

การวัดลักษณะสมบัติของโครงสร้างนาโน ZnO ที่เตรียมโดยกระบวนการขนถ่ายเฟสไอ
โดยใช้สารผสม ZnO/CNTs



นาย สุขุม พิทยาพิบูลพงศ์

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมไฟฟ้า ภาควิชาวิศวกรรมไฟฟ้า

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2553

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CHARACTERIZATION OF ZnO NANOSTRUCTURES PREPARED BY
VAPOR PHASE TRANSPORT USING ZnO/CNTs MIXTURE



Mr. Sukum Pitayapiboonpong

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering Program in Electrical Engineering

Department of Electrical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2010

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การวัดลักษณะสมบัติของโครงสร้างนาโน ZnO ที่เตรียมโดย
กระบวนการขนถ่ายเฟสไอโดยใช้สารผสม ZnO/CNTs

โดย

นาย สุขุม พิทยาพิบูลพงศ์

สาขาวิชา

วิศวกรรมไฟฟ้า


อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

รองศาสตราจารย์ ดร. ทรงพล กาญจนชูชัย


อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

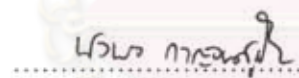
ดร. อนูรัตน์ วิศิษฎ์สรอรรถ

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้แก่นักวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

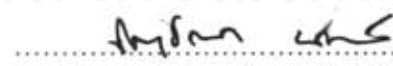

..... คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
(รองศาสตราจารย์ ดร. บุญสม เลิศนिरุญวงศ์)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์


..... ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อภรณ์ อีรมงคลศรี)


..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(รองศาสตราจารย์ ดร. ทรงพล กาญจนชูชัย)


..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(ดร. อนูรัตน์ วิศิษฎ์สรอรรถ)


..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ดร. ชัญชนา ธนชยานนท์)

ศุภม พิทยาพิบูลพงศ์ : การวัดลักษณะสมบัติของโครงสร้างนาโน ZnO ที่เตรียมโดยกระบวนการขนถ่ายเฟสไอโดยใช้สารผสม ZnO/CNTs. (CHARACTERIZATION OF ZnO NANOSTRUCTURES PREPARED BY VAPOR PHASE TRANSPORT USING ZnO/CNTs MIXTURE) อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : รศ. ดร. ทรงพล กาญจนชูชัย,อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม : ดร. อนุรัตน์ วิศิษฎ์สรอรรถ 60 หน้า.

โครงสร้างนาโน ZnO ได้ถูกเตรียมลงบนแผ่นฐาน Si โดยเทคนิคการขนถ่ายเฟสไอโดยใช้สารตั้งต้นเป็นสารผสม ZnO/CNTs กระบวนการนี้สามารถทำได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดหลอมเหลวของ ZnO สัณฐานของผิวหน้า, องค์ประกอบทางเคมีและโครงสร้างของผลึกได้ถูกตรวจสอบและวัดโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM), การวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (EDS) และการทดลองการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ตามลำดับ สมบัติทางแสงและทางไฟฟ้าได้ถูกศึกษาโดยเทคนิคโฟโตลูมิเนสเซนซ์ (PL) และการวัดลักษณะสมบัติกระแส-แรงดัน

ผลกระทบจากสารตั้งต้น, ตำแหน่งของแผ่นฐาน, ปริมาณของออกซิเจนและความชื้นในการก่อตัวของโครงสร้างนาโน ZnO ได้ถูกศึกษาและพบว่า โครงสร้างนาโน ZnO ที่ได้ขึ้นกับนิวเคลียสที่เกิดจากไอระเหย Zn และ ZnO_x ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยา ZnO/CNTs โดยนิวเคลียสที่ก่อตัวเป็น Tetrapod สามารถเกิดขึ้นได้ง่ายที่สุดเนื่องจากสามารถพบได้ในทุกตำแหน่งของแผ่นฐานในท่อควอตซ์ ยิ่งไปกว่านั้น การทดลองได้พบว่า ปริมาณของออกซิเจนและความชื้นมีบทบาทสำคัญต่อความเร็วในการก่อตัวในทิศทาง [0001] ค่ายอดของการเปล่งแสงที่ได้จากชิ้นงานที่ความยาวคลื่น 420, 490 และ 530 นาโนเมตร บ่งชี้ถึงปริมาณออกซิเจนที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้เกิดจุดบกพร่องของโครงสร้างแบบการแทรกตัวและการแทนที่ตำแหน่งของอะตอมอื่นโดยอะตอมออกซิเจน สุดท้ายการวิเคราะห์โดยใช้แบบจำลองกลไกการจำกัดกระแสบ่งชี้ว่า ปริมาณออกซิเจนและความชื้นมีผลต่อปริมาณกับดักชนิดเดียว

ภาควิชา วิศวกรรม ไฟฟ้า.....ลายมือชื่อนิสิต.....ศุภม. พิทยาพิบูลพงศ์
 สาขาวิชา วิศวกรรม ไฟฟ้า.....ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....ดร. ทรงพล กาญจนชูชัย
 ปีการศึกษา 2553.....ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม.....ดร. อนุรัตน์ วิศิษฎ์สรอรรถ

5270705921 : MAJOR ELECTRICAL ENGINEERING

KEYWORDS : VAPOR PHASE TRANSPORT / ZnO NANOSTRUCTURES / CARBON NANOTUBE / TETRAPODS

SUKUM PITAYAPIBOONPONG : CHARACTERIZATION OF ZnO NANOSTRUCTURES PREPARED BY VAPOR PHASE TRANSPORT USING ZnO/CNTs MIXTURE. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. SONGPOL KANJANACHUCHAI, Ph.D., THESIS CO-ADVISOR : ANURAT WISITSORA-AT, Ph.D., 60 pp.

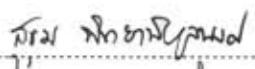
ZnO nanostructures were deposited on silicon substrate by vapor phase transport technique using ZnO/CNTs mixture as a source material. This process can be done below the melting point of ZnO. The surface morphology, chemical composition and crystal structure were characterized by scanning electron microscope (SEM), energy dispersive x-ray spectroscopy (EDX) and x-ray diffraction (XRD), respectively. The optical and electrical properties were studied by photoluminescence (PL) and current-voltage measurement.

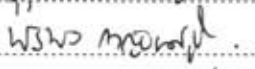
The effects of source material, substrate position, oxygen content and humidity on the formation of ZnO nanostructures had been investigated. It was found that ZnO nanostructures considerably depend on nucleation of Zn from ZnO_x vapor generated from ZnO/CNTs reaction. The nuclei for Tetrapod formation could be most easily formed because they were seen in every substrate's position in the quartz tube. In addition, the oxygen content and humidity were found to play important role on growth velocity in [0001] direction. Optical luminescence peaks at 420, 490 and 530 nm from samples indicated that oxygen increased structural defects including oxygen interstitial and antisite. Finally, analysis based on space-charge limited current model suggested that oxygen content and humidity notably affected the single trap concentration.

Department : Electrical Engineering.....

Field of Study : Electrical Engineering.....

Academic Year : 2010.....

Student's Signature 

Advisor's Signature 

Co-Advisor's Signature 

กิตติกรรมประกาศ

ผู้เขียนขอขอบคุณผู้ที่มีส่วนเกี่ยวข้องใน วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี
ดังนี้

ผู้เขียนขอขอบคุณผู้ที่มีส่วนร่วมทางด้านงานวิจัยคือ รศ. ดร. ทวงพล กาญจนชูชัย
และ ดร. อนุรัตน์ วิศิษฎ์สรอรรถ นักวิจัยแห่งศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์
แห่งชาติ (NECTEC) ผู้เป็นอาจารย์ที่ปรึกษา คอยให้คำแนะนำที่มีค่าในเวลาที่ผู้เขียนเกิดปัญหา
ติดขัดในงานวิจัย และ นายดิษยุทธ โภคารัตน์กุล ผู้ช่วยนักวิจัยแห่ง NECTEC ที่ช่วยอำนวยความสะดวก
สะดวกในด้านเทคนิคจนงานวิจัยสามารถสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ผู้เขียนขอขอบคุณอาจารย์ประจำภาควิชาไฟฟ้าทุกท่านที่ได้ให้ความรู้ในด้าน
วิชาการที่จำเป็นต่องานวิจัยชิ้นนี้และพี่ๆ ทุกคนในห้องปฏิบัติการวิจัยสิ่งประดิษฐ์สารกึ่งตัวนำที่
ช่วยให้คำแนะนำอันเป็นประโยชน์ต่อผู้เขียน

สุดท้ายนี้ผู้เขียนขอขอบคุณครอบครัวและบุคคลรอบข้างที่เกี่ยวข้องทุกท่านที่คอย
ให้กำลังใจในยามที่ผู้เขียนเกิดอุปสรรคและความท้อแท้จนสามารถทำงานสำเร็จไปได้ด้วยดี

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฅ
สารบัญภาพ.....	ฉ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	3
1.3 โครงสร้างของวิทยานิพนธ์.....	3
บทที่ 2 ความรู้พื้นฐานของสารประกอบกึ่งตัวนำ ZnO.....	4
2.1 โครงสร้างทางกายภาพ.....	4
2.1.1 โครงสร้างผลึก.....	4
2.1.2 ความไม่สมบูรณ์ของโครงผลึก.....	6
2.1.3 โครงสร้างนาโน ZnO.....	8
2.2 โครงสร้างแถบพลังงาน.....	10
2.3 สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแสง.....	12
2.3.1 สมบัติทางไฟฟ้า.....	12
2.3.2 สมบัติทางแสง.....	12
2.4 การสังเคราะห์ ZnO.....	14
2.4.1 การสังเคราะห์โดยใช้เฟสสารละลาย.....	14
2.4.2 การสังเคราะห์โดยใช้เฟสแก๊ส.....	14
บทที่ 3 การทดลอง.....	16
3.1 การเตรียมโครงสร้างนาโน ZnO โดยกระบวนการขนถ่ายเฟสไอ.....	16
3.2 การวัดลักษณะสมบัติ.....	17

	หน้า
3.2.1 Scanning electron microscopy.....	17
3.2.2 X-ray diffraction.....	19
3.2.3 Energy dispersive X-ray spectroscopy.....	22
3.2.4 Photoluminescence spectroscopy.....	23
3.2.5 การวัดสมบัติทางไฟฟ้า.....	23
บทที่ 4 ผลการทดลอง.....	26
4.1 ผลของการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น.....	26
4.1.1 ผลการตรวจวัดโครงสร้างโดยเทคนิค SEM.....	27
4.2 ผลของตำแหน่งของแผ่นฐานในเตาปฏิกรณ์.....	30
4.2.1 ผลการตรวจวัดโครงสร้างโดยเทคนิค SEM.....	31
4.2.2 ผลการตรวจวัดโครงสร้างโดยเทคนิค XRD และ EDX.....	33
4.3 ผลของการเปลี่ยนแปลงก๊าซปฏิกิริยา.....	35
4.3.1 ผลการตรวจวัดโครงสร้างโดยเทคนิค SEM.....	36
4.3.2 ผลการตรวจวัดโครงสร้างโดยเทคนิค XRD และ EDX.....	39
4.3.3 ผลการตรวจวัดสมบัติทางแสงโดยเทคนิค PL.....	42
4.3.4 ผลการตรวจวัดลักษณะสมบัติกระแส-แรงดัน.....	44
4.4 ผลกระทบจากสารตั้งต้นที่ถูกปนเปื้อนด้วย Cu.....	47
4.4.1 ผลการตรวจวัดโครงสร้างโดยเทคนิค SEM.....	47
4.4.2 ผลการตรวจวัดโครงสร้างโดยเทคนิค EDX.....	48
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง.....	50
รายการอ้างอิง.....	52
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	60

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
3.1	ขั้นตอนการสังเคราะห์โครงสร้างนาโน ZnO.....	17
4.1	เงื่อนไขการทดลองสำหรับหัวข้อที่ 4.3.....	35
4.2	ปริมาณธาตุที่ปรากฏบนชิ้นงานของการทดลองทั้ง 5 เงื่อนไข.....	39
4.3	ผลของก๊าซปฏิกิริยาที่มีต่อ V_{TFL}	46



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญภาพ

รูปที่		หน้า
2.1	โครงสร้าง Hexagonal Wurtzite และ Hexagonal close-packed.....	5
2.2	โครงสร้าง Cubic Zincblende และ Face centered-cubic.....	5
2.3	โครงสร้าง Rocksalt.....	6
2.4	จุดบกพร่องของโครงผลึกในแบบต่างๆ (ก) โครงสร้างผลึกที่สมบูรณ์, (ข) จุดบกพร่องแบบ Vacancy, (ค) จุดบกพร่องแบบ Interstitial, (ง) Frenkel pair, (จ) Antisite และ (ฉ) ะตอมจากธาตุชนิดอื่นที่เข้ามาแทนที่.....	7
2.5	ภาพ SEM ของโครงสร้างนาโน ZnO ต่างๆ (ก) tetrapod, (ข) nanowires, (ค) nanorods และ (ง) nanoneedles.....	8
2.6	ภาพ TEM แสดงโครงสร้างแกนกลางของ T-ZnO.....	9
2.7	ภาพ SEM แสดงโครงสร้างของ T-ZnO (ก) needle shaped arms, (ข) hexagonal cylinder arms and pyramidal tips, (ค) hexagonal cylinder arms และ (ง) expanding hexagonal facet.....	9
2.8	ช่องว่างแถบพลังงาน (ก) แบบตรงและ (ข) แบบไม่ตรง.....	10
2.9	ระดับชั้นพลังงานที่เกิดจากจุดบกพร่องประเภทต่างๆ.....	11
2.10	กลไกการเปล่งแสง.....	13
3.1	โครงสร้างและกลไกในการทำงานของ SEM.....	18
3.2	สัญญาณที่เกิดจากอิเล็กตรอนเมื่ออิเล็กตรอนตกกระทบชิ้นงาน.....	19
3.3	การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.....	20
3.4	หลักการทำงานของ x-ray diffraction spectroscopy.....	21
3.5	กลไกการเกิดรังสีเอ็กซ์.....	22
3.6	แผนภาพและขั้นตอนการวัดสมบัติทางแสงของชิ้นงาน.....	23
3.7	การเตรียมชิ้นงานเพื่อการวัดลักษณะสมบัติกระแส-แรงดัน.....	25
4.1	รูปตัดขวางของเตาปฏิกรณ์ที่ใช้สังเคราะห์.....	26
4.2	ภาพ SEM ของ ZnO ที่สังเคราะห์โดยใช้ ZnO ขนาดขยาย (ก) 5,000, (ข) 10,000, (ค) 20,000 และ (ง) 50,000 เท่า.....	27

รูปที่		หน้า
4.3	ภาพ SEM ของ ZnO ที่สังเคราะห์โดยใช้ ZnO/CNTs ขนาดขยาย (ก) 5,000, (ข) 10,000, (ค) 20,000 และ (ง) 50,000 เท่า.....	28
4.4	การสังเคราะห์โดยวางแผ่นฐานที่ตำแหน่ง A, B และ C.....	30
4.5	ภาพ SEM ขนาดขยาย 2,000 เท่า (รูปใหญ่) และ 20,000 เท่า (รูปขยาย) ของ ZnO ที่ก่อตัวบนแผ่นฐาน (ก) A, (ข) B และ (ค) C.....	31
4.6	สเปกตรัมการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จากชิ้นงานตำแหน่ง C.....	33
4.7	สเปกตรัมองค์ประกอบทางเคมีจากชิ้นงาน C.....	34
4.8	ภาพ SEM ขนาดขยาย 10,000 เท่า (รูปใหญ่) และ 50,000 เท่า (รูปขยาย) ของ ZnO ที่เกิดจากก๊าซปฏิกิริยา (ก) ออกซิเจน, (ข) Air Zero, Air Zero ผ่านน้ำ อุณหภูมิ (ค) 35°C, (ง) 45°C และ (จ) 55°C.....	36
4.9	กลไกการเกิดโครงสร้างนาโน ZnO ที่มีผลของ O-H (ก) และ (ข).....	38
4.10	สเปกตรัมการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของชิ้นงานที่เกิดจากก๊าซปฏิกิริยา (ก) ออกซิเจน, (ข) Air Zero, Air Zero ผ่านน้ำอุณหภูมิ (ค) 35°C, (ง) 45°C และ (จ) 55°C.....	40
4.11	สเปกตรัมองค์ประกอบทางเคมี (รูปหลัก) และภาพ SEM ขนาดขยาย 20,000 เท่า (รูปแทรก) ของชิ้นงานที่เกิดจาก (ก) ออกซิเจน, (ข) Air Zero, Air Zero ผ่านน้ำอุณหภูมิ (ค) 35°C, (ง) 45°C และ (จ) 55°C.....	41
4.12	สเปกตรัมการเปล่งแสงของชิ้นงานที่เกิดจากก๊าซปฏิกิริยา (ก) ออกซิเจน, (ข) Air Zero, Air Zero ผ่านน้ำอุณหภูมิ (ค) 35°C, (ง) 45°C และ (จ) 55°C.....	42
4.13	กราฟลักษณะสมบัติกระแส-แรงดันของชิ้นงานที่เกิดจากก๊าซปฏิกิริยา ออกซิเจน (■), Air Zero (●), Air Zero ผ่านน้ำอุณหภูมิ 35°C (▲), 45°C (▼) และ 55°C (◆).....	44
4.14	กราฟลักษณะสมบัติกระแส-แรงดัน plot แบบ log-log ของชิ้นงานที่เกิดจาก ก๊าซปฏิกิริยา (ก) ออกซิเจน, (ข) Air Zero, Air Zero ผ่านน้ำอุณหภูมิ (ค) 35°C, (ง) 45°C และ (จ) 55°C.....	45
4.15	ภาพ SEM ของ ZnO ที่เกิดจากก๊าซปฏิกิริยา Air Zero ผ่านน้ำอุณหภูมิ 37°C ขนาดขยาย (ก) 3,000 เท่า และ (ข) 10,000 เท่า.....	47

รูปที่		หน้า
4.16	ภาพ SEM ขนาดขยาย 2,000 เท่า (รูปใหญ่) และ 40,000 เท่า (รูปขยาย) ของ ZnO ที่เกิดจากก๊าซปฏิกิริยา Air Zero ผ่านน้ำอุณหภูมิ 39°C.....	48
4.17	สเปกตรัมองค์ประกอบทางเคมีของ ZnO ที่เกิดจากก๊าซปฏิกิริยา Air Zero ผ่านน้ำอุณหภูมิ 37°C ที่มีโครงสร้างลักษณะ (ก) เส้นสาย และ (ข) สีเหลือง.....	48
4.18	สเปกตรัมองค์ประกอบทางเคมีของ ZnO ที่เกิดจากก๊าซปฏิกิริยา Air Zero ผ่านน้ำอุณหภูมิ 39°C ที่มีโครงสร้างลักษณะคล้ายท่อ.....	49



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันสิ่งประดิษฐ์สารกึ่งตัวนำได้เข้ามามีบทบาทสำคัญในชีวิตประจำวันอย่างหลีกเลี่ยงไม่ได้ เนื่องจากสมบัติทางไฟฟ้าและทางแสงที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในงานด้านต่างๆ ได้ ขึ้นกับชนิดของสารกึ่งตัวนำ สิ่งประดิษฐ์เหล่านี้ได้ถูกนำไปใช้ในด้านอิเล็กทรอนิกส์กำลัง , ไมโครอิเล็กทรอนิกส์, นาโนอิเล็กทรอนิกส์, การสื่อสารทางแสง ฯลฯ ส่งผลให้เทคโนโลยีในการผลิตสารกึ่งตัวนำพัฒนาขึ้นอย่างรวดเร็วเพื่อรองรับกับความต้องการและปรับปรุงคุณสมบัติเฉพาะของสารกึ่งตัวนำนั้นๆ ในอดีตการผลิตส่วนใหญ่มักจะเป็นเทคโนโลยีของ Si ซึ่งมีข้อดีคือเป็นสารกึ่งตัวนำที่มีราคาถูกเนื่องจากทำมาจากทรายซึ่งสามารถหาได้ง่าย แต่ข้อด้อยที่พบคือความคล่องตัวของพาหะที่ต่ำ, เปล่งแสงได้ไม่ดีเนื่องจากมีช่องว่างแถบพลังงานแบบไม่ตรง อีกทั้งในปัจจุบันวงจรรวมที่มีขนาดเล็กลงพบว่าเมื่อมีการย่อขนาดของสิ่งประดิษฐ์ลงสมบัติเฉพาะตัวของซิลิคอนมีการเปลี่ยนแปลงอันเนื่องมาจากปรากฏการณ์ควอนตัม [1] ปัญหาดังกล่าวเป็นแรงผลักดันให้เกิดการพัฒนาสารกึ่งตัวนำชนิดใหม่ สารกึ่งตัวนำชนิดต่างๆ จึงเข้ามามีบทบาทมากขึ้นเพื่อเพิ่ม รองรับกับบทประยุกต์ที่ Si ไม่สามารถตอบสนองได้ เช่น GaAs, InAs, ZnO, GaN ฯลฯ การศึกษาโครงสร้างและสมบัติพื้นฐานของสารกึ่งตัวนำเหล่านี้มีความสำคัญเพื่อให้เกิดความเข้าใจและสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในงานต่างๆ ได้อย่างเหมาะสม

ZnO เป็นสารประกอบสารกึ่งตัวนำในหมู่ II-VI ที่มีการค้นคว้าวิจัยอย่างมากในปัจจุบัน โดยทั่วไป ZnO มีลักษณะเป็นผงสีขาวไม่ละลายน้ำ ZnO ถูกนำไปใช้ในอุตสาหกรรมเช่น ด้านการแพทย์, ด้านอาหาร, ด้านงานก่อสร้าง ฯลฯ สมบัติทางไฟฟ้าของ ZnO ได้รับความสนใจอย่างมากเนื่องจากมันเป็นสารประกอบ กึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างพื้นฐานแบบ Hexagonal Wurtzite มีช่องว่างแถบพลังงานแบบตรงและกว้าง (ค่าประมาณ 3.37 eV) จึงมีแรงดันพังทลายสูง, สามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิและความถี่สูง, ถูกรบกวนทางไฟฟ้าได้น้อย, มีสมบัติความเป็น n-type และสามารถถูกเจือโดย MgO หรือ CdO เพื่อปรับค่าช่องว่างแถบพลังงานให้อยู่ในช่วง ประมาณ 3-4 eV ได้ [2]

ZnO ได้ถูกพัฒนาเป็นสิ่งประดิษฐ์ทางไฟฟ้าและทางแสงหลายชนิดเช่น ขั้วไฟฟ้าโปร่งแสง (transparent conducting electrodes) [3], ทรานซิสเตอร์สนามไฟฟ้า [4], เซนเซอร์แก๊สหลายชนิด [5], field emission devices [6], อุปกรณ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์ [7] ฯลฯ

สารประกอบกึ่งตัวนำที่มีสมบัติใกล้เคียงกับ ZnO คือ GaN ซึ่งมีช่องว่างแถบพลังงาน ≈ 3.4 eV และได้ถูกนำไปใช้ในบางชนิดคล้ายกับ ZnO แต่ ZnO ได้เปรียบ GaN หลายประการคือ

- 1) มีราคาถูกเนื่องจากใช้ในเชิงพาณิชย์อย่างแพร่หลาย
- 2) มีพลังงานยึดเหนี่ยว exciton ประมาณ 60 meV ซึ่งสูงกว่า GaN ประมาณ 2.4 เท่า (GaN ≈ 25 meV) ซึ่งเป็นสมบัติสำคัญสำหรับสิ่งประดิษฐ์ทางแสง
- 3) สามารถเข้าสู่กระบวนการทางเคมีแบบเปียกได้
- 4) มีความคงทนต่อรังสี (radiation damage) มากกว่า Si และ GaAs [8]

จากคุณสมบัติและข้อได้เปรียบข้างต้น ทำให้เกิดการพัฒนาเทคโนโลยีเพื่อสังเคราะห์ ZnO มากมายหลายเทคโนโลยี โดยเน้นการสังเคราะห์นาโน ZnO โดยเทคนิคเช่น vapor-liquid-solid (VLS) [9], thermal evaporation [10], chemical vapor deposition (CVD) [11] และ pulsed laser deposition (PLD) [12]

การสังเคราะห์โครงสร้างนาโนมีความหลากหลายของโครงสร้างดังรายงานการค้นพบในปัจจุบันนี้ nanowires [13], nanobelts [14], nanoneedles [15], nanorods [16], tetrapods [17], nanopencils [18], nanopins [19], nanoscrews [20], nanotubes [21], nanopropellers [22] และ nanoribbons [23] แต่ละโครงสร้างมีสมบัติทางแสงและทางไฟฟ้าเฉพาะตัวเช่น Zheng [24] ได้ทำการทดสอบสมบัติ field-emission ของ ZnO โครงสร้างเฉพาะตัวต่างๆ และพบว่าค่า threshold field และ emission current จะแตกต่างกันตามลักษณะเฉพาะของแต่ละโครงสร้าง

ปัญหาสำคัญที่เป็นอุปสรรคต่อการนำ ZnO มาใช้ในเชิงพาณิชย์ ในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์มีอยู่ 3 ประการคือ 1) การสังเคราะห์ ZnO ให้เป็นชนิด p โดยธรรมชาติ ZnO เป็นสารชนิด n อุปสรรคที่ต้องอาศัยสมบัติ ZnO ชนิด n และ p บนแผ่นฐานเดียวกันจึงไม่สามารถกระทำได้ สารกึ่งตัวนำอื่นจำเป็นต้องเข้ามามีบทบาทร่วมด้วย 2) กระบวนการผลิตซ้ำแบบเดิมเป็นปัญหาสำคัญโดยเฉพาะโครงสร้างนาโน ZnO การควบคุมการผลิตสามารถทำได้ยาก จำเป็นต้องมีการค้นคว้าเพื่อให้ทราบถึงผลกระทบจากตัวแปรที่เกี่ยวข้อง และ 3) การควบคุมการจัดเรียงตัวของโครงสร้างนาโน ZnO ลงบนแผ่นฐาน ซึ่งจำเป็นอย่างยิ่งต่อการผลิตแบบขนาน (batch processing) และต่อสิ่งประดิษฐ์บางชนิดเช่น field-emission display โดยทั่วไปแล้วการสร้างแม่พิมพ์ลงบนแผ่นฐานเพื่อการจัดเรียงมีหลายวิธี แต่ละวิธีจะมีความแตกต่างกันไปขึ้นกับลักษณะงานที่ต้องการ

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

วัตถุประสงค์ของการวิจัยคือการสังเคราะห์โครงสร้างนาโน ZnO ลงบนแผ่นฐาน Si ด้วยกระบวนการชนถ่ายเฟสไอ เพื่อศึกษาถึงผลกระทบของการเปลี่ยนแปลง ก) สารตั้งต้น, ข) ตำแหน่งของแผ่นฐานในเตาปฏิกรณ์ และ ค) ก๊าซปฏิกิริยาที่มีต่อ ZnO ในแง่ของโครงสร้าง, องค์ประกอบทางเคมี, สมบัติทางแสงและทางไฟฟ้าสำหรับการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ในลำดับต่อไป การสังเคราะห์โครงสร้างนาโน ZnO ใช้เตาปฏิกรณ์แบบขวดเดี่ยว, โครงสร้างทางกายภาพถูกศึกษาด้วย SEM และ XRD, องค์ประกอบทางเคมีถูกศึกษาด้วย EDX, สมบัติทางแสงถูกวัดด้วย PL และสมบัติทางไฟฟ้าถูกศึกษา โดยการวัดลักษณะสมบัติกระแส - แรงดัน

1.3 โครงสร้างของวิทยานิพนธ์

เนื้อหาในลำดับต่อไปของวิทยานิพนธ์ประกอบด้วย บทที่ 2 อธิบายความรู้พื้นฐานของ ZnO เช่น โครงสร้าง, สมบัติทางไฟฟ้า, สมบัติทางแสงและการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการชนถ่ายเฟสไอ, บทที่ 3 อธิบายเทคนิคและเครื่องมือที่ใช้ในการสังเคราะห์และการวัดลักษณะสมบัติ, บทที่ 4 อธิบายการทดลองและการวิเคราะห์ผล และบทที่ 5 สรุปผลการทดลอง

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2

ความรู้พื้นฐานของสารประกอบกึ่งตัวนำ ZnO

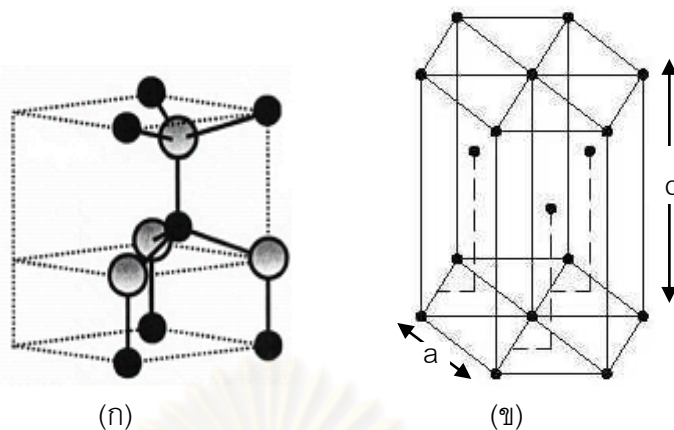
ความรู้พื้นฐานของสารประกอบกึ่งตัวนำ ZnO ที่จะอธิบายในบทนี้ประกอบด้วย 4 หัวข้อ ได้แก่ 2.1) โครงสร้างทางกายภาพ , โครงสร้างนาโน ZnO, จุดบกพร่องและสารเจือปน 2.2) โครงสร้างแถบพลังงาน , 2.3) สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแสง และ 2.4) การสังเคราะห์ โครงสร้างนาโน ZnO โดยใช้เฟสสารละลายและเฟสแก๊ส

2.1 โครงสร้างทางกายภาพ

ZnO เป็นสารประกอบ กึ่งตัวนำในหมู่ II-VI หากพิจารณาการจับ ตัวกันของอะตอม Zn (โลหะ) กับ O (อโลหะ) สามารถถือได้ว่าเป็นพันธะไอออนิก หากพิจารณา 1 อะตอมของ Zn (หรือ O) ถูกล้อมรอบด้วย 4 อะตอมของ O (หรือ Zn) เกิดเป็นรูปทรงสี่หน้า (tetrahedral) ซึ่งเป็นหนึ่งใน รูปทรงของพันธะโคเวเลนต์ จึงกล่าวได้ว่า พันธะของ ZnO มีความเป็นไอออนิกและโคเวเลนต์ การ เกิดรูปทรงสี่หน้าทำให้ ZnO มีสมบัติ piezoelectric และ pyroelectric [25] ZnO มีโครงสร้างผลึก 3 ลักษณะคือ 1) Hexagonal Wurtzite, 2) Cubic Zincblende และ 3) Rocksalt ดังรายละเอียด ต่อไปนี้

2.1.1 โครงสร้างผลึก ZnO

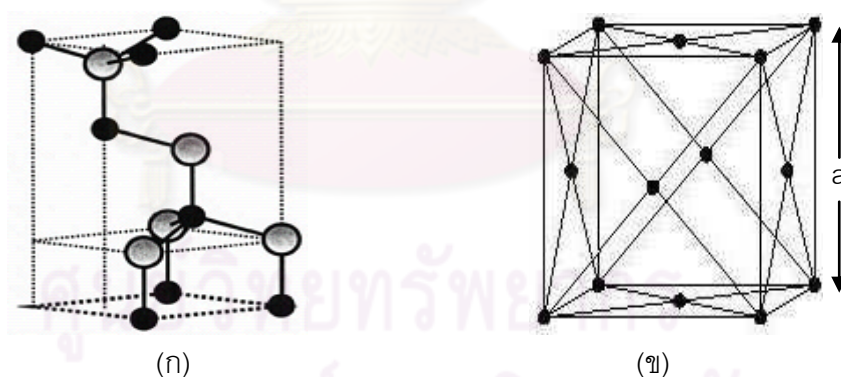
ผลึก ZnO ที่มีโครงสร้าง Hexagonal Wurtzite ดังรูปที่ 2.1(ก) สามารถพบได้มากที่สุด ในบรรดาโครงสร้างผลึกทั้งหมด อะตอมภายใน ผลึก ZnO มีการจัดเรียง ตัวกันแบบ Hexagonal close-packed ซ้อนทับกันดังรูปที่ 2.1 ด้วยค่าคงที่แลตทิซ $a = 3.253 \text{ \AA}$, $c = 5.211 \text{ \AA}$ และค่า $c/a = 1.602$ ซึ่งใกล้เคียงกับค่าในอุดมคติของโครงสร้าง Hexagonal Wurtzite คือ $\sqrt{8/3} = 1.633$ จึง ทำให้ ZnO แสดงสมบัติ piezoelectricity ได้ดี [2]



รูปที่ 2.1: โครงสร้าง (ก) Hexagonal Wurtzite [2] และ (ข) Hexagonal close-packed [26]

โครงสร้าง Cubic Zincblende

ผลึก ZnO ที่มีโครงสร้าง Cubic Zincblende ดังรูปที่ 2.2(ก) สามารถเกิดขึ้นได้โดยการปลูกผลึกลงบนแผ่นฐานที่มีโครงสร้างแบบ Cubic เช่น ZnS [27] ฯลฯ แลตทิซมีการจัดเรียงอะตอมแบบ Face centered-cubic ดังรูปที่ 2.2(ข) ด้วยค่าคงที่แลตทิซ $a \approx 4.61 \text{ \AA}$

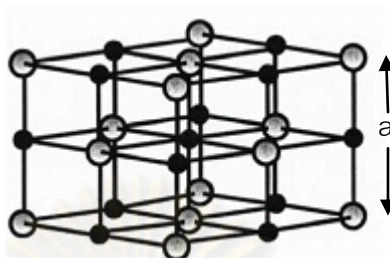


รูปที่ 2.2: โครงสร้าง (ก) Cubic Zincblende [2] และ (ข) Face centered-cubic [26]

โครงสร้าง Rocksalt

ผลึก ZnO ที่มีโครงสร้าง Rocksalt ดังรูปที่ 2.3 สามารถพบได้เมื่อมีแรงดันสูงมากกระทำต่อโครงสร้าง Hexagonal Wurtzite ส่งผลให้ค่าคงที่แลตทิซโดยรวมลดลงส่งผลให้มีความเป็นไอออนิกมากกว่าโคเวเลนต์ [2]

ความดันที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสจาก Hexagonal Wurtzite ไปสู่ Rocksalt มีค่าประมาณ 10 GPa ส่งผลให้เซลล์หน่วย มีปริมาตรลดลงประมาณ 17% [28] มีค่าคงที่แลตทิซ $a \approx 4.28 \text{ \AA}$

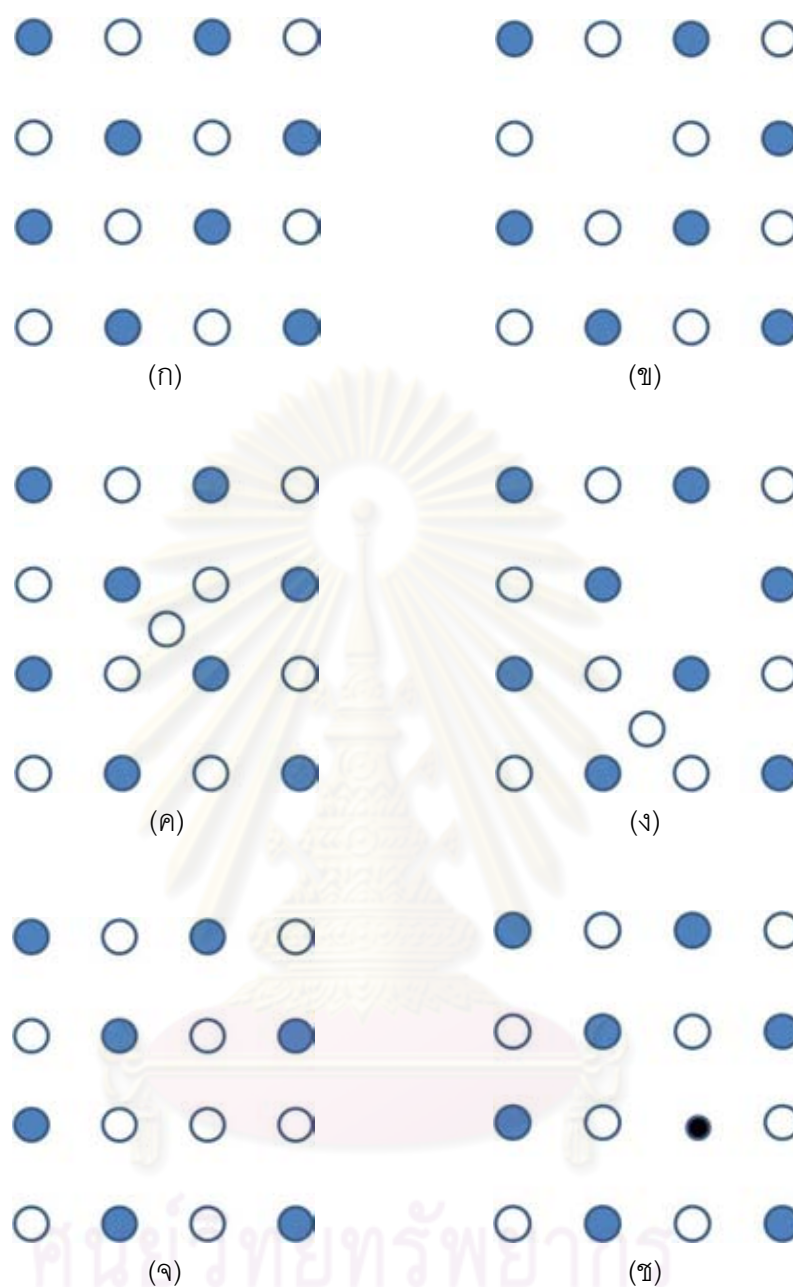


รูปที่ 2.3: โครงสร้าง Rocksalt [2]

2.1.2 ความไม่สมบูรณ์ของโครงผลึก

ผลึกในอุดมคติมีอะตอมที่จัดเรียงตัวเป็นคาบ (periodic arrangement) ซึ่งเป็นโครงสร้างผลึกที่สมบูรณ์ (perfect crystal) แต่ในความเป็นจริงไม่เป็นเช่นนั้น เนื่องจากผลึกมักมีข้อบกพร่อง (defect) ซึ่งเป็นจุดบกพร่อง (point defect) จากอะตอมของเนื้อสาร และการเจือปนจากสารชนิดอื่น (impurity) ส่งผลให้สมบัติของสารประกอบเปลี่ยนแปลงไปจากในอุดมคติ จุดบกพร่องในผลึกสารกึ่งตัวนำ มีหลายประเภท ในที่นี้กล่าวถึงเฉพาะที่พบในสารประกอบ ZnO ได้บ่อยและที่เกี่ยวข้องกับงานวิทยานิพนธ์นี้

เมื่อพิจารณาถึงโครงสร้างผลึกที่มีความสมบูรณ์ทุกอะตอมเต็ม เต็มและจัดเรียงกันอย่างมีระเบียบดังรูปที่ 2.4(ก) หากเกิดการขาดหายไปของอะตอมสารในตำแหน่งใดๆ เรียกว่า Vacancy ดังรูปที่ 2.4(ข) ในทางกลับกันอาจมีอะตอมชนิดเดียวกับเนื้อสารที่เกินมาในตำแหน่งต่างๆ จุดบกพร่องแบบนี้คือ Interstitial ดังรูปที่ 2.4(ค) หากอะตอมจากตำแหน่งเดิมที่อยู่เกิดการเคลื่อนไปยังบริเวณใกล้เคียงทำให้เกิดทั้ง Vacancy และ Interstitial ในบริเวณนั้นๆ เรียกคู่ของจุดบกพร่องนี้ว่า Frankel pair ดังรูปที่ 2.4(ง) และโครงสร้างอะตอมที่สมบูรณ์ของสารประกอบที่มีอะตอมตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไปหากมีการจัดเรียงผิดตำแหน่งที่ควรจะเป็นเช่นอะตอม A อยู่ในตำแหน่งของอะตอม B โดยทำให้เกิดการขาดหายไปของอะตอม B 1 อะตอม ดังรูปที่ 2.4(จ) จุดบกพร่องชนิดนี้เรียกว่า Antisite [6]



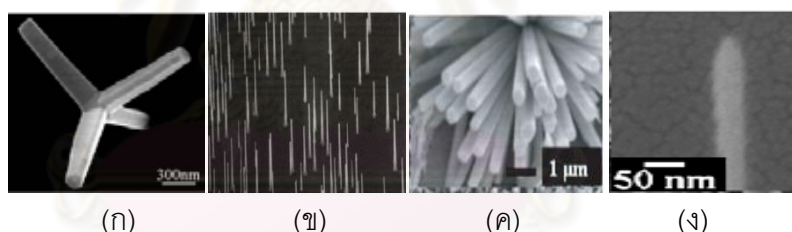
รูปที่ 2.4: (ก) โครงสร้างผลึกที่สมบูรณ์, (ข) จุดบกพร่องแบบ Vacancy, (ค) จุดบกพร่องแบบ Interstitial, (ง) Frenkel pair, (จ) Antisite และ (ฉ) อะตอมจากธาตุชนิดอื่นที่เข้ามาแทนที่

การเจือปนจากสารชนิดอื่นสามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภทคือการเจือปนแบบตั้งใจ (intentional doping) และแบบไม่ตั้งใจ (unintentional doping) การเจือปนแบบแรกเกิดขึ้นเพื่อปรับปรุงสมบัติบางประการของ สารกึ่งตัวนำ ในขณะที่การเจือปน แบบหลังเป็นสิ่งที่ไม่ต้องการ เนื่องจากลดทอนสมบัติบางประการของสารกึ่งตัวนำ การเจือปนแบบไม่ตั้งใจก่อให้เกิด

จุดบกพร่องของโครงผลึกเช่นเดียวกันลักษณะที่เกิดขึ้นจะคล้ายกับ Antisite แตกต่างกันที่อะตอมที่ถูกแทนที่ (Substitutional atom) นั้นไม่ใช่อะตอมของสารประกอบนั้นๆ ส่งผลให้สมบัติของสารประกอบกึ่งตัวนำที่ได้แตกต่างไปจากเดิมขึ้นกับชนิดของสารที่เข้ามาเจือปนดังรูปที่ 2.4(ข)

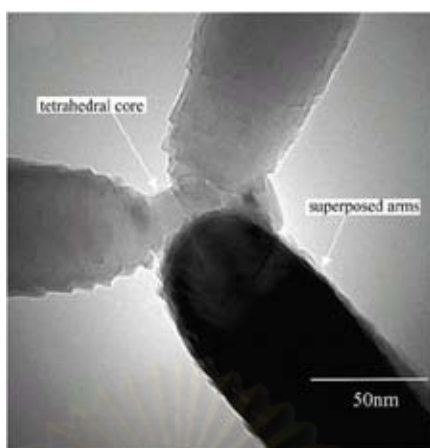
2.1.3 โครงสร้างนาโน ZnO

โครงสร้างนาโน ZnO ได้รับความสนใจอย่างมากในช่วง 5-10 ปีที่ผ่านมา โครงสร้างนาโน ZnO สามารถสังเคราะห์ได้โดยเทคนิค vapor-liquid-solid (VLS) [9], thermal evaporation [10], chemical vapor deposition (CVD) [11], pulsed laser deposition (PLD) [12], Metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) [30] และยังสามารถสังเคราะห์ ZnO ที่มีขนาดเล็กถึงในระดับควอนตัมดอต (Quantum dot) หรือที่รู้จักกันในชื่อ Nanocrystal, Quantum boxes หรือ Nanoislands [31] ซึ่งถือได้ว่าเป็นความก้าวหน้าในงานวิจัยอีกระดับของสารกึ่งตัวนำชนิดนี้ ตัวอย่างโครงสร้างนาโน ZnO (ก) tetrapod, (ข) nanowires, (ค) nanorods และ (ง) nanoneedles ฯลฯ ดังแสดงในรูปที่ 2.5

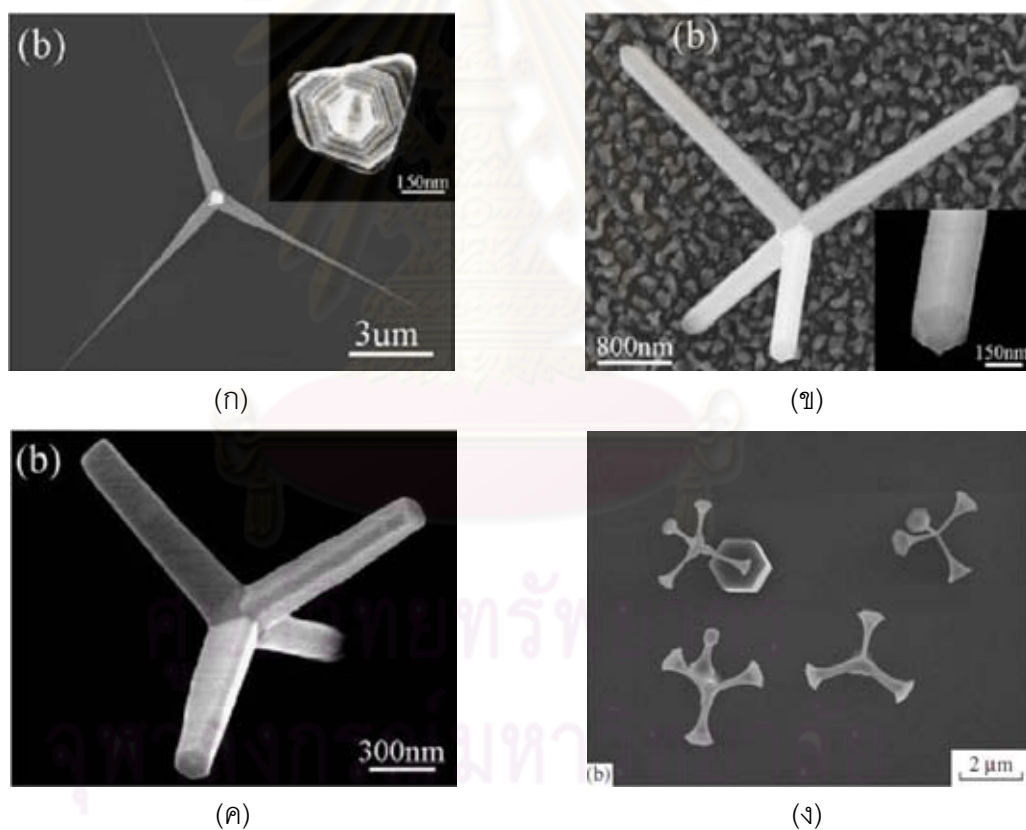


รูปที่ 2.5: ภาพ SEM ของโครงสร้างนาโน ZnO (ก) tetrapod [32], (ข) nanowires [13], (ค) nanorods [16] และ (ง) nanoneedles [33]

ในบรรดาโครงสร้างระดับนาโนของสารกึ่งตัวนำในหมู่ II-VI เช่น CdSe, CdTe, ZnS และ ZnO ต่างมีโครงสร้างที่สามารถพบได้คือ Tetrapod ซึ่งมีสี่ขามีรูปร่าง Hexagonal grains และมี c-axis ขนานกันที่จุดปลายเกิดเป็นรูปทรงสี่หน้า (tetrahedral) Yu et al [34] ได้พิสูจน์ความเป็น tetrahedral ที่แกนกลางของ Tetrapod ZnO (T-ZnO) ดังรูปที่ 2.6 แต่ขั้นตอนของการก่อตัวนิวเคลียสยังไม่เป็นที่ทราบแน่ชัด [35-36] T-ZnO ที่ถูกค้นพบสามารถถูกจำแนก ออกเป็น 4 กลุ่ม ได้แก่ needle shaped arms ดังรูปที่ 2.7(ก), hexagonal cylinder arms and pyramidal tips ดังรูปที่ 2.7(ข), hexagonal cylinder arms ดังรูปที่ 2.7(ค) [32] และรูปร่าง expanding hexagonal facet ดังรูปที่ 2.7(ง) [37]



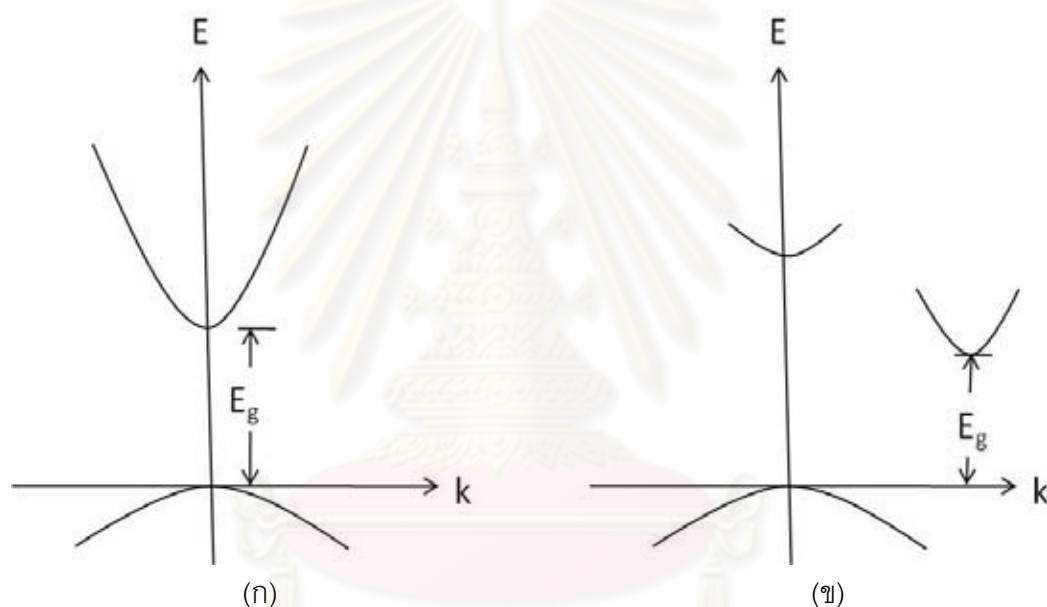
รูปที่ 2.6: ภาพ TEM แสดงโครงสร้างแกนกลางของ T-ZnO [34]



รูปที่ 2.7: ภาพ SEM แสดง ZnO tetrapods (ก) needle shaped arms (ข) hexagonal cylinder arms and pyramidal tips, (ค) hexagonal cylinder arms และ (ง) expanding hexagonal facet, (ก)-(ค) จาก [32], (ง) จาก [37]

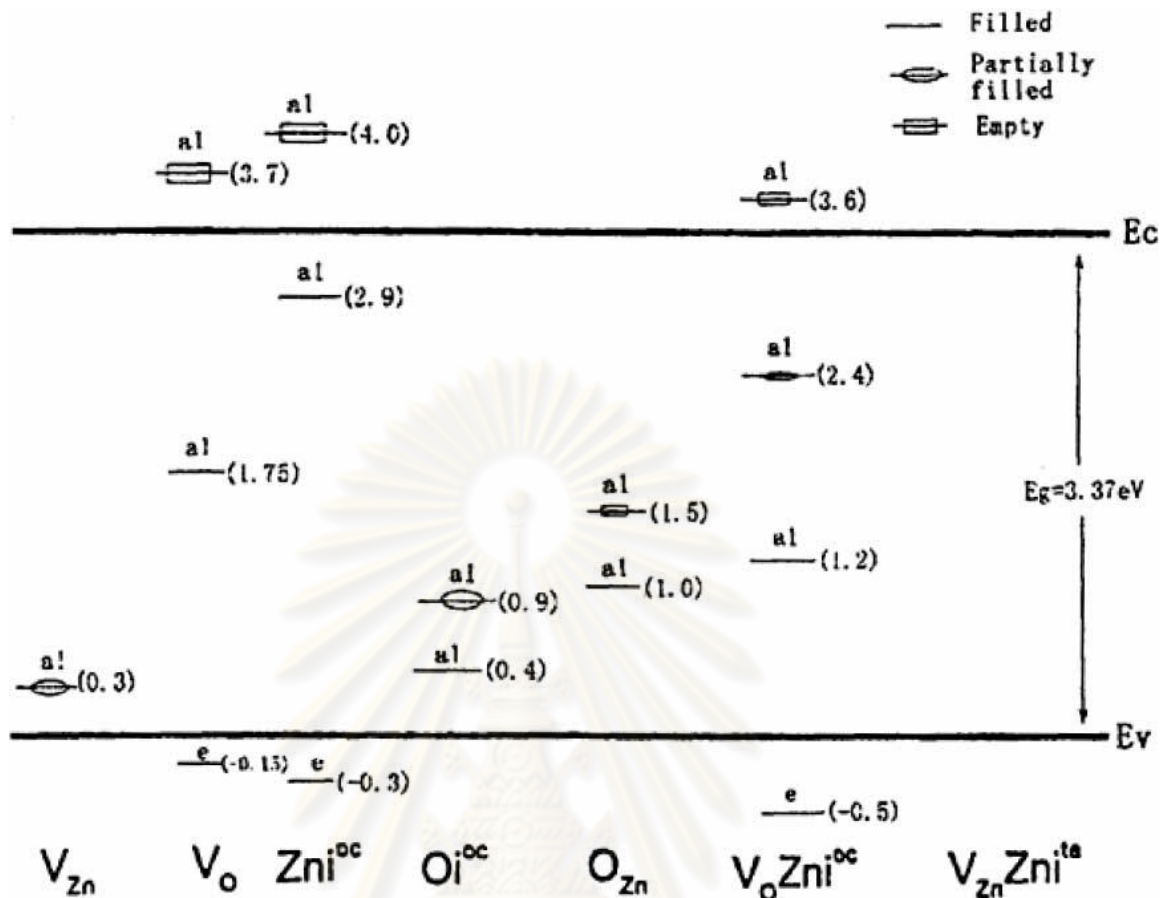
2.2 โครงสร้างแถบพลังงาน

โครงสร้างแถบพลังงาน (bandgap) ของสารกึ่งตัวนำมีผลกระทบต่อสมบัติทางไฟฟ้าและแสง สารกึ่งตัวนำสามารถมีโครงสร้างแถบพลังงาน แบบตรง (direct) และแบบไม่ตรง (indirect) ดังรูปที่ 2.8 ในสารกึ่งตัวนำแบบ ตรงอิเล็กตรอนจากแถบการนำ สามารถตกลงมารวมตัวกับโฮลที่แถบเวเลนซ์และปล่อยแสงที่มีความยาวคลื่นสัมพันธ์กับค่าช่องว่างแถบพลังงาน ใน สารกึ่งตัวนำแบบไม่ตรงเมื่อคู่อิเล็กตรอนและโฮลรวมตัวกันจะ เกิดการปลดปล่อย พลังงานออกมาในรูปของ ความร้อน



รูปที่ 2.8: ช่องว่างแถบพลังงาน (ก) แบบตรงและ (ข) แบบไม่ตรง

ZnO ที่มีโครงสร้างผลึกสมบรูณ์เป็นสารกึ่งตัวนำตรงที่มีช่องว่างพลังงาน $E_g \approx 3.37$ eV แต่หากโครงสร้างมี จุดบกพร่องและสารเจือ จะเกิดระดับชั้นพลังงานที่อยู่ลึกในช่องว่างพลังงาน (deep level) ดังแบบจำลองของ Sun [38] ในรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9: ระดับชั้นพลังงานที่เกิดจากจุดบกพร่องประเภทต่างๆ [38]

Sun พบว่า deep level ในช่องว่างพลังงานมีหลายประเภท ที่สำคัญได้แก่ ระดับพลังงานที่เกิดจากการขาดหายไปของอะตอมออกซิเจน (V_O) และสังกะสี (V_{Zn}), การแทรกตัวของอะตอมออกซิเจน (O_i^{0c}) และสังกะสี (Zn_i^{0c}), การแทนที่ของอะตอมออกซิเจนในตำแหน่งของอะตอมสังกะสี (O_{Zn}) และสุดท้าย Frenkel pair ของ $V_OZn_i^{0c}$ และ $V_{Zn}Zn_i^{ta}$ ระดับพลังงานต่างๆ เหล่านี้ส่งผลให้ ZnO สามารถเปล่งแสงในช่วงความยาวคลื่นอื่นที่ไม่ใช่ความยาวคลื่นที่สอดคล้องกับ $E_g = 3.37 \text{ eV}$ ได้ [39]

2.3 สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแสง

2.3.1 สมบัติทางไฟฟ้า

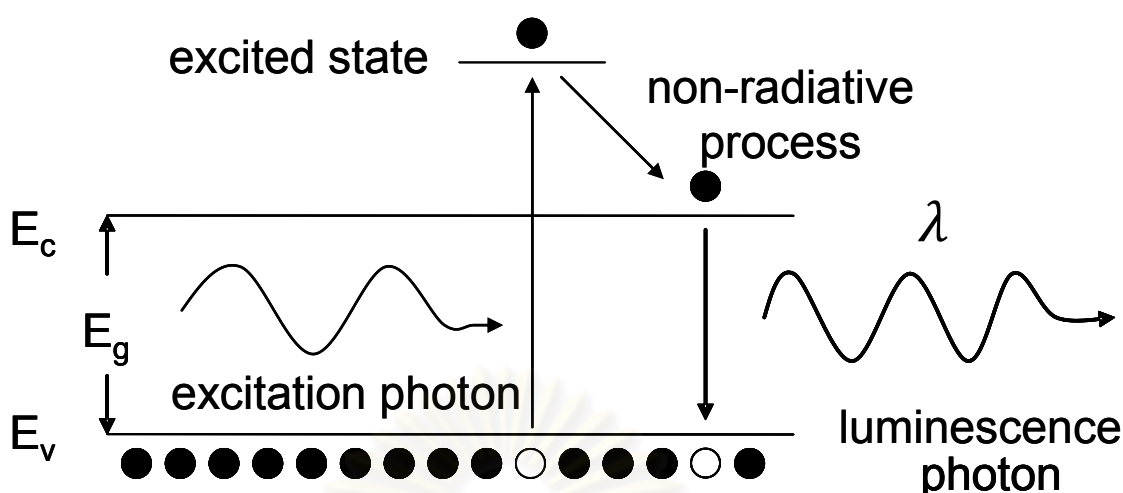
ZnO เป็นสารกึ่งตัวนำตรง ที่มีช่องว่างพลังงานกว้างซึ่งมีข้อดีคือ มีค่าแรงดันพังทลายสูง, ทนต่อสนามไฟฟ้าได้สูง, ถูกรบกวนทางไฟฟ้าต่ำ และสามารถทำงานได้ที่ความถี่และอุณหภูมิสูง การเปลี่ยนแปลงค่าแถบพลังงานของ ZnO สามารถทำได้โดยการเจือสาร CdO หรือ MgO เข้าไป ซึ่งสามารถปรับค่าได้อยู่ในช่วงประมาณ 3-4 eV

โดยปกติแล้ว ZnO จะมีความเป็น n-type อยู่เล็กน้อยเนื่องจากจุดบกพร่องของผลึก เช่น จุดบกพร่องจากการขาดหายไปของอะตอมออกซิเจน (V_O), การแทรกตัวของอะตอมสังกะสี Zn^{++} หรือจากสิ่งเจือปนประเภทไฮโดรเจนในระหว่างกระบวนการปลูก [2] ZnO สามารถเปลี่ยนจากฉนวนไปสู่สารกึ่งตัวนำชนิด n จนถึงโลหะได้โดยการเจือตัวให้ (donor) ในปัจจุบันการเจือ ZnO ให้เป็นชนิด p ยังมีปัญหาอยู่หลายประการโดยเฉพาะ ในด้านกระบวนการผลิตซ้ำ [40-41] การสร้างอุปกรณ์อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ที่ต้องมีโครงสร้างที่มีสารกึ่งตัวนำชนิด n และ p บนแผ่นฐานเดียวกันจึงยังมีอยู่อย่างจำกัด

สมบัติทางไฟฟ้าของ ZnO ที่มีรายงานอยู่ในปัจจุบันสามารถจำแนกออกเป็น 2 กลุ่ม ตามชนิดของการทดลองได้แก่ field-emission [24] และลักษณะสมบัติกระแส-แรงดัน [42-43]

2.3.2 สมบัติทางแสง

การเปล่งแสงของสารกึ่งตัวนำสามารถอธิบายได้จากการที่อิเล็กตรอนของสารกึ่งตัวนำในแถบเวเลนซ์ (valence band) ถูกกระตุ้นไปสู่แถบการนำ (conduction band) เกิดเป็นคู่อิเล็กตรอน-โฮล (electron-hole pair) หากเป็นการกระตุ้นทางแสง โฟตอนที่เข้ามากระตุ้นจะต้องมีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับช่องว่าง พลังงานของสารกึ่งตัวนำนั้นๆ อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นไปสู่แถบการนำจะอยู่ในสถานะถูกกระตุ้น (excited state) และจะตกกลับลงมารวมตัวกับโฮลที่อยู่ในแถบเวเลนซ์พร้อมกับคายพลังงานออกมาซึ่งมีค่าสัมพันธ์กับช่องว่างของแถบพลังงาน การรวมตัวของคู่อิเล็กตรอน-โฮลสามารถแบ่งได้เป็นสองประเภทคือ การรวมตัวแบบเปล่งแสง (radiative recombination) และแบบไม่เปล่งแสง (non-radiative recombination) ดังรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10: กลไกการเปล่งแสง [44]

สมบัติทางแสงของสารกึ่งตัวนำเกิดจากการรวมตัวแบบเปล่งแสง ความยาวคลื่นของแสงที่เปล่งออกมาสามารถกำหนดโดยประมาณได้จากสมการ

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda(\text{nm})}$$

โดย E_g คือ ค่าช่องว่างแถบพลังงานในหน่วยอิเล็กตรอนโวลต์ (eV) และ λ คือ ค่าความยาวคลื่นในหน่วยนาโนเมตร (nm), h คือค่าคงที่ของพลังค์ $6.6 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{kg/s}$ และ c คือความเร็วแสงในสุญญากาศ $3 \times 10^8 \text{ m/s}$ ZnO มีค่าช่องว่างพลังงาน $E_g = 3.37 \text{ eV}$ จึงเปล่งแสงที่มีความยาวคลื่นประมาณ 370 nm ซึ่งเป็นแสงเหนือม่วง (UV) ZnO นำไปสู่สิ่งประดิษฐ์ทางแสงเช่น blue-UV optoelectronics [7] ฯลฯ ได้

การเปล่งแสงโดยเนื้อแท้ (intrinsic luminescence) ของผลึก ZnO ที่สมบูรณ์นั้นอยู่ในช่วงสีน้ำเงินถึงเหนือม่วง แต่ในบางครั้งพบว่าสเปกตรัมการเปล่งแสงของ ZnO อาจปรากฏอยู่ในช่วงความยาวคลื่นอื่นๆ เหตุการณ์นี้ สามารถอธิบายได้จากจุดบกพร่อง และสารเจือปน ในผลึก ZnO ซึ่งก่อให้เกิดระดับพลังงานภายในช่องว่างแถบพลังงาน ดังอธิบายในรูปที่ 2.9 การเปล่งแสงในช่วงความยาวคลื่นอื่นสามารถแบ่งได้เป็น 3 แถบคือ (1) แถบแสงสีเขียวจากการเจือปนของ Cu [45-46], (2) แถบแสงสีเหลืองจากการเจือปนของ Li [47-48] และ (3) แถบแสงสีแดงจากการเจือปนของ Fe [49-50]

2.4 การสังเคราะห์ ZnO

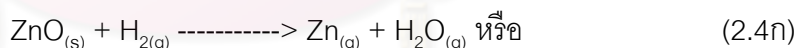
การสังเคราะห์ ZnO สามารถแบ่งออกเป็น 2 กลุ่มใหญ่ๆ คือ การสังเคราะห์โดยใช้เฟสสารละลาย (Solution phase synthesis) และเฟสแก๊ส (Gas phase synthesis)

2.4.1 การสังเคราะห์โดยใช้เฟสสารละลาย

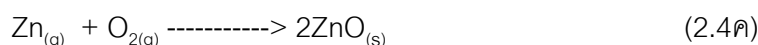
การสังเคราะห์โดยใช้เฟสสารละลายมักเรียกอีกชื่อหนึ่งว่า Hydrothermal growth process สารละลายตั้งต้นมีหลายประเภท อาทิเช่น $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ หรือ $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ [51-52] ฯลฯ การสังเคราะห์โดยใช้เฟสสารละลายมีข้อดีคือสามารถทำได้ที่อุณหภูมิต่ำแต่มีความยุ่งยากในการเตรียมสารมากกว่าการสังเคราะห์โดยใช้เฟสแก๊ส โครงสร้างที่ได้มีหลายรูปแบบปะปนกันขึ้นกับค่า pH ของสารละลาย [51]

2.4.2 การสังเคราะห์โดยใช้เฟสแก๊ส

ZnO มีจุดหลอมเหลวที่ $1,975\text{ }^\circ\text{C}$ [53] การสังเคราะห์โดยใช้เฟสแก๊สสามารถทำได้ที่อุณหภูมิตั้งแต่ $500\text{ }^\circ\text{C}$ ถึง $1,500\text{ }^\circ\text{C}$ [25] ทางเลือกที่เหมาะสมคือการใช้ H_2 หรือ C เพื่อให้เกิดปฏิกิริยา [48]



เมื่อได้สารตั้งต้นใหม่เป็น Zn แล้ว ขั้นตอนต่อไปคือผ่าน O_2 เข้าสู่ระบบเพื่อให้เกิดการออกซิเดชันดังปฏิกิริยา



ตัวอย่างของเทคนิคที่ใช้ในการสังเคราะห์ ZnO โดยใช้เฟสแก๊ส เช่น vapor-liquid-solid (VLS) [9], chemical vapor deposition (CVD) [11], pulsed laser deposition (PLD) [12], Metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) [30] และ vapor phase transport [54]

ZnO งานวิทยานิพนธ์นี้ ถูกสังเคราะห์ ด้วยกระบวนการขนถ่ายเฟสไอโดยใช้สารผสม ZnO/CNTs
ดังรายละเอียดในบทที่ 3



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 3

การทดลอง

บทนี้จะอธิบายเทคนิคการ เตรียมโครงสร้างนาโน ZnO ด้วยกระบวนการชนถ่ายเฟสไอ ตามด้วยเทคนิคและเครื่องมือที่ใช้วัดลักษณะสมบัติทางกายภาพ ได้แก่ กล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและ การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์, สมบัติทางเคมีโดย energy dispersive X-ray spectroscopy, สมบัติทางแสงโดย photoluminescence spectroscopy และสมบัติทางไฟฟ้าโดยการวัดลักษณะสมบัติกระแส-แรงดัน

3.1 การเตรียมโครงสร้างนาโน ZnO โดยกระบวนการชนถ่ายเฟสไอ

การเตรียมโครงสร้างนาโน ZnO โดยกระบวนการชนถ่ายเฟสไอโดยใช้สารผสมของ ZnO กับ CNTs มี 6 ขั้นตอนดังสรุปในตารางที่ 3.1 และมีรายละเอียดแยกตามขั้นตอนดังนี้

ขั้นตอนที่ 1 เป็นการเตรียมสารตั้งต้นและแผ่นฐาน สารตั้งต้นเป็นสารผสมระหว่าง ZnO บริสุทธิ์ 99% จาก Riedel-de Haën และท่อคาร์บอนนาโน (CNTs) ที่สังเคราะห์โดยศูนย์ เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (NECTEC) นำมาผสมกันด้วยอัตราส่วน โมล 1: 1 น้ำหนัก 0.5 กรัม บรรจุลงในถ้วย-เซรามิก การเตรียมแผ่นฐาน Si เริ่มจากการทำความสะอาดโดยแช่ลงในอะซิโตน (Acetone) แล้วนำไปแช่ในเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 5 นาที จากนั้นนำไปแช่ในไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ (Isopropyl alcohol) แล้วนำไปแช่อีกครั้งในเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 5 นาที จากนั้นเป่าให้แห้งเป็นอันเสร็จสิ้นกระบวนการเตรียมสารตั้งต้นและแผ่นฐาน

ขั้นตอนที่ 2 เป็นการเตรียมความดันของเตาปฏิกรณ์ ด้วยปั๊มโรตารี แผ่นฐานจะถูกวางลงบนถ้วยเซรามิก ซึ่งห่างจากสารตั้งต้นประมาณ 0.4 ซม. จากนั้นเลื่อนถ้วยเซรามิกเข้าไปสู่ตรงกลางของท่อควอตซ์ ซึ่งยาว 45 ซม. บรรยากาศภายในท่อควอตซ์ถูกทำให้ลดลงจนถึงระดับ 10^{-1} - 10^{-2} Torr

ขั้นตอนที่ 3 เป็นการเตรียมอุณหภูมิของเตาปฏิกรณ์ เตาปฏิกรณ์แบบชนิดเดียวถูกนำมาใช้เป็นแหล่งความร้อนให้กับสารตั้งต้น อุณหภูมิของเตาปฏิกรณ์จะเพิ่มขึ้นจากอุณหภูมิห้องไปจนถึง $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ ภายในเวลา 90 นาที

ขั้นตอนที่ 4 ปล่องก๊าซพา (Ar) ด้วยอัตรา 500 sccm (standard cubic centimeters per minute) เป็นเวลา 30 นาที ผ่านทาง mass flow controller (MFC) ซึ่งควบคุมด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์ LabVIEW

ขั้นตอนที่ 5 ปล่องก๊าซปฏิกิริยาเข้ามาเป็นเวลา 15 วินาที ซึ่งก๊าซปฏิกิริยาที่เลือกใช้แตกต่างกันตามเงื่อนไขการทดลอง

ขั้นตอนที่ 6 รอให้เตาปฏิกรณ์เย็นลงแล้วนำชิ้นงานมาวัดลักษณะสมบัติที่ต้องการ

ตารางที่ 3.1: ขั้นตอนการสังเคราะห์โครงสร้างนาโน ZnO

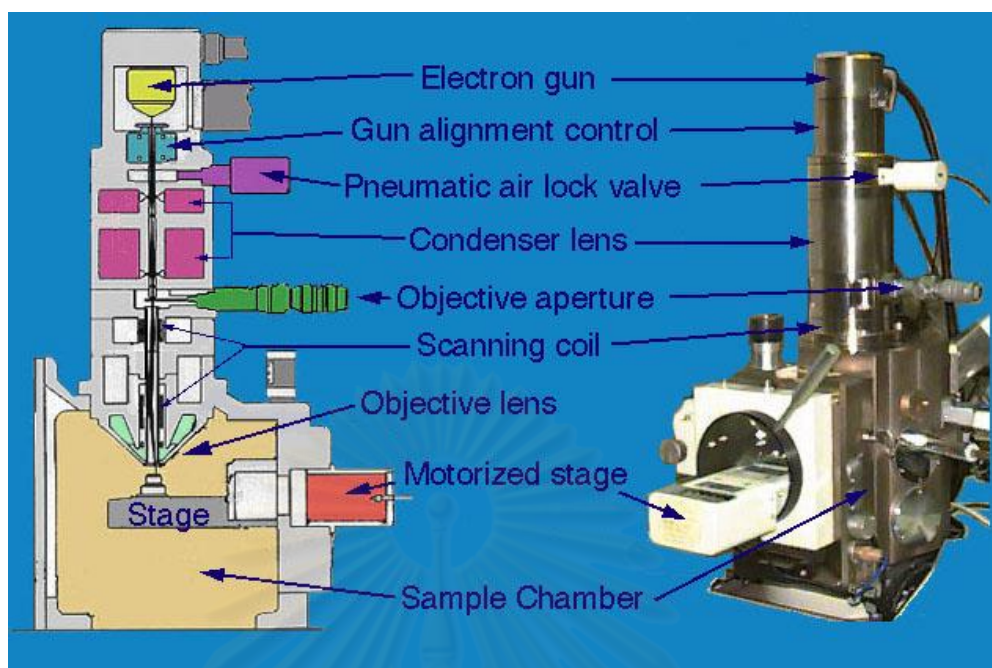
ขั้นตอนที่	รายละเอียด
1	เตรียมชิ้นงานและสารตั้งต้น
2	ลดความดันบรรยากาศภายในห้องควอตซ์จนถึงระดับ $10^{-1}-10^{-2}$ Torr
3	เพิ่มอุณหภูมิจนถึงระดับ 950°C ภายในเวลา 90 นาที
4	ปล่อย Ar ด้วยอัตรา 500 sccm
5	ปล่อยก๊าซปฏิกิริยาเข้าไปในห้องควอตซ์เป็นเวลา 15 วินาที
6	รอจนเย็นลงแล้วนำชิ้นงานมาวัดลักษณะสมบัติ

3.2 การตรวจวัดลักษณะสมบัติ

3.2.1 Scanning electron microscope

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบ ส่อง กราด (SEM) คืออุปกรณ์ที่ใช้สำหรับการศึกษาลักษณะผิวหน้าของชิ้นงานที่มีขนาดเล็ก (<400 nm) เช่น โครงสร้างผลึก, หน่วยย่อยทางชีววิทยา หรือสิ่งที่มีขนาดเล็กซึ่งไม่สามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่า ฯลฯ การสังเกตวัตถุที่มีขนาดเล็กจะอาศัยอิเล็กตรอนเนื่องจากอิเล็กตรอนมีความยาวคลื่นสั้นมากทำให้สามารถ ตรวจจับวัตถุที่มีขนาดเล็กได้ เมื่ออิเล็กตรอนตกกระทบบนวัตถุ จะเกิดการสะท้อนหรือทะลุผ่าน จากนั้นจึงดักจับสัญญาณที่ได้จากอิเล็กตรอนเหล่านี้เพื่อนำมาตีความเป็นข้อมูลของชิ้นงาน

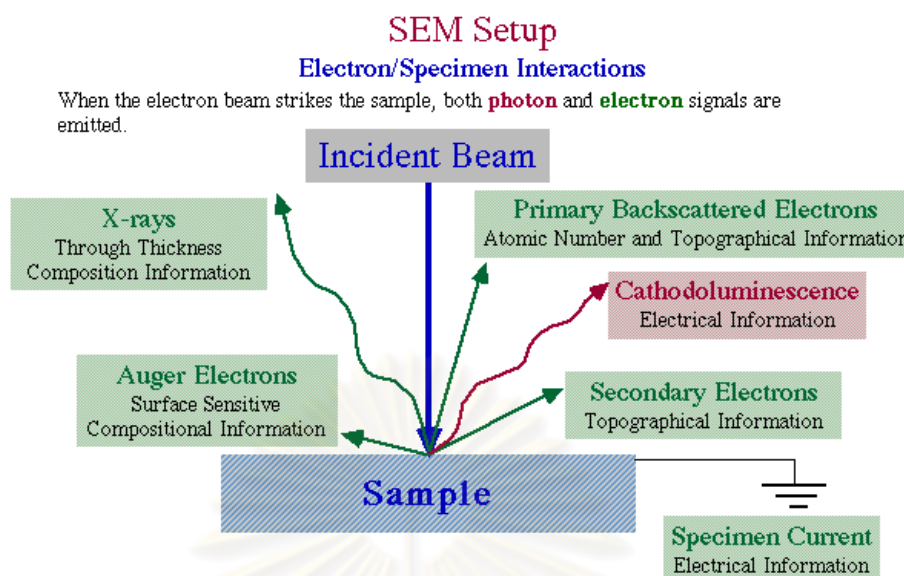
หลักการทำงานของ SEM นั้นเริ่มจากการสร้างลำอิเล็กตรอนโดยกระบวนการทางความร้อน (thermionic emission) โดยการปล่อยกระแสตรงผ่านไส้หลอด ของปืนอิเล็กตรอนจนเกิดความร้อนสูง อิเล็กตรอนซึ่งหลุดออกมาจากขั้ว cathode ของไส้หลอด ส่วนขั้ว anode ถูกปล่อยความต่างศักย์สูงในระดับ KV ส่งผลให้อิเล็กตรอนที่หลุดออกมา ถูกเร่งเข้าสู่ปลายของคอลัมน์อิเล็กตรอนซึ่งเป็นตำแหน่งที่วางชิ้นงานอยู่



รูปที่ 3.1: โครงสร้างและกลไกในการทำงานของ SEM [55]

อิเล็กตรอนที่หลุดออกมาจะมีพลังงานประมาณ 0.5-40 keV จะถูกโฟกัสโดยเลนส์ควบสองอันเพื่อให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็กลง จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะเดินทางไปยังวัตถุ และถูกโฟกัสลงบนชิ้นงาน อีกครั้ง เมื่ออิเล็กตรอนกระทบกับผิวหน้าของชิ้นงาน จะก่อให้เกิดสัญญาณต่างๆ ที่สามารถตรวจจับและนำสัญญาณที่ได้มาประมวลผลและแสดงเป็นภาพของพื้นผิวได้ดังรูปที่ 3.2 ได้แก่สัญญาณที่ได้จากอิเล็กตรอนที่ตกกระทบชิ้นงาน สามารถให้ข้อมูลผิวหน้าและโครงสร้างของชิ้นงาน คือ Secondary electron และ backscatter electron, สมบัติทางไฟฟ้าคือ cathodoluminescence และ specimen current, ข้อมูลในด้านอื่นๆ คือ X-rays และ Auger electrons

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 3.2: สัญญาณที่เกิดจากอิเล็กตรอนเมื่ออิเล็กตรอนตกกระทบชิ้นงาน [55]

โครงสร้างทางกายภาพของการทดลองที่ 4.1 และ 4.2 ศึกษาด้วย SEM ของบริษัท Hitachi รุ่น H3400N แห่งศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ (Nanotec), การทดลองที่ 4.3 ศึกษาด้วย SEM ของ Hitachi รุ่น S-4700 แห่งศูนย์เทคโนโลยีไมโครอิเล็กทรอนิกส์ (TMEC) และ การทดลองที่ 4.4 ศึกษาด้วย SEM ของ JEOL รุ่น JSM-6400 แห่งศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (STREC)

3.2.2 X-ray diffraction

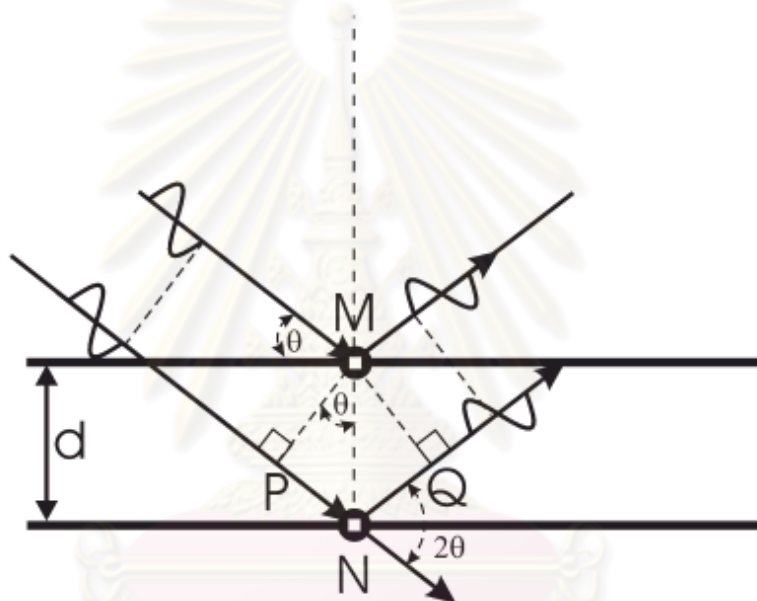
เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เป็นเทคนิคที่ใช้ตรวจสอบโครงสร้างผลึกของชิ้นงานโดยไม่ทำลายชิ้นงาน รังสีเอ็กซ์ที่ใช้ตรวจสอบมีความยาวคลื่นน้อยกว่าระยะห่างระหว่างอะตอมของชิ้นงาน ข้อมูลที่ได้คือค่ายอดที่เกิดขึ้นจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ระนาบต่างๆ จากนั้นนำข้อมูลเปรียบเทียบกับ ฐานข้อมูลสากล (International Centre for Diffraction Data) ซึ่งเป็นแหล่งข้อมูลอ้างอิงที่นำมาเปรียบเทียบกับผลการทดลองเพื่อระบุองค์ประกอบทางเคมีของโครงสร้างที่สังเคราะห์ขึ้น การทดลองการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์มีหลักการดังนี้

โครงสร้างผลึกของสารประกอบมีการเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบเป็นคาบ (periodic arrangement) หน่วยที่เล็กที่สุดคือ เซลล์หน่วย (unit cell) ในเซลล์หน่วยประกอบด้วยอะตอมซึ่งมีการเรียงตัวที่แตกต่างกันไปในสารแต่ละชนิด โดยระยะห่างระหว่างอะตอมสองอะตอมที่อยู่ใกล้กันมากที่สุดซึ่งมีค่าในระดับอังสตรอม ค่านี้จะแตกต่างกันไปขึ้นกับสารแต่ละชนิด ระยะห่างระหว่าง

ระนาบของอะตอม (d-spacing) สามารถถูกวัดได้โดยรังสีเอกซ์ เนื่องจากรังสีเอกซ์มีความยาวคลื่นสั้นมากประมาณ 1 อังสตรอม (น้อยกว่าระยะห่าง ระหว่างระนาบอะตอม) เทคนิคการวัดนี้อาศัยหลักการของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เป็นการแทรกสอดแบบเสริมกัน (constructive interference) และเข้าสู่เงื่อนไขของ Bragg's Law คือ

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

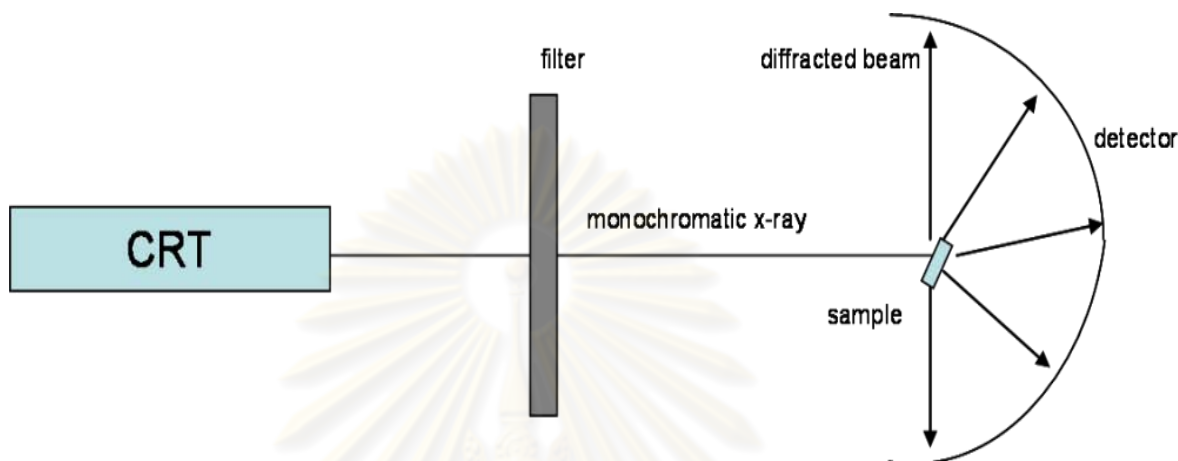
เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างอะตอม, θ คือ มุมตกกระทบของรังสีเอกซ์, n คือ จำนวนเต็ม $0, 1, 2, 3, \dots$ และ λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์



รูปที่ 3.3: แผนภาพแสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ [56]

หลักในการวัดเริ่มจากการนำชิ้นงานตัวอย่างวางลงบนแท่นวางชิ้นงาน จากนั้นได้หลอด จะถูกทำให้ร้อนขึ้นจนกระทั่งอิเล็กตรอนหลุดออกมา (คาโทด) อิเล็กตรอนที่หลุดออกมาจะถูกเร่งด้วยความต่างศักย์และพุ่งเข้าชนเป้าที่ใช้ผลิตรังสีเอกซ์ อิเล็กตรอนที่มีพลังงานมากเพียงพอจะสามารถทำให้อิเล็กตรอนชั้นในหลุดออกได้ ส่งผลให้มีการคายพลังงานในรูปรังสีเอกซ์ออกมา รังสีเอกซ์ที่ได้จะผ่านกระบวนการกรองความยาวคลื่น เพื่อให้รังสีเอกซ์ที่ได้มีความเป็นหนึ่งเดียว พร้อมที่จะเข้าสู่ชิ้นงานที่เราต้องการศึกษา

ในขั้นตอนการวัดชิ้นงาน ตัวตรวจจับจะค่อยๆ หมุนไปเรื่อยๆ เป็นค่า 2θ ค่าที่ตัวตรวจจับบันทึกจะเป็นค่าของความเข้มแสงที่ได้จากการเลี้ยวเบนซึ่งเป็นค่า ระยะห่างระหว่างระนาบอะตอม (d ในรูปที่ 3.3) จากนั้นนำค่าที่ได้มาตีความเป็นข้อมูลแสดงผลบนจอคอมพิวเตอร์



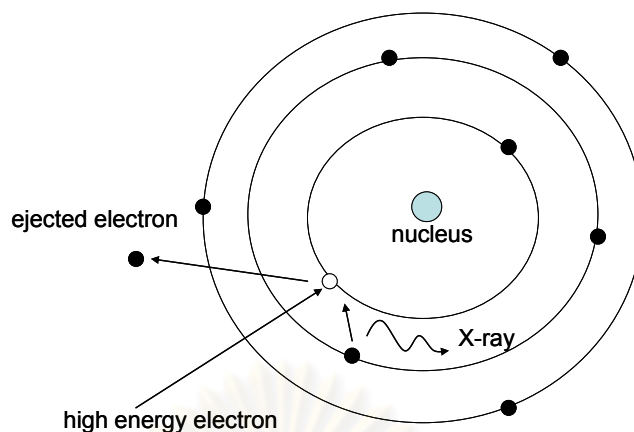
รูปที่ 3.4: หลักการทำงานของ x-ray diffraction spectroscope

โครงสร้างหลักของชิ้นงานในงานวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ศึกษาด้วยเครื่องมือ X-ray diffractometer รุ่น Rigaku TTRAX III รังสีเอกซ์ถูกสร้างจาก Cu K โดยตรวจวัดมุม θ ตั้งแต่ 20° ถึง 60° ที่ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC)

3.2.3 Energy dispersive X-ray spectroscopy

Energy-dispersive X-ray Spectroscopy (EDX หรือ EDS) เป็นเครื่องมือในการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของชิ้นงาน โดยการวิเคราะห์รังสีเอกซ์ที่ถูกปลดปล่อยจากการกระตุ้นด้วยอิเล็กตรอน รังสีเอกซ์ที่ปลดปล่อยออกมานั้นมีคุณลักษณะเฉพาะที่ขึ้นกับโครงสร้างอะตอมของธาตุนั้นๆ

หลักการทำงานของ EDS เริ่มจากอิเล็กตรอนในอะตอมของชิ้นงานที่อยู่ในสถานะพื้น (ground state) เมื่อถูกลำอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงจากภายนอกกระดุมยิงเข้าสู่ชิ้นงานส่งผลให้อิเล็กตรอนในอะตอมชั้นในหลุดออกเกิดโฮล อิเล็กตรอนชั้นนอก จึงตกลงมารวมตัวกับโฮลชั้นในเกิดการคายพลังงานในรูปของรังสีเอกซ์ (ความแตกต่างของระดับพลังงานชั้นนอกและชั้นใน) รังสีเอกซ์ที่เปล่งออกมาจะถูกวัดโดย energy-dispersive spectrometer เพื่อระบุองค์ประกอบทางเคมีที่อยู่ในชิ้นงานนั้นๆ



รูปที่ 3.5: กลไกการเกิดรังสีเอ็กซ์

ค่าความเข้มของรังสีเอ็กซ์ที่ได้จากธาตุแต่ละชนิดจะถูกนำไปเปรียบเทียบกับค่ามาตรฐาน และคูณด้วยเมตริกซ์ปรับแต่ง $[Z \times A \times F]$ ดังสมการ [57]

$$[Z \times A \times F] \frac{C_i}{C_i^{std}} = \frac{I_i}{I_i^{std}} = k_i$$

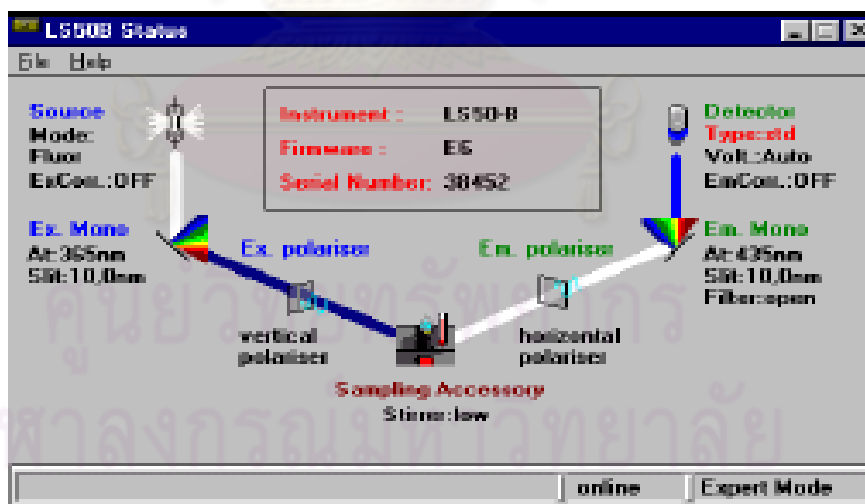
C_i และ C_i^{std} คือค่าความเข้มข้นของธาตุ i และค่าความเข้มข้นมาตรฐานของธาตุ i ตามลำดับ, I_i และ I_i^{std} คือค่าความเข้มของรังสีเอ็กซ์ของธาตุ i และค่าความเข้มมาตรฐานของรังสีเอ็กซ์ของธาตุ i ตามลำดับ, K_i คืออัตราส่วนความเข้มข้นของธาตุ i และ Z, A, F คือ ค่าตัวประกอบเลขอะตอม, ค่าตัวประกอบการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ และ ค่าตัวประกอบการเรืองแสงตามลำดับ ซึ่งการคำนวณหาอัตราส่วนองค์ประกอบทางเคมีจะถูกคำนวณโดยโปรแกรมคอมพิวเตอร์

องค์ประกอบทางเคมีการทดลองที่ 4.2 วิเคราะห์โดย SEM-EDS Hitachi รุ่น H3400N แห่งศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ (Nanotec), การทดลองที่ 4.3 วิเคราะห์โดย SEM-EDS ของ Hitachi รุ่น S-4700 แห่งศูนย์เทคโนโลยีไมโครอิเล็กทรอนิกส์ (TMEC) และ การทดลองที่ 4.4 วิเคราะห์โดย SEM-EDS ของ JEOL รุ่น JSM-6400 และ Link ISIS Series 300 แห่งศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (STREC)

3.2.4 Photoluminescence spectroscopy

สมบัติทางแสงของสารกึ่งตัวนำเป็นปัจจัยสำคัญในการเลือกสารกึ่งตัวนำนั้นๆ ไปใช้งาน การวัดสมบัติทางแสงของสารกึ่งตัวนำใช้เทคนิคที่เรียกว่า photoluminescence (PL) ความรู้พื้นฐานสมบัติทางแสงอธิบายในหัวข้อที่ 2.3.2 การรวมตัวแบบเปล่งแสง แสงที่ได้จะมีความยาวคลื่นที่มีความสัมพันธ์กับแถบช่องว่างพลังงาน ในทางกลับกันการรวมตัวแบบไม่เปล่งแสงจะได้พลังงานในรูปของความร้อน การวัดด้วยเทคนิคนี้สามารถบอกถึงค่าของช่องว่างแถบพลังงาน , ระดับของสารเจือปนและ จุดบกพร่องของโครงสร้างผลึก [58-59]

อุปกรณ์หลักที่ใช้ในเทคนิคการวัด PL คือ laser source, optical chopper, spectrometer, detector, lock-in amplifier, signal recorder และ filter หลักการทำงานพื้นฐานคือแสงจากแหล่งกำเนิด (laser source) กระตุ้นชิ้นงานตัวอย่าง แสงที่ปล่อยออกมาจากชิ้นงานนั้นจะผ่านเลนส์เพื่อเพิ่มความเข้มแสงที่ได้จากชิ้นงาน จากนั้นแสงจะเดินทางเข้าสู่ spectrometer เพื่อทำการวัดความเข้มของแสงซึ่งเป็นฟังก์ชันกับความยาวคลื่นภายใน spectrometer นั้นจะมีเกรตติงเดี่ยวเบนหรือปริซึมเพื่อกระจายแสงออกจากรัศมีนั้นจะถูกตรวจวัดด้วย detector แล้วส่งข้อมูลเข้าคอมพิวเตอร์เพื่อวิเคราะห์และแสดงผลต่อไป [60]



รูปที่ 3.6: แผนภาพและขั้นตอนการวัดสมบัติทางแสงของชิ้นงาน

สมบัติทางแสงของชิ้นงานศึกษาด้วยเครื่อง Fluorescence spectrometer (Perkin Elmer) รุ่น LS 55 โดยมี Xenon เป็นแหล่งกำเนิดแสง กระตุ้นที่ความยาวคลื่น 300 nm และตรวจวัดที่ความยาวคลื่น 350-800 nm

3.2.5 การวัดสมบัติทางไฟฟ้า

สมบัติทางไฟฟ้า ของโครงสร้างนาโน ZnO ที่สังเคราะห์ได้ในงานวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ จะกระทำโดยการวัด ลักษณะสมบัติกระแส-แรงดัน สารกึ่งตัวนำซึ่งมี ช่องว่างพลังงานหรือ ความต้านทานสูง จะแสดงลักษณะสมบัติ กระแส-แรงดันที่จำแนกออกได้เป็น 3 ช่วงคือ 1) ช่วงเชิงเส้น กระแสเปลี่ยนแปลงตาม แรงดันที่เพิ่มขึ้นแบบเชิงเส้น , 2) ช่วงที่กระแสเปลี่ยนแปลงแบบเอกซ์-โปเนนเชียลกับแรงดัน และ 3) ช่วงที่กระแสแปรตามแรงดันแบบยกกำลังสอง แรงดันวิกฤตซึ่งเป็น แรงดันคั่นแยกช่วงทั้งสามสามารถหาได้จากการนำกราฟกระแส-แรงดันซึ่งถูก plot แบบสเกล log-log ค่าแรงดันวิกฤตของการเปลี่ยนแปลงการนำกระแสจากช่วงที่ 1 ถึง 2 เรียกว่า V_{on} และจากช่วงที่ 2 ถึง 3 เรียกว่า V_{TFL} (trap filled limit voltage) ซึ่งสามารถอธิบายได้โดยกลไกการจำกัดกระแส แบบ space-charge-limited-current ตามทฤษฎีของ Mott-Gurney [61] และของ Lampert-Mark [62]

เพื่อให้ง่ายต่อการพิจารณา การนำไฟฟ้าจะถูกสมมติว่าเกิดจากพาหะเพียงชนิดเดียว คือ อิเล็กตรอน ในช่วงแรกของการนำกระแสหรือเมื่อค่าแรงดันต่ำ $V < V_{on}$ พาหะที่เกิดจากความร้อน จะมีมากกว่าที่เกิดจากการฉีดกระแส และช่วงเวลาเดินทางของพาหะ (carrier transit time) จะมีค่ามากกว่าช่วงเวลาผ่อนคลายของวัสดุ (dielectric relaxation time) ส่งผลให้การนำไฟฟ้าไม่ดีขึ้น ในช่วงที่สองของการนำกระแสหรือเมื่อไบแอส V อยู่ในช่วง $V_{on} < V < V_{TFL}$ เวลาเดินทางของ อิเล็กตรอนจะสั้นกว่าช่วงเวลาผ่อนคลายของวัสดุ ส่งผลให้การนำไฟฟ้าดีขึ้นและอิเล็กตรอนจะเข้าไปเริ่มเติมเต็มระดับพลังงานกับดัก (trap level) จนกระทั่งในช่วงที่ 3 เมื่อแรงดันไบแอส $V > V_{TFL}$ กับดักพลังงานทั้งหมด จะถูกเติมเต็มความหนาแน่นกระแสจะเปลี่ยนแปลงกับ แรงดัน V แบบ ยกกำลังสองตามทฤษฎีของ Mott-Gurney ดังสมการ [61]

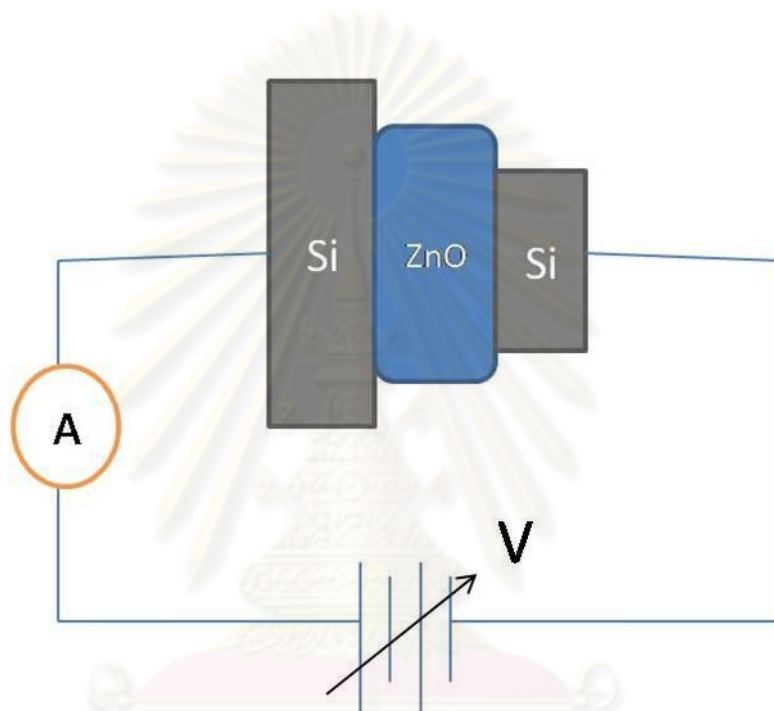
$$J = \frac{9\epsilon\epsilon_0\mu AV^2}{8d^3} \quad (3.1ก)$$

เมื่อ ϵ และ ϵ_0 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของวัสดุและของสุญญากาศ, μ คือความคล่องตัวของพาหะ, A คือพื้นที่, V คือแรงดัน, d คือความหนาของชั้นงาน และแรงดัน V_{TFL} หาได้จากสมการ

$$V_{TFL} = \frac{n_t q d^2}{2\epsilon\epsilon_0} \quad (3.1ข)$$

V_{TFL} คือค่าแรงดันที่กับดักถูกเติมเต็ม , n_t คือค่าความหนาแน่นของกับดัก เดี่ยว (single trap concentration) และ q คือค่าประจุของอิเล็กตรอน

ขั้นตอนการวัดทำได้โดยการนำขั้วโลหะสัมผัสกับปลายชิ้นงานทั้งสองด้านผ่าน Si ดังรูปที่ 3.7 เนื่องจาก ZnO ที่ยึดติดบนแผ่นฐานสามารถหลุดออกได้ง่ายจึงไม่สามารถนำขั้วโลหะสัมผัสกับชิ้นงานได้โดยตรงจึงจำเป็นต้องใช้ Si ชั้นทับอีกชั้นเพื่อป้องกันการเกิด กระแสรั่ววงจร จากนั้นป้อนแรงดันตั้งแต่ -15V ถึง 15V นำกราฟกระแส-แรงดันเฉพาะด้านที่กระแสและแรงดันค่าบวก มา plot แบบสเกล log-log เพื่อค้นหาแรงดันช่วงที่ความชื้นเกิดการเปลี่ยนแปลงจากนั้นใช้ทฤษฎีและสมการข้างต้นเพื่อวิเคราะห์



รูปที่ 3.7: การเตรียมชิ้นงานเพื่อการวัดลักษณะสมบัติกระแส-แรงดัน

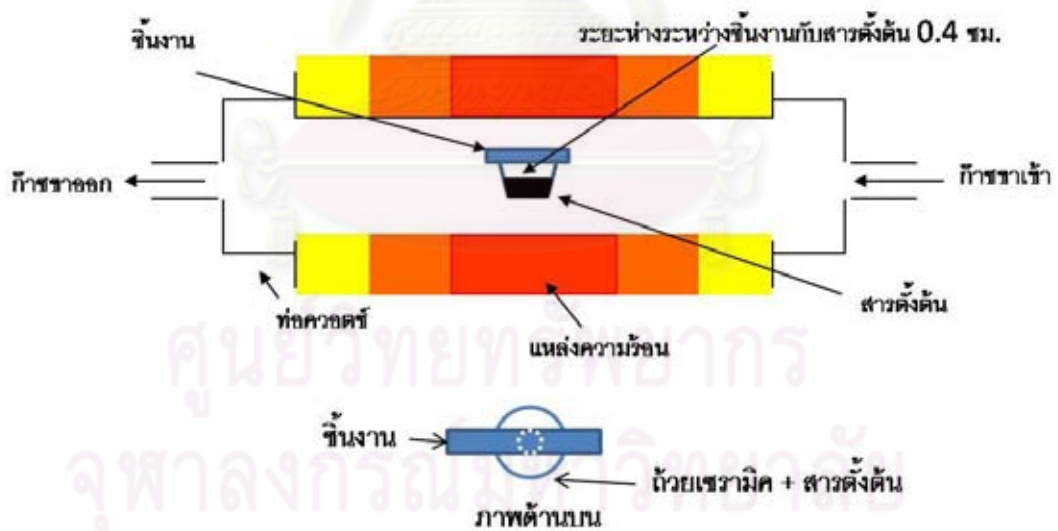
ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 4 ผลการทดลอง

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

4.1 ผลของการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น

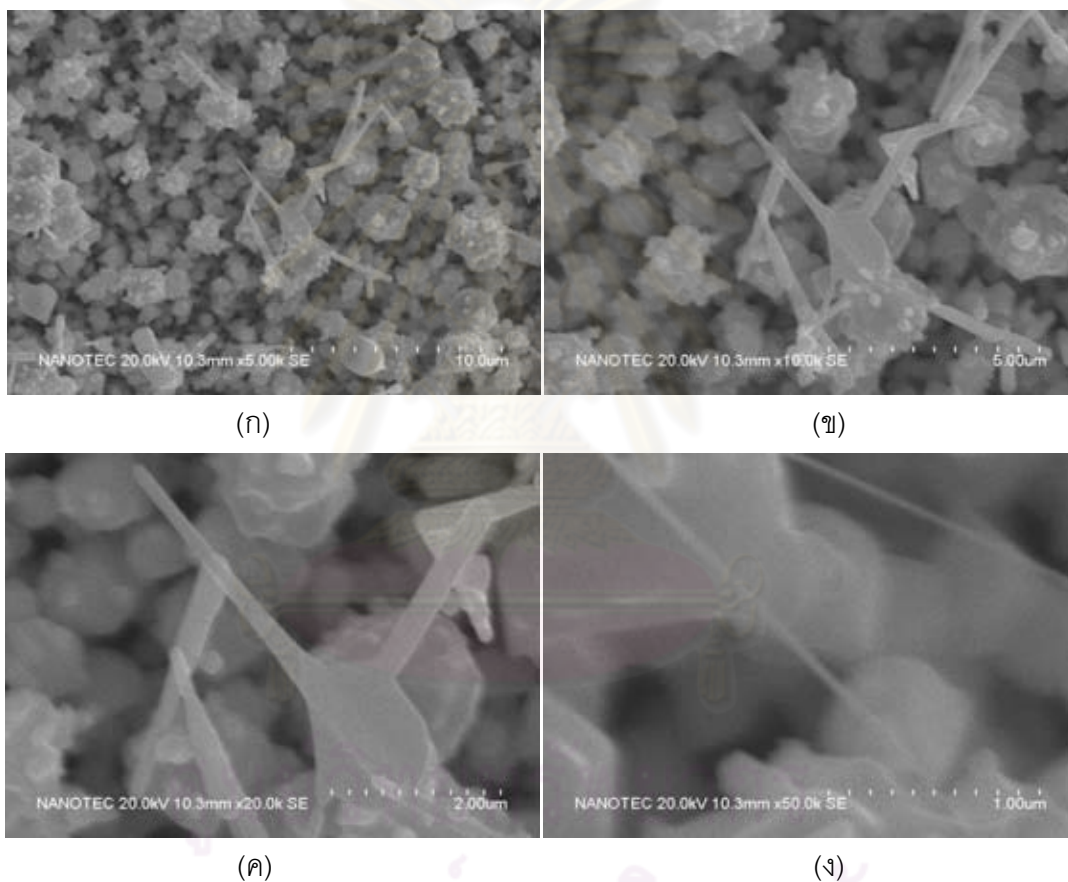
สารตั้งต้นเป็นปัจจัยที่สำคัญที่สุดปัจจัยหนึ่งที่มีอิทธิพลต่อโครงสร้างของ ZnO ที่สังเคราะห์โดยกระบวนการขนถ่ายเฟสไอ สารตั้งต้นที่ใช้สังเคราะห์ ZnO ในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ได้แก่ ก) ผง ZnO บริสุทธิ์ และ ข) ผง ZnO บริสุทธิ์และ CNT ผสมกันในอัตราส่วน โมล 1: 1 น้ำหนัก 0.5 กรัม โดยขั้นตอนการสังเคราะห์ได้อธิบายไปในหัวข้อที่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



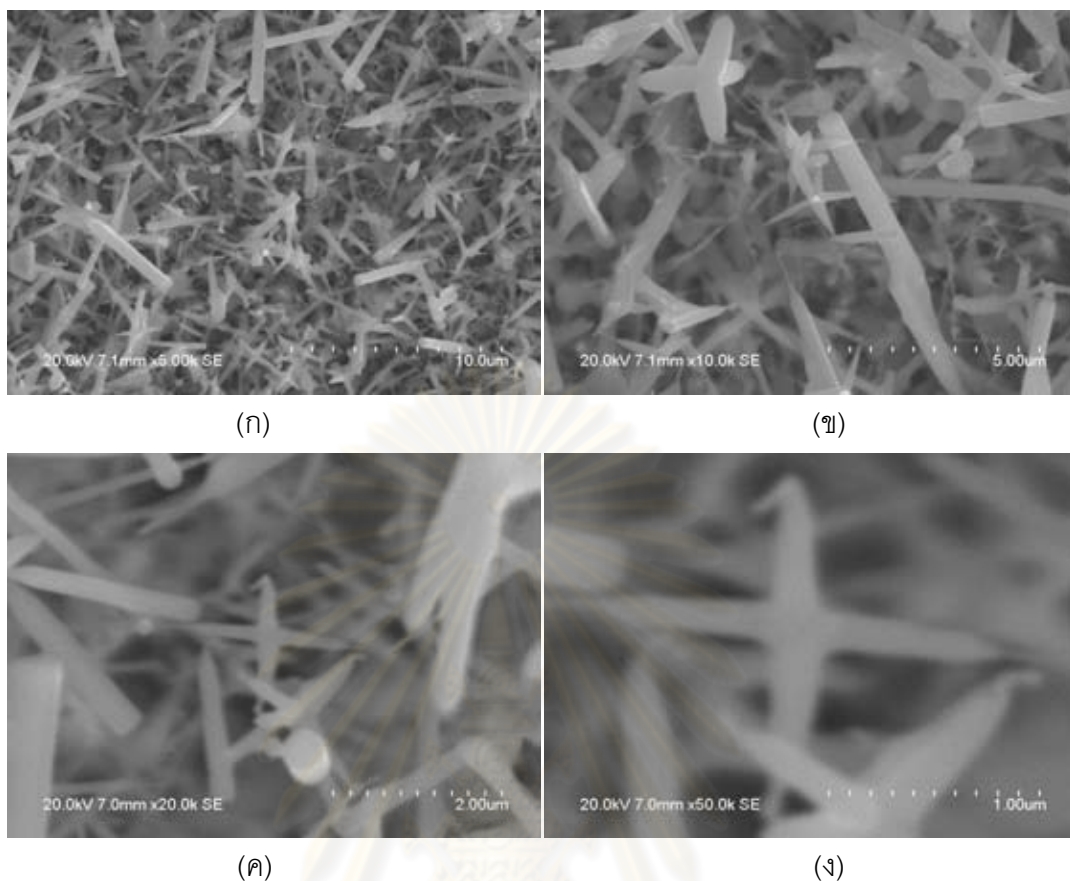
รูปที่ 4.1: รูปตัดขวางของเตาปฏิกรณ์ที่ใช้สังเคราะห์

4.1.1 ผลการตรวจวัดโครงสร้างโดยเทคนิค SEM

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

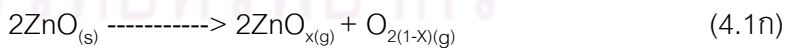


รูปที่ 4.2: ภาพ SEM ของ ZnO ที่สังเคราะห์โดยใช้ ZnO ขนาดขยาย (ก) 5,000, (ข) 10,000, (ค) 20,000 และ (ง) 50,000 เท่า

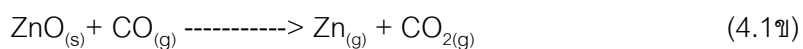


รูปที่ 4.3: ภาพ SEM ของ ZnO ที่สังเคราะห์โดยใช้ ZnO/CNTs ขนาดขยาย (ก) 5,000, (ข) 10,000, (ค) 20,000 และ (ง) 50,000 เท่า

ในการสังเคราะห์โครงสร้างนาโน ZnO โดยใช้สารตั้งต้นเพียงชนิดเดียวคือ ZnO จะมีปฏิกิริยาตั้งต้นคือ

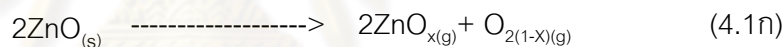
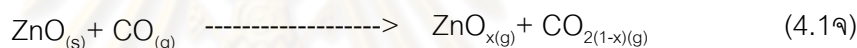
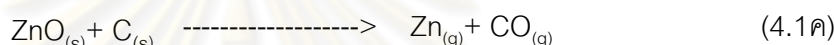


กล่าวคือ สารตั้งต้น ZnO สามารถสูญเสียออกซิเจนได้บางส่วน เกิดเป็น ZnO_x ($x < 1$) ซึ่งมีจุดหลอมเหลวต่ำ (419°C) เมื่อปล่อยก๊าซปฏิกิริยาเข้ามา CO ในบรรยากาศสามารถทำปฏิกิริยากับ ZnO ได้เป็น Zn ดังปฏิกิริยา



จากนั้นผ่านก๊าซปฏิกิริยาเข้าสู่ระบบซึ่งเป็นก๊าซจากสภาพแวดล้อมออกซิเจนเป็นส่วน ประกอบเกิดการออกซิเดชันเป็น ZnO ในลำดับต่อไป

เมื่อสารตั้งต้นเปลี่ยนเป็นสารผสม ZnO/CNTs ปฏิกิริยาทั้งหมดที่เกิดขึ้นได้ในเตาปฏิกรณ์ จะเป็นดังสมการ (4.1ค)-(4.1ข) เมื่ออุณหภูมิภายใน ท่อควอตซ์สูงขึ้น สารผสม OnZ/sTNC สามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชัน ระหว่างสารผสมเอง ดังสมการ (4.1ค) และ CO ที่ได้สามารถ เกิดปฏิกิริยารีดักชันกับ ZnO เกิดเป็น Zn และ ZnO_x ดังสมการ (4.1ง) และ (4.1จ) ตามลำดับ ซึ่ง CNTs สามารถเกิดปฏิกิริยาซ้ำกับ CO₂ เกิดเป็น CO ดังสมการ (4.1ฉ) ในขณะที่สารตั้งต้น ZnO สามารถสูญเสียออกซิเจนได้บางส่วนเกิดเป็น ZnO_x เช่นเดียวกับ สมการ (4.1ก) เช่นเดียวกัน สุดท้ายปฏิกิริยา (4.1ง) และ (4.1ข) จะเกิดขึ้นในช่วงเวลาที่ปล่อยก๊าซปฏิกิริยาเข้ามา [63-65]



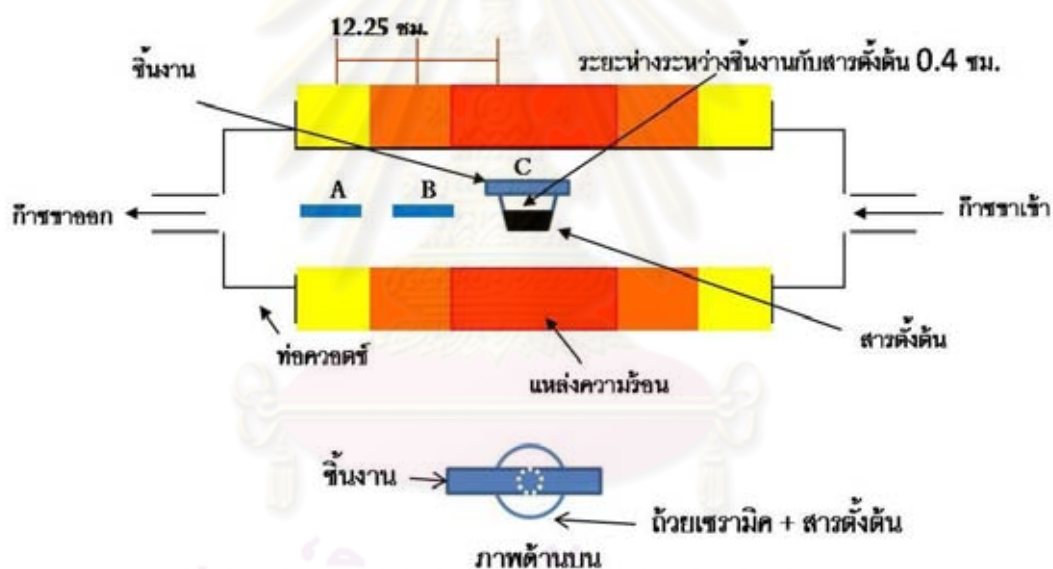
จากนั้นผ่านก๊าซปฏิกิริยาเข้าสู่ระบบซึ่งเป็นก๊าซจากสภาพแวดล้อมออกซิเจนเป็นส่วนประกอบ เกิดการออกซิเดชันเป็น ZnO ในลำดับต่อไป

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

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

4.2 ผลของตำแหน่งของแผ่นฐานในเตาปฏิกรณ์

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

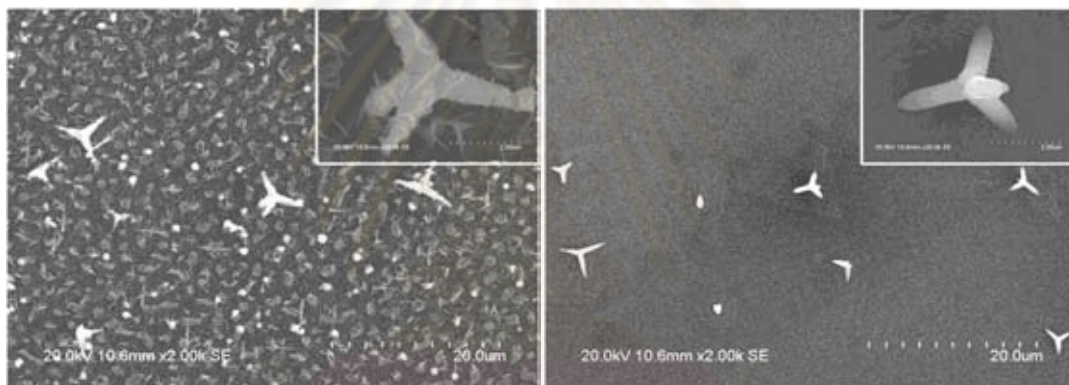


รูปที่ 4.4: การสังเคราะห์โดยวางแผ่นฐานที่ตำแหน่ง A, B และ C

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

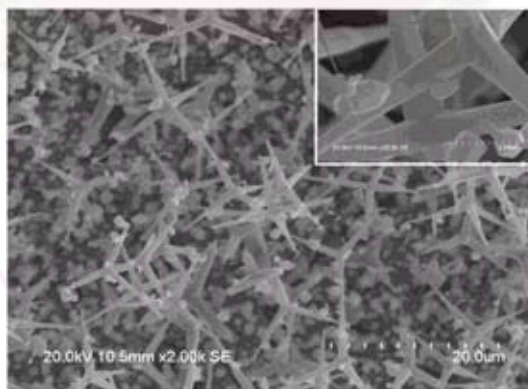
4.2.1 ผลการตรวจวัดโครงสร้างโดยเทคนิค SEM

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



(ก)

(ข)



(ค)

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

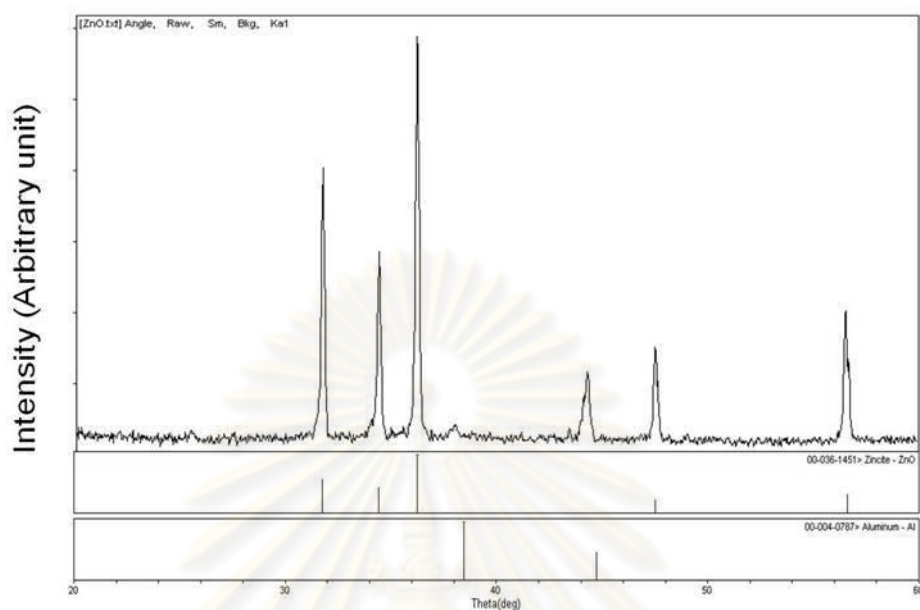
อุณหภูมิ ของ สารตั้งต้น และแผ่นฐานในแต่ละตำแหน่งก็ มีความแตกต่าง กัน เนื่องจาก บริเวณปลายท่อสัมผัสกับสภาพแวดล้อมโดยตรง ก่อให้เกิดการก่อตัวที่อุณหภูมิต่ำ สังเกตได้จากที่ ตำแหน่ง A พบโครงสร้าง T-ZnO ที่มีพื้นผิวขรุขระ ประกอบด้วยอนุภาคขนาดเล็กอยู่รอบๆ พิจารณาได้ว่า เกิดจากการก่อตัวกันอย่างไม่สมบูรณ์ของ ZnO_x ซึ่งมีจุดหลอมเหลวต่ำ ($419^{\circ}C$) เนื่องจากบริเวณนี้อยู่ใกล้กับสภาพแวดล้อมมากที่สุดทำให้อุณหภูมิที่แท้จริงต่ำกว่าอุณหภูมิที่ตรง กลางท่อ เมื่อมีการสังเคราะห์จะเกิด ZnO_x เกาะอยู่บริเวณของปลายท่อโดยรอบ , ตำแหน่ง B พบ โครงสร้างของ T-ZnO โดยแทบไม่พบโครงสร้างอื่นปะปนมาด้วย และ ตำแหน่ง C พบความ หลากหลายของโครงสร้างนาโน ZnO มากที่สุดคือ nanorods, nanopencils, nanoneedles และ T-ZnO สังเกตได้ว่ามี nanoneedles ยื่นออกมาจาก nanopencils โดยขนาดของ nanoneedles และ nanopencils มีขนาด $1\ \mu m$ และ $1-2\ \mu m$ ตามลำดับ

การเตรียมโครงสร้างนาโน ZnO ด้วยสารตั้งต้น ZnO/CNTs ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นสมการ อธิบายได้ด้วยสมการ (4.1ค) ถึง (4.1ข) จากการทดลอง 4.1 ผลที่ได้คือไอระเหย Zn และ ZnO_x ซึ่งเป็นส่วนสำคัญในการเกิดโครงสร้างนาโน ZnO ตำแหน่งของแผ่นฐานมีผลต่อปริมาณไอระเหย ของ Zn และ ZnO_x เมื่อระยะทางระหว่างแผ่นฐานและสารตั้งต้นเพิ่มมากขึ้น โอกาสที่ไอระเหยจะ เกาะติดบนแผ่นฐานมีค่าลดลง ส่งผลให้ปริมาณโครงสร้างนาโน ZnO ที่ปรากฏบนแผ่นฐาน A มี คำน้อยที่สุด, B มีค่าน้อย และ C มีค่ามากที่สุด

ลักษณะของโครงสร้างที่ปรากฏจะขึ้นกับปริมาณของไอระเหย Zn และ ZnO_x ที่ก่อตัวเป็น นิวเคลียส รูปแบบต่างๆ [54,66] ในบรรดารูปแบบทั้งหมด อาจกล่าวได้ว่านิวเคลียส สามารถก่อ ตัวเป็น T-ZnO สามารถเกิด ขึ้นได้ง่ายที่สุดเนื่องจาก พบได้ในทุกตำแหน่งของการทดลองนี้ [32] ตำแหน่ง C โครงสร้างหลากหลายที่สุด ปริมาณไอระเหย Zn และ ZnO_x สูงที่สุด [67-68]

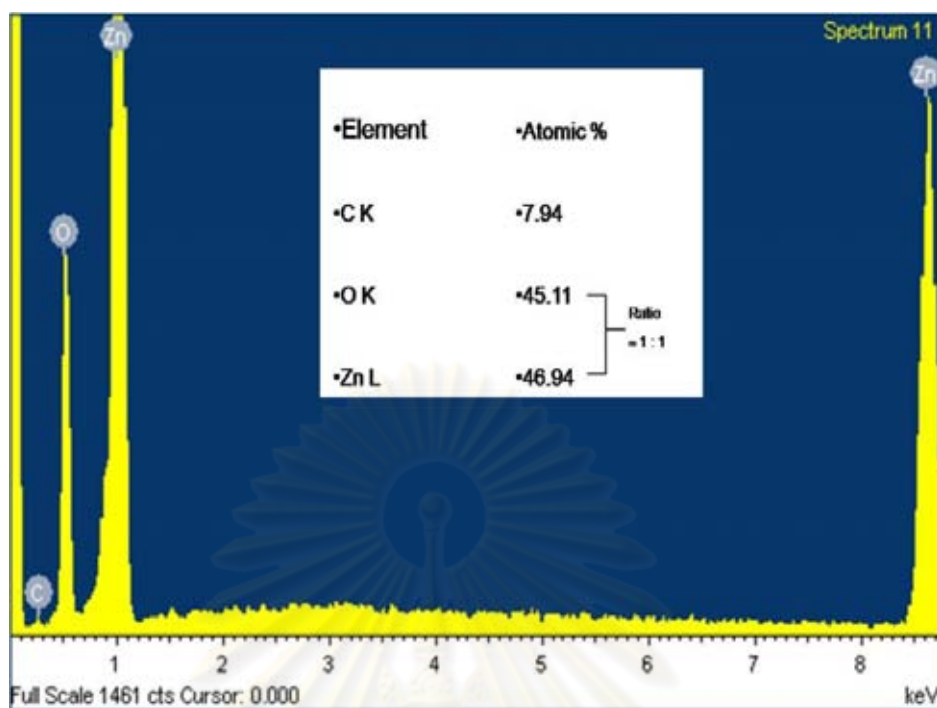
ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4.2.2 ผลการตรวจวัดโครงสร้างโดยเทคนิค XRD และ EDX



รูปที่ 4.6: สเปกตรัมการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จากชิ้นงาน C เทียบกับฐานข้อมูลสเปกตรัมของ Hexagonal wurtzite ZnO และ Al

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



รูปที่ 4.7: สเปกตรัมองค์ประกอบทางเคมีจากชิ้นงาน C

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

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

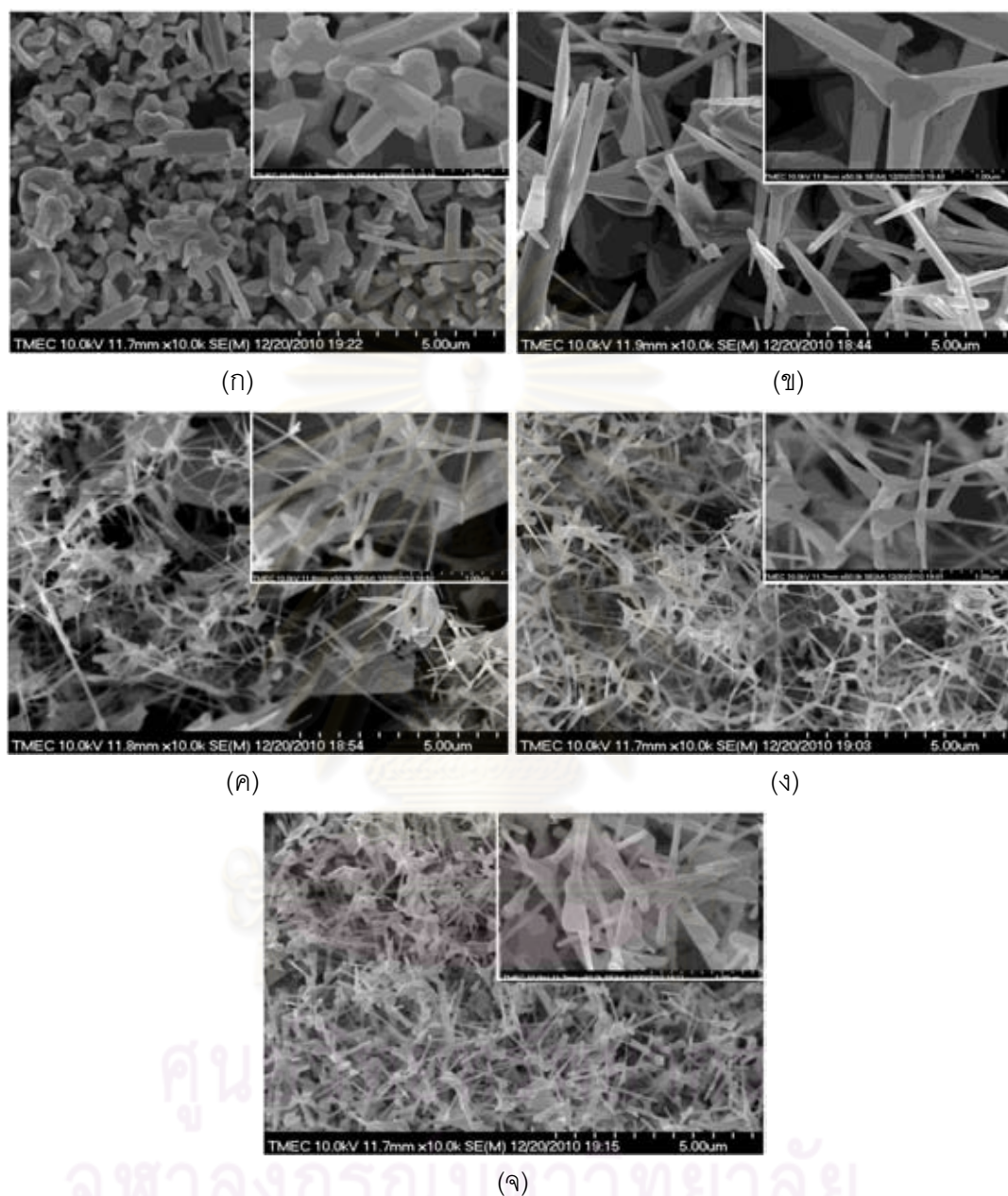
4.3 ผลของการเปลี่ยนแปลงก๊าซปฏิกิริยา

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

ตารางที่ 4.1: เงื่อนไขการทดลองสำหรับหัวข้อที่ 4.3

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

4.3.1 ผลการตรวจวัดโครงสร้างโดยเทคนิค SEM



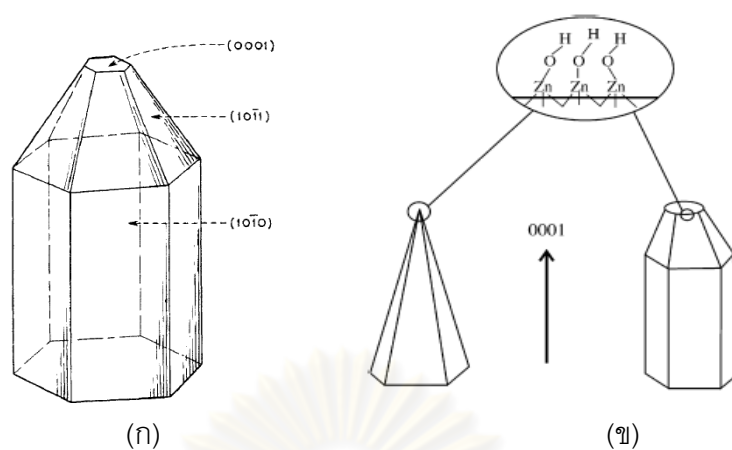
รูปที่ 4.8: ภาพ SEM ขนาดขยาย 10,000 เท่า (รูปใหญ่) และ 50,000 เท่า (รูปขยาย) ของ ZnO ที่เกิดจากก๊าซปฏิกิริยา (ก) ออกซิเจน, (ข) Air Zero, Air Zero ผ่านน้ำอุณหภูมิต่ำ (ค) 35°C, (ง) 45°C และ (จ) 55°C

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

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

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

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



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

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

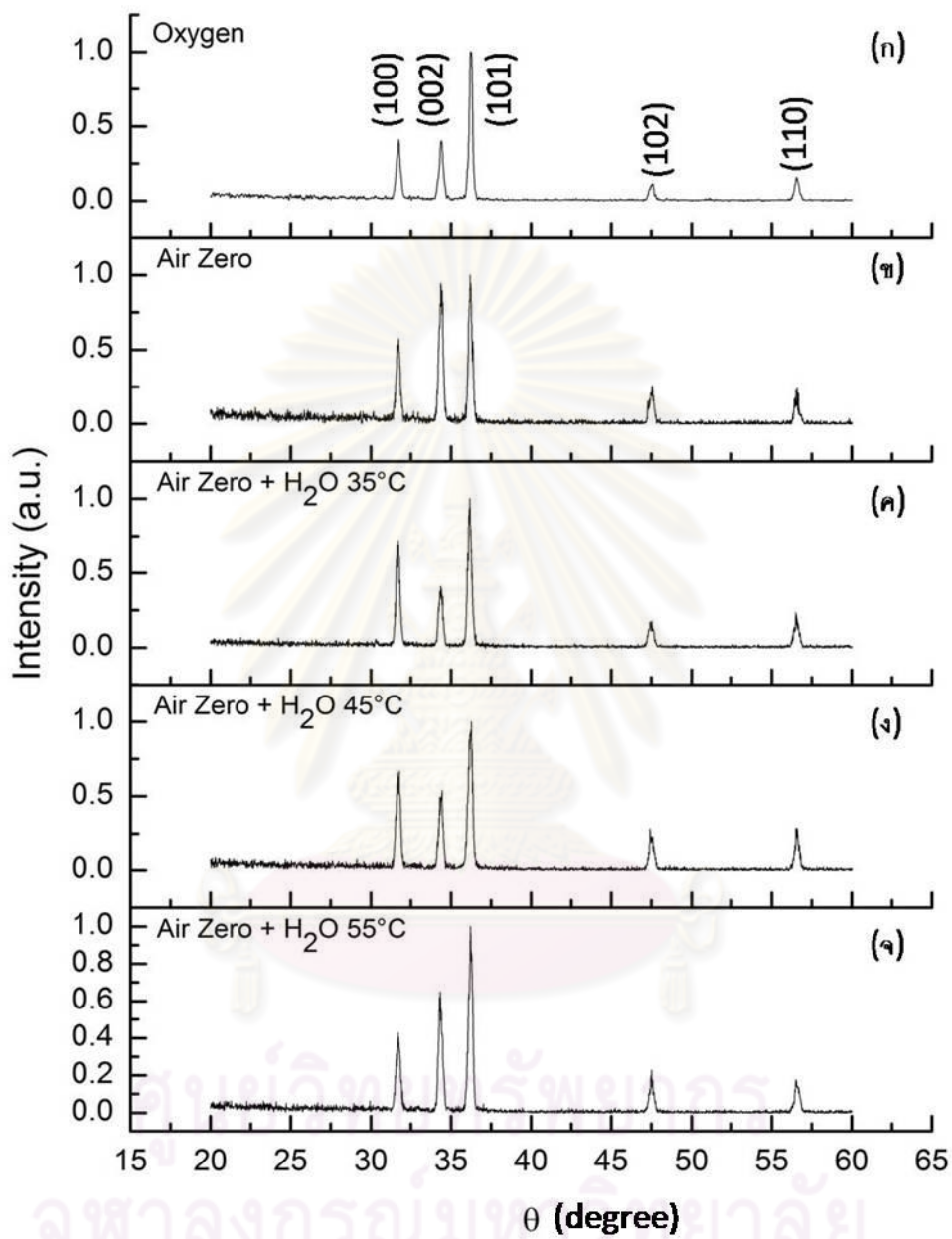
4.3.2 ผลการตรวจวัดโครงสร้างโดยเทคนิค XRD และ EDX

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

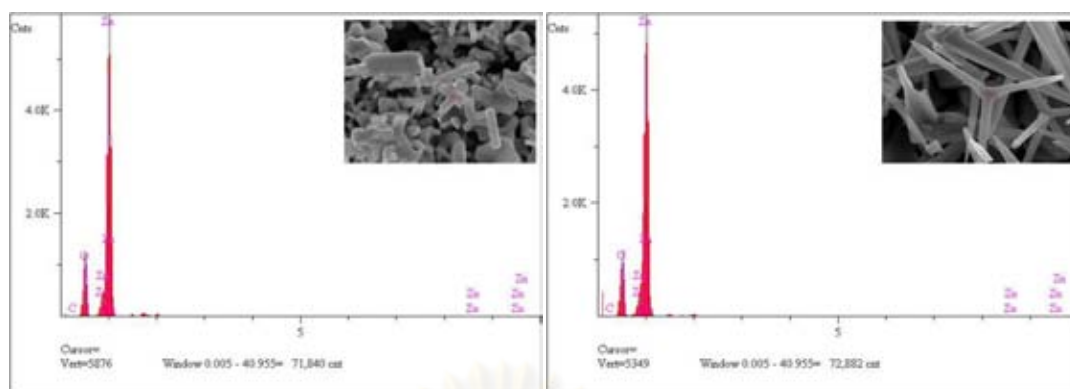
ผลการวัด EDX ของชิ้นงานทั้ง 5 มีปริมาณสัดส่วนอะตอมของธาตุ Zn และ O ดังแสดงในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 : ปริมาณธาตุที่ปรากฏบนชิ้นงานของการทดลองทั้ง 5 เงื่อนไข

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

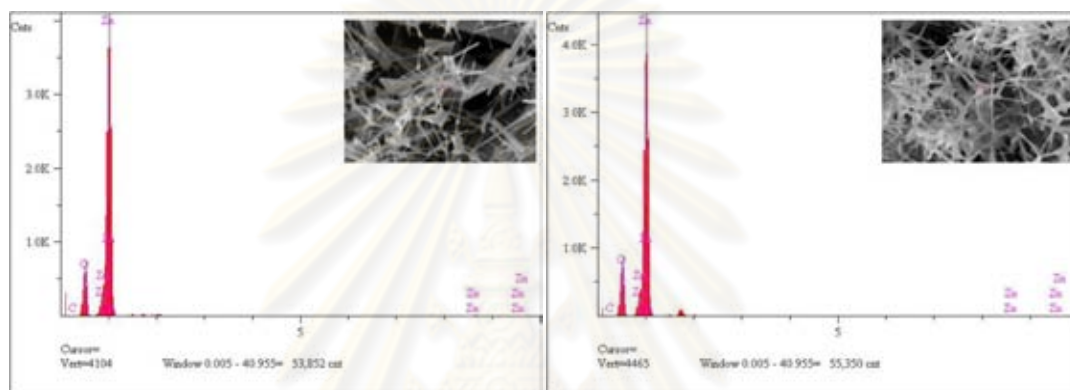


รูปที่ 4.10: สเปกตรัมการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของชั้นงานที่เกิดขึ้นจากก๊าซปฏิกิริยา (ก) ออกซิเจน, (ข) Air Zero, Air Zero ผ่านน้ำอุณหภูมิ (ค) 35°C, (ง) 45°C และ (จ) 55°C



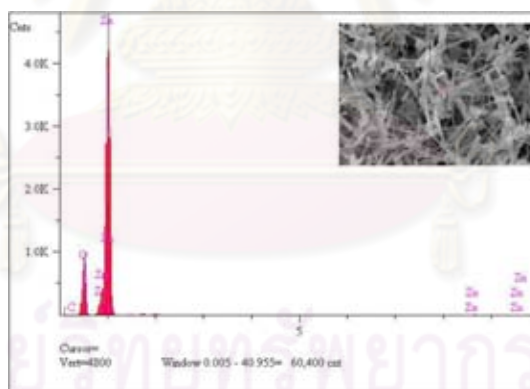
(ก)

(ข)



(ค)

(ง)

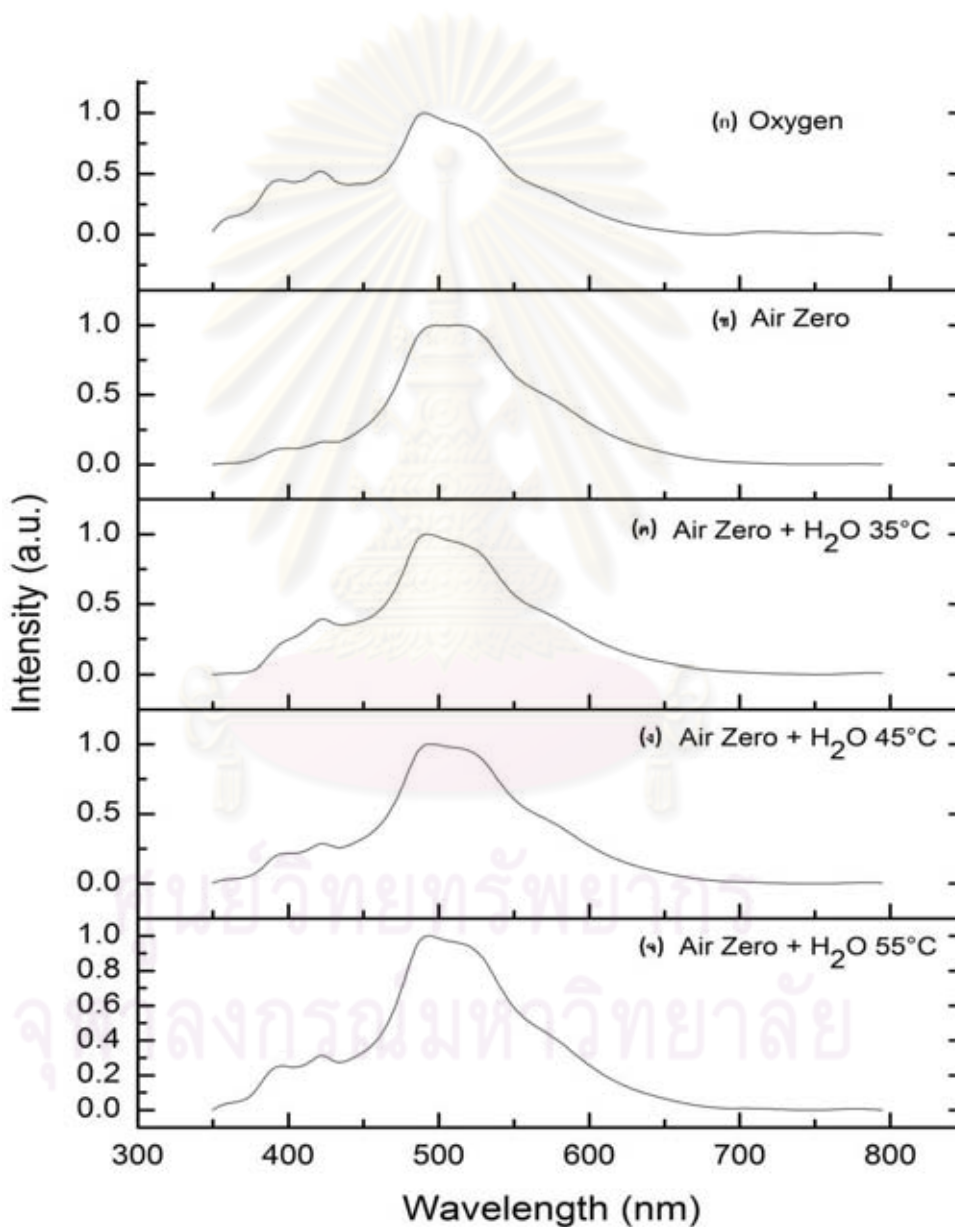


(จ)

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

4.3.3 ผลการตรวจวัดสมบัติทางแสงโดยเทคนิค PL

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



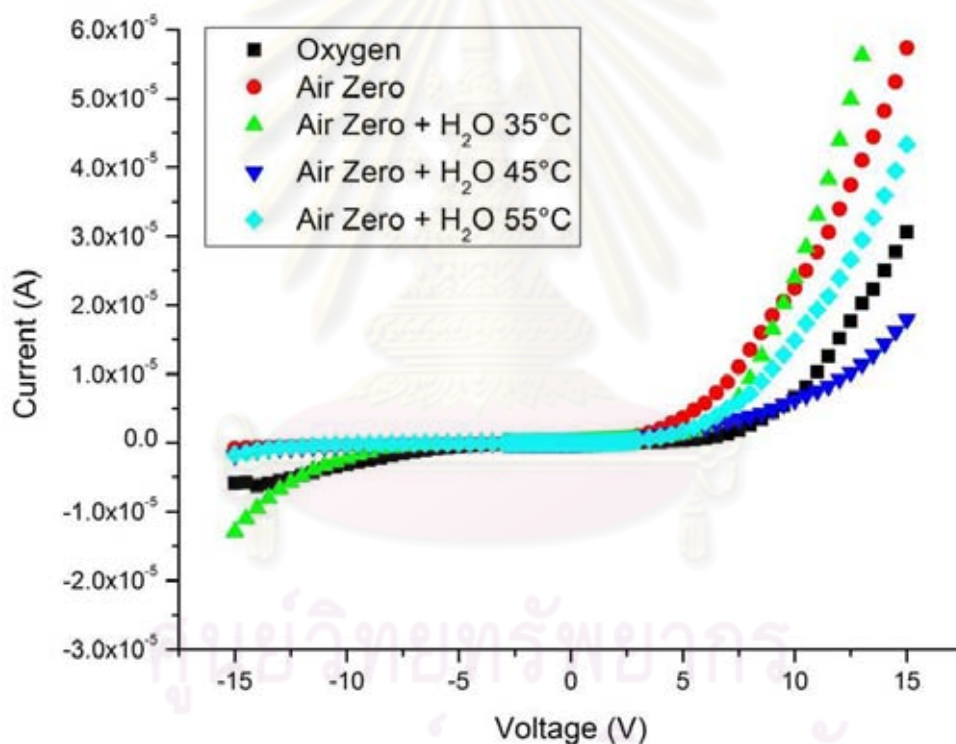
รูปที่ 4.12: สเปกตรัมการเปล่งแสงของของชิ้นงานที่เกิดจากก๊าซปฏิกิริยา (ก) ออกซิเจน, (ข) Air Zero, Air Zero ผ่านน้ำอุณหภูมิ (ค) 35°C, (ง) 45°C และ (จ) 55°C

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

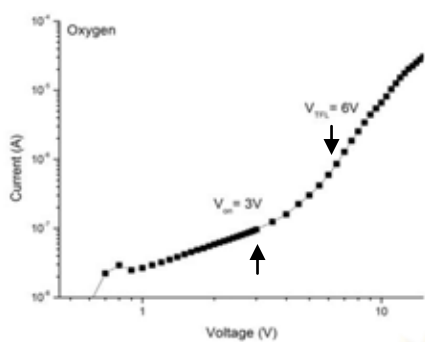
การเปล่งแสงสีเขียวช่วงกว้างที่ความยาวคลื่น 490-530 nm (2.47-2.37 eV) สามารถอธิบายได้โดยการเกิดจากการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานที่เกิดจากจุดบกพร่องของโครงสร้างดังนี้ 1) จากแถบการนำไปสู่ระดับพลังงาน $O_i^{i\circ}$ (2.47 eV หรือ 490 nm) หรือ O_{Zn} (2.37 eV หรือ 530nm) และ 2) ระดับพลังงานที่เกิดจาก $V_O Zn^{i\circ}$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

4.3.4 ผลการตรวจวัดลักษณะสมบัติกระแส-แรงดัน

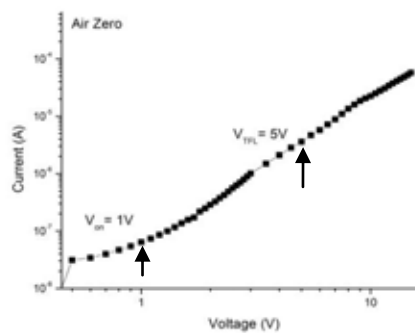
ลักษณะสมบัติกระแส-แรงดันของชิ้นงานทั้ง 5 ที่อุณหภูมิห้องภายใต้บรรยากาศ 1 atm ถูกแสดงในรูปที่ 4.13 กระแสในช่วงแรกจะค่อยๆ เพิ่มขึ้นกับแรงดัน $V_{on-measure}$ คือค่า V_{on} ที่ได้จากการทดลองนี้ซึ่งมีค่า $\approx 1-3$ V และกระแสจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว หลังจากนั้นที่ $V_{TFL-measure}$ คือค่าที่ V_{TFL} ได้จากการทดลองนี้มีค่า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



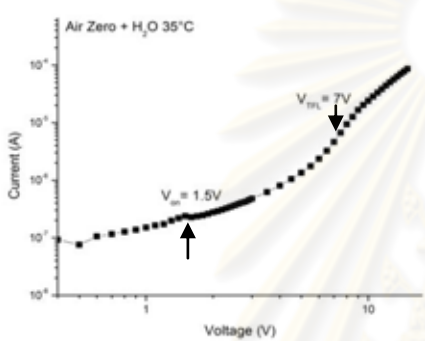
รูปที่ 4.13: กราฟลักษณะสมบัติกระแส-แรงดันของชิ้นงานที่เกิดจากก๊าซปฏิกิริยาออกซิเจน (■), Air Zero (●), Air Zero ผ่านน้ำอุณหภูมิ 35°C (▲), 45°C (▼) และ 55°C (◆)



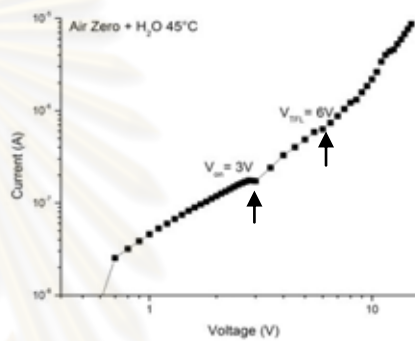
(ก)



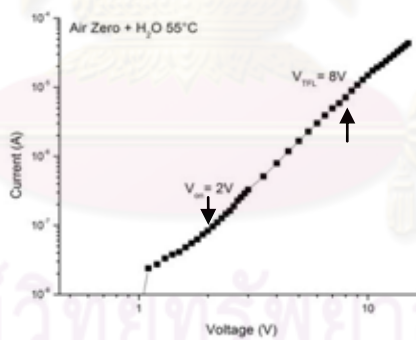
(ข)



(ค)



(ง)



(จ)

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

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

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

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

ค่า $V_{TFL-measure}$ ที่เกิดจากก๊าซปฏิกิริยาต่างๆ ถูกแสดงในตารางที่ 4.2 ค่า $V_{TFL-measure}$ ที่สูงบ่งบอกถึง ปริมาณ ของระดับการดักจับอิเล็กตรอนแบบเดี่ยวภายในวัสดุ (single trap concentrations) ดังสมการ

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

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

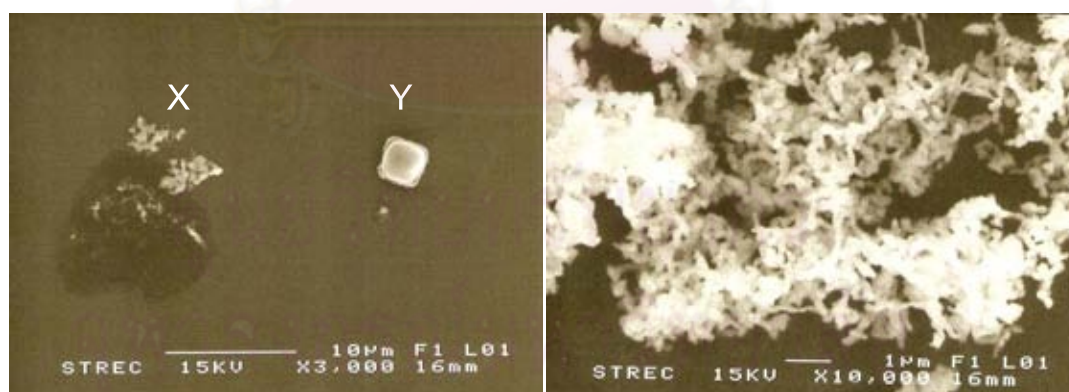
การคำนวณด้วยทฤษฎีของ Mott-Gurney และ Lampert-Mark นั้นเป็นการประมาณในเบื้องต้นสำหรับการหาปริมาณกับดักชนิดเดียว แต่ในความเป็นจริงกับดักภายในชั้นงานสามารถเกิดได้จากระดับพลังงาน หลายระดับ ซึ่งการคำนวณจะต้องอาศัยคณิตศาสตร์ที่มีความซับซ้อน [80-81]

4.4 ผลกระทบจากสารตั้งต้นที่ถูกปนเปื้อนด้วย uC

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

4.4.1 ผลการตรวจวัดโครงสร้างโดยเทคนิค SEM

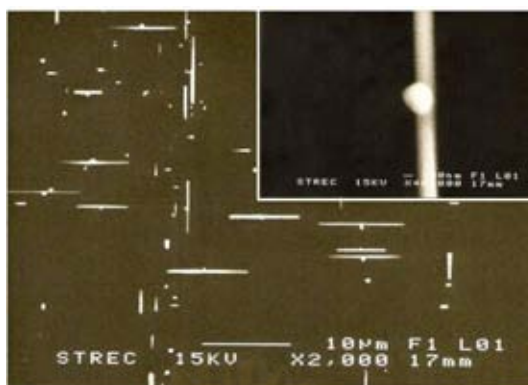
โครงสร้างนาโน ZnO สามารถเกาะติดบนแผ่นฐานได้น้อยมากเมื่อควบคุมอัตราการไหลของก๊าซปฏิกิริยาด้วย mass flow controller ดังแสดงในรูปที่ 4.15 และ 4.16 โครงสร้างที่สังเกตได้มีลักษณะเส้นสาย (ตำแหน่ง X), โครงสร้างลักษณะสี่เหลี่ยม (ตำแหน่ง Y) ดังแสดงในรูปที่ 4.15(ก) และโครงสร้างคล้ายท่อขนาด 1-8 μm ดังแสดงในรูปที่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



(ก)

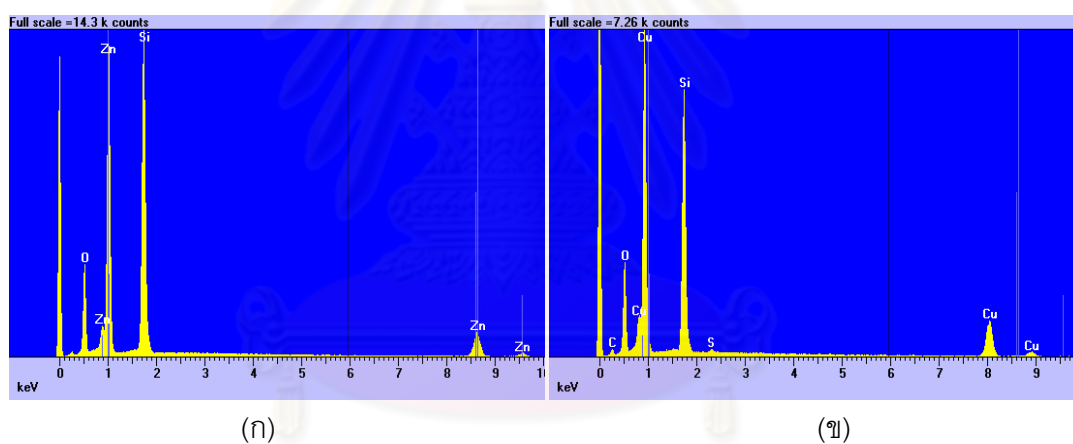
(ข)

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

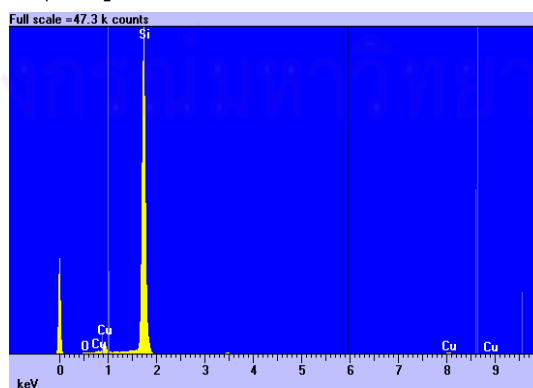


รูปที่ 4.16: ภาพ SEM ขนาดขยาย 2,000 เท่า (รูปใหญ่) และ 40,000 เท่า (รูปขยาย) ของ ZnO ที่เกิดจากก๊าซปฏิกิริยา Air Zero ผ่านน้ำอุณหภูมิ 39°C

4.4.2 ผลการตรวจวัดโครงสร้างโดยเทคนิค EDX



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



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

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

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

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

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

โครงสร้างนาโน ZnO ถูกสังเคราะห์ด้วยกระบวนการขนถ่ายเฟสไอ ลักษณะโครงสร้าง, ปริมาณ, สมบัติทางไฟฟ้าและแสง ภายใต้ชนิดของ สารตั้งต้น, ตำแหน่งของแผ่นฐานในเตาปฏิกรณ์ และชนิดของก๊าซปฏิกิริยาต่างๆ ถูกศึกษาด้วยเทคนิค SEM, EDX, XRD, PL และการวัดลักษณะสมบัติกระแส - แรงดัน ผลการวัดและวิเคราะห์ทำให้เข้าใจถึงการเกิดโครงสร้าง T-ZnO สามารถยืนยันปริมาณสารสัมพันธ์ และอธิบายสมบัติทางแสงและทางไฟฟ้าของวัสดุสังเคราะห์ได้

โครงสร้างนาโน ZnO สามารถเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดหลอมเหลวของ ZnO โดยมี C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งจะทำให้ผง ZnO ตั้งต้นกลายเป็นไอระเหยของ Zn และ ZnO_x ซึ่งนี้เป็นจุดกำเนิดของการก่อตัวเป็นนิวเคลียสรูปแบบต่างๆ จากการทดลองพบว่า ZnO ที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการขนถ่ายเฟสไอโดยมีสารตั้งต้นคือ ZnO และ CNTs นั้นก่อตัวเป็นโครงสร้าง T-ZnO ง่ายที่สุด เนื่องจากสามารถพบเห็นได้ในทุกตำแหน่งของแผ่นฐานในเตาปฏิกรณ์ ปริมาณของออกซิเจนและความชื้นส่งผลกระทบต่อโครงสร้างนาโน ZnO เป็นอย่างมาก เมื่อออกซิเจนมีปริมาณมาก โครงสร้างที่ได้จะมีขนาดใหญ่ แต่เมื่อถูกเจือจางโดยความชื้น โครงสร้างที่ได้จะเรียวและแหลมขึ้น และมีปริมาณมากขึ้นตามความชื้น เนื่องจากอะตอมของ O-H เข้าไปทำปฏิกิริยากับไอระเหยของ Zn และ ZnO_x ส่งผลให้อัตราการก่อตัวในระนาบ [0001] เร็วกว่าระนาบ [10-11] ซึ่งเร็วกว่าระนาบ [10-10] อีกต่อหนึ่งส่งผลให้โครงสร้างที่ได้มีลักษณะเรียวแหลม

แลตทิซของโครงสร้างนาโน ZnO ที่สังเคราะห์ได้มีการจัดเรียงอะตอมภายในแบบ Hexagonal wurtzite ซึ่งถูกยืนยันด้วยเทคนิค XRD ในขณะที่องค์ประกอบทางเคมีของโครงสร้างถูกยืนยันด้วยเทคนิค EDX ว่าใกล้เคียงกับ ZnO ในอุดมคติ ซึ่งให้เห็นว่า ปฏิกิริยาในเตาปฏิกรณ์เกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์เนื่องจาก ZnO ที่สังเคราะห์ได้มีปริมาณสารสัมพันธ์ (stoichiometry) ที่เหมาะสมคือมีอัตราส่วนอะตอม Zn ต่อ O คือ 1: 1

สมบัติทางแสงของชิ้นงานขึ้นกับปริมาณของออกซิเจนที่เข้าไปทำปฏิกิริยา ออกซิเจนปริมาณมากสามารถเกิดปฏิกิริยากับไอระเหยของ Zn และ ZnO_x ได้มาก ส่งผลให้โครงสร้างภายในประกอบด้วยจุดบกพร่องหลายชนิด Znⁱⁱ, Oⁱ และ O_{Zn} ส่งผลให้ ZnO ที่สังเคราะห์ได้เปล่งแสงในช่วงความยาวคลื่น 420, 490 และ 530 nm เพิ่มเติมจาก 390 nm ซึ่งใกล้เคียงกับช่องว่างพลังงานของ ZnO ในอุดมคติ การเปล่งแสงในย่าน 420-530 nm จะมีสัดส่วนที่สูงขึ้นเมื่อออกซิเจนที่เข้ามาทำปฏิกิริยามีปริมาณมากขึ้น

สมบัติทางไฟฟ้าจากการวัดลักษณะสมบัติกระแส-แรงดันชี้ให้เห็นว่า ค่ากระแสมีการเปลี่ยนแปลงความชัน 2 ครั้ง ครั้งแรกที่ $V_{on} \approx 1-3$ V ครั้งที่สองที่ $V_{TFL} \approx 5-8$ V ซึ่งอธิบายได้โดยกลไกการจำกัดกระแสตามทฤษฎีของ Mott-Gurney และ Lampert-Mark เพื่อหาปริมาณความหนาแน่นของกับดักอิเล็กตรอนแบบเดี่ยวภายในชิ้นงานที่มีผลต่อการนำไฟฟ้า ข้อจำกัดของการวัดลักษณะสมบัติกระแส-แรงดันที่พบคือ ความไม่สม่ำเสมอของฟิล์มที่เกาะติดบนชิ้นงานในแต่ละการทดลองส่งผลให้ความต้านทานในแต่ละบริเวณมีค่าไม่เท่ากัน



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการอ้างอิง

- [1] Knezevic, I., Vasileska, D., He, X., Schroder, D. K., and Ferry, D. K. 2002. Low-Field Mobility and Quantum Effects in Asymmetric Silicon-Based Field-Effect Devices. Journal of Computational Electronics 1 : 273-277.
- [2] Özgür, Ü., et al. 2005. A comprehensive review of ZnO materials and devices. Journal of Applied Physics 98 : 1-103.
- [3] Owen, J., Son, M. S., Yoo, K. H., Ahn., B. D., and Lee, S. Y. 2007. Organic photovoltaic devices with Ga-doped ZnO electrode. Applied Physics Letters 90 : 3512-3515.
- [4] Lee, J., et al. 2008. Low-frequency noise characterization of ZnO nanorod back-gate field-effect transistor structure. Physica E 40 : 2147-2149.
- [5] Wang, J., et al. 2006. Hydrothermally grown oriented ZnO nanorod arrays for gas sensing applications. Nanotechnology 17 : 4995-4998.
- [6] Wei, L., Zhang, X., and Zuoya, Z. 2007. Application of ZnO nanopins as field emitters in a field-emission-display device. Journal of Vacuum Science and Technology B 25 : 608-610.
- [7] Suehiro, J., et al. 2006. Dielectrophoretic fabrication and characterization of a ZnO nanowire-based UV photosensor. Nanotechnology 17 : 2567-2573.
- [8] Kucheyev, S., et al. 2003. Ion-beam-produced structural defects in ZnO. Physic Review B 67 : 4115-4126.
- [9] Park, S., Lee, J. M., and Yoon, S. 2008. Photoluminescence and Raman analysis of ZnO nanowires deposited on Si(100) via vapor-liquid-solid process. Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures 40 : 920-923.
- [10] Yan, H., Hou, J., Fu, Z., and Yang, B. 2009. Growth and photocatalytic properties of one-dimensional ZnO nanostructures prepared by thermal evaporation. Materials Research Bulletin 44 : 1954-1958.
- [11] Zang, C. H., Zhang, D. M., and Tang, C. J. 2009. Optical Properties of a ZnO/P Nanostructure Fabricated by a chemical vapor deposition Method. Journal of Physical Chemistry C 113 : 527-530.

- [12] Huo, B., Hu, L., Zhang, H., Zhao, Z., Fu, Q., and Ma, J. 2008. ZnO/Zn_{0.85}Mg_{0.15}O superlattice nanoneedles grown by pulsed laser deposition. Micro & Nano Letters 3 : 117-120.
- [13] Yang, P., et al. 2002. Controlled growth of ZnO nanowires and their optical properties. Advanced Functional Materials 12 : 323-331.
- [14] Wei, Y., et al. 2008. Growth of Vertically Aligned ZnO Nanobelt Arrays on GaN Substrate. Journal of Physical Chemistry C 112 : 18935-18937.
- [15] Lee, S., Umar, A., Kim, S. H., Reddy, N. K., and Hahn, Y. B. 2007. Growth of ZnO nanoneedles on silicon substrate by cyclic feeding chemical vapor deposition: Structural and optical properties. Korean Journal of Chemical Engineering 24 : 1084-1088.
- [16] Dev, A., Kar, S., Chakrabarti, S., and Chaudhuri, S. 2006. Optical and field emission properties of ZnO nanorod arrays synthesized on zinc foils by the hydrothermal route. Nanotechnology 17 : 1533-1540.
- [17] Wisitsoraat, A., Pimtara, I., Phokharatkul, D., Jaruwongrangsee K., and Tuantranont, A. 2010. Zinc Oxide Nanopolypods Synthesized by Thermal Evaporation of Carbon Nanotubes and Zinc Oxide Mixed Powder. Current Nanoscience 6 : 45-53.
- [18] Wang, R. C., et al. 2005. ZnO nanopencils: Efficient field emitters. Applied Physics Letters 87 : 3110-3112.
- [19] Xu, C. X., and Sun, X. W. 2003. Field emission from zinc oxide nanopins. Applied Physics Letters 83 : 3806-3808.
- [20] Liao, L., Li, J. C., Wang, D. F., Liu, C., and Fu, Q. 2005. Self-assembly of aligned ZnO nanoscrews : Growth, configuration, and field emission. Applied Physics Letters 86 : 3106-3107.
- [21] Wei, A. et al. 2006. Stable field emission from hydrothermally grown ZnO nanotubes. Applied Physics Letters 88 : 3102-3104.
- [22] Gao, P. X., and Wang, Z. L. 2004. Nanopropeller arrays of zinc oxide. Applied Physics Letters 84 : 2883-2885.

- [23] Zou, K., Zhou, S., Zhang, X., Qi, X., and Duan, X. 2006. Transmission Electron Microscopy Investigation of Sb-Doped ZnO Nanoribbons and $Zn_7Sb_2O_{12}$ Branched ZnO Nanoribbon Structure. Journal of Nanoscience and Nanotechnology 6 : 2200-2203.
- [24] Zheng, K., et al. 2009. The fabrication and properties of field emission display based on ZnO tetrapod-liked nanostructure. Vacuum 83 : 261-264.
- [25] Baruah, S., and Dutta, J. 2009. Hydrothermal growth of ZnO nanostructures. Science and Technology of Advanced Materials 10 : 1-18.
- [26] Integrated Publishing. Common lattice types. [Online]. 2007. Available from : http://www.tpub.com/content/doe/h1017v1/css/h1017v1_25.htm [2010, November 12]
- [27] Kogure, T., and Bando, Y. 1998. Formation of ZnO nanocrystals on ZnS surfaces by electron beam irradiation. Journal of Electron Microscopy 47 : 135-141.
- [28] Bates, C. H., White, W. B., and Roy, R. 1965. The solubility of transition metal oxides in zinc oxide and the reflectance spectra of Mn^{2+} and Fe^{2+} in tetrahedral fields. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry 47 : 135-141.
- [29] Hausmann, H., Pillukat, A., and Enrhart, P. 1996. Point defects and their reactions in electron-irradiated GaAs investigated by optical absorption spectroscopy. Physical Review B 54 : 8527-8539.
- [30] Yasuda, T., and Segawa, Y. 2004. Zinc oxide thin films synthesized by metal organic chemical reactions. Physica Status Solidi (b) 241 : 676-679.
- [31] Newton, M. C., and Warbuton, P. A. 2007. ZnO tetrapod nanocrystals. Materials Today 10 : 50-54.
- [32] Wang, F. Z., Ye, Z. Z., Ma, D. W., Zhu, L. P., and Zhuge, F. 2005. Novel morphologies of ZnO nanotetrapods. Materials Letters 59 : 560-563.
- [33] Hou, K. et al. 2009. Influence of synthesis temperature on ZnO nanostructure morphologies and field emission properties. Physica E 41 : 470-473.

- [34] Yu, W. D., Li, X. M., and Gao, X. D. 2004. Synthesis and structural characteristics of high-quality tetrapodlike ZnO nanocrystals on ZnO and NiO nanocrystal substrates. Journal of Crystal Growth 270 : 92-97.
- [35] Ronning, C., Shang, N. G., Gerhards, I., Hofsäss, H., and Seibit, M. 2005. Nucleation mechanism of the seed of tetrapod ZnO nanostructures. Journal of Applied Physics 98 : 4307-1-4307-5.
- [36] Hongsith, N., Chairuangri, T., Phaechamud, T., and Choopun, S. 2009. Growth kinetic and characterization of tetrapod ZnO nanostructures. Solid State Communications 149 : 1184-1187.
- [37] Lyapina, O. A., Baranov, A. N., Panin, G. N., Knotko, A. V., and Kononenko, O. V. 2008. Synthesis of ZnO Nanotetrapods. Neorganicheskie Materialy 44 : 958-965.
- [38] Xu, P. S., Sun, Y. M., Shi, C. S., Xu, F. Q., and Pan, H. B. 2003. The electronic structure and spectral properties of ZnO and its defects. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 199 : 286-290.
- [39] Yao, B., et al. 2010. Tailoring the luminescence emission of ZnO nanostructures by hydrothermal post-treatment in water. Applied Physics Letters 96 : 3105-1-3015-3.
- [40] Look, D. C., and Claflin, B. 2004. P-type doping and devices based on ZnO. Physica status solidi (b): 624-630.
- [41] Yamamoto, T., and Yoshida, H. K. 2000. Unipolarity of ZnO with a wide-band gap and its solution using codoping method. Journal of Crystal Growth 214/215 : 552-555.
- [42] Bano, N., Hussain, I., Nur, O., Willander, M., and Klason, P. 2010. Study of Radiative Defects Using Current-Voltage Charactersics in ZnO Rods Catalytically Grown on 4H-p-SiC. Journal of Nanomaterials 2010 : 1-5.
- [43] Koteeswara Reddy, N., Ahsanulhaq, Q., Kim, J. H., and Hahn, Y. B. 2008. Behavior of *n*-ZnO nanorods/*p*-Si heterojunction devices at higher temperatures. Applied Physics Letters 92 : 043127.

- [44] Föll, H. Recombination Luminescence [Online] Available from : http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/ammat/semi_en/kap_5/backbone/r5_1_2.html [2010,December 10]
- [45] Lin, Y. et al. 2005. Green luminescent zinc oxide films prepared by polymer-assisted deposition with rapid thermal process. Thin Solid Films 492 : 101-104.
- [46] Kryshtab, T., et al. 2007. Effect of doping on properties of ZnO:Cu and ZnO:Ag thin films. Journal of Materials Science 18 : 1115-1118.
- [47] Wang, Y. G., et al. 2003. Evolution of visible luminescence in ZnO by thermal oxidation of zinc films. Chemical Physics Letters 375 : 113-118.
- [48] Klingshirn, C. 2007. ZnO: From basics towards applications. Physica Status Solidi B 244 : 3027-3073.
- [49] Cai, J. H., Ni, G., He, G., and Wu, Z. Y. 2008. Red luminescence in ZnO films prepared by a glycol-based Pechini method. Physics Letters A 372 : 4104-4108.
- [50] Heitz, R., Hoffmann, A., and Broser, I. 1992. Fe³⁺ center in ZnO. Physic Review B 45 : 8977-8988.
- [51] Jang, J. M., Kim, S. D., Choi, H. M., Kim, J. Y., and Jung, W. G. 2009. Morphology change of self-assembled ZnO 3D nanostructures with different pH in the sample hydrothermal process. Materials Chemistry and Physics 113 : 389-394.
- [52] Zhang, Z., and Mu, J. 2007. Hydrothermal synthesis of ZnO nanobundles controlled by PEO-PPO-PEO block copolymers. Journal of Colloid and Interface Science 307 : 79-82.
- [53] Takahashi, K., Yoshikawa, A. and Sandhu, A. Wide bandgap semiconductors: fundamental properties and modern photonic and electronic devices. Springer. 2007.
- [54] Yang, Y., Sun, X. W., Tay, B. K., and Xu, C. X. 2006. ZnO nanoresistors by vapor phase transport method. IEEE Conference on Emerging Technologies–Nanoelectronics ,2006 : 197-200..
- [55] Chumbev, S. Understanding how the SEM works and how to use it on a college level [Online]. Available from : <http://mse.iastate.edu/microscopy/college.html> [2010, December 12]

- [56] George Will. 2006. Powder Diffraction : Rietveld Method and Two-Stage Method. Germany, Springer
- [57] 4pi Analysis Inc. Tech support. Revolution On-Line [Online]. 2008. Available from : <http://www.4pi.com/teksupport.htm> [2011, April, 7]
- [58] Lemmer, U. and Gbel, E. O. Photoluminescence spectroscopy as a probe for disorder and excitonic effects in organic and inorganic semiconductors. 211-252.
- [59] Bellis, M. Photoluminescence [Online]. 1997. Available from : <http://inventors.about.com/od/pstartinventions/a/Photoluminescen.htm> [2010 December 14]
- [60] Pattanasattayavong, P. 2009. Optical Characterisation of InAs Quantum Dots. Senior Project Report. Faculty of Engineering. Chulalongkorn University
- [61] Mott, N. F., and Gurney, R. W. 1950. Electronic processes in ionic crystals. Second edition. The International series of monographs on physics. Oxford
- [62] Lampert, M. A., and Schilling, R. B. 1970. Injection Phenomena. Volume 6. Semiconductors and semimetals. United states of 57merica : Academic press
- [63] Yao, B. D., Chan, Y. F., and Wang, N. 2002. Formation of ZnO nanostructures by a simple way of thermal evaporation. Applied Physics Letters 81 : 757-759.
- [64] Kong, X., Sun, X., Li, X., and Li, Y. 2003. Catalytic growth of ZnO nanotubes. Materials Chemistry and Physics 82 : 997-1001.
- [65] Chrissanthopolous, A., et al. 2007. Novel ZnO nanostructures grown on carbon nanotubes by thermal evaporation. Thin Solid Films 515 : 8524-8528.
- [66] Singh, J., Srivastava, A., Tiwari, R. S., and Srivastava, O. N., 2005. Nucleation and growth of catalyst-free ZnO nano-structures. Journal of Nanoscience and Nanotechnology 5 : 2093-2098.
- [67] Yousefi, R., Muhamad, M. R., and Zak, A. K. 2011. The effect of source temperature on morphological and optical properties of ZnO nanowires grown using a modified thermal evaporation set-up. Current Applied Physics 11 : 767-770.

- [68] Liu, W. C., Cai, W., and Meng, X. L. 2006. Effects of temperature and pressure on morphologies of quasi-one-dimensional ZnO nanostructures fabricated via thermal evaporation. Transaction of Nonferrous Metals Society of China 16 : s337-s340.
- [69] Luadise, R. A., and Ballman, A. A. 1960. Hydrothermal synthesis of zinc oxide and zinc sulfide. Journal of Physical Chemistry 64 : 688–691.
- [70] Li, Z. W. and Gao, W. 2007. Growth of zinc oxide thin films and nanostructures by wet oxidation. Thin Solid Films 515 : 3323-3329.
- [71] Chen, R. Zou, C., Yan, X. Alyamani, A., and Gao, W. 2010. Growth mechanism of ZnO nanostructures in wet-oxidation process. Thin Solid Films 519: 1837-1844.
- [72] Peterson, R. B., Fields, C. L., and Gregg, B. A. 2004. Epitaxial Chemical Deposition of ZnO Nanocolumns from NaOH Solutions. Langmuir 20 : 5114-5118.
- [73] Niu, H., Yang, Q., Tang, K., Xie, Y., and Yu, F. 2006. Self-assembly of ZnO nanoplates into microspheres. Journal of Materials Science 41 : 5784-5787.
- [74] Xu, C. H., Lui, H. F., and Surya, C. 2011. Synthetics of ZnO nanostructures by thermal oxidation in water vapor containing environments. Materials Letters 65 : 27-30.
- [75] Gao, W., and Li, Z. W. 2008. Photoluminescence properties of ZnO films grown by wet oxidation: Effect of processing. Journal of Alloys and Compounds 449 : 202-206.
- [76] Lin, B., and Fu, Z. 2001. Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates. Applied Physics Letters 79 : 943-945.
- [77] Evans, S. M., Giles, N. C., Haliburton, L. E., and Kappers, L. A. 2008. Further characterization of oxygen vacancies and zinc vacancies in electron-irradiated ZnO. Journal of Applied Physics 103 : 043710-1.
- [78] Areefen Rassamesard. Electrical conduction of side chain liquid crystalline copolymers. Master's Thesis. Department of Physics Faculty of Science. Mahidol University, 2005.

- [79] Grosh, W. A., Zahid, F., Damle, S. P., and Datta, S. Insights into molecular conduction from I-V asymmetry. Annual American Physics Society March Meeting. [online]. 2002. Available from : [http:// arxiv.org/abs/cond-mat/0202519](http://arxiv.org/abs/cond-mat/0202519) [2011, April 13]
- [80] Jain, A., et al. 2007. Trap filled limit voltage (V_{TFL}) and V^2 law in space charge limited currents. Journal of Applied Physics 102 : 094505-1.
- [81] Jain., S. C., et al. 2002. Trap filled limit of conducting organic materials. Journal of Applied Physics 92 : 3752-3754.



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายสุชุม พิทยาพิบูลพงศ์ เกิดในกรุงเทพฯ เมื่อวันที่ 17 กันยายน พ.ศ. 2529 จบการศึกษาชั้นมัธยมจากโรงเรียนอัสสัมชัญแผนกบางรักจากนั้นได้เข้าศึกษาต่อที่คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2548 จากนั้นสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาบัณฑิตสาขาวิศวกรรมไฟฟ้าในปี พ.ศ. 2552 และได้เข้าศึกษาต่อในระดับปริญญาโท สาขาวิศวกรรมไฟฟ้าในปีเดียวกัน โดยได้รับทุนศิษย์กัณภูมิเป็นทุนอุดหนุนค่าเล่าเรียนงานวิทยานิพนธ์ระดับปริญญาบัณฑิตได้ศึกษาเกี่ยวกับการเตรียมโครงสร้างนาโน ZnO ด้วยกระบวนการชนถ่ายเฟสไอโดยใช้สารผสม ZnO/CNTs โดยผลงานที่ได้รับการตีพิมพ์คือ Effect of Substrate Position on the Formation of ZnO Nanostructures Synthesized by Thermal Evaporation of ZnO-CNTs Mixture, Electrical Engineering/Electronics Computer Telecommunications and Information Technology (ECTI-CON), 2010. 768-771.

ศูนย์วิทยพัชร์พยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย