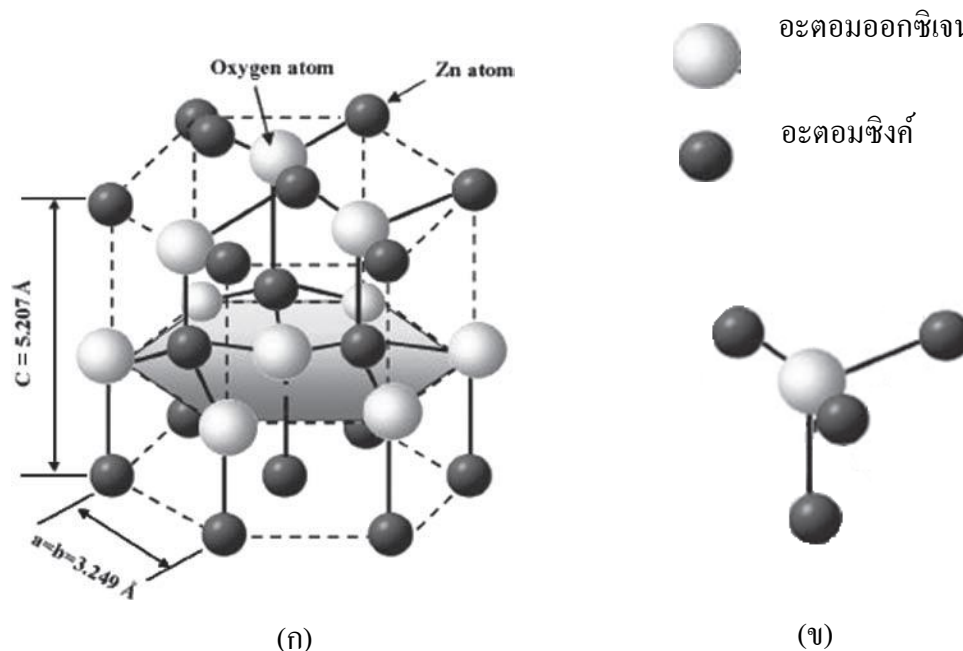
สมบัติทางกายภาพทั่วไปของซิงค์ออกไซด์

1. สูตรโมเลกุลคือ ZnO และมีมวลโมเลกุล เท่ากับ 81.73
2. สถานะเป็นของแข็งสีขาวและไม่มีกลิ่น
3. ความหนาแน่น 5.606 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร
4. จุดหลอมเหลว 1975 องศาเซลเซียส
5. ช่องว่างแถบพลังงานเท่ากับ 3.3 อิเล็กตรอนโวลต์
6. ไม่ละลายในน้ำ
7. ส่งผ่านแสงที่ตามองเห็นได้ดี

โครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลของซิงค์ออกไซด์

ซิงค์ออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลโคลสแพค (Hexagonal closed pack: hcp) มีค่าคงที่ผลึก (Lattice constants) $a = b = 3.249$ อังสตรอม และ $c = 5.207$ อังสตรอม ประกอบด้วยอะตอมของซิงค์และออกซิเจนจัดเรียงตัวดังภาพประกอบ 2 (ก) เมื่อพิจารณาซิงค์

ออกไซด์โมเลกุลจะพบว่าออกซิเจนคือไอออนประจุลบหรือเรียกว่าแอนไอออน (anions) จำนวน 1 ตัวถูกล้อมรอบด้วยซิงค์ที่มีประจุเป็นบวก หรือ แคทไอออน (cations) จำนวน 4 ตัวอยู่ที่มุมของเตตระฮีดรอล ดังภาพประกอบ 2 (ข)

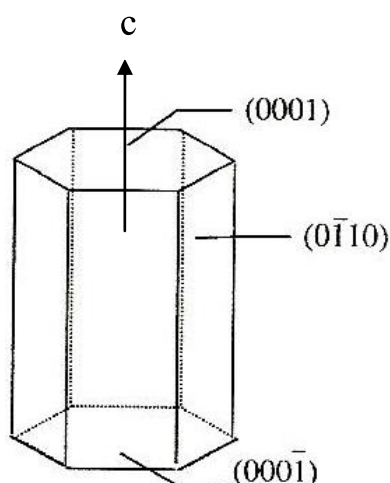


ภาพประกอบ 2 (ก) แสดงโครงสร้างผลึกของซิงค์ออกไซด์แบบเฮกซะโกนอล

(ข) แสดงการเรียงตัวของซิงค์ออกไซด์แบบเตตระฮีดรอล

ที่มา: Mohammad Vasseem.et al.(2010). *ZnO Nanoparticles: Growth Properties and Applications*. p. 4.

เมื่อพิจารณาระนาบของโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลดังภาพประกอบ 3 จะเห็นระนาบ (0001) เป็นระนาบที่ตัดแกน c ซึ่งเป็นแกนตั้งฉาก และเมื่อลากเส้นตัดบนหน้าทั้งหกของรูปหกเหลี่ยมจะเห็นระนาบต่างๆ เช่น (0110) จากการจัดเรียงตัวดังกล่าวส่งผลให้โครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลของซิงค์ออกไซด์แสดงสภาพความเป็นขั้วบนแต่ละระนาบ เช่นระนาบ(0001) แสดงความเป็นขั้วบวกจากการที่มีซิงค์อยู่ที่ระนาบนี้ จึงสามารถจับพันธะกับออกซิเจนไอออนได้ต่อไป



ภาพประกอบ 3 แสดงระนาบโครงผลึกแบบเฮกซะโกนอลของซิงค์ออกไซด์

ที่มา: Rong Zhang. et al. (2007). *A Simple Method for Systematically Controlling ZnO Crystal Size and Growth Orientation* . p.992.

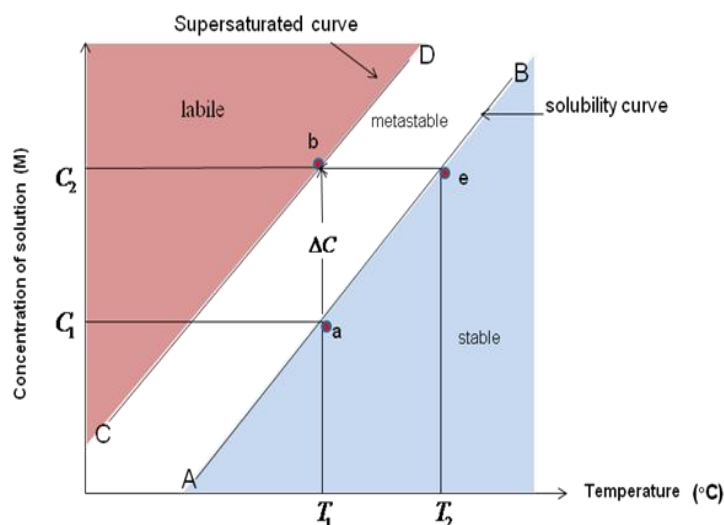
2. กระบวนการเกิดแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีละลายสารที่อุณหภูมิต่ำ

2.1 กระบวนการละลายสารที่อุณหภูมิต่ำ (Aqueous solution process)

กระบวนการละลายสารที่อุณหภูมิต่ำ เป็นกระบวนการที่อาศัยน้ำเป็นตัวทำละลายหลัก และกระทำภายใต้สภาวะความดันบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิไม่เกิน 100 องศาเซลเซียส โดยกระบวนการนี้ต้องอาศัยการเกิดปฏิกิริยาเคมี เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการและตกผลึกออกมาเมื่อสารละลายอิ่มตัว

2.2 การตกผลึก (Crystallization)

การตกผลึกจากสารละลายเป็นกระบวนการหนึ่งที่ได้รับคามนิยมอย่างสูงในการเตรียมผลึกจากปฏิกิริยาเคมีที่ทำให้เกิดนิวเคลียสและก่อตัวเป็นผลึกผลิตภัณฑ์ที่ต้องการโดยอาศัยสมบัติทางกายภาพของสารนั้น เช่น จุดเดือด หรือ จุดหลอมเหลว เป็นต้น โดยปกติสารละลายจะตกผลึกได้ก็ต่อเมื่อสารละลายเข้าสู่สภาวะอิ่มตัวซึ่งตัวแปรที่ส่งผลต่อการเกิดสภาวะอิ่มตัวนี้ประกอบด้วย อุณหภูมิและความเข้มข้นของตัวถูกละลายสามารถแสดงความสัมพันธ์ดังภาพประกอบ 4



ภาพประกอบ 4 แสดงไดอะแกรมสภาพอิ่มตัวยิ่งยวดของสารละลาย

ที่มา: J.M, Mullin. (2012). *Crystallization*. p. 124.

ภาพประกอบ 4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและความเข้มข้นของสารละลาย สามารถอธิบายกระบวนการการเกิดผลึกได้ดังนี้

1. กราฟ AB เป็นเส้นกราฟที่แสดงขอบเขตบนของค่าการละลายได้ของตัวถูกละลายในสารละลายนั้น หรือเรียกว่า solubility curve
2. กราฟ CD เป็นเส้นกราฟที่แสดงขอบเขตล่างของค่าสภาพอิ่มตัวยิ่งยวดของสารละลาย หรือเรียกว่า supersaturated curve
3. จากขอบเขตเส้นกราฟ AB และ CD สามารถอธิบายสภาวะอิ่มตัวของตัวถูกละลายโดยแบ่งออกเป็น 3 ช่วง ดังนี้

ช่วงที่ 1 อยู่ต่ำกว่าเส้นกราฟ AB เป็นช่วงที่ตัวถูกละลายยังคงสามารถละลายในตัวทำละลายได้ เรียกช่วงนี้ว่า stable region หรือเป็นช่วงที่ไม่มีโอกาสในการตกผลึกได้เลย

ช่วงที่ 2 อยู่ระหว่างเส้นกราฟ AB และ CD เป็นช่วงที่เริ่มเกิดนิวเคลียสของผลึกแต่ยังไม่สามารถเกิดการโตของผลึกได้สมบูรณ์ เรียกช่วงนี้ว่า metastable region หรือเป็นช่วงที่มีโอกาสในการเกิดผลึกได้

ช่วงที่ 3 อยู่เหนือเส้นกราฟ CD เป็นช่วงที่ตัวถูกละลายไม่สามารถละลายได้ในตัวทำละลายเข้าสู่สภาวะอิ่มตัวแล้ว จึงเรียกช่วงนี้ว่า labile region หรือเป็นช่วงที่เกิดการตกผลึกได้มากขึ้น ดังนั้นจะพบว่าหากสารละลายอยู่ในช่วงที่ 2 และ 3 จะส่งผลให้สารละลายเกิดการตกผลึกได้และวิธีที่จะทำให้สารละลายเข้าสู่สภาวะอิ่มตัวสามารถทำได้ดังนี้

1. เพิ่มความเข้มข้นของตัวถูกละลาย ณ อุณหภูมิคงที่

2. ลดอุณหภูมิลงเพื่อลดพลังงานของระบบเพื่อเข้าสู่สภาวะอิ่มตัว ณ ความเข้มข้นของตัวถูกละลาย

2.3 การเกิดนิวเคลียสของซิงค์ออกไซด์ (Nucleation)

กระบวนการตกผลึกของสารละลายเกิดขึ้นเมื่อเข้าสู่สภาวะอิ่มตัวยิ่งยวด โดยเริ่มจากการรวมตัวของโมเลกุลหลายๆโมเลกุลจนกลายเป็นกลุ่มของโมเลกุลของซิงค์ออกไซด์ ดังนั้นในตอนเริ่มต้นจึงต้องมี นิวเคลียส (Nuclei) ก่อนที่จะเกิดการโตของผลึกต่อไป โดยการเกิดนิวเคลียสนี้สามารถอธิบายได้จากสมการการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิบส์ (Gibbs free energy) ดังสมการต่อไปนี้

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v \quad (2.2.1)$$

โดย ΔG คือ พลังงานอิสระที่เปลี่ยนแปลงไปของระบบ

ΔG_s คือ พลังงานอิสระเชิงพื้นผิว

ΔG_v คือ พลังงานอิสระเชิงปริมาตร

เพื่อให้ง่ายต่อการพิจารณา สมมติให้กลุ่มก้อนโมเลกุลของซิงค์ออกไซด์มีลักษณะเป็นทรงกลม และสมการที่ (2.2.1) สามารถเขียนใหม่ได้เป็น

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v \quad (2.2.2)$$

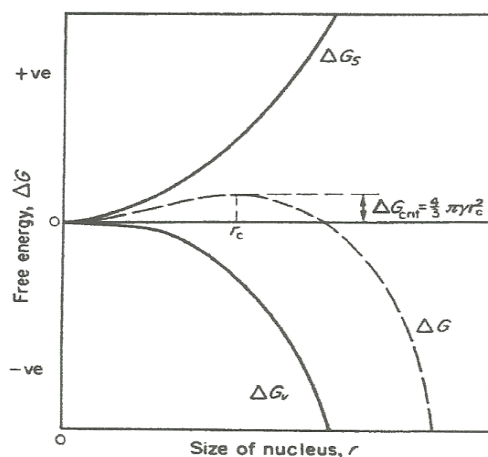
โดย γ คือ ความตึงผิว (surface tension)

$4\pi r^2$ คือ พื้นที่ผิวของกลุ่มก้อนโมเลกุลของซิงค์ออกไซด์

$\frac{4}{3} \pi r^3$ คือ ปริมาตรของกลุ่มก้อนโมเลกุลของซิงค์ออกไซด์

ΔG_v คือ พลังงานอิสระเชิงปริมาตรต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่

ซึ่งเมื่อทำการสร้างกราฟพลังงานอิสระที่เปลี่ยนไปทั้งหมดกับขนาดนิวเคลียสของซิงค์ออกไซด์จะได้กราฟดังภาพประกอบ 5



ภาพประกอบ 5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานอิสระและรัศมีของนิวเคลียส

ที่มา: J.M, Mullin . (2012). *Crystallization*. p. 183

จากภาพประกอบ 5 แสดงให้เห็นว่าพลังงานอิสระที่เปลี่ยนไปของระบบจะก่อให้เกิดรัศมีการโตของนิวเคลียสค่าหนึ่งที่เราเรียกว่า รัศมีวิกฤติของนิวเคลียส (nuclei critical radius) ให้สัญลักษณ์เป็น (r_c) ถ้าพลังงานอิสระของระบบมีค่าเป็นบวกและไม่เกินค่าพลังงานอิสระวิกฤต (ΔG_{cnt}) จะส่งผลให้กลุ่มก้อนโมเลกุลของซิงค์ออกไซด์ไม่สามารถก่อตัวเป็นนิวเคลียสของผลึกได้ แต่จะละลายกลับไปในสารละลาย แต่ถ้าพลังงานอิสระของระบบมีค่าเป็นลบต่ำกว่าค่าพลังงานอิสระวิกฤต (ΔG_{cnt}) แสดงให้เห็นว่ากลุ่มก้อนโมเลกุลของซิงค์ออกไซด์พยายามเข้าสู่สภาวะที่ทำให้ระบบมีพลังงานต่ำสุด ดังนั้นจะสามารถก่อตัวและโตขึ้นเป็นผลึกขนาดใหญ่ได้ต่อไป

2.4 การโตของผลึก(Crystal growth)

การโตของผลึก(Crystal growth)เป็นขั้นตอนการขยายขนาดของผลึก ซึ่งเป็นขั้นตอนที่เกิดขึ้นต่อเนื่องจากกระบวนการ Nucleation ในสารละลายอิ่มตัวยิ่งยวด ซึ่งสามารถอธิบายได้ตามทฤษฎีของการแพร่ของอะตอม ซึ่งการแพร่ของอะตอม (Diffusion of atom)หมายถึงการเคลื่อนที่ของอะตอมจากจุดหนึ่งไปยังอีกจุดหนึ่ง ซึ่งเกิดขึ้นได้ทั้งสภาพของแข็ง ของเหลวและแก๊ส ปัจจัยที่มีอิทธิพลต่ออัตราการแพร่ของอะตอมคือความเข้มข้นของสารละลาย เพราะการแพร่เกิดขึ้นเมื่อบริเวณความเข้มข้นของสองบริเวณมีความเข้มข้นที่แตกต่างกัน โดยเริ่มต้นแพร่จากบริเวณที่มีความเข้มข้นสูงไปยังบริเวณที่มีความเข้มข้นต่ำกว่า ดังนั้นในที่นี้หากสารละลายที่ใช้ค่าความเข้มข้นของตัวถูกละลายในของเหลวมีความเข้มข้นสูงกว่าบริเวณผิวหน้าผลึก จะเกิด

การถ่ายโอนอะตอมจากสารละลายมายังบริเวณผิวหน้าของผลึกได้และเมื่อมีการทับถมขึ้นเรื่อยๆ จะกลายเป็นผลึกที่โตขึ้น

2.5 การแพร่ของโมเลกุลของตัวถูกละลายจากสารละลายมายังผิวผลึก

การแพร่ของโมเลกุลสามารถเขียนเป็นสมการของอัตราการเปลี่ยนแปลงมวลที่แปรผันตรงกับความเข้มข้นของสองบริเวณที่พิจารณา ดังสมการที่ 2.2.3

$$\frac{dm_c}{dt} = k_n A(C - C_i) \quad (2.2.3)$$

เมื่อ $\frac{dm_c}{dt}$ คือ อัตราการเปลี่ยนแปลงมวลของซิงค์ออกไซด์

k_d คือ สัมประสิทธิ์การแพร่(cm^2/s)

A คือ พื้นที่ผิวของผลึก (cm^2)

C, C_i คือ ความเข้มข้นของสารละลาย (mol/l)

แต่เมื่อบริเวณผิวของแผ่นรองรับมีขนาดของผลึกขยายออกจากเดิม สมการของอัตราการเกิดผลึกในขั้นตอนนี้ สามารถเขียนได้เป็น

$$\frac{dm_c}{dt} = k_n A(C_i - C^*) \quad (2.2.4)$$

เมื่อ k_n คือ ค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวผลึก

C^* คือ ความเข้มข้นของสารละลาย(mol/l)

จากสมการที่ 2.2.3 และ 2.2.4 สามารถหาอัตราการขยายขนาดของผลึกได้ดังสมการที่ 2.2.5

$$R_G = \frac{1}{A} \cdot \frac{dm_c}{dt} = K_G A \Delta C^g \quad (2.2.5)$$

โดย R_G คือ อัตราการขยายขนาดของผลึก ($\text{g/cm}^2 \cdot \text{min}$)

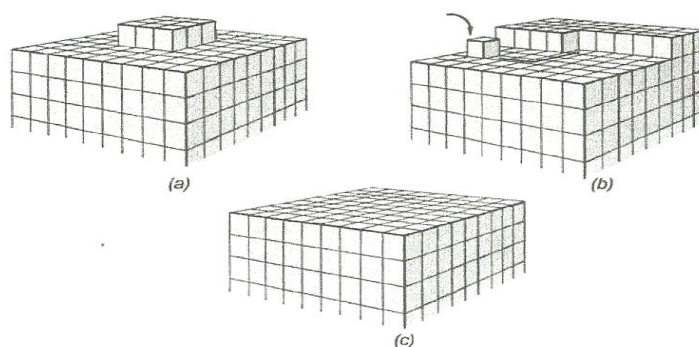
A คือ พื้นที่ผิวของผลึก (cm^2)

ΔC คือ ค่าความเข้มข้นอิ่มตัวยังยวต (mol/l)

K_G คือ ค่าคงที่รวมของการขยายขนาดของผลึก

g คือ อันดับรวมของการขยายขนาดของผลึก

อัตราการแพร่จะมีความสัมพันธ์กับการเพิ่มขนาดของผลึก การเพิ่มขนาดของผลึกเกิดขึ้นเมื่อนุภาคขนาดเล็กของซิงค์ออกไซด์มาเกาะที่ผิวหน้าของผลึกและก่อตัวเป็นชั้นเกิดขึ้นและเพิ่มขึ้นทีละชั้นตามแนวระนาบของพื้นผิวผลึก ดังภาพประกอบ 6



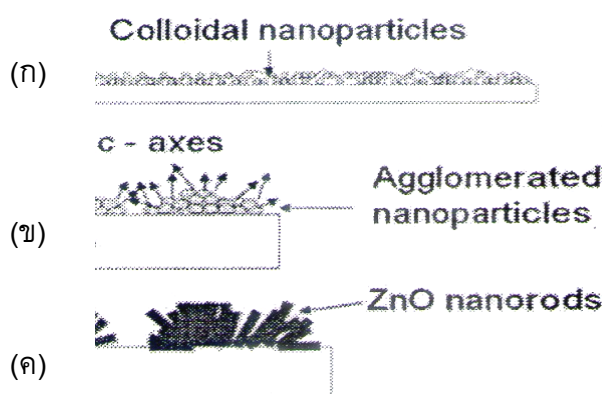
ภาพประกอบ 6 แสดงการโตของผลึก

ที่มา: J.M, Mullin . (2012). *Crystallization*. p. 218.

2.6 การเกิดโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลของซิงค์ออกไซด์

การตกผลึกและการโตของผลึกข้างต้นสามารถนำมาอธิบายการตกผลึกของซิงค์ออกไซด์ได้คือ หากเริ่มต้นมีนิวคลีไอของซิงค์ ออกไซด์เกาะตัวที่บริเวณแผ่นรองรับ เมื่อมีการแพร่ของอะตอมซิงค์ออกไซด์มายังนิวคลีไอมากขึ้นและแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลมีค่ามากกว่าพลังงานในการเคลื่อนที่โมเลกุลของซิงค์ออกไซด์จะดึงดูดให้เข้ามาจัดเรียงตัวกันตามรูปทรงเรขาคณิตอันเป็นลักษณะเฉพาะตัวของแต่ละสาร ทั้งนี้ซิงค์ออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบเฮกซะ

โหนดเป็นโครงสร้างที่มีพลังงานต่ำ และเสถียรกว่าโครงสร้างอื่น ณ อุณหภูมิห้อง ดังนั้นการก่อตัวของผลึกจึงมักมีรูปแบบหกเหลี่ยม โดยขั้นตอนข้างต้นสามารถแสดงดังภาพประกอบ 7 ภาพประกอบที่ 7(ก) แสดงการเกิดอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ เมื่อซิงค์ออกไซด์เกิดการตกผลึกเพิ่มมากขึ้นอนุภาคนาโนจะเกิดการรวมตัวกัน ดังภาพประกอบ 7(ข) จากนั้นจะก่อตัวเป็นแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์ดังภาพประกอบ 7(ค)ตามลำดับ

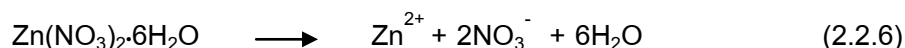


ภาพประกอบ 7 แสดงการเกิดโครงสร้างแบบเสาเข็มโหนดของซิงค์ออกไซด์

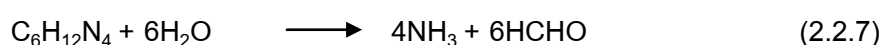
ที่มา: Sunandan Baruah . et al.(2009).*Effect of Seed Substrates on Hydrothermal Grown Zno Nanorods* .p . 458.

2.7 ปฏิริยาเคมีการเกิดซิงค์ออกไซด์

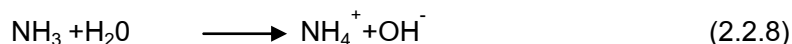
ในกระบวนการเตรียมซิงค์ออกไซด์ด้วยการละลายสารที่อุณหภูมิต่ำจำเป็นต้องอาศัยปฏิริยาเคมีในการเกิดซิงค์ออกไซด์ ทั้งนี้มีสารตั้งต้นที่ใช้ทำปฏิริยา 2 ชนิดคือ ซิงค์ไนเตรต เฮกซะไฮเดรต ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) และ เฮกซะเมทิลีนเตตระเอมีน ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) ซึ่งสามารถอธิบายการเกิดผลิตภัณฑ์ของซิงค์ออกไซด์ได้จากสมการเคมีดังนี้



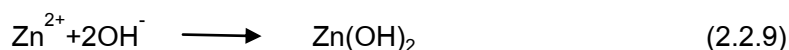
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ สามารถทำปฏิริยากับน้ำและแตกตัวให้ NH_3 ดังสมการที่ 2.2.7



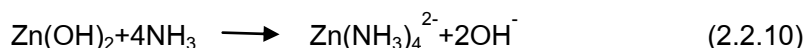
และ NH_3 สามารถทำปฏิริยากับน้ำแล้วแตกตัวเป็นแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ และไฮดรอกไซด์ไฮดรอกไซด์ดังสมการที่ 2.2.8



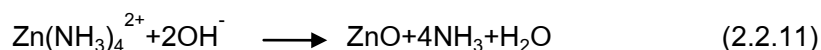
ซิงค์ไฮดรอกไซด์ Zn^{2+} จากสมการ 2.2.6 ทำปฏิกิริยากับไฮดรอกไซด์ไอออนในสมการ 2.2.8 ได้ซิงค์ไฮดรอกไซด์ดังสมการที่ (2.2.9)



และซิงค์ไฮดรอกไซด์ Zn(OH)_2 จากสมการ 2.2.9 สามารถทำปฏิกิริยากับ NH_3 ในสมการ 2.2.7 ได้ซิงค์เตตระมาйдต์ตามสมการที่ 2.2.10



เมื่อซิงค์เตตระมาйдต์ทำปฏิกิริยากับไฮดรอกไซด์ไอออนจะเกิดเป็นซิงค์ออกไซด์ตามสมการที่ 2.2.11



และปฏิกิริยาจะสามารถเกิดขึ้นได้อย่างต่อเนื่อง ภายใต้กระบวนการละลายสารที่อุณหภูมิต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียสตามสมการข้างต้น โดยเมื่อซิงค์ออกไซด์มีโครงสร้างอยู่ในระดับนาโน เมตร คุณสมบัติจะเปลี่ยนไปดังนี้

1. สมบัติการนำไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงไป เนื่องจากผลกระทบทางควอนตัม (quantum effect) ซึ่งการเปลี่ยนแปลงที่เห็นได้ชัด คือ การเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นสถานะของสาร ความหนาแน่น สถานะของสาร คือ จำนวนสถานะที่อนุภาคจะครอบครองได้ต่อหนึ่งหน่วย ปริมาตร

2. ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่สูงขึ้นเมื่อซิงค์ออกไซด์มีขนาดเล็กลงจนถึงระดับนาโนเมตรจะมีอะตอมอยู่จำนวนมากอยู่ที่บริเวณผิวหน้า จึงส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาที่ผิวหน้าได้ง่าย โดยเฉพาะการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน เนื่องจากซิงค์สามารถทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศได้อย่างรวดเร็วทำให้เกิดซิงค์ออกไซด์ขึ้น

3. คุณสมบัติทางแสงที่เปลี่ยนแปลงไปจากเดิม เมื่อซิงค์ออกไซด์มีขนาดเล็กลงจนถึงระดับนาโนเมตรจะส่งผลให้คุณสมบัติในการดูดกลืนแสงเปลี่ยนแปลงไป โดยซิงค์ออกไซด์

สามารถดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเล็ต (Ultraviolet) ซึ่งมีความยาวคลื่นในช่วง 1 นาโนเมตร ถึง 400 นาโนเมตร และส่งผ่านแสงในช่วงตามมองเห็น (Visible light) ซึ่งมีความยาวคลื่นในช่วง 400 นาโนเมตร ถึง 700 นาโนเมตร

3. ทฤษฎีเบื้องต้นในการวิเคราะห์สมบัติของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์

3.1 การศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคโดยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

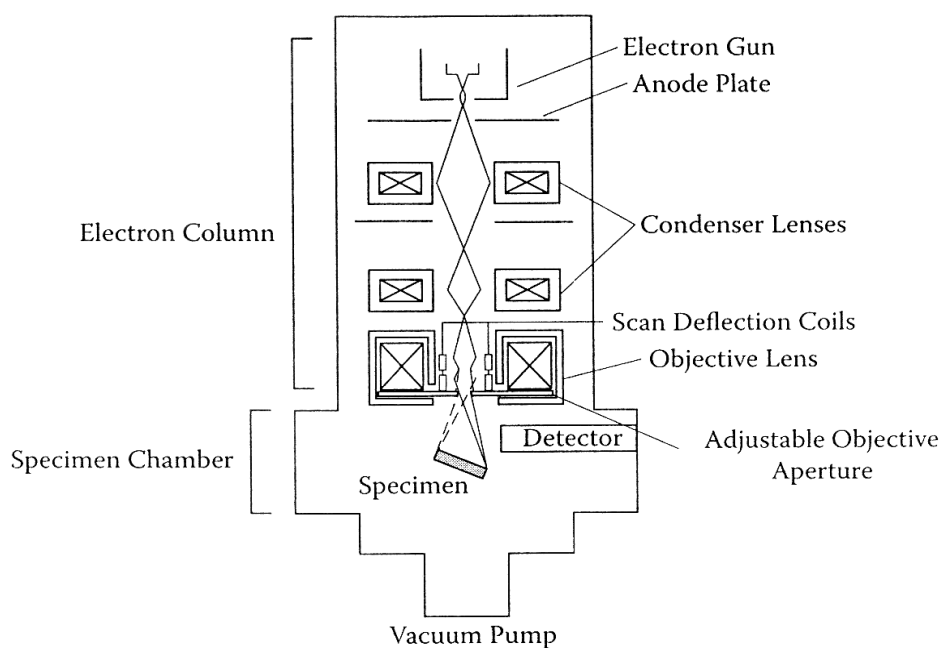
(Field Emission Scanning Electron Microscopy)

หลักการทำงานเริ่มจากการยิงลำอิเล็กตรอนด้วยปืนอิเล็กตรอน (Electron gun) โดยอิเล็กตรอนดังกล่าวเรียกว่า อิเล็กตรอนปฐมภูมิ (primary electron) จากนั้นอิเล็กตรอนปฐมภูมิ จะเคลื่อนที่ผ่านเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic lens) และถูกเร่งด้วยความต่างศักย์ ดังภาพประกอบ 8 ไปชนกับตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ ทั้งนี้อิเล็กตรอนถูกควบคุมด้วยเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic lens) สามารถอธิบายได้ดังต่อไปนี้

1. เลนส์แม่เหล็กไฟฟ้าชุดแรก (First condenser lens) ทำหน้าที่บีบลำอิเล็กตรอนที่วิ่งลงมาจากปืนอิเล็กตรอนให้มีขนาดพื้นที่หน้าตัดเล็กลง

2. เลนส์แม่เหล็กไฟฟ้าชุดที่สอง (Second condenser lens) ทำหน้าที่เหมือนเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้าชุดแรกโดยบีบลำอิเล็กตรอนและบังคับทิศทางการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนให้ผ่านลงมายังขดลวดแม่เหล็ก (Scanning coils)

3. เลนส์แม่เหล็กไฟฟ้าชุดที่สาม (Final lens) ทำหน้าที่โฟกัสลำอิเล็กตรอนให้ไปตกบนผิวของชิ้นงาน โดยมีขดลวดแม่เหล็ก (Scanning coils) ทำหน้าที่กวาดอิเล็กตรอนให้ไปยังผิวของชิ้นงาน พื้นผิวของชิ้นงานบริเวณที่ถูกยิงด้วยอิเล็กตรอนจะเกิดสัญญาณ (Signal) ต่างๆ ขึ้นหลายชนิด ซึ่งสัญญาณแต่ละชนิดมีคุณสมบัติเฉพาะตัวแตกต่างกัน โดยเกิดจากความลึกของชิ้นงานที่ต่างกันและพลังงานของอิเล็กตรอนที่ปลดปล่อยออกมา อุปกรณ์สำหรับตรวจจับสัญญาณ (Detector) ทำหน้าที่ตรวจจับสัญญาณแล้วส่งต่อไปประมวลผลเป็นภาพแสดงบนจอภาพ (TV Scanner) สัญญาณที่เกิดขึ้นได้แก่อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron: SE) สัญญาณชนิดนี้ให้ข้อมูลเกี่ยวกับพื้นผิวด้านกายภาพและอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Back Scattered Electrons: BSE) สัญญาณชนิดนี้จะให้ข้อมูลลักษณะความสูงต่ำของพื้นผิว

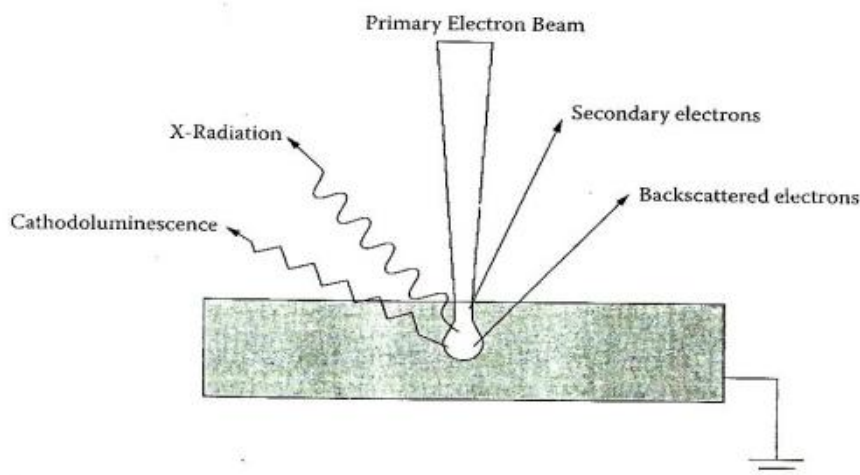


ภาพประกอบ 8 แสดงหลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

ที่มา: Sam Zhang . et al.(2009).*Materials Characterization Techniques*.

p.179 .

เมื่อลำอิเล็กตรอนที่ออกมาจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนโฟกัสลงบนผิวของชิ้นงานจะทำให้เกิดอันตรกิริยากันระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิที่ถูกยิงมาและอิเล็กตรอนในอะตอมของชิ้นงาน ผลของอันตรกิริยาทำให้เกิดเป็นอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) รังสีเอกซ์ (X-ray radiation) อิเล็กตรอนที่เกิดการกระเจิงกลับ (backscattered electron) เป็นต้น ดังภาพประกอบ9 ซึ่งผลจากการเกิดอันตรกิริยาดังกล่าวสามารถนำมาศึกษาลักษณะของชิ้นงานได้



ภาพประกอบ 9 แสดงผลของอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมสารตัวอย่าง

ที่มา: Sam Zhang . et al . (2009). *Materials Characterization Techniques*.

p.185.

อันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนที่ถูกยิงมากับอะตอมของชิ้นงาน สามารถแบ่งได้ 2 แบบตามลักษณะการชน คือ แบบยืดหยุ่น (Elastic) และแบบไม่ยืดหยุ่น(Inelastic)ซึ่งทั้งสองลักษณะจะให้สัญญาณ (Signal)ที่จะนำมาใช้งานแตกต่างกัน

(1)การชนแบบยืดหยุ่น (Elastic collision)

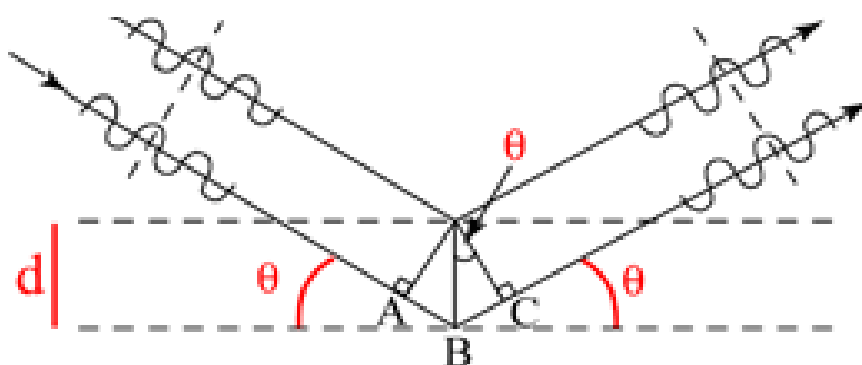
เมื่อกลุ่มอิเล็กตรอนจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งเป็นอิเล็กตรอนปฐมภูมิ (Primary electron) ตกกระทบลงบนชิ้นงานเกิดการชนแบบยืดหยุ่น ไม่มีการสูญเสียพลังงาน ส่งผลให้อิเล็กตรอนปฐมภูมิกระเจิงออกมา เรียกอิเล็กตรอนที่กระเจิงนี้ว่า backscatter electron

(2)การชนแบบไม่ยืดหยุ่น (Inelastic collision)

กลุ่มของอิเล็กตรอนปฐมภูมิเมื่อชนกับอะตอมของชิ้นงานแล้วจะเกิดการถ่ายเทพลังงานให้กับอิเล็กตรอนที่อยู่ชั้นวงในของอะตอมชิ้นงานที่ต้องวิเคราะห์ ถ้าพลังงานที่ให้มากกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในชั้นโคจรกับนิวเคลียสของอะตอมของชิ้นงานจะทำให้อิเล็กตรอนในชั้นโคจรหลุดออกมา เราเรียกอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาว่าอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) จากนั้นนำตัวตรวจจับสัญญาณมาตรวจจับอิเล็กตรอนทุติยภูมิที่หลุดออกมาและแปลงเป็นสัญญาณภาพต่อไป

3.2 การศึกษาโครงสร้างผลึกโดยใช้เทคนิคเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction)

การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction: XRD) เป็นเทคนิคที่สามารถใช้ตรวจสอบโครงสร้างผลึกโดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ผ่านระนาบในโครงสร้างผลึกที่มีการจัดเรียงกันเป็นระเบียบซึ่งการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในโครงสร้างผลึกจะเป็นไปตามกฎของแบรกก์ (Bragg's law) ในปี 1912 W.H. Bragg และ W.L. Bragg ได้เสนอแนวความคิดการเลี้ยวเบนโดยรังสีเอกซ์ไว้ว่าผลึกมีลักษณะการจัดเรียงตัวเป็นชั้นๆ โดยแต่ละชั้นคือระนาบของอะตอม (Plane of atoms) และระนาบเหล่านี้สามารถสะท้อนคลื่นที่ตกกระทบโดยที่มุมตกกระทบเท่ากับมุมสะท้อน ดังภาพประกอบ 10 ถ้าความแตกต่างระหว่างวิถีทางเดิน (Path difference) ของคลื่นสะท้อนที่อยู่ใกล้เคียงกันมีค่าเป็นจำนวนเท่าของความยาวคลื่นที่ตกกระทบจะทำให้คลื่นสะท้อนมีการรวมกันแบบเสริมและทำให้มีความเข้มสูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับคลื่นสะท้อนเดี่ยวๆ



ภาพประกอบ 10 แสดงหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ตามกฎของแบรกก์

ที่มา: Lee, R.E. (1992). *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. p. 458.

เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบระนาบในโครงสร้างผลึกด้วยมุม θ จะเกิดการเลี้ยวเบนผ่านระนาบผลึกและสะท้อนออกมาจากโครงสร้างผลึกด้วยมุม θ จากภาพประกอบ 10 รังสีเอกซ์เข้าตกกระทบระนาบของอะตอมและเกิดการเลี้ยวเบนออกมามีค่าเท่ากับจำนวนเต็มของความยาวคลื่น

$$AB + BC = n\lambda \quad (2.3.1)$$

$$\text{หรือ } ABC = n\lambda \quad (2.3.2)$$

$$AB = BC = d \sin \theta \quad (2.3.3)$$

$$\text{ดังนั้น } ABC = d \sin \theta \quad (2.3.4)$$

แทนสมการที่ 2.3.1 ลงในสมการที่ 2.3.4 จะได้ว่า

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.3.5)$$

เมื่อ n คือ อันดับการสะท้อน (Order of reflection) เป็นเลขจำนวนเต็มมีค่าเท่ากับ 1, 2, 3

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบผลึก

θ คือ มุมที่เกิดขึ้นระหว่างรังสีตกกระทบกับระนาบของผลึก

4. เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปีค.ศ. 2009 แดน แวงและคณะ⁽¹¹⁾ ได้ศึกษาการสร้าง AZO ด้วยกระบวนการความร้อนทำให้สารระเหย โดยเตรียม AZO จาก $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ความเข้มข้นเท่ากับ 0.025 โมล อัตราส่วน Al : Zn เท่ากับ 0% 0.5% 1% 1.5% 2% และ 3% ตามลำดับ ใช้น้ำกลั่น 60 มิลลิลิตร ผสมกับ NaOH ปริมาตรเท่ากับ 60 มิลลิลิตร กวนสารละลายให้เข้ากันด้วยแท่งแม่เหล็ก นำสารละลายไปผ่านกระบวนการความร้อนทำให้สารระเหย ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส นาน 4 ชั่วโมง นำ AZO ที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส นาน 12 ชั่วโมง ศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction: XRD) พบว่า อัตราส่วน Al : Zn เท่ากับ 3% มีความเป็นผลึกสมบูรณ์ ศึกษาความต้านทานไฟฟ้าพบว่า อัตราส่วน Al : Zn น้อยกว่า 2% ความต้านทานไฟฟ้ามีค่ามากโดยเฉพาะอัตราส่วน Al : Zn เท่ากับ 0% มีความต้านทานเท่ากับ 1.2×10^7 โอห์ม

ในปีค.ศ. 2009 ซินโฮ แวงและคณะ⁽¹²⁾ ศึกษาการสร้าง AZO ด้วยกระบวนการความร้อนทำให้สารระเหย สารตั้งต้นคือ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ ละลายในน้ำกลั่น (Distilled Water) ต่อจากนั้นผสม $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ โดยให้ความเข้มข้นของสารละลายเท่ากับ 0.05 โมลาร์ นำไปผ่านกระบวนการความร้อนทำให้สารระเหย ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส นาน 20 ชั่วโมง ได้ AZO แล้วนำไปแอนนัลที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส 600 องศาเซลเซียส และ 800 องศาเซลเซียส นาน 1 ชั่วโมง ปรากฏว่า AZO ก่อนแอนนัลโดยปริมาณ Al เท่ากับ 1.64 at% มีการกระเจิงแสงในช่วงความยาวคลื่น 380 นาโนเมตร มากกว่าปริมาณ Al เท่ากับ 1.36 at% และ 0.72

at% แต่ปริมาณ Al เท่ากับ 1.64 at% มีความต้านทานไฟฟ้าต่ำสุด ส่วน AZO หลังแอนนัลที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส ปริมาณ Al เท่ากับ 1.64 at% มีการกระเจิงแสงในช่วงความยาวคลื่น 380 นาโนเมตร มากสุดและความต้านทานเท่ากับ 6 โอห์ม ซึ่งเป็นความต้านทานต่ำสุดเมื่อเทียบกับปริมาณ Al เท่ากับ 1.36 at% และ 0.72 at% ซึ่งมีความต้านทานเท่ากับ 14 โอห์ม และ 755 โอห์มตามลำดับ

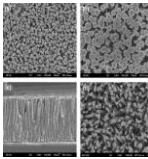
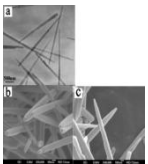
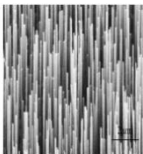
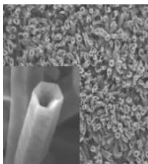
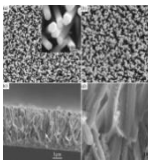
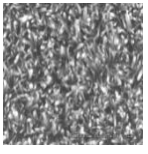
ในปีค.ศ. 2010 ไค วอง เซย์และคณะ⁽¹³⁾ ได้ศึกษาการสร้าง ZnO ด้วยกระบวนการกระบวนการละลายสารที่อุณหภูมิต่ำ เตรียม $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ ละลายในน้ำปราศจากอ็อกซิเจนปริมาณ 100 มิลลิลิตร และ Indium Tin Oxide (ITO) เป็นแผ่นรองรับ ต่อจากนั้นนำสารละลายที่ผสมกันแล้วไปผ่านกระบวนการละลายสารที่อุณหภูมิต่ำ โดยใช้อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 10 ชั่วโมงแล้วลดอุณหภูมิลงมาอยู่ที่ 80 องศาเซลเซียส 60 องศาเซลเซียส และ 50 องศาเซลเซียส พบว่าที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส นาน 10 ชั่วโมง ZnO มีรูปร่างเป็น Nanorod ที่มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล นำ ZnO Nanorod ไปแอนนัลที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส นาน 20 ชั่วโมง 60 องศาเซลเซียส นาน 20 ชั่วโมง และ 50 องศาเซลเซียส นาน 20 ชั่วโมงตามลำดับ พบว่า ZnO ที่ถูกแอนนัลที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส นาน 20 ชั่วโมง เกิดเป็น ZnO ที่มีรูปร่างเป็น Nanotube และที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส นาน 20 ชั่วโมง เกิดเป็น ZnO ที่มีรูปร่างเป็น Nanotube เช่นกัน แต่เป็น Nanotube ที่ไม่สมบูรณ์

ในปีค.ศ. 2010 เอสแคนเดรียและคณะ⁽¹⁴⁾ ได้ศึกษาการสร้าง ZnO ด้วยกระบวนการละลายสารที่อุณหภูมิต่ำ ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส โดยใช้กระจกสไลด์เป็นแผ่นรองรับและใช้ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ความเข้มข้นเท่ากับ 0.05 โมลาร์ และ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ละลายใน Ethanol กวนสารละลายให้เป็นเนื้อเดียวกันแล้วนำไปแอนนัลที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง ทำการเจือ Al ลงใน ZnO โดยใช้ glass เป็นแผ่นรองรับ สารตั้งต้นคือ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ความเข้มข้น 0.01 โมลาร์ และ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ และ AlCl_3 ละลายในน้ำปราศจากอ็อกซิเจน แล้วนำไปผ่านกระบวนการละลายสารที่อุณหภูมิต่ำ ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง นำ AZO ที่ได้ไปล้างด้วยน้ำปราศจากอ็อกซิเจน แล้วอบที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส นาน 30 นาที ศึกษาลักษณะพื้นผิวของ ZnO ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (Field Emission Scanning Electron Microscope: FE-SEM) ปรากฏว่า ZnO ที่ถูกแอนนัลที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง ZnO มีรูปร่างเป็น nanowire วิเคราะห์โครงสร้าง ZnO และ AZO ด้วยรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction: XRD) ปรากฏว่า ZnO และ AZO มีโครงสร้าง Hexagonal ศึกษาคุณสมบัติการดูดกลืนแสงของ ZnO และ AZO ด้วย UV-vis spectrophotometer ปรากฏว่า ZnO สะท้อนแสงในช่วงความยาวคลื่น 400-700 นาโนเมตร

ในปีค.ศ.2012 คิว เอ็กซ์ เชียและคณะ⁽¹⁵⁾ ได้ศึกษาการปลูก AZO โดยเจือไนโตรเจนลงไปใน AZO ด้วยกระบวนการ ความร้อนทำให้สารระเหย ปลูก AZO จาก $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ความเข้มข้น 50 มิลลิโมลาร์ ลงในสารละลายเอทานอล อัตราส่วน Al:Zn เท่ากับ 1.5% นำสารละลายไปผ่านกระบวนการ ความร้อนทำให้สารระเหย โดยใช้กระจกสไลด์เป็นแผ่นรองรับที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส นาน 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำ AZO ที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง เตรียม AZO:N จาก $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ลงในสารละลาย HMTA เข้มข้น 25 มิลลิโมลาร์ และ NaOH 28% อัตราส่วน Al:Zn เท่ากับ 1.5 at% ใช้สแตนเลสเป็นแผ่นรองรับ นำสารละลายที่ผสมกันแล้วไปผ่านกระบวนการ ความร้อนทำให้สารระเหย ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส นาน 24 ชั่วโมง นำ AZO ที่ไม่ได้ไปล้างด้วยเอทานอลและน้ำปราศจากไอออนเป่าให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน หลังจากนั้นนำ AZO ไปแอนนัลที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง วิเคราะห์โครงสร้างด้วยรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction: XRD) ปรากฏว่า AZO มีโครงสร้างเป็น Hexagonal วิเคราะห์ลักษณะพื้นผิว AZO ($\text{AZO:N}_{(7.2)}$) และ ($\text{AZO:N}_{(8.0)}$) พบว่า AZO มีความหนา 2.22 ไมโครเมตร ($\text{AZO:N}_{(7.2)}$) มีความหนา 3.91 ไมโครเมตร และ ($\text{AZO:N}_{(8.0)}$) มีความหนา 6.53 ไมโครเมตร ตามลำดับ วิเคราะห์คุณสมบัติทางไฟฟ้า พบว่า ฟิล์ม AZO มีความต้านทานเท่ากับ 1.82×10^{-1} โอห์ม และ ($\text{AZO:N}_{(8.0)}$) มีความต้านทานเท่ากับ 9.58×10^{-2} โอห์ม

ในปีค.ศ.2013 วัน เจย์ ลีและคณะ⁽¹⁶⁾ ได้ศึกษาคุณสมบัติทางแสงและโครงสร้างของ ZnO โดยปลูก ZnO จากกระบวนการละลายสารที่อุณหภูมิต่ำ ใช้ซิลิกอนเป็นแผ่นรองรับ ใช้สารตั้งต้นคือ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ ละลายในน้ำกลั่นให้ความเข้มข้นเท่ากับ 0.01 โมลาร์ นำไปผ่านกระบวนการละลายสารที่อุณหภูมิต่ำ ที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส การวิจัยนี้แบ่งชั้นงานออกเป็น 4 ชั้นงานโดยชั้นงานที่ 1 ปลูก ZnO ลงบน Si/ZnO ที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส นาน 1 ชั่วโมง ชั้นงานที่ 2 ปลูก ZnO ด้วย Atomic layer deposition ลงบนชั้นงานชิ้นแรก ชั้นงานที่ 3 นำชั้นงานที่ 2 ไปผ่านกระบวนการละลายสารที่อุณหภูมิต่ำที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส นาน 4 ชั่วโมง ชั้นงานที่ 4 ปลูก ZnO ลงบน Si/ZnO ที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส นาน 5 ชั่วโมง ปรากฏว่าเมื่อเปรียบเทียบชั้นงานที่ 1 กับชั้นงานที่ 4 ชั้นงานที่ 4 มีเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 40 นาโนเมตร ในขณะที่ชั้นงานที่ 1 มีเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 10 นาโนเมตร และเมื่อเปรียบเทียบชั้นงานที่ 2 กับชั้นงานที่ 3 ปรากฏว่าชั้นงานที่ 2 มีเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 103 นาโนเมตร และชั้นงานที่ 3 มีเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 23 นาโนเมตร ตามลำดับ

ตาราง 1 การเปรียบเทียบการสร้างโครงสร้างขนาดนาโนของซิงค์ออกไซด์ โดยคณะนักวิจัยอื่นๆ

ผู้วิจัย (ปีที่ตีพิมพ์)	สารตั้งต้น	แผ่น รองรับ	Zn : HMTA	วิธีการ เตรียม	อุณหภูมิ ($^{\circ}\text{C}$)	เวลา (hr)	ลักษณะโครงสร้าง	ลักษณะ รูปร่าง
Shinhoo Kang และคณะ 2009	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ Distilled water	glass	1:1	hydrothermal	70°C	20	Nanorod	
Dan Wang และคณะ 2009	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ NaOH Distilled water	Si	1:1	hydrothermal	100°C	4	Whisker	
Eskandari และคณะ 2010	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ $\text{Al Cl}_3 6\text{H}_2\text{O}$ Distilled water	glass	1:1	Aqueous	80°C	2	Nanowire	
Ki Woong Chae และคณะ 2010	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ Distilled water	ITO	1:1	Aqueous	90°C	10	Nanotube	
Q.X. Xia และคณะ 2012	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ Distilled water	Stainless	1:1	hydrothermal	90°C	24	Nanorod	
Won Jae Lee และคณะ 2013	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ Distilled water	Si	1:1	Aqueous	95°C	5	Nanorod	

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

ในบทนี้จะกล่าวถึงอุปกรณ์และวิธีการเตรียมซิงค์ออกไซด์ ด้วยกระบวนการละลายสารที่อุณหภูมิต่ำ โดยการแปรค่าความเข้มข้นและเวลาเพื่อศึกษาและวิเคราะห์ผลการเติบโตของซิงค์ออกไซด์ ที่ได้จากการแปรค่าตัวแปรดังกล่าว ซึ่งมีขั้นตอนการดำเนินการดังต่อไปนี้

1. สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. ซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
2. เฮกซะเมทิลีนเตตระเอมีน ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$)
3. ไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$)
4. เอทิลแอลกอฮอล์ ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)
5. น้ำปราศจากไอออน (Deionized water: DI)

2. อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

1. บีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิโมลาร์ 100 มิลลิโมลาร์ และ 50 มิลลิโมลาร์
2. ถังมือยางแบบไร้แป้ง
3. อะลูมิเนียมฟอยล์
4. ช้อนตักสาร
5. เทปกาวสติกเกอร์
6. แท่งแม่เหล็กสำหรับกวนสาร
7. หน้ากาก
8. เตาแผ่นความร้อน
9. เตาอบไฟฟ้า
10. ตู้ดูดความชื้น
11. เครื่องชั่งดิจิตอล ความละเอียด 0.001 กรัม

3. สถานที่ดำเนินงานวิจัย

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

4. ขั้นตอนการดำเนินการทดลอง

งานวิจัยนี้ต้องการศึกษาการโตของซิงค์ออกไซด์บนแผ่นรองรับที่มีอนุภาคของซิงค์ออกไซด์ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางไม่เกิน 50 นาโนเมตร หรือเรียกว่า seed zinc oxide กระจายอยู่บนแผ่นรองรับซิลิกอน ดังนั้นก่อนทำการปลูกซิงค์ออกไซด์ให้มีโครงสร้างนาโนเมตรแบบเฮกซะโกนอลจึงต้องมีการเตรียม seed zinc oxide ก่อน ซึ่งจะได้กล่าวต่อไป

4.1 การเตรียม seed zinc oxide บนแผ่นรองรับซิลิกอน

seed zinc oxide ถูกเตรียมบนแผ่นรองรับซิลิกอนขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 4 นิ้ว ด้วยวิธีสปัตเตอร์ โดยก่อนทำการเคลือบต้องทำความสะอาดแผ่นรองรับซิลิกอนด้วยไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ด้วยการแช่ไว้นาน 1 ชั่วโมงเพื่อล้างคราบไฮโดรคาร์บอนที่อาจติดอยู่ที่ผิว จากนั้นก็นำมาเป่าแห้งด้วยแก๊สไนโตรเจนเพื่อไล่ฝุ่นและทำให้ไม่เกิดคราบ นำแผ่นรองรับซิลิกอนที่สะอาดแล้วไปเคลือบ seed zinc oxide ด้วยวิธีสปัตเตอร์ภายใต้เงื่อนไขการเคลือบดังนี้

ความดันขณะเคลือบ	5	$\times 10^{-3}$ Torr
อัตราการไหลแก๊สอาร์กอน	10	sccm
อัตราการไหลแก๊สออกซิเจน	25	sccm
เวลาที่ใช้ในการเคลือบ	20	นาที
กำลังไฟฟ้า (DC)	150	วัตต์

เมื่อได้ seed zinc oxide บนแผ่นรองรับซิลิกอนแล้ว ก็นำมาตัดให้มีขนาด 1×1 ตารางเซนติเมตร แล้วนำไปเก็บไว้ในตู้ควบคุมความชื้น

4.2 การเตรียมสารละลายที่ใช้ในการปลูกซิงค์ออกไซด์ระดับนาโนเมตร

ในงานวิจัยนี้ผู้ดำเนินการวิจัยสนใจอิทธิพลของความเข้มข้นของสารละลายที่มีผลต่อการโตของซิงค์ออกไซด์ให้มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล ดังนั้นในหัวข้อนี้จึงขอกล่าวถึง การเจือจางสารละลาย (Dilution) ซึ่งก็คือ การทำให้ความเข้มข้นของสารละลายลดลงโดยการเพิ่มตัวทำละลายหรือลดตัวถูกละลายลง ทั้งนี้ในการทดลองประกอบด้วย ตัวถูกละลายและตัวทำละลาย ตัวถูกละลาย คือซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) และ เฮกซะเมทิลีนเตตระเอมีน ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ หรือ HMTA) และตัวทำละลาย คือ น้ำปราศจากอออน (Deionized water : DI) เนื่องจากตัวถูกละลายประกอบด้วย ซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) และ เฮกซะเมทิลีนเตตระเอมีน ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) ซึ่งต้องมีอัตราส่วนที่เหมาะสมกัน ในงานวิจัยจะทำการเตรียม ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ต่อ HMTA แบบ 1 ต่อ 1 (1:1) โดยทำการเตรียมดังนี้

1. เตรียมสารละลาย $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ และ HMTA ให้มีความเข้มข้นเท่ากันคือ 0.05 โมลาร์ จากนั้นก็นำสารละลายทั้งสองมาผสมกัน ทำให้ได้ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ต่อ HMTA แบบ 1:1

2. คำนวณจำนวนกรัมของตัวถูกละลาย คำนวณจำนวนมวลของ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ จากสมการ $n = \frac{g}{M}$ จะได้ $5 \times 10^{-3} = \frac{g}{297} = 1.49$ กรัม และคำนวณจำนวนมวลของ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ จาก

สมการ $n = \frac{g}{M}$ จะได้ $5 \times 10^{-3} = \frac{g}{140} = 0.7$ กรัม

3. ชั่งสารตามที่คำนวณได้และเตรียมละลายในน้ำปราศจากอ็อกโซน แล้วทำให้สารละลายเป็นเนื้อเดียวกันด้วยการนำขึ้น hot plate และตั้งอุณหภูมิไว้ที่ 60 องศาเซลเซียส พร้อมใส่แท่งแม่เหล็กกวนสารให้หมุนที่ความเร็ว 50 รอบต่อนาที ปลอ่ยไว้จนกระทั่งเป็นเนื้อเดียว

4. เจือจางสารละลายให้ได้ความเข้มข้นเท่ากับ 0.5 มิลลิโมลาร์ 1 มิลลิโมลาร์ 5 มิลลิโมลาร์ 10 มิลลิโมลาร์ 20 มิลลิโมลาร์ 30 มิลลิโมลาร์ 40 มิลลิโมลาร์ และ 50 มิลลิโมลาร์ ตามลำดับ โดยวิธีการเจือจางสารละลายทำได้โดยการคำนวณ หากมีสารละลายตั้งต้นเข้มข้น M_1 โมลาร์ ต้องการเจือจางให้ได้สารละลายที่มีความเข้มข้น M_2 โมลาร์ ปริมาตร V_2 มิลลิลิตร ต้องใช้สารละลายตั้งต้นปริมาตรเท่าใด

จาก

$$M_1 V_1 = M_2 V_2$$

จะได้

$$V_1 = \frac{M_2 V_2}{M_1}$$

เช่น มีสารตั้งต้นความเข้มข้น 0.05 โมลาร์ ต้องการเตรียมให้ได้สารละลายความเข้มข้น 0.01 โมลาร์ ที่มีปริมาตร 50 มิลลิลิตร ต้องใช้สารตั้งต้นเท่ากับปริมาตรเท่าใดในการเตรียมสามารถหาได้จาก

$$M_1 V_1 = M_2 V_2$$

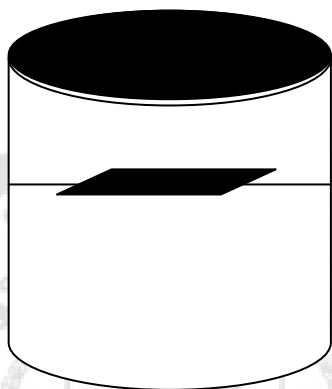
$$0.05 \times V_1 = 0.01 \times 50$$

$$V_1 = 10 \text{ ml}$$

ดังนั้นต้องใช้สารตั้งต้น 10 มิลลิลิตรในการเจือจางให้ได้สารละลายเข้มข้น 0.01 โมลาร์และทำการเตรียมสารละลายเช่นนี้จนครบทุกความเข้มข้นที่ต้องการ

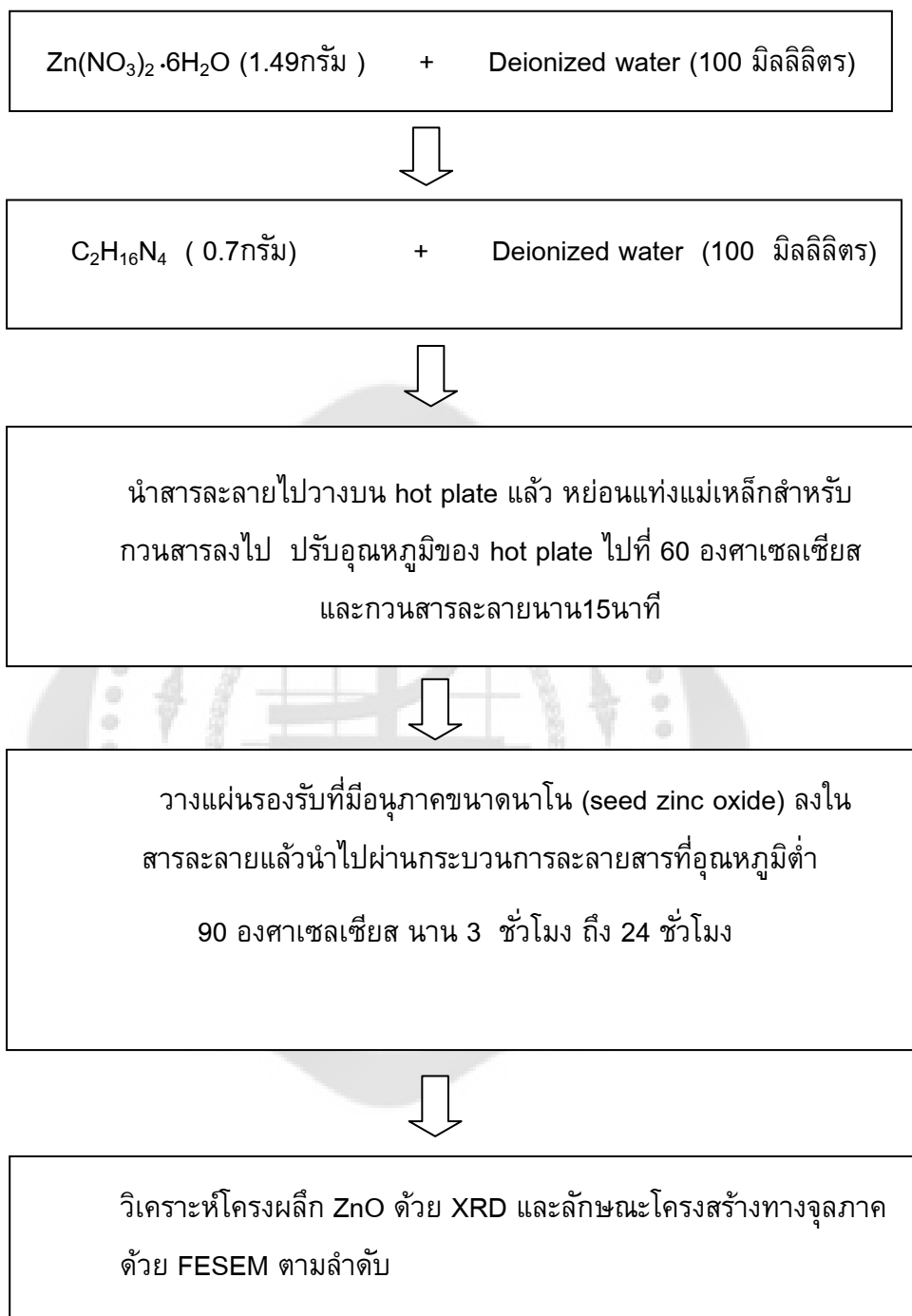
4.3 การอบสารละลายด้วยกระบวนการละลายสารที่อุณหภูมิต่ำ

นำแผ่นรองรับที่เตรียมไว้มาใส่ในบีกเกอร์ที่บรรจุสารละลายที่ต้องการ ดังภาพประกอบ 11 หุ้มปากบีกเกอร์ด้วยอะลูมิเนียมฟอยล์เพื่อป้องกันน้ำระเหยออกจากระบบ จากนั้นนำเข้าเตาอบ และตั้งค่าอุณหภูมิไว้ที่ 90 องศาเซลเซียส จับเวลา 24 ชั่วโมงจึงปิดเตา รอจนกระทั่งเย็นตัว แล้วนำชิ้นงานออกจากเตา หยิบชิ้นงานขึ้นมาแล้วฉีดล้างผิวชิ้นงานด้วยน้ำปราศจาก อีออนเพื่อล้างคราบที่ตกค้างออกจากชิ้นงาน



ภาพประกอบ 11 แสดงการวางแผ่นรองรับในสารละลาย

แผนผังการเตรียม ZnO



4.4 ตัวแปรที่ใช้ในการหาค่าอิทธิพลที่มีต่อการโตของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์

(1) การแปรค่าความเข้มข้นของ HMTA ที่ seed zinc oxide หนา 76 นาโนเมตร เริ่มจากการเตรียม $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1.49 กรัม ละลายในน้ำปราศจากอ็อกโซน 100 มิลลิลิตร ได้ความเข้มข้น 50 มิลลิโมลาร์ และเตรียม HMTA 0.35 กรัม 0.7 กรัม 1.4 กรัม และ 3.5 กรัม ละลายในน้ำปราศจากอ็อกโซน 100 มิลลิลิตร ได้ความเข้มข้นเท่ากับ 25 มิลลิโมลาร์ 50 มิลลิโมลาร์ 100 มิลลิโมลาร์ และ 250 มิลลิโมลาร์ ตามลำดับ จากนั้นนำสารละลายทั้งสองมาผสมกันจะได้ อัตราส่วนความเข้มข้นของ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: HMTA เท่ากับ 1.0:0.5 1.0:1.0 1.0:2.0 และ 1.0:5.0 ตามลำดับ

(2) การแปรค่าความเข้มข้นของ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ที่ seed zinc oxide หนา 76 นาโนเมตร เริ่มจากการเตรียม HMTA 0.7 กรัม ละลายในน้ำปราศจากอ็อกโซน 100 มิลลิลิตร ได้ความเข้มข้น 50 มิลลิโมลาร์ และเตรียม $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.74 กรัม 1.49 กรัม 2.97 กรัม 7.42 กรัม ละลายในน้ำปราศจากอ็อกโซน 100 มิลลิลิตร ได้ความเข้มข้นเท่ากับ 25 มิลลิโมลาร์ 50 มิลลิโมลาร์ 100 มิลลิโมลาร์ และ 250 มิลลิโมลาร์ ตามลำดับ จากนั้นนำสารละลายทั้งสองมาผสมกันจะได้ อัตราส่วนความเข้มข้นของ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: HMTA เท่ากับ 0.5:1.0 1.0:1.0 2.0:1.0 และ 5.0:1.0 ตามลำดับ

(3) การแปรค่าความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่อัตราส่วนของ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: HMTA $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ แบบ 1:1 ที่ seed zinc oxide หนา 76 นาโนเมตร เริ่มจากการเตรียม HMTA 0.7 กรัม ละลายในน้ำปราศจากอ็อกโซน 100 มิลลิลิตร ได้ความเข้มข้น 50 มิลลิโมลาร์ และเตรียม $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1.49 กรัม ละลายในน้ำปราศจากอ็อกโซน 100 มิลลิลิตร ได้ความเข้มข้น 50 มิลลิโมลาร์ นำสารละลายทั้งสองมาผสมกัน ได้ความเข้มข้นรวมเท่ากับ 50 มิลลิโมลาร์ จากนั้นดูดสารละลายจากความเข้มข้นรวม 50 มิลลิโมลาร์ มา 0.6 มิลลิลิตร 1.2 มิลลิลิตร 6 มิลลิลิตร 12 มิลลิลิตร 24 มิลลิลิตร 36 มิลลิลิตร 48 มิลลิลิตร ละลายในน้ำปราศจากอ็อกโซน 60 มิลลิลิตร จะได้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นเท่ากับ 0.5 มิลลิโมลาร์ 1 มิลลิโมลาร์ 5 มิลลิโมลาร์ 10 มิลลิโมลาร์ 20 มิลลิโมลาร์ 30 มิลลิโมลาร์ 40 มิลลิโมลาร์ และ 50 มิลลิโมลาร์ ตามลำดับ

(4) การแปรค่าเวลาในการปลูกแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่อัตราส่วนของ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: HMTA แบบ 1:1 ที่ seed zinc oxide หนา 96 นาโนเมตร และความเข้มข้นของสารตั้งต้นเท่ากับ 50 มิลลิโมลาร์ โดยเตรียม $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ และ HMTA ให้มีความเข้มข้น 50 มิลลิโมลาร์ นำสารละลายทั้งสองมาผสมกันจะได้ อัตราส่วนความเข้มข้นของ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: HMTA เท่ากับ 1.0:1.0 จากนั้นแปรค่าเวลาในการปลูกแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์จาก 3-24 ชั่วโมง

5. การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและลักษณะทางจุลภาค

5.1 โครงสร้างผลึกของซิงค์ออกไซด์

วิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction: XRD) โดยใช้เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์แบบมุมต่ำ (Glazing X-ray diffractometer) รุ่น TTRAX III บริษัท Rigaku ภาพประกอบ 12 กำลังของแหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์เท่ากับ 40 กิโลวัตต์ มุม 2 Theta ช่วง 20-70 องศา อัตราเร็วในการกวาด 0.02 องศาต่อวินาที



ภาพประกอบ 12 แสดงเครื่อง X-ray diffractometer รุ่น TTRAX III

5.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning Electron Microscope: FESEM)

วิเคราะห์ลักษณะทางจุลภาคโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ของบริษัท ที่ผลิตคือ Hitachi รุ่น 4700 กำลังขยาย 50,000 เท่า



ภาพประกอบ 13 แสดงกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด Hitachi รุ่น 4700

บทที่ 4

ผลการวิจัยและวิเคราะห์ผลการวิจัย

ในบทที่ 4 จะกล่าวถึงการวิเคราะห์ผลการวิจัยแท่งนาโนที่ได้จากการเตรียมซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการละลายสารที่อุณหภูมิต่ำ โดยแปรค่าความเข้มข้นของ เฮกซะเมทิลีนเตตระเอมีน ความเข้มข้นของ ซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ความเข้มข้นของสารตั้งต้นและเวลาในการปลูกแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ เพื่อวิเคราะห์รูปร่าง ความยาว ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความหนาแน่นของซิงค์ออกไซด์ โดยนำแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ได้จากเงื่อนไขการเตรียม นำไปวิเคราะห์สมบัติต่าง ๆ โดยทำการศึกษาโครงสร้างจากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction: XRD) วิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคด้วยเทคนิคอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning Electron Microscopy : FESEM) ซึ่งผลการวิจัยและการวิเคราะห์ผลการวิจัยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

4.1 อิทธิพลการแปรค่าความเข้มข้นของเฮกซะเมทิลีนเตตระเอมีนที่มีต่อการปลูกแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์

ในการทดลองผู้วิจัยได้ทำการปลูกแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการละลายสารที่อุณหภูมิต่ำ โดยแปรค่าความเข้มข้นของ เฮกซะเมทิลีนเตตระเอมีน ($C_6H_{12}N_4$ หรือ HMTA) เพื่อศึกษาโครงสร้างทางจุลภาค ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและ ความหนาแน่นของ ซิงค์ออกไซด์ โดยใช้เงื่อนไขในการปลูกแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ ดังตารางที่ 2

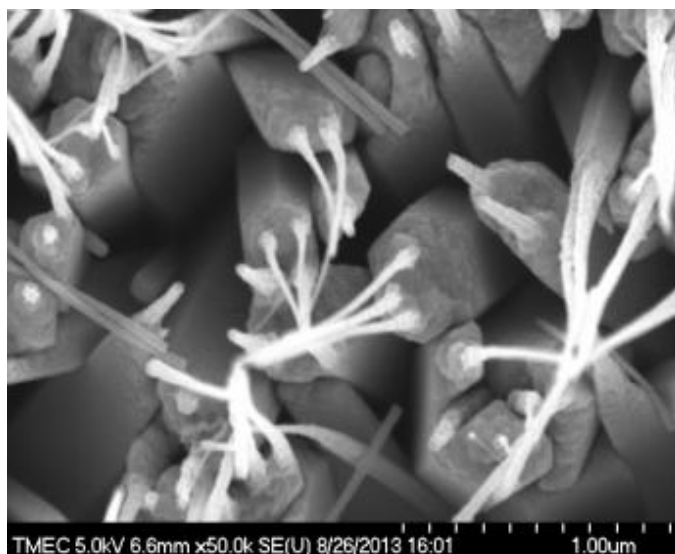
ตาราง 2 เงื่อนไขการแปรค่าความเข้มข้นของเฮกซะเมทิลีนเตตระเอมีน

อัตราส่วนของ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{HMTA}$	ความเข้มข้นของ เฮกซะเมทิลีนเตตระ เอมีน (HMTA) (มิลลิโมลาร์)	อุณหภูมิที่ใช้ในการ ปลูกแท่งนาโนซิงค์ ออกไซด์ (องศาเซลเซียส)	เวลาที่ใช้ในการปลูก แท่งนาโน ซิงค์ออกไซด์ (ชั่วโมง)
1.0:0.5	25	90	24
1.0:1.0	50	90	24
1.0:2.0	100	90	24
1.0:5.0	250	90	24

4.1.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคด้วยเทคนิคอิเล็กตรอนแบบส่องกราด

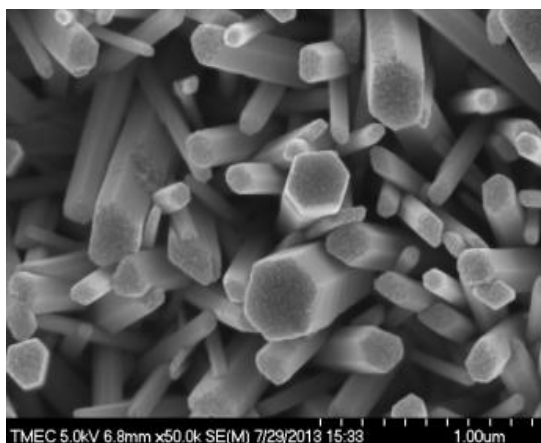
(Field Emission Scanning Electron Microscopy : FESEM)

จากการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านกระบวนการละลายสารที่อุณหภูมิต่ำ โดยแปรค่าความเข้มข้นของเฮกซะเมทิลีนเตตระเอมีน ดังตารางที่ 2 ด้วย FESEM โครงสร้างทางจุลภาคของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่พบนั้นมี 2 ลักษณะ คือ nanocandles และ nanorods ดังภาพประกอบ 14 และ 15

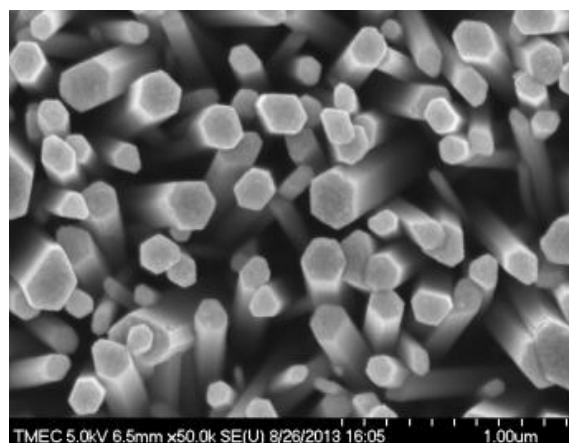


ภาพประกอบ 14 แสดงภาพถ่ายลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ โดยแปรค่าความเข้มข้นของเฮกซะเมทิลีนเตตระเอมีนเท่ากับ 25 มิลลิโมลาร์

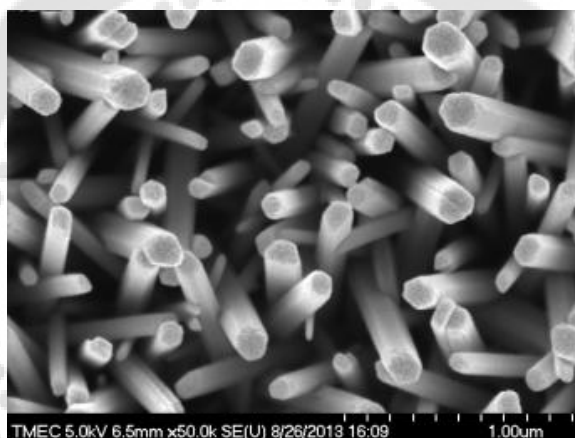
จากภาพประกอบ 14 เมื่อความเข้มข้นของเฮกซะเมทิลีนเตตระเอมีนเท่ากับ 25 มิลลิโมลาร์ ที่อัตราส่วนความเข้มข้นของ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{HMTA}$ ที่ 1:0.5 เกิดแท่งนาโนที่มีลักษณะเป็น nanocandles เนื่องจากเมื่อเวลาในการปลูกซิงค์ออกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้นความเข้มข้นของสารละลายจะมีค่าลดลงจากการตกผลึกลงบนแผ่นรองรับแล้ว ส่งผลให้การตกผลึกของซิงค์ออกไซด์ในสารละลายที่เหลืออยู่เกิดได้น้อยลง ดังนั้นการโตของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์จึงไม่ต่อเนื่องบนระนาบ (0001) และเมื่อปริมาณของแอมโมเนียที่เกิดจาก HMTA ทำปฏิกิริยากับน้ำไม่เพียงพอต่อการเกิด nanorods จึงทำให้ผิวหน้าของระนาบ (0001) ชรุขระและเกิดปุ่มเล็ก ๆ ขึ้นบนระนาบนี้ และเกิดแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ต่อจากปุ่มเล็ก ๆ บนระนาบ (0001) ทำให้เกิด nanocandles



(ก)



(ข)

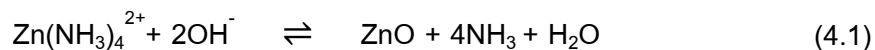


(ค)

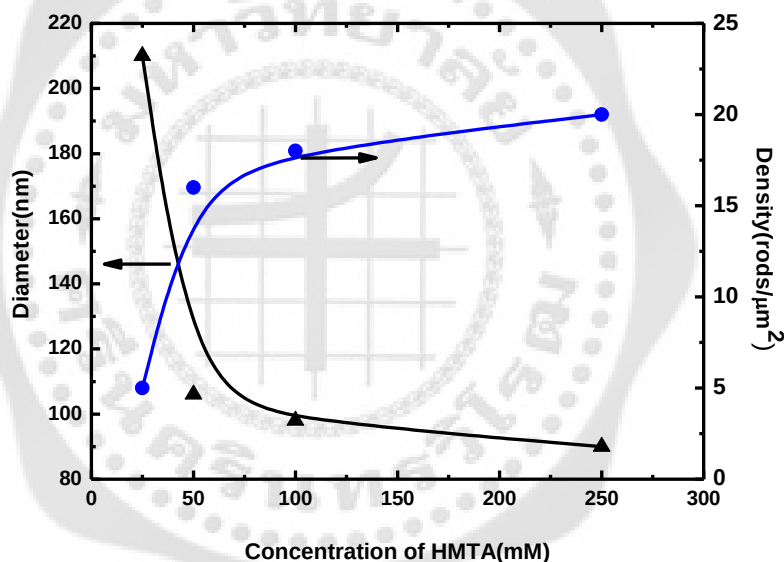
ภาพประกอบ 15 แสดงภาพถ่ายลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ โดยแปรค่าความเข้มข้นของเฮกซะเมทิลีนเตตระเอมีน (ก) 50 มิลลิโมลาร์ (ข) 100 มิลลิโมลาร์ (ค) 250 มิลลิโมลาร์

จากภาพประกอบ 15 เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเฮกซะเมทิลีนเตตระเอมีน 50 มิลลิโมลาร์ 100 มิลลิโมลาร์ และ 250 มิลลิโมลาร์ ที่อัตราส่วนความเข้มข้นของ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{HMTA}$ เป็น 1.0:1.0 1.0:2.0 และ 1.0:5.0 จะส่งผลทำให้เกิดแท่งนาโน โดยมีขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางแท่งนาโน เป็น 106 นาโนเมตร 98 นาโนเมตร และ 90 นาโนเมตร ตามลำดับ เมื่อนำมาแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของเฮกซะเมทิลีนเตตระเอมีนกับขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความหนาแน่นของแท่งนาโน ดังภาพประกอบ 16 พบว่าเมื่อความเข้มข้นของเฮกซะเมทิลีนเตตระเอมีนมีค่ามากกว่า 25 มิลลิโมลาร์ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของ แท่งนาโน มีค่าลดลงเนื่องจากมีปริมาณ

แอมโมเนียจากการทำปฏิกิริยามากขึ้น เมื่อแอมโมเนียทำปฏิกิริยากับน้ำเกิดซิงค์ออกไซด์ที่ตกผลึก แล้วดังสมการที่ 4.1

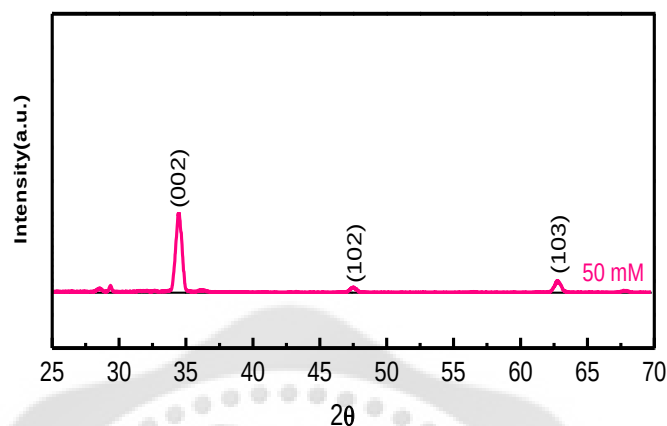


ส่งผลให้ซิงค์ออกไซด์เกิดการสลายตัวกลับลงไปในการละลายตามสมการการเกิดปฏิกิริยาแบบผันกลับข้างต้น การเกิดซิงค์ออกไซด์ขึ้นใหม่จึงเกิดขึ้นได้ไม่ต่อเนื่อง ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของซิงค์ออกไซด์จึงลดลงและส่งผลให้ความหนาแน่นของซิงค์ออกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้นเป็น $16 \text{ rods}/\mu\text{m}^2$ $18 \text{ rods}/\mu\text{m}^2$ และ $20 \text{ rods}/\mu\text{m}^2$ เพราะความหนาแน่นแปรผกผันกับขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง โดยความหนาแน่นของแท่งนาโนสามารถคำนวณได้จากจำนวนแท่งนาโนต่อพื้นที่



ภาพประกอบ 16 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของเฮกซะเมทิลีนเตตระเอมีนกับขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความหนาแน่นของแท่งนาโน

4.1.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction:XRD)



ภาพประกอบ 17 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่แปรค่าความเข้มข้นของ HMTA เท่ากับ 50 มิลลิโมลาร์

เมื่อนำแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ ที่ผ่านการเตรียมที่เงื่อนไขการแปรค่าความเข้มข้น ของ HMTA เท่ากับ 50 มิลลิโมลาร์ มาวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่า ซิงค์ออกไซด์ มีโครงสร้างผลึกเป็นเฮกซะโกนอล และพบระนาบ (002) (102) (103) ที่มุม 34.4 องศา 47.54 องศาและ 63.00 องศา ตามลำดับ ตามข้อมูลมาตรฐาน JCPDS file no.36-1451

4.2 อิทธิพลการแปรค่าความเข้มข้นของซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ที่มีต่อการปลูกแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์

ในการทดลองขั้นตอนนี้ ผู้วิจัยได้ทำการปลูกแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการละลายสารที่อุณหภูมิต่ำ โดยแปรค่าความเข้มข้นของซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) เพื่อศึกษาโครงสร้างทางจุลภาค ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความหนาแน่นของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ โดยเงื่อนไขในการปลูกแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ แสดงดังตารางที่ 3

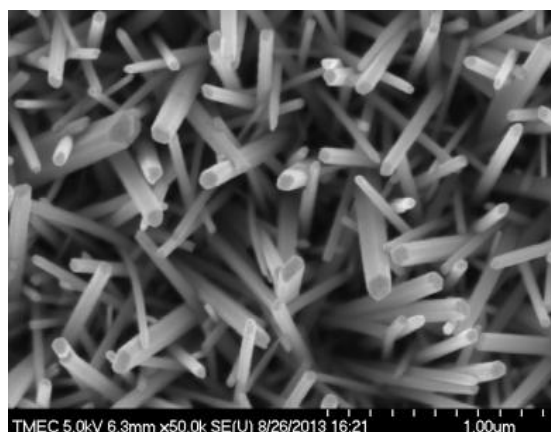
ตาราง 3 เงื่อนไขการแปรค่าความเข้มข้นของซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต

อัตราส่วนของ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{HMTA}$	ความเข้มข้นของซิงค์ ไนเตรต เฮกซะไฮเดรต (มิลลิโมลาร์)	อุณหภูมิที่ใช้ในการ ปลูกแท่งนาโนซิงค์ ออกไซด์ (องศาเซลเซียส)	เวลาที่ใช้ในการปลูก แท่งนาโน ซิงค์ออกไซด์ (ชั่วโมง)
0.5:1.0	25	90	24
1.0:1.0	50	90	24
2.0:1.0	100	90	24
5.0:1.0	250	90	24

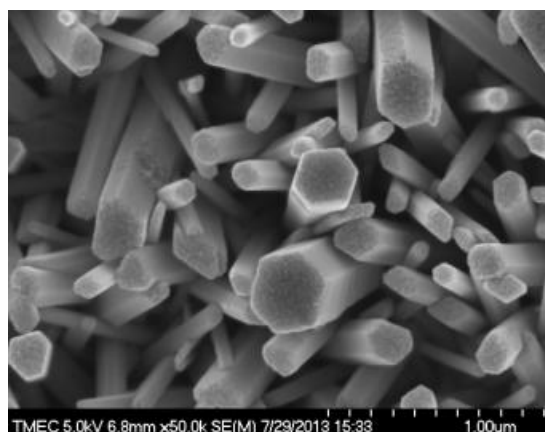
4.2.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคด้วยเทคนิคอิเล็กตรอนแบบส่องกราด

(Field Emission Scanning Electron Microscopy : FESEM)

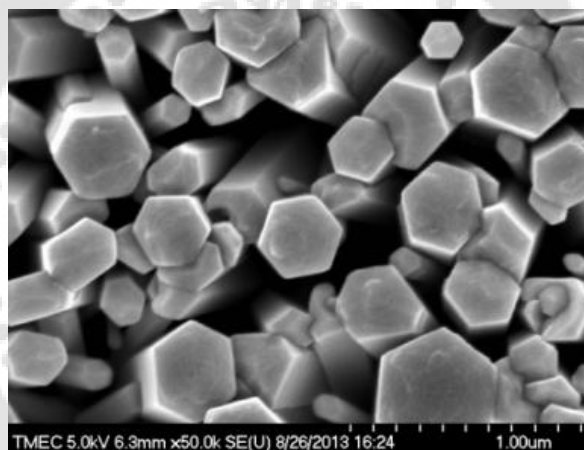
จากภาพถ่ายลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยเทคนิคอิเล็กตรอนแบบส่องกราด จะเห็นได้ชัดถึงความเข้มข้นของซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรตที่เปลี่ยนแปลงไปส่งผลต่อโครงสร้างทางจุลภาค แสดงดังภาพประกอบ 18 และ 20



(ก)



(ข)

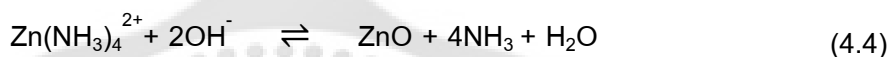
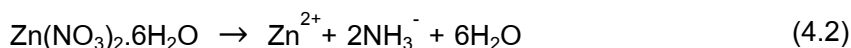


(ค)

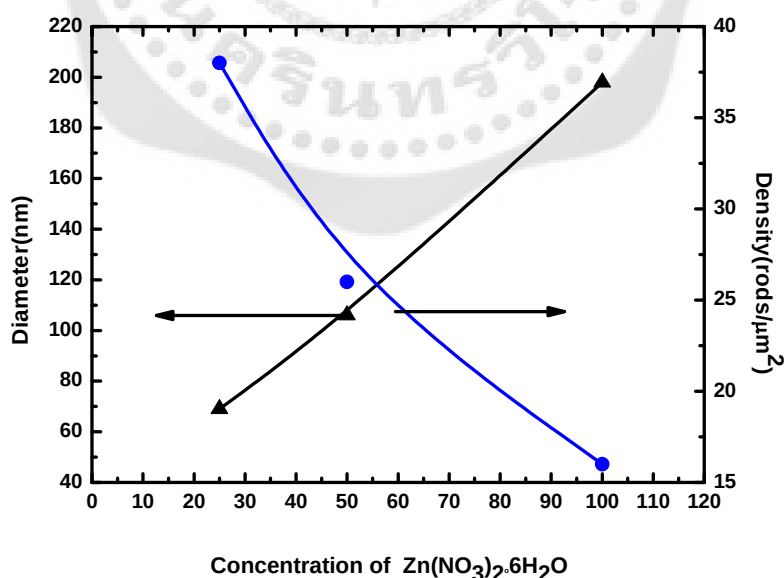
ภาพประกอบ 18 แสดงภาพถ่ายลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ โดยแปรค่าความเข้มข้นของซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต (ก) 25 มิลลิโมลาร์ (ข) 50 มิลลิโมลาร์ (ค) 100 มิลลิโมลาร์

ภาพประกอบที่ 18 ความเข้มข้นของซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรตเท่ากับ 25 มิลลิโมลาร์ 50 มิลลิโมลาร์ และ 100 มิลลิโมลาร์ ที่อัตราส่วนความเข้มข้นของ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{HMTA}$ ที่ 0.5:1.0 1.0:1.0 และ 2.0:1.0 จะส่งผลทำให้เกิดแท่งนาโนโดยมีขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางแท่งนาโนเป็น 69 นาโนเมตร 106 นาโนเมตร และ 198 นาโนเมตร ตามลำดับ เมื่อนำมาแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรตกับขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความหนาแน่นของแท่งนาโน

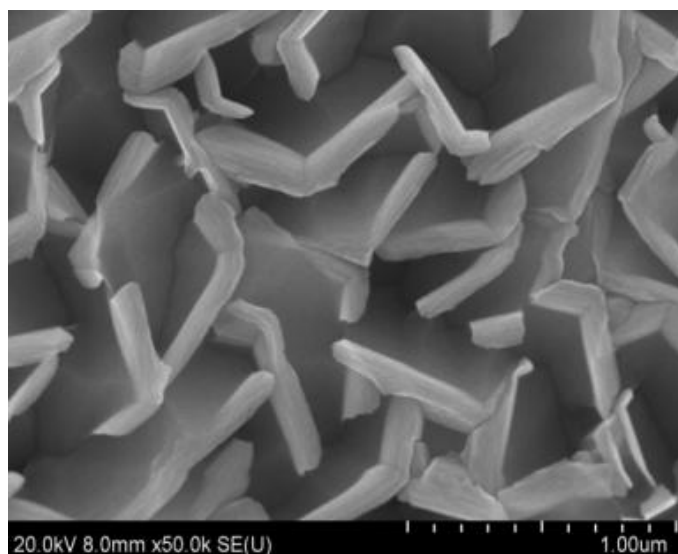
ดังภาพประกอบ 19 พบว่าเมื่อความเข้มข้นของซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรตมีค่ามากกว่า 25 มิลลิโมลาร์ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งนาโนมีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากมีปริมาณของซิงค์ไอออนที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรตกับน้ำส่งผลให้การผลิตซิงค์ไอออนได้มากขึ้นและซิงค์ไอออนทำปฏิกิริยากับไฮดรอกไซด์ไอออนเกิดซิงค์ออกไซด์ แสดงดังสมการที่ 4.2 4.3 และ 4.4 ตามลำดับ



จากสมการที่ 4.4 จะสังเกตเห็นว่าซิงค์เตตระมาйдทำปฏิกิริยากับไฮดรอกไซด์ไอออน นอกจากจะเกิดซิงค์ออกไซด์แล้วยังเกิดแอมโมเนียและน้ำซึ่งสามารถทำปฏิกิริยากันและเกิดไฮดรอกไซด์ไอออนได้อีก โดยกระบวนการนี้จะเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องดังนี้ เมื่อไฮดรอกไซด์ไอออนทำปฏิกิริยากับซิงค์ไอออนจะเกิดซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้นเรื่อยๆตามระนาบ($\bar{1}100$) ($10\bar{1}0$) ($01\bar{1}0$) ($\bar{1}100$) ($10\bar{1}0$) ($01\bar{1}0$) ทำให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งนาโนมีค่าเพิ่มขึ้นและส่งผลให้ความหนาแน่นของแท่งนาโนมีค่าลดลงเป็น $38 \text{ rods}/\mu\text{m}^2$ $26 \text{ rods}/\mu\text{m}^2$ และ $16 \text{ rods}/\mu\text{m}^2$ ตามลำดับ



ภาพประกอบ 19 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรตกับขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความหนาแน่นของแท่งนาโน

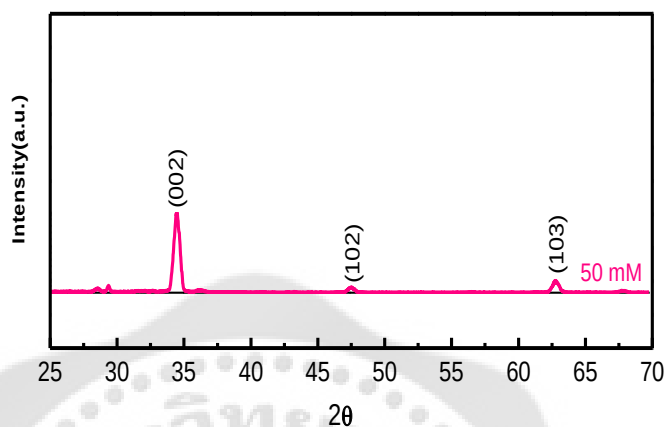


ภาพประกอบ 20 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของซิงค์ไนเตรดเฮกซะไฮเดรตกับขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความหนาแน่นของแท่งนาโน

ในขณะที่ความเข้มข้นของซิงค์ไนเตรดเฮกซะไฮเดรตเท่ากับ 250 มิลลิโมลาร์ ส่งผลให้โครงสร้างทางจุลภาคเป็นดังภาพประกอบ 20 ซึ่งเป็นโครงสร้างคล้ายรอยหยักของสมองหรือเรียกว่า gangglai แต่มีขนาดเล็กจึงเรียกว่า nanogangglais เมื่อนำไปพิจารณารวมกับงานวิจัยของ Kaneva และคณะ⁽¹⁷⁾ พบว่าลักษณะการโตของซิงค์ออกไซด์ใน 2 มิติแบบนี้เกิดจากมีปริมาณซิงค์ไอออนมากเกินไปทำให้เกิดซิงค์ออกไซด์มากขึ้น ส่งผลให้แท่งนาโนมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มมากขึ้นและเชื่อมติดกันจนกลายเป็น nanogangglais ในที่สุด

4.2.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

(X-Ray Diffraction:XRD)



ภาพประกอบ 21 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่แปรค่าความเข้มข้นของ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ 50 มิลลิโมลาร์

เมื่อนำแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ ที่ผ่านการเตรียมที่เงื่อนไขการแปรค่าความเข้มข้น ของ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ 50 มิลลิโมลาร์ มาวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่าซิงค์ออกไซด์มีโครงสร้างผลึกเป็นเฮกซะโกนอลและพบระนาบ (002) (102) (103) ที่มุม 34.4 องศา 47.54 องศา และ 63.00 องศา ตามลำดับ

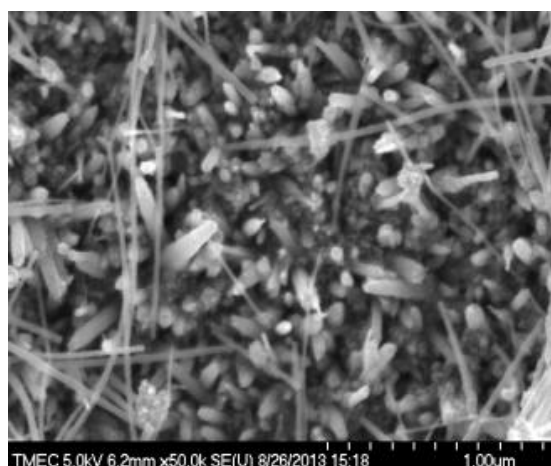
4.3 อิทธิพลของการแปรค่าความเข้มข้นของสารตั้งต้นตั้งเมื่ออัตราส่วนของ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{HMTA}$ เป็นแบบ 1:1

ในการทดลองผู้วิจัยได้ทำการปลูกแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ โดยการแปรค่าความเข้มข้นของสารตั้งต้นเป็น 0.5 มิลลิโมลาร์ 1 มิลลิโมลาร์ 5 มิลลิโมลาร์ 10 มิลลิโมลาร์ 20 มิลลิโมลาร์ 30 มิลลิโมลาร์ 40 มิลลิโมลาร์ และ 50 มิลลิโมลาร์ ตามลำดับ ศึกษาโครงสร้างทางจุลภาค ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง ความหนาแน่นและโครงสร้างผลึกของซิงค์ออกไซด์ โดยในส่วนนี้จะได้แสดงผลการวิเคราะห์ดังต่อไปนี้

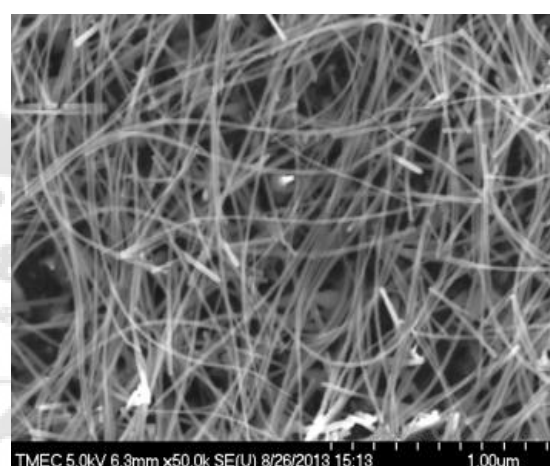
4.3.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคด้วยเทคนิคอิเล็กตรอนแบบส่องกราด

(Field Emission Scanning Electron Microscopy : FESEM)

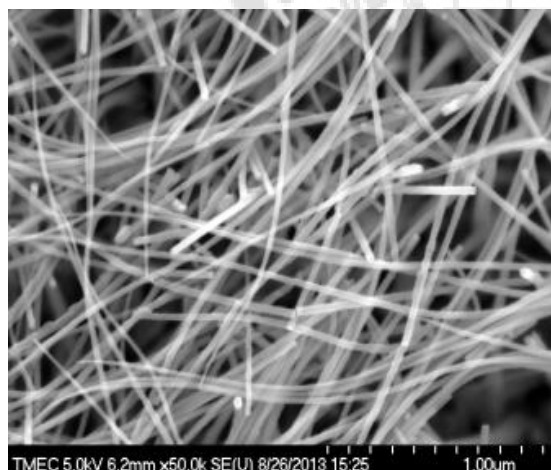
จากภาพถ่ายลักษณะโครงสร้าง ทางจุลภาค ของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยเทคนิคอิเล็กตรอนแบบส่องกราด จะเห็นได้ชัดเจนว่าความเข้มข้นของ สารตั้งต้นที่เปลี่ยนแปลงไปส่งผลต่อโครงสร้างทางจุลภาค ดังแสดงในภาพประกอบ 22



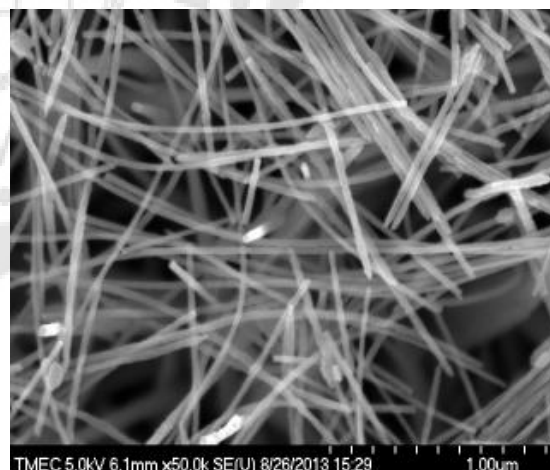
(ก)



(ข)



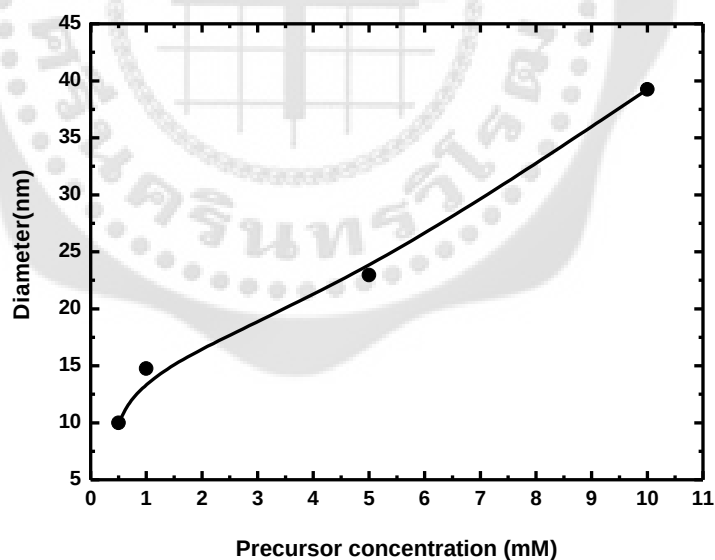
(ค)



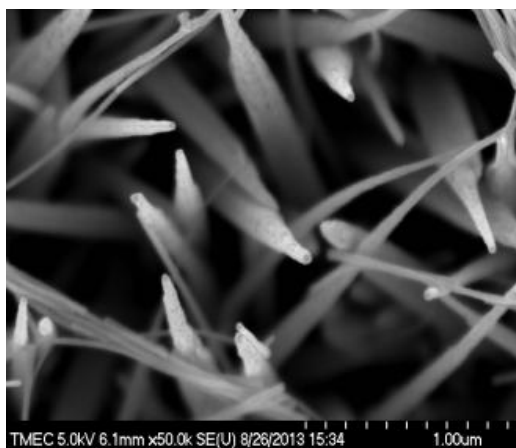
(ง)

ภาพประกอบ 22 แสดงภาพถ่ายลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ โดยแปรค่าความเข้มข้นของสารตั้งต้น (ก) 0.5 มิลลิโมลาร์ (ข) 1 มิลลิโมลาร์ (ค) 5 มิลลิโมลาร์และ (ง) 10 มิลลิโมลาร์ ตามลำดับ

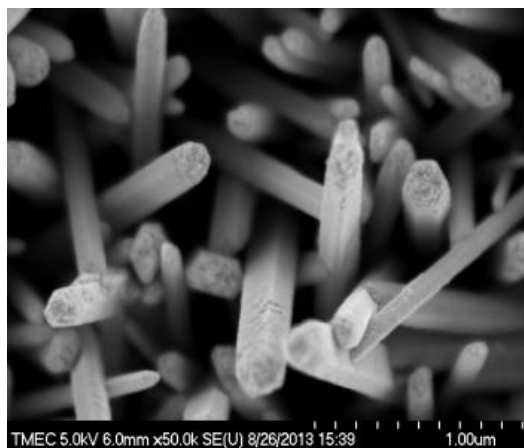
ภาพประกอบ 22 ความเข้มข้นของสารตั้งต้นมีค่า 0.5 มิลลิโมลาร์ 1 มิลลิโมลาร์ 5 มิลลิโมลาร์ และ 10 มิลลิโมลาร์ พบว่าซิงค์ออกไซด์มีรูปร่าง คล้าย nanowire แต่ตามนิยาม aspect ratio แล้วพบว่ามีค่าน้อยกว่า 1,000 ซึ่งส่งผลให้ซิงค์ออกไซด์นี้ยังคงถูกเรียกว่าเป็นแท่งนาโนได้ และค่า aspect ratio ของความเข้มข้นของสารตั้งต้น 0.5 มิลลิโมลาร์ 1 มิลลิโมลาร์ 5 มิลลิโมลาร์ และ 10 มิลลิโมลาร์ มีค่าเท่ากับ 138 131 81 และ 42 ตามลำดับ ซึ่งตรงกับงานวิจัยที่ผ่านมาของ Mullin และคณะ⁽¹⁸⁾ จากการเปรียบเทียบการทดลองพบว่าการเกิดแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นเหล่านี้จะโตตามแนวแกน c เร็วกว่าการโตตามแนวแกน a ส่งผลให้ลักษณะแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์ที่ได้มีความยาวสูงกว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางมากๆ โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งนาโนเป็น 10 นาโนเมตร 15 นาโนเมตร 23 นาโนเมตร และ 39 นาโนเมตร ตามลำดับ และเรียกช่วงการโตที่ส่งผลให้เกิดแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีลักษณะคล้าย nanowire นี้ว่าช่วง invariant เมื่อนำมาแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้นกับขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง ดังแสดงในภาพประกอบ 23 พบว่าเมื่อความเข้มข้นของสารตั้งต้นมีค่ามากกว่า 0.5 มิลลิโมลาร์ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งนาโนมีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากซิงค์ออกไซด์เกิดการโตตามตามระนาบ(1100) ($\bar{1}0\bar{1}0$) ($0\bar{1}10$) ($\bar{1}100$) ($\bar{1}010$) (0110) มากกว่าระนาบ(0001) เพราะความเข้มข้นเพิ่มขึ้นจะมีปริมาณซิงค์ไอออนและแอมโมเนียมากขึ้นส่งผลทำให้เกิดแท่งนาโนได้อย่างต่อเนื่อง



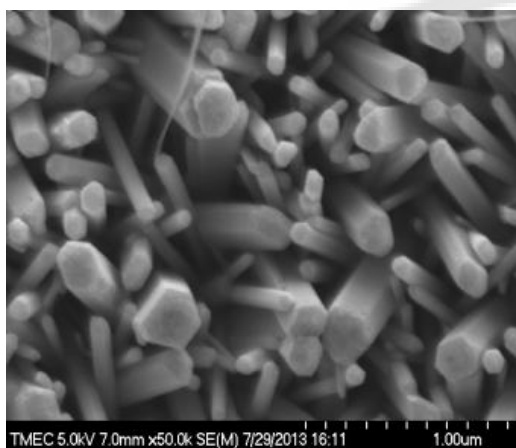
ภาพประกอบ 23 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้นกับขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งนาโนที่ค่าความเข้มข้นของสารตั้งต้น 0.5 มิลลิโมลาร์ 1 มิลลิโมลาร์ 5 มิลลิโมลาร์ และ 10 มิลลิโมลาร์



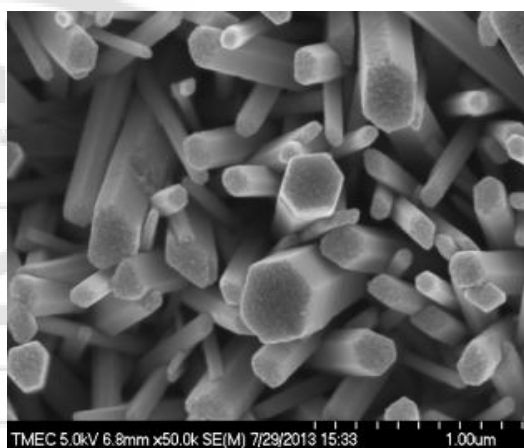
(ก)



(ข)



(ค)

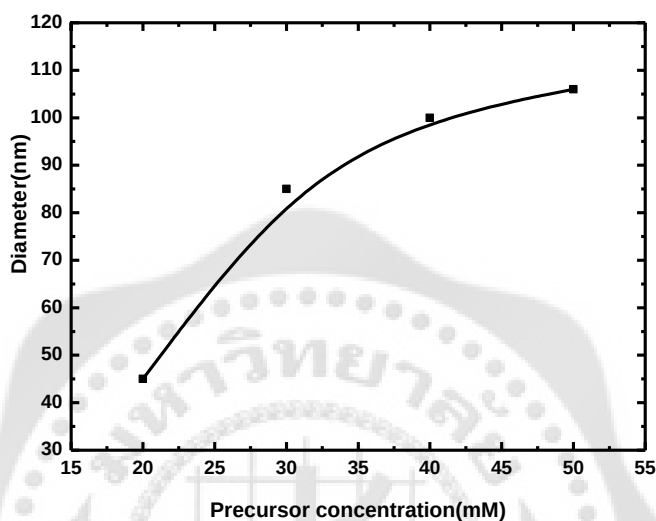


(ง)

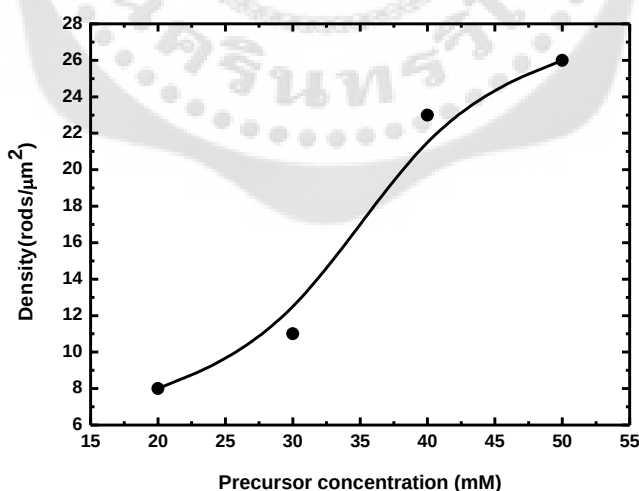
ภาพประกอบ 24 แสดงภาพถ่ายลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ โดยแปรค่าความเข้มข้นของสารตั้งต้น (ก) 20 มิลลิโมลาร์ (ข) 30 มิลลิโมลาร์ (ค) 40 มิลลิโมลาร์ และ (ง) 50 มิลลิโมลาร์ ตามลำดับ

ภาพประกอบ 24 ความเข้มข้นของสารตั้งต้นเท่ากับ 20 มิลลิโมลาร์ 30 มิลลิโมลาร์ 40 มิลลิโมลาร์ และ 50 มิลลิโมลาร์ จะส่งผลทำให้เกิดแท่งนาโนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มขึ้น โดยขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางเป็น 45 นาโนเมตร 85 นาโนเมตร 100 นาโนเมตร และ 106 นาโนเมตร ตามลำดับ เมื่อนำมาแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้นกับขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งนาโน ดังภาพประกอบ 25 พบว่าเมื่อความเข้มข้นของสารตั้งต้นมีค่ามากขึ้นขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งนาโนจะเพิ่มขึ้น เนื่องจากสารตั้งต้นมีความเข้มข้นมากจะมีปริมาณตัวถูกละลายเพิ่มขึ้นทำให้มีปริมาณของอนุภาคสารละลายที่อยู่รอบๆ ผลึกมากขึ้น เมื่ออนุภาคเหล่านี้ทำปฏิกิริยาที่ผิวผลึกจะทำให้ผลึกโตตามแนวแกน a เร็วกว่าแกน c เมื่อแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง

ความเข้มข้นของสารตั้งต้นกับความหนาแน่นของแท่งนาโน ดังภาพประกอบ 26 ความหนาแน่นของแท่งนาโนมีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 8 rods/ μm^2 11 rods/ μm^2 23 rods/ μm^2 และ 25 rods/ μm^2 ตามลำดับ จากกราฟพบว่าที่ค่าความเข้มข้นของสารตั้งต้นตั้งแต่ 40 มิลลิโมลาร์ ความหนาแน่นของแท่งนาโนจะเพิ่มขึ้นแบบคงที่เนื่องจากเมื่อเวลาเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายมีค่าลดลงทำให้เกิดแท่งนาโนเกิดขึ้นอย่างช้าๆ



ภาพประกอบ 25 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้นกับขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งนาโนที่ค่าความเข้มข้นของตั้งต้น 20 มิลลิโมลาร์ 30 มิลลิโมลาร์ 40 มิลลิโมลาร์ และ 50 มิลลิโมลาร์



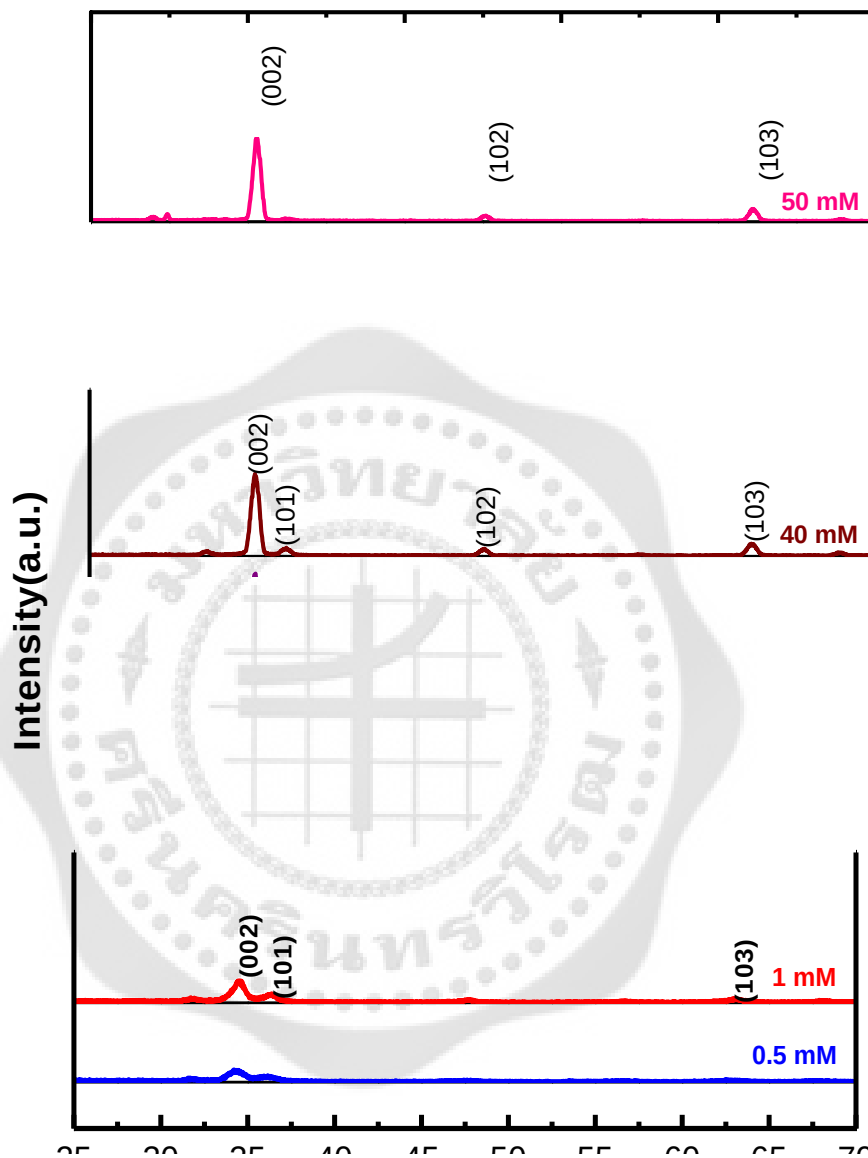
ภาพประกอบ 26 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้นกับความหนาแน่นของแท่งนาโนที่ค่าความเข้มข้นของตั้งต้น 20 มิลลิโมลาร์ 30 มิลลิโมลาร์ 40 มิลลิโมลาร์ และ 50 มิลลิโมลาร์

4.3.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

(X-Ray Diffraction:XRD)

เมื่อนำแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ ที่ผ่านการเตรียมที่เงื่อนไขการแปรค่าความเข้มข้น ของสารตั้งต้นมาวิเคราะห์สมบัติความเป็นผลึกของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ โดยอาศัยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่าเงื่อนไขการแปรค่าความเข้มข้นของสารตั้งต้นจาก 0.5 มิลลิโมลาร์ ถึง 50 มิลลิโมลาร์ มีการจัดเรียงของผลึกเป็นซิงค์ออกไซด์ที่มีโครงสร้างเป็นเฮกซะโกนอล จะพบระนาบ (002) ที่มุม 34.4 องศา ซึ่งระนาบนี้เป็นระนาบหลักของซิงค์ออกไซด์ นอกจากนี้ยังพบระนาบ (100) (101) (102) (103) และ (110) ที่มุม 31.77 องศา 36.25 องศา 47.54 องศา 63.00 องศา และ 56.60 องศา ตามลำดับ ซึ่งระนาบทั้งหมดเป็นระนาบของซิงค์ออกไซด์ที่เป็นโครงสร้างเฮกซะโกนอล (JCPDS file no.36-1451)





ภาพประกอบ 27 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่แปรค่าความเข้มข้นของสารตั้งต้นจาก 0.5 มิลลิโมลาร์ ถึง 50 มิลลิโมลาร์

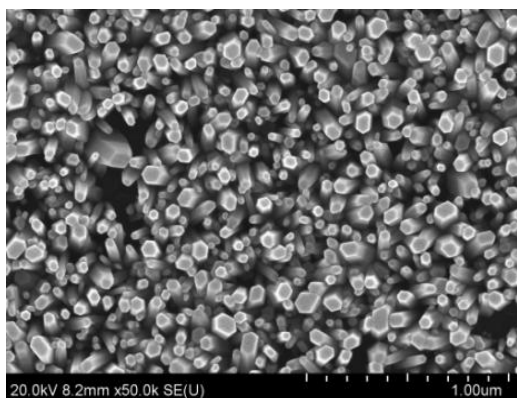
4.4 อิทธิพลของการแปรค่าเวลาในการปลูกแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์

ในการทดลองห้วข้อนี้ ได้ทำการแปรค่าเวลาเป็น 3 ชั่วโมง 6 ชั่วโมง 9 ชั่วโมง 10 ชั่วโมง 11 ชั่วโมง 12 ชั่วโมง 15 ชั่วโมง 18 ชั่วโมง และ 24 ชั่วโมง ในการปลูกซิงค์ออกไซด์ที่ถูกเตรียมจากสารตั้งต้น $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{HMTA}$ แบบ 1:1 ความเข้มข้น 50 มิลลิโมลาร์ เพื่อศึกษาขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง ความยาว โครงผลึกและความหนาแน่นของซิงค์ออกไซด์ บน seed zinc ที่มีความหนา 96 นาโนเมตร

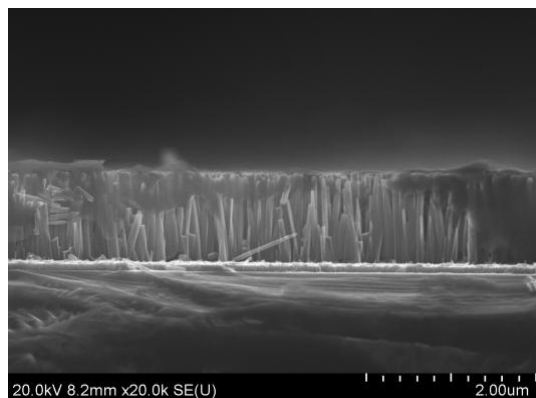
4.4.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคด้วยเทคนิคอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning Electron Microscopy : FESEM)

จากภาพถ่ายลักษณะโครงสร้าง ทางจุลภาค ของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยเทคนิคอิเล็กตรอนแบบส่องกราด สังเกตพบว่าเวลาในการปลูกซิงค์ออกไซด์ที่เปลี่ยนแปลงไปส่งผลต่อโครงสร้างทางจุลภาค ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง ความยาวและความหนาแน่นของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ ดังภาพประกอบ 28

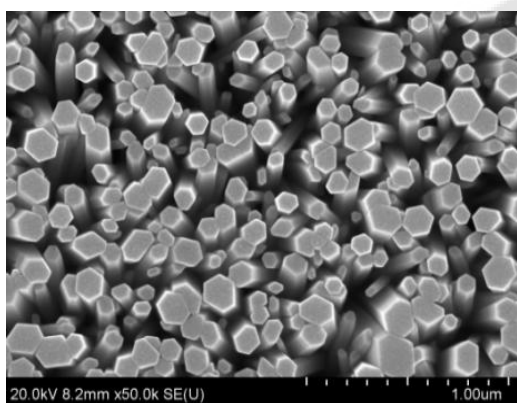




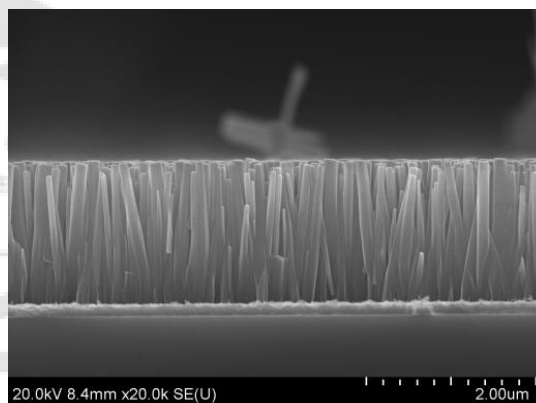
(ก)



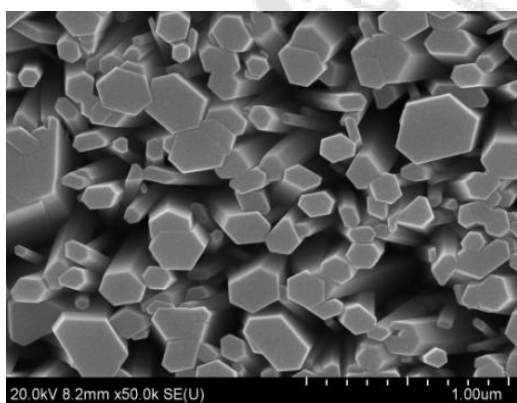
(ง)



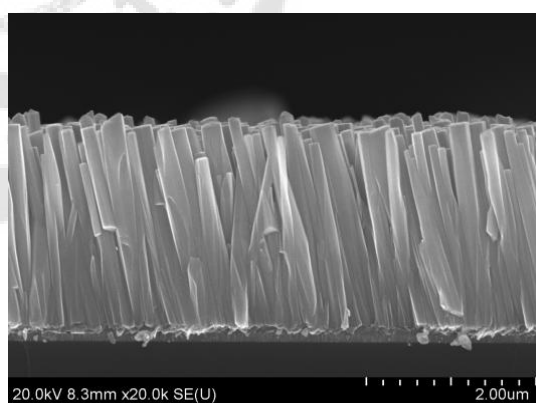
(ข)



(จ)



(ค)



(ฉ)

ภาพประกอบ 28 แสดงภาพถ่ายลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ โดยแปรค่าเวลาในการปลูก (ก) 3 ชั่วโมง (ข) 6 ชั่วโมง (ค) 9 ชั่วโมง และความยาวของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์โดยแปรค่าเวลาในการปลูก (ง) 3 ชั่วโมง (จ) 6 ชั่วโมง (ฉ) 9 ชั่วโมงตามลำดับ

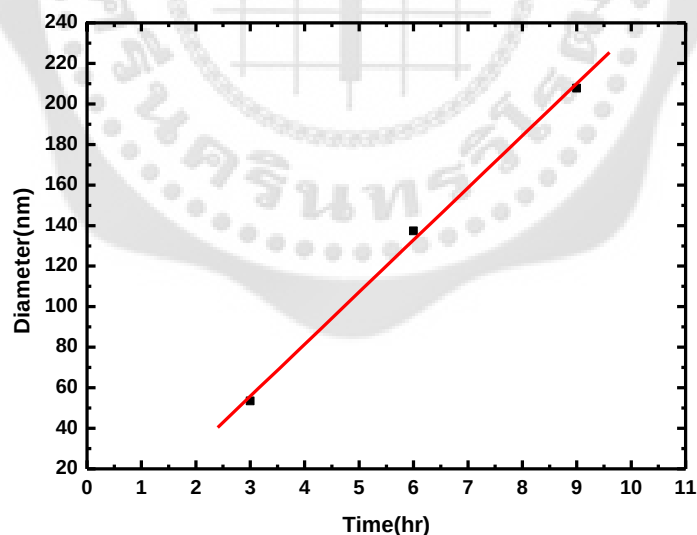
ภาพประกอบ 28 พบว่าเมื่อมีการแปรค่าเวลาในการปลูกแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์เท่ากับ 3 ชั่วโมง 6 ชั่วโมง และ 9 ชั่วโมง ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 54 นาโนเมตร 137 นาโนเมตร และ 208 นาโนเมตร ตามลำดับ เมื่อนำมาแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาในการปลูกกับขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ ดังภาพประกอบ 29 พบว่าเมื่อเวลาในการปลูกมีค่ามากกว่า 3 ชั่วโมงอัตราการโตของผลึกมีค่าสูงขึ้น จึงส่งผลให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางมีค่าเพิ่มขึ้น สามารถอธิบายได้จากสมการอัตราการโตของผลึก Delta Law ของ McCabe⁽¹⁹⁾ เมื่อนำมาคำนวณหาความชันของกราฟในภาพประกอบ 29 แล้วพบว่าอัตราการโตของผลึกแท่งนาโนมีค่าเท่ากับ 28 นาโนเมตรต่อชั่วโมงในแนวแกน a

$$G = \frac{dL}{dt} \quad (4.5)$$

เมื่อ G คือ อัตราการโตของผลึก $\left(\frac{nm}{hr}\right)$

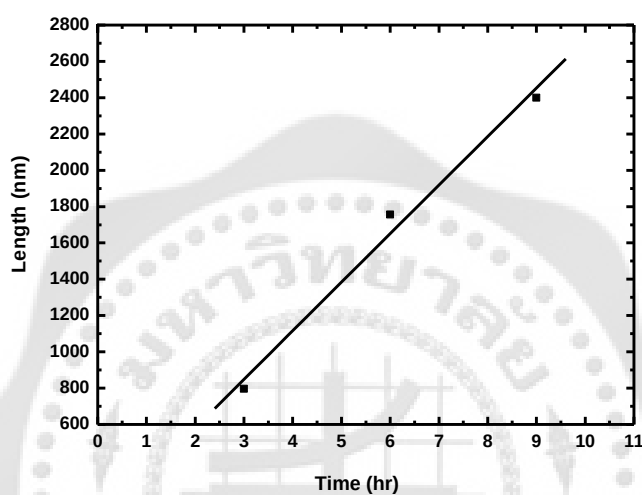
dL คือ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของผลึกที่เปลี่ยนแปลงไป (nm)

dt คือ เวลาในการปลูกที่เปลี่ยนแปลงไป (hr)

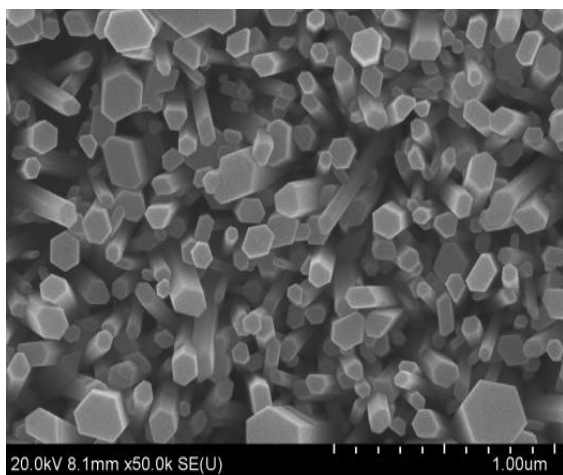


ภาพประกอบ 29 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางกับเวลาในการปลูกแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ โดยแปรค่าเวลาในเวลากการปลูก 3 ชั่วโมง 6 ชั่วโมง และ 9 ชั่วโมง

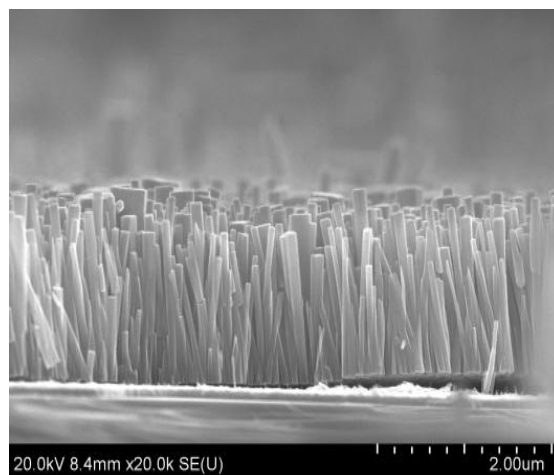
เมื่อนำมาแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาในการปลูกกับความยาวของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ ดังภาพประกอบ 30 พบว่าเวลาในการปลูกแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์เท่ากับ 3 ชั่วโมง 6 ชั่วโมง และ 9 ชั่วโมง ความยาวของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 796 นาโนเมตร 1,756 นาโนเมตร และ 2,400 นาโนเมตร ตามลำดับ เมื่อนำมาคำนวณหาความชันของกราฟพบว่าอัตรา การโตของผลึกแท่งนาโนมีค่าเท่ากับ 200 นาโนเมตรต่อชั่วโมงในแนวแกน c



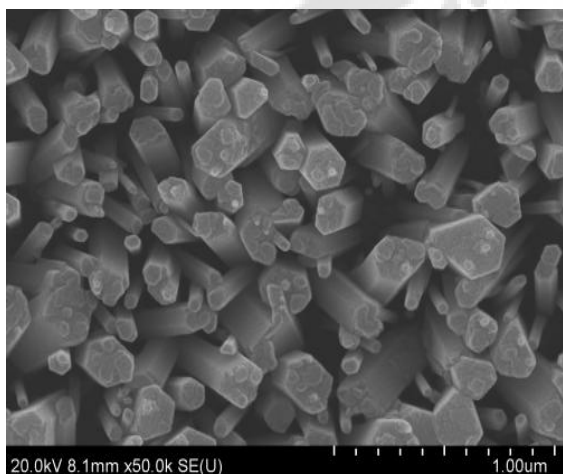
ภาพประกอบ 30 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความยาวกับเวลาในการปลูกแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ โดยแปรค่าเวลาในการปลูก 3 ชั่วโมง 6 ชั่วโมง และ 9 ชั่วโมง



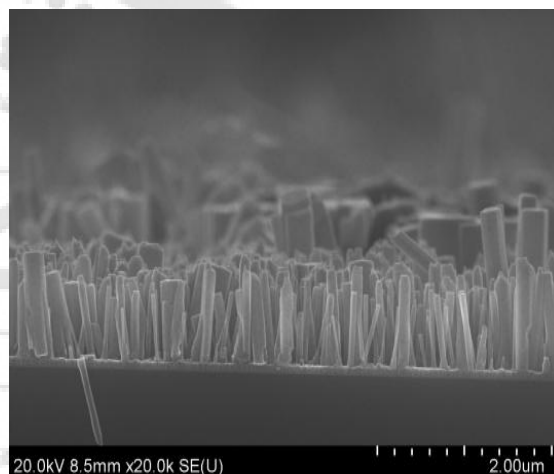
(ก)



(ค)



(ข)

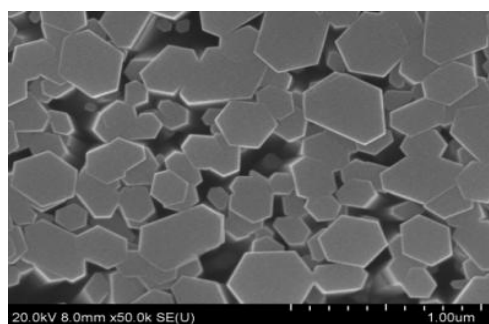


(ง)

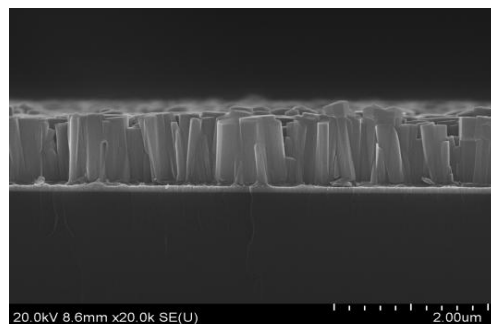
ภาพประกอบ 31 แสดงภาพถ่ายลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ โดยแปรค่าเวลาในการปลูก (ก) 10 ชั่วโมง (ข) 11 ชั่วโมง และความยาวของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ โดยแปรค่าเวลาในการปลูก (ค) 10 ชั่วโมง (ง) 11 ชั่วโมง

ภาพประกอบ 31 (ก) และ (ข) แสดงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางแท่งนาโนของเวลาในการปลูกซิงค์ออกไซด์ 10 ชั่วโมง และ 11 ชั่วโมง มีค่าเป็น 98 นาโนเมตรและ 168 นาโนเมตร เมื่อนำเวลาในการปลูกซิงค์ออกไซด์ที่เวลา 9 ชั่วโมงมาเปรียบเทียบ พบว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่เวลานานขึ้นเป็น 10 ชั่วโมง มีค่าน้อยกว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่ 9 ชั่วโมงที่เป็นเช่นนี้เพราะ รัศมีวิกฤตที่เปลี่ยนแปลงไปมีค่าน้อยกว่าศูนย์ ซิงค์ออกไซด์จึงสลายตัวกลับไปในสารละลาย⁽²⁰⁾ แต่เมื่อเพิ่มเวลาในการปลูกเป็น 11 ชั่วโมง พบว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มมากขึ้นเนื่องจาก รัศมีวิกฤตที่เปลี่ยนแปลงไปมีค่ามากกว่าศูนย์ ทำให้ อนุภาคของสารละลายที่สลายตัวกลับลงไปในสารละลายสามารถรวมตัวกันเป็นนิวเคลียสของซิงค์ออกไซด์อีกครั้ง จากเหตุผลดังกล่าวจึงส่งผลต่อการโตของแท่งนาโนในแนวแกน c ด้วย ดังภาพประกอบ 31 (ค) และ (ง) ค่าความยาวของแท่งนาโนในเวลากการปลูก 10 ชั่วโมง มีค่ามากกว่าที่เวลากการปลูก 11 ชั่วโมง โดยความยาวของแท่งนาโนที่เวลา 10 ชั่วโมง และ 11 ชั่วโมง เป็น 1,166 นาโนเมตร และ 911 นาโนเมตร ตามลำดับ

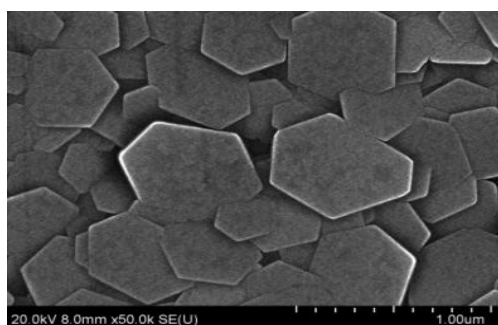




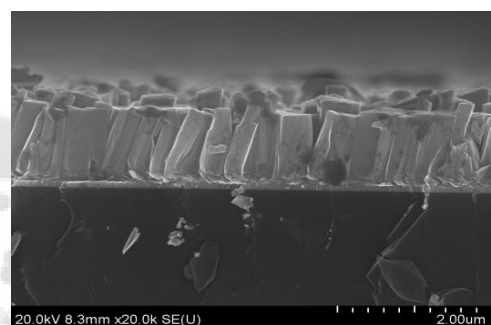
(ก)



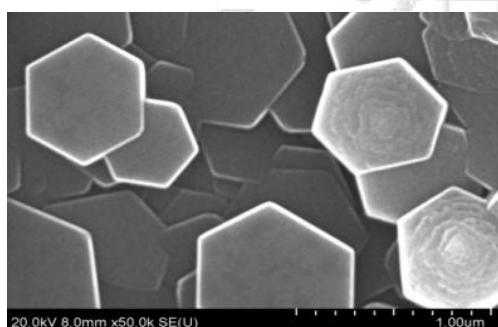
(จ)



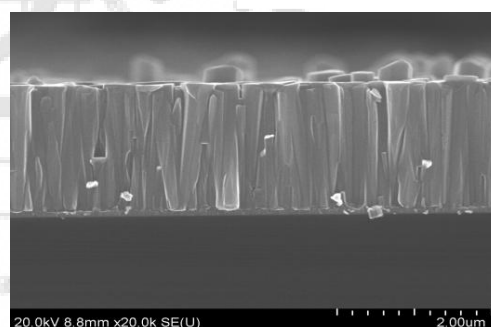
(ข)



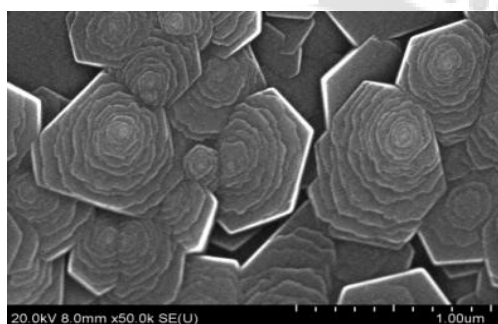
(ฉ)



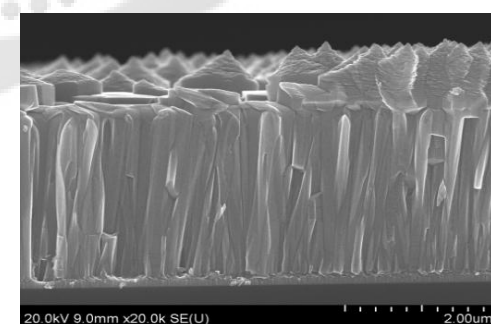
(ค)



(ช)



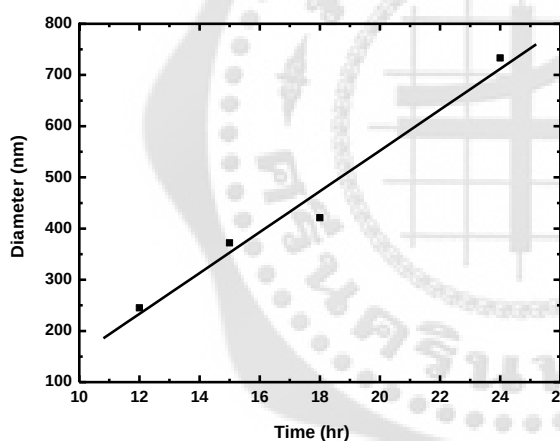
(ง)



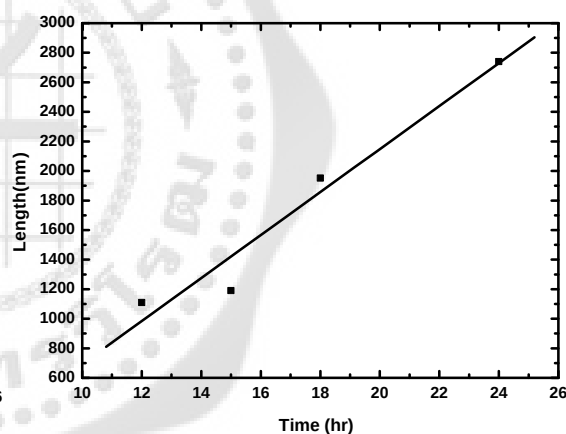
(ซ)

ภาพประกอบ 32 แสดงภาพถ่ายลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ โดยแปรค่าเวลาในการปลูก (ก) 12 ชั่วโมง (ข) 15 ชั่วโมง (ค) 18 ชั่วโมง (ง) 24 ชั่วโมง และความยาวของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ โดยแปรค่าเวลาในการปลูก (จ) 12 ชั่วโมง (ฉ) 15 ชั่วโมง (ช) 18 ชั่วโมง และ (ซ) 24 ชั่วโมง ตามลำดับ

ภาพประกอบ 32 พบว่าเมื่อมีการแปรค่าเวลาในการปลูกแท่งนาโนจาก 12 ชั่วโมง 15 ชั่วโมง 18 ชั่วโมง และ 24 ชั่วโมง ส่งผลให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางมีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 245 นาโนเมตร 370 นาโนเมตร 420 นาโนเมตร และ 730 นาโนเมตรตามลำดับ และความยาวของแท่งนาโนมีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 1,110 นาโนเมตร 1,190 นาโนเมตร 1,952 นาโนเมตร และ 2,740 นาโนเมตรตามลำดับ โดยเมื่อนำมาแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาในการปลูกกับขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ ดังภาพประกอบ 33 (ก) และ (ข) ผลปรากฏว่าลักษณะกราฟมีการเปลี่ยนแปลงแบบเส้นตรงซึ่งเมื่อนำมาเปรียบเทียบกับสมการอัตราการโตของผลึกตามทฤษฎีของ Delta Law แล้วพบว่าในงานวิจัยนี้สามารถหาอัตราการโตของผลึกในแนวแกน a ได้จากความชันของกราฟระหว่างขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางกับเวลาและอัตราการโตตามแนวแกน c หาได้จากความชันของกราฟระหว่างความยาวของแท่งนาโนกับเวลา ได้ผลเป็นอัตราการโตของผลึกในแนวแกน a เท่ากับ 50 นาโนเมตรต่อชั่วโมง และอัตราการโตในแนวแกน c เท่ากับ 133 นาโนเมตรต่อชั่วโมง จากอัตราการโตของผลึกในแนวแกน c ที่มากกว่าแกน a นั้น ส่งผลให้สามารถหาแท่งนาโนที่มีความสูงมากกว่าค่าของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางนั่นเอง

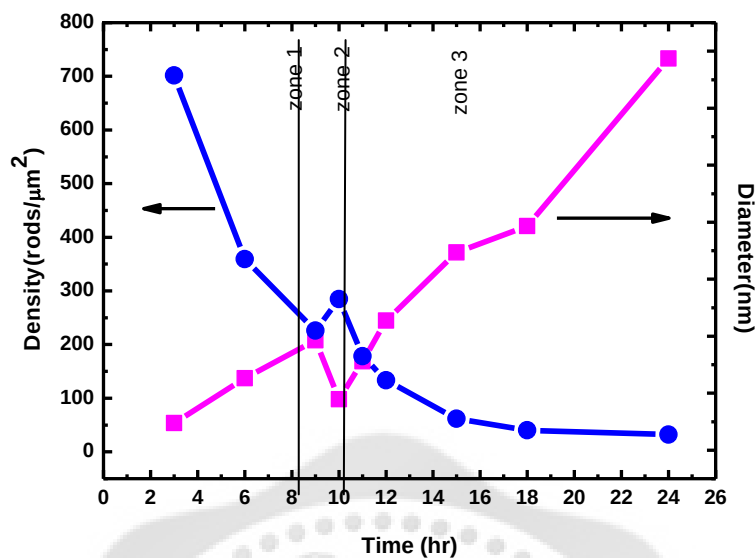


(ก)



(ข)

ภาพประกอบ 33 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง (ก) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางกับเวลาในการปลูกแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ โดยแปรค่าเวลาในการปลูก 12 ชั่วโมง 15 ชั่วโมง 18 ชั่วโมง และ 24 ชั่วโมง (ข) ความยาวกับเวลาในการปลูกแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ โดยแปรค่าเวลาในการปลูก 12 ชั่วโมง 15 ชั่วโมง 18 ชั่วโมง และ 24 ชั่วโมง



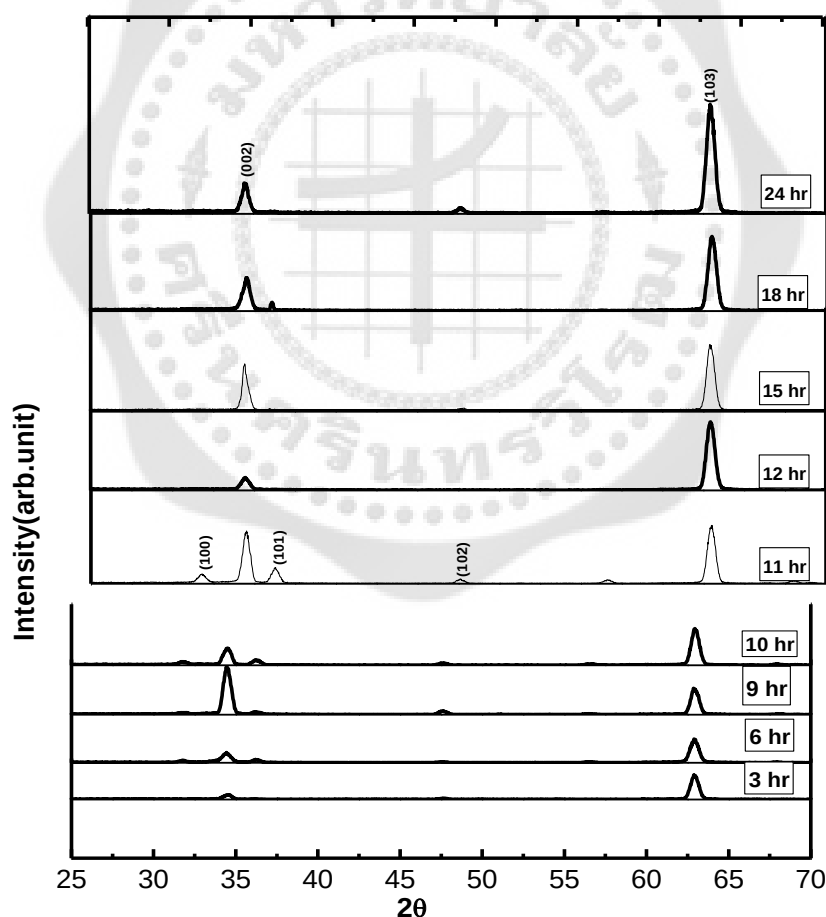
ภาพประกอบ 34 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลากับขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความหนาแน่นของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์

เมื่อนำผลการแปรค่าเวลาทั้งหมดมาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างเวลากับขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความหนาแน่น ดังภาพประกอบ 34 จะเห็นว่า การโตของผลึกสามารถแบ่งได้เป็น 3 ส่วนดังนี้ zone 1 คือเวลาในการปลูก 3 ชั่วโมง ถึง 9 ชั่วโมง จะเห็นว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มขึ้นและความหนาแน่นลดลง เวลาในการปลูก 3 ชั่วโมง ถึง 9 ชั่วโมง มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่เปลี่ยนแปลงไปจาก 54 นาโนเมตร ถึง 208 นาโนเมตร ส่วนความหนาแน่นของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์มีค่าจาก 130 rods/μm² ถึง 42 rods/μm² zone 2 คือเวลาในการปลูก 10 ชั่วโมง และ 11 ชั่วโมง พบว่าความหนาแน่นของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ลดลงและมีค่าเป็น 53 rods/μm² และ 33 rods/μm² ขณะที่ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางมีค่าเพิ่มขึ้นและมีค่าเป็น 98 นาโนเมตร และ 168 นาโนเมตร ความหนาแน่นของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ลดลงเพราะซิงค์ออกไซด์ละลายกลับลงไปในสารละลายและก่อตัวเป็นนิวเคลียสใหม่บนระนาบ (0001) zone 3 คือเวลาในการปลูก 12 ชั่วโมง ถึง 24 ชั่วโมง ความหนาแน่นของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ ลดลงและมีค่าตั้งแต่ 25 rods/μm² ถึง 6 rods/μm² ขณะที่ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางสูงขึ้นจาก 245 นาโนเมตร ถึง 730 นาโนเมตร ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางในส่วนนี้เพิ่มขึ้นเพราะซิงค์ออกไซด์มีอัตราการโตของผลึกสูงขึ้นเมื่อเพิ่มเวลาในการปลูก

4.4.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

(X-Ray Diffraction:XRD)

จากผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ดังภาพประกอบ 35 ในเงื่อนไขการปลูกแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านกระบวนการละลายสารที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียสและความเข้มข้น 50 มิลลิโมลาร์ โดยแปรค่าเวลาในการปลูกเท่ากับ 3 ชั่วโมง 6 ชั่วโมง 9 ชั่วโมง 10 ชั่วโมง 11 ชั่วโมง 12 ชั่วโมง 15 ชั่วโมง 18 ชั่วโมง และ 24 ชั่วโมง พบว่าแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์จะแสดงความเป็นโครงสร้างเฮกซะโกนอลจะพบระนาบ (002) (101) (102) (103) และ (100) ที่มุม 34.44 องศา 36.25 องศา 47.54 องศา 63.00 องศา และ 31.77 องศา ตามลำดับ (JCPDS file no.36-1451) ความเป็นผลึกของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์จะดีขึ้นเมื่อเวลาที่ใช้ในการปลูกเพิ่มสูงขึ้น โดยสังเกตได้จากความกว้างของพีคที่มีค่าแคบลงแสดงถึงความเป็นผลึกที่ดีมากขึ้นนั่นเอง



ภาพประกอบ 35 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านกระบวนการละลายสารที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียสและความเข้มข้นของสารตั้งต้นเท่ากับ 50 มิลลิโมลาร์ โดยแปรค่าเวลาในการปลูกจาก 3 ชั่วโมง ถึง 24 ชั่วโมง

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

ในงานวิจัยนี้แท่งนาโนซิงค์ออกไซด์แบบเฮกซะโกนอลถูกเตรียมโดยกระบวนการละลายสารที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายหลักบนแผ่นรองรับซิลิกอนที่มีอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์เคลือบอยู่ด้วยความหนาอยู่ในช่วง 70 นาโนเมตร ถึง 100 นาโนเมตร ซึ่งสารตั้งต้นประกอบด้วยซิงค์ไนเตรดเฮกซะไฮเดรตและเฮกซะเมทิลีนเตตระเอมีนเป็นตัวถูกละลายและถูกทำให้เจือจางในน้ำปราศจากอ็อกซิเจนแล้วแปรค่าความเข้มข้นของเฮกซะเมทิลีนเตตระเอมีนความเข้มข้นของซิงค์ไนเตรดเฮกซะไฮเดรต ความเข้มข้นของสารตั้งต้นและเวลาในการปลูก เพื่อศึกษาอัตราการโตของซิงค์ออกไซด์ที่อุณหภูมิการปลูกคงที่ 90 องศาเซลเซียส นาน 3 ชั่วโมง ถึง 24 ชั่วโมง ศึกษาโครงสร้างทางกายภาพด้วยเทคนิคอิเล็กตรอนแบบส่องกราดจากผลการวิจัยพบว่าความเข้มข้นของเฮกซะเมทิลีนเตตระเอมีน มีค่าน้อยกว่า 50 มิลลิโมลาร์ เกิด nanocandles ขณะที่ความเข้มข้นมากกว่า 50 มิลลิโมลาร์ เกิดแท่งนาโนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางลดลงจาก 106 นาโนเมตร ถึง 90 นาโนเมตร เมื่อพิจารณาความเข้มข้นของ ซิงค์ไนเตรดเฮกซะไฮเดรต พบว่าความเข้มข้นของ ซิงค์ไนเตรดเฮกซะไฮเดรตมีค่าน้อยกว่า 100 มิลลิโมลาร์ เกิดแท่งนาโนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มขึ้นส่วนความหนาแน่นลดลง ขณะที่ความเข้มข้นมากกว่า 100 มิลลิโมลาร์ เกิด nanogangglais เนื่องจากแท่งนาโนมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางมากขึ้นและเชื่อมต่อกัน ซึ่งทั้งการแปรค่าความเข้มข้นของ เฮกซะเมทิลีนเตตระเอมีน และความเข้มข้นของซิงค์ไนเตรดเฮกซะไฮเดรต พบว่าที่ค่าความเข้มข้น 50 มิลลิโมลาร์ ที่อัตราส่วนของ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{HMTA}$ แบบ 1:1 เกิดแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์ซึ่งเป็นรูปร่างที่เสถียรที่สุดของซิงค์ออกไซด์ เมื่อแปรค่าความเข้มข้นของสารตั้งต้นจาก 0.5 มิลลิโมลาร์ ถึง 50 มิลลิโมลาร์ ที่อัตราส่วน $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{HMTA}$ แบบ 1:1 พบว่าความเข้มข้นของสารตั้งต้นน้อยกว่า 20 มิลลิโมลาร์ ซิงค์ออกไซด์มีรูปร่างคล้าย nanowires แต่ยังเล็กกว่าแท่งนาโนเนื่องจากมีค่า aspect ratio น้อยกว่า 1,000 ขณะที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 20 มิลลิโมลาร์ เกิดแท่งนาโนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มขึ้น เนื่องจากซิงค์ออกไซด์มีอัตราการโตตามแนวแกน a เร็วกว่าแกน c เมื่อพิจารณาเวลาในการปลูกซิงค์ออกไซด์ตั้งแต่ 3 ชั่วโมง ถึง 9 ชั่วโมงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 54 นาโนเมตร ถึง 208 นาโนเมตร และความยาวมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 796 นาโนเมตร ถึง 2,400 นาโนเมตร เนื่องจากความเข้มข้นของสารละลายในช่วงแรกมีค่ามากจึงทำให้ซิงค์ออกไซด์มีอัตราการโตตามแนวแกน a และแกน c ได้อย่างต่อเนื่อง ความหนาของอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์บนแผ่นรองรับในช่วงเวลาในการปลูกนี้มีค่าเป็น 96 นาโนเมตรจึงทำให้ขนาดแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์โตกว่าเมื่อเทียบกับการแปรค่าความ

เข้มข้นของเฮกซะเมทิลีนเตตระเอมีน การแปรค่าความเข้มข้นของ ซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต และการแปรค่าความเข้มข้นของสารตั้งต้นซึ่งมีความหนาของอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์บนแผ่นรองรับมีค่าเป็น 76 นาโนเมตร เมื่อเพิ่มเวลาในการปลูกเป็น 10 ชั่วโมง ซิงค์ออกไซด์จะสลายตัวกลับลงไปในสารละลายทำให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางลดลงเป็น 98 นาโนเมตร และความยาวลดลงเป็น 1,166 นาโนเมตร เพราะมีรัศมีวิกฤตน้อยกว่าศูนย์ ซิงค์ออกไซด์จะก่อตัวเป็นผลึกขึ้นอีกครั้งที่เวลาในการปลูกตั้งแต่ 12 ชั่วโมง ถึง 24 ชั่วโมง เนื่องจากมีค่ารัศมีวิกฤตที่เปลี่ยนแปลงไปมีค่ามากกว่าศูนย์ทำให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มขึ้นจาก 245 นาโนเมตร ถึง 730 นาโนเมตร และความยาวเพิ่มขึ้นจาก 1,110 นาโนเมตร ถึง 2,740 นาโนเมตร ศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์พบว่าที่เวลาในการปลูกตั้งแต่ 3 ชั่วโมง ถึง 24 ชั่วโมง ซิงค์ออกไซด์มีโครงสร้างเป็นเฮกซะโกนอลที่มีระนาบ(002)เป็นระนาบหลักของซิงค์ออกไซด์เสมอ

5.2 ข้อเสนอแนะ

นำแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีลักษณะทางจุลภาคแตกต่างกันไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ เช่น โซลาร์เซลล์ การตรวจจับแก๊สและแอลกอฮอล์ เพื่อทดสอบประสิทธิภาพของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีลักษณะต่างๆที่ได้จากงานวิจัยนี้ต่อไป



บรรณานุกรม

1. Andre Geim, Konstantin Novoselov. Recyclable graphite oxide catalyzed Friedel-Crafts addition of indoles to unsaturated ketones. *Tetrahedron Letters* 2010;52:5188-191.
2. Tohsophon T, Sirikulrat T. Effects of step-deposition on structures and properties of transparent conducting aluminum-doped zinc oxide films prepared by DC magnetron sputtering. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 2006;90:3444-8.
3. Nurul, Izni, Rusli, et al. Growth of High-Density zinc oxide nanorods on porous silicon by thermal evaporation. *Materials Physics* 2012;5:2817-32.
4. Liu ZW, Ong CK. Synthesis and properties of close ZnO:Al submicro-rods deposited by pulsed laser ablation. *Vacuum* 2012;86:1924-29.
5. Kumar A, Huang N, Staedler T, Sun C, Jiang X. Mechanical characterization of aluminum doped zinc oxide (Al:ZnO) nanorods prepared by sol-gel method. *Applied Surface Science* 2013;758-63.
6. Yung Hsin, Jan Sheng Wang. N type ZnO and Al doped ZnO transparent Conductive films prepared by an aqueous solution deposition technique. *Thin Solid films* 2013;534:186-191.
7. Duy-Thach Phan, Gwi-Sang Chung. Effects of defects in Ga-doped ZnO nanorods formed by a hydrothermal method on CO sensing properties. *Sensors and Actuators* 2012;3:1-7.
8. Polsongkram D, et al. Effect of synthesis conditions on the growth of ZnO nanorods via hydrothermal method. *Physica B* 2008;403:3713-17.
9. Urgessa ZN, et al. Effect of precursor concentration on the growth of zinc oxide nanorod arrays on pretreated substrates. *Physica B* 2012;407:1543-47.
10. Michael Breedon, et al. ZnO nanostructured array grown from aqueous solution on different substrates. *Restrictions Apply* 2008;6:9 -12.
11. Suping Huang, Qi Xiao, Hao Zhou, Dan Wang, Wenjuan Jiang. Hydrothermal synthesis and conductive properties of Al-doped ZnO rod-like whiskers. *Journal of Alloys and Compounds* 2009;486:L24-26.

12. Yongseon Kim, Shinhoo Kang. Aluminum-doped ZnO nanorod array by thermal diffusion process. *Materials Letters* 2009;63:1065-67.
13. Chae Ki Woong, et al. Low temperature solution of ZnO nanotube arrays. *Beilstein Journal of Nanotechnology* 2010;218:128-134.
14. Eskandari M, Ahmadi V, Ahmadi SH. Growth of Al-doped ZnO nanorod arrays on the substrate at low temperature. *Physica E* 2010;42:1683-86.
15. Xia QX, et al. High quality p-type N-doped ZnO nanorod arrays by an ammonia assisted hydrothermal method. *Materials Letters* 2012;78:180-183.
16. Jin-Tak Jang, Hyukhyun Ryu, Won-Jae Lee. Effect of ALD Surface treatment on structural and optical properties of ZnO nanorods. *Applied Surface Science* 2013;276:558-562.
17. Kaneva, et al. ZnO thin films preparation on glass substrates by two different sol gel methods. *J Solid* 2012;3:66.
18. Mullin JS. *Crystallization*. A division of reed education and professional publishing Ltd 2012;4:217. Jordan Hill.
19. Mullin JS. *Crystallization*. A division of reed education and professional publishing Ltd 2012;4:409. Jordan Hill.
20. Dottorando, Marco Villani. Functionalization of zinc oxide nanostructure. 2011;2:26.
21. Mohammad Vasseem, Ahnad Umar, Yoon Bong Hahn. ZnO nanoparticles : growth properties and applications. *Material Oxide Nanostructures and Their Applications* 2010;5:1-36.
22. Rong Zhang, et al. A simple method for systematically controlling ZnO crystal size and growth orientation. *J Solid Chem* 2007;180:988-994.
23. Mullin JS. *Crystallization*. A division of reed education and professional publishing Ltd. 2012;4:124. Jordan Hill.
24. Mullin JS. *Crystallization*. A division of reed education and professional publishing Ltd. 2012;4:183. Jordan Hill.
25. Mullin JS. *Crystallization*. A division of reed education and professional publishing Ltd. 2012;4:218. Jordan Hill.
26. Sunandan Baruah, Joydeep Dutta. Effect of seeded substrates on hydrothermal grown ZnO nanorods. *Sol-Gel Science Technology* 2009;50:456-464.
27. Sam Zhang, et al. Scanning electron microscopy. In Taylor & Francis Group (Eds.) *Materials Characterization Techniques* 2009;1:177-190. Boca Raton.

28. Lee RE,et al. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis.physics E
1992;4:458.





ประวัติย่อผู้วิจัย

ประวัติย่อผู้วิจัย

ชื่อ ชื่อสกุล	นางสาวดาว ยั่งยืน
วันเดือนปีเกิด	1 กุมภาพันธ์ พุทธศักราช 2524
สถานที่เกิด	อำเภอปทุมรัตน์ จังหวัดร้อยเอ็ด
สถานที่อยู่ปัจจุบัน	70/225 ตำบลเสาธงหิน อำเภอบางใหญ่ จังหวัดนนทบุรี 11140
ประวัติการศึกษา	
พ.ศ. 2543	มัธยมศึกษาตอนปลาย จาก โรงเรียนปทุมรัตน์พิทยาคม
พ.ศ. 2548	ว.ท.บ.(ฟิสิกส์) จาก มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ
พ.ศ. 2558	กศ.ม.(ฟิสิกส์) จาก มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ