



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การสังเคราะห์และปรับปรุงสมบัติการเปล่งแสงของวัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อน
โครงสร้างสปิเนลซิงค์อลูมิเนียม ($ZnAl_2O_4$) โดยการเจือไอออนของธาตุใน
กลุ่มแลนทาไนด์

Synthesis and Modification Luminescence properties of Spinel $ZnAl_2O_4$
Complex Compound by Lanthanide Ion Doping

ประเภททุน เงินงบประมาณแผ่นดิน รหัสโครงการ A118-59-095

คณะผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ

ผู้ร่วมวิจัย

นางสาววณิชยา เมฆประสาท

-

ได้รับการสนับสนุนเงินวิจัยจาก สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ ประจำปี พ.ศ. 2559
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชื่อโครงการ การสังเคราะห์และปรับปรุงสมบัติการเปล่งแสงของวัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนโครงสร้างสปี-
เนลซิงค์ออลูมิเนียม ($ZnAl_2O_4$) โดยการเจือโอออนของธาตุในกลุ่มแลนทาไนด์

แหล่งเงิน งบประมาณแผ่นดิน สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ

ประจำปีงบประมาณ 2559 จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน 354,900 บาท

ระยะเวลาทำการวิจัย 1 ปี ตั้งแต่ 1 ตุลาคม 2558 ถึง 30 กันยายน 2559

ชื่อ-สกุล หัวหน้าโครงการ และผู้ร่วมโครงการวิจัย พร้อมระบุ หน่วยงานต้นสังกัด

หัวหน้าโครงการ นางสาวฉวีชญา เมฆประสาธ วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

บทคัดย่อ

โครงการวิจัยนี้มุ่งศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์และปรับปรุงสมบัติทางแสงของวัสดุนาโนซิงค์ออลูมิเนียม ($ZnAl_2O_4$) โดยการเจือโลหะแลนทาไนด์ด้วยกระบวนการพื้นฐานโซล-เจลร่วมกับกระบวนการบดด้วยลูกบิด ซึ่งจะใช้สารตั้งต้นที่เป็นกลุ่มวัสดุออกไซด์ โดยในส่วนแรกจะเน้นการหากระบวนการสังเคราะห์ที่เหมาะสมได้แก่ 1) การสังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซล-เจลผ่านกระบวนการตกตะกอนร่วมกับกระบวนการบดด้วยลูกบิด 2) การสังเคราะห์ด้วยกระบวนการปั่นกวนทางกายภาพร่วมกับสารละลายกรด และ 3) การสังเคราะห์ด้วยกระบวนการบดด้วยความเร็วรอบสูงร่วมกับการเผาที่อุณหภูมิสูง จากนั้นทำการศึกษาอิทธิพลของการเจือโลหะแลนทาไนด์ที่มีผลต่อสมบัติทางโครงสร้างและสมบัติทางแสงของผลิตภัณฑ์ พบว่า กระบวนการที่ 3 จะเป็นกระบวนการที่ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ซิงค์ออลูมิเนียมที่มีความบริสุทธิ์สูง และลดปริมาณการเกิดผลิตภัณฑ์ในรูปแบบของวัสดุประกอบได้ เมื่อสารตั้งต้นเป็นรูปวัสดุออกไซด์ นอกจากนั้นการบดและการให้ความร้อนหลาย ๆ รอบจะทำให้เกิดการก่อตัวเป็นวัสดุออกไซด์เชิงซ้อนของซิงค์ออลูมิเนียมเพิ่มมากขึ้น เมื่อทำการวิเคราะห์ลักษณะทางโครงสร้างด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์พบว่า โครงสร้างผลึกของอนุภาคนาโนซิงค์ออลูมิเนียมเป็นแบบสปีเนลและไม่มีการปนเปื้อนของสารอื่น ความเป็นผลึกของซิงค์ออลูมิเนียมสูงที่สุดที่เงื่อนไขการเจือโลหะแชนมาเรียมเท่ากับ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักในซิงค์ออลูมิเนียม แต่การเพิ่มปริมาณการเจือโลหะแชนมาเรียมเข้าไปในซิงค์ออลูมิเนียมพบว่าการเกิดวัฏภาคแปลกปลอมที่เกิดจากการแทนที่ของอะตอมซิงค์ด้วยอะตอมแชนมาเรียมส่งผลทำให้เกิดวัฏภาคซิมมาเรียมออลูมิเนียมและซิงค์ออกไซด์ ส่วนผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วย FTIR ในช่วงเลขคลื่น 750-450 ต่อตารางเซนติเมตร แสดงให้เห็นว่าการเจือโลหะแชนมาเรียมลงในซิงค์ออลูมิเนียมยังคงทำให้สารหลักยังคงเป็นโครงสร้างสปีเนลแบบปกติแม้จะมีการเกิดวัฏภาคแปลกปลอมเมื่อมีการเพิ่มปริมาณแชนมาเรียม ส่วนรูปแบบการสะท้อนแสงของการเจือโลหะแชนมาเรียมในวัสดุซิงค์ออลูมิเนียมพบว่า มีการเลื่อนของขอบการดูดกลืนในรูปแบบ Red-shifted เนื่องจากแชนมาเรียมประพติดตัวเป็นระดับพลังงานงานสารเจือ ส่วนสมบัติการเปล่งแสงของสารตัวอย่างนี้จะมีการเปล่งแสงได้ที่พีกเด่นที่เกิดขึ้นที่ตำแหน่งความยาวคลื่นในช่วง 650 - 730 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับการเปล่งแสงจากสารเจือปนโครเมียมซึ่งเกิดมาจากกระบวนการสังเคราะห์ที่ใช้ลูกบิดจากสแตนเลส โดยสารตัวอย่างที่ผ่านการเจือด้วยโลหะแชนมาเรียมที่เงื่อนไข 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะมีการเปล่งแสงมากที่สุดเมื่อเทียบกับสารหลักซิงค์ออลูมิเนียม ซึ่งเกิดจากการมีอยู่ของโลหะแชนมาเรียมจะเป็นตัวเสริมในการรับพลังงานแสงที่มากกระตุ้น ส่วนการวิเคราะห์ XANES สเปกตรัมที่ได้จากสารตัวอย่างซิงค์ออลูมิเนียมในทุกการเจือด้วยโลหะแชนมาเรียมที่ปริมาณต่าง ๆ มีลักษณะเหมือนกับ XANES สเปกตรัมที่ได้จากสารมาตรฐานซิงค์ออลูมิเนียมและโลหะแชนมาเรียม ซึ่งยืนยันได้ว่า อะตอม Zn มีประจุ $2+$ และ Sm มีประจุเป็น 0

คำสำคัญ : วัสดุเรืองแสง ซิงค์ออลูมิเนียม โลหะแลนทาไนด์ กระบวนการโซลเจล กระบวนการบด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และตัดอ้ออ้างถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Research Title: Synthesis and Modification Luminescence properties of Spinel $ZnAl_2O_4$ Complex Compound by Lanthanide Ion Doping

Year: 2016 **Funding:** 354,900 Bath

Period: 1 year from October 1st 2015 to September 31st 2016

Researcher: Asst. Dr. Wanichaya Mekprasart

Faculty: College of Nanotechnology **Department:** Nanoscience and Nanotechnology

ABSTRACT

This research project focuses on synthesis and modification of $ZnAl_2O_4$ nanomaterial by lanthanide metal (Sm) doping via sol-gel based method assisted with ball milling process. Starting precursors were based on metal oxide group. There were three methods to study the optimized product in pure spinel complex oxide by oxide precursor materials as followed; 1) Sample preparation by sol-gel method assisted ball milling process, 2) Sample preparation by mechanical acidic treatment and 3) Sample preparation by vibrational milling process assisted high temperature calcination. After that structural and optical properties of Sm doped $ZnAl_2O_4$ nanopowders were investigated via the crucial parameter of different doping concentration. Well-defined $ZnAl_2O_4$ spinel phase obviously occurred in method 3 due to several milling and sintering process leading to produce new phase in $ZnAl_2O_4$ formation and reduce composite form as shown in method 1 and 2. XRD patterns of $ZnAl_2O_4$ powders were identically in spinel crystalline phase without contaminated phases. The improvement of $ZnAl_2O_4$ crystalline could be occurred after Sm doping at 0.5 wt%. For increasing Sm content, secondary phases were also detected in $SmAlO_3$ and ZnO phase because of the substitution of Sm atoms in Zn positions. All peaks in FTIR spectra at different Sm loading located in range of $750-450\text{ cm}^{-1}$ were suggested that $ZnAl_2O_4$ structure still stabled in normal spinel after Sm doping and the presence of contaminated phases. Optical reflectance spectra of Sm doped $ZnAl_2O_4$ samples in visible range were enhanced by the Sm impurity energy level in the matrix. For photoluminescence property, the prominent structured band in the range of 630-730 nm was corresponding to the emission of residual chromium impurity due to the influence of stainless steel container and balls during the synthesis. The highest emission of Sm doped $ZnAl_2O_4$ spectra was obtained at 0.5 wt.% Sm resulting in the energy transfer from Sm defect to luminescence material in the system. The analyses of oxidation state XANES spectra showed that the oxidation state of Zn^{2+} ion in $ZnAl_2O_4$ structure and Sm^0 metal phase in Sm doped $ZnAl_2O_4$ compared with $ZnAl_2O_4$ and Sm metal standard.

Keywords : Luminescence material, Zinc aluminate, Lanthanide metal, Sol-gel method, Ball milling process.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต่ออ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

ในการได้รับทุนการวิจัยจากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2559 นี้ ถือเป็น การได้รับทุนวิจัยครั้งแรกในระดับชาติของการเป็นนักวิจัยของตัวข้าพเจ้านี้ ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณ นักวิจัยพี่เลี้ยง รศ.ดร. วิษณุ เพชรภา สำหรับแนวทางการเป็นนักวิจัย การให้คำปรึกษางานวิจัย การให้ แรงจูงใจและแรงสนับสนุนในการเขียนขอทุนวิจัย รวมถึงคำแนะนำที่มีส่วนสำคัญในการทำงานวิจัยนี้สำเร็จ ลุล่วงไปได้ด้วยดี อีกทั้งขอขอบคุณวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบังที่อำนวยความสะดวกใน สถานการณ์การใช้อุปกรณ์และเครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ ขอขอบคุณคุณคณาจารย์ รุ่นพี่ และสมาชิกห้องปฏิบัติการ วัสดุนาโนคอมโพสิต (NMRL) ที่คอยให้คำปรึกษาและความรู้ รวมทั้งการแนะนำแนวทางในการแก้ไขปัญหา ต่างๆ และความช่วยเหลือในการทำวิจัยในครั้งนี้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และตัดอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	ช
สารบัญภาพ.....	ซ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	2
1.4 วิธีดำเนินการวิจัย.....	2
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 โครงสร้างผลึกแบบสปีเนล.....	4
2.2 สมบัติของซิงค์ออกไซด์.....	5
2.3 ธาตุแลนทาไนด์.....	5
2.4 หลักการเปล่งแสง (Luminescence).....	7
2.5 กระบวนการเตรียมสารด้วยกระบวนการบดสารโดยใช้ลูกบด (Ball-milling process).....	8
2.6 วิธีการโซลเจล (Sol-gel method).....	9
2.7 การทบทวนวรรณกรรม.....	10
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	18
3.1 สารเคมีและอุปกรณ์.....	18
3.2 ขั้นตอนการดำเนินงาน.....	18
3.2.1 กระบวนการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุกลุ่มแลนทาไนด์ด้วยวิธีพื้นฐาน.....	18
โซล-เจลร่วมกับกระบวนการบดด้วยลูกบด	
3.2.2 กระบวนการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุกลุ่มแลนทาไนด์ด้วยกระบวนการ.....	20
ปั่นกวนทางกายภาพร่วมกับสารละลายกรด (Mechanical acidic treatment)	
3.2.3 กระบวนการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุกลุ่มแลนทาไนด์ด้วยเครื่องบด.....	20
พลังงานสูงร่วมกับการเผาที่อุณหภูมิสูง	
3.2.4 การวิเคราะห์ลักษณะของตัวอย่าง.....	21

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 4 ผลการวิจัย	24
4.1 ผลและการอภิปรายจากกระบวนการสังเคราะห์วัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนโครงสร้าง สปีเนลซิงค์อลูมิเนียมที่เจือด้วยธาตุกลุ่มแลนทาไนด์วิธีพื้นฐานโซล-เจลร่วมกับกระบวนการ บดด้วยลูกบด	24
4.1.1 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างของวัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนโครงสร้าง สปีเนลซิงค์อลูมิเนียมที่เจือด้วยธาตุกลุ่มแลนทาไนด์วิธีพื้นฐานโซล-เจลร่วมกับกระบวนการ การบดด้วยลูกบด	24
4.1.2 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางแสงของวัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนโครงสร้างสปีเนล ซิงค์อลูมิเนียมที่เจือด้วยธาตุกลุ่มแลนทาไนด์วิธีพื้นฐานโซล-เจลร่วมกับกระบวนการบด ด้วยลูกบด	25
4.2 ผลและการอภิปรายจากกระบวนการสังเคราะห์วัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนวัสดุหลัก ซิงค์ออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุกลุ่มแลนทาไนด์ด้วยกระบวนการปั่นกวนทาง กายภาพร่วมกับสารละลายกรด	27
4.2.1 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างของวัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนโครงสร้าง สปีเนลซิงค์อลูมิเนียมที่เจือด้วยธาตุกลุ่มแลนทาไนด์ด้วยกระบวนการปั่นกวนทางกายภาพ ร่วมกับสารละลายกรด	27
4.2.2 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางแสงของวัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนโครงสร้าง สปีเนลซิงค์อลูมิเนียมที่เจือด้วยธาตุกลุ่มแลนทาไนด์ด้วยกระบวนการปั่นกวนทางกายภาพ ร่วมกับสารละลายกรด	29
4.3 ผลและการอภิปรายจากกระบวนการสังเคราะห์วัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนวัสดุหลัก ซิงค์ออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุกลุ่มแลนทาไนด์ด้วยกระบวนการบดด้วย ความเร็วรอบสูงร่วมกับการเผาที่อุณหภูมิสูง	30
4.3.1 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างของวัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนโครงสร้าง สปีเนลซิงค์อลูมิเนียมด้วยกระบวนการบดด้วยความเร็วรอบสูงร่วมกับการเผาที่ อุณหภูมิสูง	31
4.3.2 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางแสงของวัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนโครงสร้าง สปีเนลซิงค์อลูมิเนียมด้วยกระบวนการบดด้วยความเร็วรอบสูงร่วมกับการเผาที่ อุณหภูมิสูง	32
4.4 การวิเคราะห์โครงสร้างเชิงลึกของวัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนวัสดุหลักซิงค์ออกไซด์ และอลูมิเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุกลุ่มแลนทาไนด์ด้วยกระบวนการบดด้วยความเร็ว รอบสูงร่วมกับการเผาที่อุณหภูมิสูง	36
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	38
5.1 สรุปผลการวิจัย	38
5.2 ข้อเสนอแนะ	39

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต่อจากนี้จึงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 6 สรุปผลผลิตงานวิจัย.....	40
6.1 การประชุม/สัมมนา ระดับนานาชาติ (International Conference).....	40
6.2 วารสารระดับนานาชาติ (International Journal).....	40
บรรณานุกรม/เอกสารอ้างอิง.....	41
ภาคผนวก.....	44
ภาคผนวก ก แผนงานและงบประมาณเพื่อการวิจัย.....	44
ภาคผนวก ข เอกสารประกอบผลผลิตงานวิจัย.....	46
ค่าใช้จ่ายการดำเนินงานโครงการวิจัย.....	
ประวัตินักวิจัย.....	



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 ธาตุในกลุ่มแลนทาไนด์.....	6
2.2 แหล่งของพลังงานที่ทำให้โมเลกุลไปอยู่ที่สถานะกระตุ้น.....	7



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
2.1 โครงสร้างสปีเนล.....	4
2.2 วัสดุเชิงคอลลูมิเนตและโครงสร้างผลึกแบบสปีเนล.....	5
2.3 ภาพธาตุกลุ่มแลนทาไนด์ (ตามเข็มนาฬิกาจากธาตุกึ่งกลางด้านในสุด) พร้าซีโอติเมียม, ซีเรียม, แลนทานัม, นีโอโดเมียม, ซามาเรียม และ กาโดลิเนียม	6
2.4 กระบวนการกระตุ้นและกระบวนการคืนสถานะพื้น.....	8
2.5 การทำงานด้วยวิธีบดสารโดยใช้ลูกบด (Ball-milling process).....	9
2.6 วิธีการเตรียมสารละลายด้วยวิธีสารละลายโซลเจล.....	10
2.7 ภาพถ่ายจากเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของวัสดุสปีเนลโคบอลตูลูมิเนตโดยใช้ลิแกนด์ของ (ก) ไอออนของทาร์ทาเรต และ (ข) ไอออนของกลูโคเนต	11
2.8 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของวัสดุสปีเนลโคบอลตูลูมิเนตโดยใช้ลิแกนด์ของ (ก) ไอออนของทาร์ทาเรต และ (ข) ไอออนของกลูโคเนต หลังผ่านการเผา ณ อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส.....	11
2.9 ผลการวิเคราะห์การเปล่งแสงของวัสดุสปีเนลโคบอลตูลูมิเนตภายใต้การกระตุ้นด้วยความยาวคลื่น (ก) 400 นาโนเมตร และ (ข) 475 นาโนเมตร.....	11
2.10 (ก) ผลการวิเคราะห์ XRD ของวัสดุเปล่งแสงสปีเนลของแมกนีเซียมอลูมิเนตและ (ข) รายละเอียดเพิ่มเติมของระนาบ 311.....	12
2.11 สเปกตรัมการเปล่งแสงของ $MgAl_2O_4:Ce^{3+}$ ภายใต้การเผาใน 4 เปอร์เซนต์ของแกส	12
2.12 (ภาพถ่ายแสดงการเปล่งแสงของวัสดุโครงสร้างสปีเนลของแมกนีเซียมสแตเนตด้วยการเจือธาตุยูเรเนียม ($Mg_2SnO_4:Eu^{3+}$) (ก) ภายใต้การกระตุ้นด้วยรังสีอัลตราไวโอเล็ต และ (ข) การเปล่งแสงหลังจากการหยุดกระตุ้นด้วยรังสีอัลตราไวโอเล็ต.....	13
2.13 ผลการวัดการเปล่งแสงของวัสดุโครงสร้างสปีเนลของแมกนีเซียมสแตเนตด้วยการเจือธาตุยูเรเนียม ($Mg_2SnO_4:Eu^{3+}$) (ก) ภายใต้การกระตุ้นด้วยรังสีอัลตราไวโอเล็ต (ข) การเปล่งแสงหลังจากการหยุดกระตุ้นด้วยรังสีอัลตราไวโอเล็ต และ (ค) การเปล่งแสงอย่างต่อเนื่องหลังจากการหยุดกระตุ้นด้วยรังสีอัลตราไวโอเล็ต.....	13
2.14 ผลการเปรียบเทียบการวัดการเปล่งแสงของวัสดุโครงสร้างสปีเนลของแมกนีเซียมสแตเนตด้วยการเจือธาตุยูเรเนียม ($Mg_2SnO_4:Eu^{3+}$) ที่ปริมาณของสารเจือต่างๆ ภายใต้การกระตุ้นด้วยรังสีอัลตราไวโอเล็ต.....	14
2.15 ขนาดผลึกของวัสดุสปีเนลแมกนีเซียมอลูมิเนตเมื่อเพิ่มปริมาณสารเจือของไอออนยูโรเปียม หลังจากการเผา ณ อุณหภูมิ 700 และ 1000 องศาเซลเซียส.....	15
2.16 ภาพถ่ายจากเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของวัสดุสปีเนลแมกนีเซียมอลูมิเนตโดยมีปริมาณสารเจือของไอออนยูโรเปียม 0.5% หลังจากการเผา ณ อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส.....	15
2.17 ผลการเปรียบเทียบการวัดการเปล่งแสงของวัสดุโครงสร้างสปีเนลของแมกนีเซียมอลูมิเนตด้วยการเจือไอออนยูโรเปียมที่ปริมาณของสารเจือต่างๆ ภายใต้อุณหภูมิในการเผา (ก) 700 และ (ข) 1000 องศาเซลเซียส ณ การกระตุ้นด้วยความยาวคลื่น 266 นาโนเมตร ณ อุณหภูมิ 77 องศาเคลวิน.....	15

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาตเป็นการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และตัดซ้ำอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
2.18 (ก) ผลการวิเคราะห์ด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในตัวทำละลาย 1,4-butanediol ต่อน้ำที่อัตราส่วน 100:0 (ZM-0) 75:25 (ZM-25) 50:50 (ZM-50) 25:75 (ZM-75) และ 0:100 (ZM-100) และ(ข) ขนาดอนุภาคของวัสดุ $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$	16
2.19 ผลการเรืองแสงของวัสดุ $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$ ในตัวทำละลาย 1,4-butanediol ต่อน้ำที่เงื่อนไข ZM-0 ZM-25 ZM-50 ZM-75 และ ZM-100	16
2.20 การเปลี่ยนแปลงความเข้มของการเรืองแสงของวัสดุ $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$ ที่ความยาวคลื่น 505 นาโนเมตรในเงื่อนไขอัตราส่วนของตัวทำละลาย 1,4-butanediol ต่อน้ำที่แตกต่างกัน ภายใต้การใช้พลังงานการกระตุ้น 295 นาโนเมตร.....	17
3.1 กระบวนการการตกตะกอนของซิงค์ออกไซด์.....	19
3.2 เครื่องหมุนสายพานสำหรับบด.....	19
3.3 เครื่องบดพลังงานสูง.....	21
3.4 เครื่องมือวิเคราะห์ด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์.....	21
3.5 เครื่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	22
3.6 เครื่องมือวิเคราะห์ FTIR.....	22
3.7 เครื่องมือวิเคราะห์ Fluorescence spectrometer.....	23
3.8 สถานที่วิเคราะห์โครงสร้างเชิงลึกด้วยวิธีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ณ สถานีทดลองที่ 8.....	23
4.1 วัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนโครงสร้างสปีเนล (ก) ซิงค์ออกไซด์ และ (ข) ซิงค์ออกไซด์เจือด้วยธาตุแซมมาเรียม.....	23
4.2 การวิเคราะห์โครงสร้างด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแซมมาเรียมออกไซด์ (ก) ก่อนเผา และ (ข) หลังเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส.....	25
4.3 สเปกตรัมการเปล่งแสงของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแซมมาเรียมออกไซด์ที่ปริมาณต่าง ๆ (ก) ก่อนเผา และ (ข) หลังเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส.....	26
4.4 การวิเคราะห์โครงสร้างด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของวัสดุหลักซิงค์ออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแซมมาเรียมออกไซด์ปริมาณ 0 1 และ 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก.....	27
4.5 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของวัสดุหลักซิงค์ออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแซมมาเรียมออกไซด์ปริมาณ 0 1 และ 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก.....	28
4.6 การวิเคราะห์สมบัติการดูดกลืนแสงของวัสดุหลักซิงค์ออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแซมมาเรียมออกไซด์ปริมาณ 0 1 และ 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก.....	29
4.7 การวิเคราะห์สมบัติการเปล่งแสงของวัสดุหลักซิงค์ออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแซมมาเรียมออกไซด์ปริมาณ 0 1 และ 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก.....	30
4.8 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการบดและเผาในแต่ละรอบ.....	31
4.9 วัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนโครงสร้างสปีเนลซิงค์ออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุแซมมาเรียมที่ปริมาณการเจือ 0 0.5 1 และ 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก.....	32

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้นฉบับอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
4.10 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของซิงค์อลูมิเนียมที่ผ่านการบดและเผาในแต่ละรอบ.....	32
4.11 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของซิงค์อลูมิเนียมที่เจือด้วยโลหะแซมมาเรียมที่ปริมาณแตกต่างกัน.....	33
4.12 (ก) รูปแบบการสะท้อนแสง และ (ข) การคำนวณหาค่าแถบพลังงานต้องห้ามของวัสดุซิงค์อลูมิเนียมที่เจือด้วยโลหะแซมมาเรียมที่ปริมาณแตกต่างกัน.....	34
4.13 สเปกตรัมการเปล่งแสงของซิงค์อลูมิเนียมที่เจือด้วยโลหะแซมมาเรียมที่ปริมาณต่าง ๆ.....	35
4.14 XANES สเปกตรัมที่พลังงานที่ได้จากการทดลองในย่านพลังงาน Zn K-edge ของซิงค์อลูมิเนียมที่เจือด้วยโลหะแซมมาเรียมที่ปริมาณต่าง ๆ.....	36
4.15 XANES สเปกตรัมที่พลังงานที่ได้จากการทดลองในย่านพลังงาน Sm L ₃ -edge ของซิงค์อลูมิเนียมที่เจือด้วยโลหะแซมมาเรียมที่ปริมาณต่าง ๆ.....	37



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

วัสดุโครงสร้างผลึกสปีเนลนับว่าเป็นวัสดุหนึ่งที่กำลังได้รับความนิยมและความสนใจในการนำมาประยุกต์ใช้งานอย่างแพร่หลาย เนื่องจากเป็นวัสดุที่มีสมบัติเด่นในเรื่องของความแข็งแรง ทนทาน และสามารถต้านทานสารเคมีและทนต่อสภาวะอุณหภูมิสูงได้ดี และมีแถบพลังงานต้องห้ามกว้าง [1] ดังนั้นจึงมีการนำมาประยุกต์ใช้ในงานหลายๆ ด้าน อาทิเช่น วัสดุเซรามิกโปร่งแสง (Transparent ceramic) ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic materials) อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ (Electronic devices) การเคลือบทางแสง (Optical coating) เป็นต้น [2-5] โดยส่วนใหญ่แล้ววัสดุโครงสร้างผลึกสปีเนล ซึ่งมีสูตรโมเลกุล AB_2O_4 จะเป็นวัสดุประเภทโลหะทรานซิชันในรูปลูกออคไทด์ (Transition metal mixed oxide) ซึ่งจะมีอยู่หลายกลุ่ม อาทิเช่น อลูมิเนียมสปีเนล (Aluminium spinels) เหล็กสปีเนล (Iron spinels) โครเมียมสปีเนล (Chromium spinels) และสปีเนลโครงสร้างอื่น จากที่กล่าวมาทั้งหมดจะพบว่า โครงสร้างสปีเนลของวัสดุซิงค์ออลูมินेट ($ZnAl_2O_4$) มีโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกสมมาตร ประกอบด้วย 8 หน่วยเซลล์ โดยอะตอมของ Zn จะอยู่ในฝั่งของเตตระฮีดรอล และอะตอมของ Al จะอยู่ในฝั่งของออกเตดราฮีดรอล อีกทั้งยังมีแถบพลังงานต้องห้ามกว้างประมาณ 3.8-3.9 eV และยังสามารถนำมาประยุกต์ใช้เป็นตัวนำโปร่งแสงได้ [6]

ในปัจจุบันวัสดุเปล่งแสง (Luminescent materials) เป็นวัสดุที่นิยมนำมาใช้งานในหลาย ๆ ด้าน อาทิเช่น อุปกรณ์เรืองแสงที่หน้าจอเครื่องมือหรือโทรทัศน์ หลอดไฟเรืองแสง ภาพ X-ray แบบดิจิทัล หรือแม้แต่ใช้เป็นแถบสีชีวภาพ ดังนั้นจึงมีความสนใจที่จะนำวัสดุโครงสร้างผลึกสปีเนลประเภทนี้มาประยุกต์ใช้งานด้านวัสดุเปล่งแสง ในขณะที่เดียวกันยังมีความโปร่งแสงได้อีกด้วย ซึ่งคาดว่าจะสามารถนำแทนวัสดุเปล่งแสงเดิมที่ทำจากสารประเภทซัลไฟต์ ซึ่งเป็นสารพิษอาจส่งผลเสียต่อสิ่งแวดล้อมได้ โดยทั่วไปแล้ววัสดุที่เปล่งแสงได้จะทำจากโลหะออกไซด์หรือซัลไฟต์ที่เจือด้วยธาตุหายากหรือธาตุในตระกูลแลนทาไนด์ ซึ่งวิธีการเหล่านี้ได้มีผู้ศึกษาและทำการวิจัยมาพอสมควร และเมื่อศึกษาถึงสมบัติวัสดุสปีเนลซิงค์ออลูมินेटพบว่า สมบัติการเปล่งแสงของไอออนในโลหะทรานซิชันหรือธาตุในกลุ่มแลนทาไนด์ เช่น ยูโรเปียม (Europium; Eu) เออเปียม (Erbium; Er) แลนทาเนียม (Lanthanum; La) เจือในวัสดุสปีเนลซิงค์ออลูมินेटจะมีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งทำให้มีการเปล่งแสงในย่านตามองเห็นได้ดีขึ้น จึงคาดว่า เมื่อนำวัสดุสปีเนลซิงค์ออลูมินेटมาเจือด้วยธาตุในตระกูลแลนทาไนด์ จะเป็นอีกวิธีการหนึ่งที่จะส่งผลให้วัสดุสปีเนลมีการพัฒนาสมบัติการเปล่งแสงของสารเจือให้ดีขึ้นได้ [7]

ส่วนวิธีการสังเคราะห์สารประกอบของวัสดุโครงสร้างผลึกสปีเนลนั้น มีวิธีการสังเคราะห์หลายวิธี อาทิเช่น วิธีไฮโดรเทอร์มอลและโซลโวเทอร์มอล (Hydrothermal and Solvothermal) เป็นวิธีที่ใช้ตัวทำละลายที่เป็นน้ำหรือสารอินทรีย์ อุณหภูมิและความดันสูงในการสังเคราะห์สาร แต่วิธีต้องใช้ระบบที่มีความซับซ้อน วิธีการเผาไหม้ (Combustion method) เป็นการสังเคราะห์และเผาสารตั้งต้นในกระบวนการเดียวกัน โดยผสมสารเชื้อเพลิงเพื่อให้เกิดการเผาไหม้ ซึ่งอาจเกิดอันตรายในระหว่างการทดลองได้ ส่วนวิธีทางโซลเจล (Sol-gel process) เป็นวิธีการที่มีต้นทุนการผลิตต่ำ ใช้อุปกรณ์และเครื่องมือที่ไม่ซับซ้อน ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มีจำนวนมากต่อการผลิตหนึ่งครั้ง นอกจากนั้นยังเป็นกระบวนการสังเคราะห์สารที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมและวิธีการบดด้วยลูกบด (Ball milling process) เป็นอีกหนึ่งวิธีที่น่าสนใจในการผสมและสังเคราะห์สารด้วยกระบวนการเชิงกล ทำให้สารที่ได้มีขนาดเล็กและมีความเป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งนับว่าเป็นอีกแนวทางเลือกหนึ่งในการสังเคราะห์สารที่ได้รับความนิยมเป็นอย่างมากในปัจจุบัน โดยจะสามารถทดแทนการนำเข้า ลดต้นทุน และช่วยลดปัญหาด้านมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมได้เป็นอย่างดี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในงานวิจัยครั้งนี้จึงสนใจที่จะสังเคราะห์วัสดุโลหะทรานซิชันออกไซด์เชิงซ้อนในโครงสร้างสปีเนลของซิงค์อลูมินेटด้วยการเจือด้วยธาตุในตระกูลแลนทาไนด์ผ่านกระบวนการพื้นฐานโซล-เจลร่วมกับกระบวนการบด ซึ่งคาดว่าจะการพัฒนาผลิตภัณฑ์ได้ในรูปของโครงผลึกสปีเนลของสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนของซิงค์อลูมินेटที่มีการเจือด้วยธาตุในตระกูลแลนทาไนด์ จะสามารถเพิ่มประสิทธิภาพการเปล่งแสงที่เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับวัสดุสปีเนลเดิม

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

- 1.2.1 เพื่อศึกษาวิธีการสังเคราะห์ สมบัติทางกายภาพและทางเคมี รวมถึงศึกษาสมบัติทางแสงของวัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนโครงสร้างสปีเนลซิงค์อลูมินेट
- 1.2.2 เพื่อศึกษาผลกระทบของธาตุกลุ่มแลนทาไนด์ ปัจจัยในการสังเคราะห์สาร และเวลาในการสังเคราะห์ที่มีต่อวัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนโครงสร้างสปีเนลซิงค์อลูมินेट
- 1.2.3 เพื่อศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเผาที่มีต่อวัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนโครงสร้างสปีเนลซิงค์อลูมินेटที่เจือด้วยธาตุกลุ่มแลนทาไนด์
- 1.2.4 เพื่อศึกษาสมบัติทางโครงสร้าง สัณฐานวิทยา สมบัติทางแสง วัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนโครงสร้างสปีเนลซิงค์อลูมินेटที่เจือด้วยธาตุกลุ่มแลนทาไนด์
- 1.2.5 เพื่อนำผลการวิจัยที่ได้ไปตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับชาติ และนานาชาติ รวมทั้งการเสนอผลงานแก่นักวิชาการทั้งในและต่างประเทศ

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

- 1.3.1 ศึกษาวิธีการสังเคราะห์และการวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างกายภาพและเคมีของวัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนโครงสร้างสปีเนลซิงค์อลูมินेटที่เจือด้วยธาตุกลุ่มแลนทาไนด์
- 1.3.2 เตรียมระบบการสังเคราะห์และทำการสังเคราะห์วัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนโครงสร้างสปีเนลซิงค์อลูมินेटที่เจือด้วยธาตุกลุ่มแลนทาไนด์
- 1.3.3 ศึกษาผลของอัตราส่วนของสารตั้งต้นของสารประกอบซิงค์ออกไซด์ที่มีผลต่อสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางแสงของวัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนโครงสร้างสปีเนลซิงค์อลูมินेटที่เจือด้วยธาตุกลุ่มแลนทาไนด์
- 1.3.4 ศึกษาผลของอุณหภูมิ ระยะเวลาในการสังเคราะห์ และเวลาที่ใช้ในการเผาที่ส่งผลต่อสมบัติที่สำคัญของวัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนโครงสร้างสปีเนลซิงค์อลูมินेटที่เจือด้วยธาตุกลุ่มแลนทาไนด์

1.4 วิธีดำเนินการวิจัย

แผนการดำเนินงานวิจัย “การสังเคราะห์และปรับปรุงสมบัติการเปล่งแสงของวัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนโครงสร้างสปีเนลซิงค์อลูมินेट ($ZnAl_2O_4$) โดยการเจือไอออนของธาตุในกลุ่มแลนทาไนด์” ในระหว่าง 1 ต.ค. 2558 ถึง 30 ก.ย. 2559 รวมระยะเวลา 1 ปีตลอดโครงการวิจัย ได้มีการดำเนินการดังตารางต่อไปนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางแผนงานวิจัย

ผลงาน/กิจกรรม	กำหนดการ(เดือนที่)					
	1-2	3-4	5-6	7-8	9-11	12
1. ศึกษาการเตรียมสารตัวอย่าง วิธีการวิเคราะห์/ จัดซื้อวัสดุ สารเคมี	→					
2. เตรียมวัสดุสปีเนลของซิงค์ อลูมิเนียมที่เจือด้วยธาตุกลุ่มแลน ทาไนด์ (Dy Er และ Eu)		→				
3. ศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อสมบัติ ที่สำคัญของวัสดุเปล่งแสง โครงสร้างสปีเนลของซิงค์ อลูมิเนียมที่เจือด้วยธาตุแลนทา ไนด์ เช่นอัตราส่วนของสารเจือ เวลาการทำปฏิกิริยา อุณหภูมิ ในการเผาสาร เป็นต้น			→			
4. ทำการวิเคราะห์สมบัติทาง โครงสร้าง สัณฐานวิทยา และ สมบัติทางแสงของสารประกอบ ที่เตรียมได้				→		
5. เขียนรายงานวิจัย บทความ วิชาการ						→

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย

- 1.5.1 เข้าใจถึงหลักการและวิธีการสังเคราะห์วัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนโครงสร้างสปีเนลซิงค์อลูมิเนียมที่เจือด้วยธาตุกลุ่มแลนทาไนด์
- 1.5.2 สามารถทราบถึงสมบัติทางโครงสร้าง และสมบัติอื่นที่เกี่ยวข้องของวัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนโครงสร้างสปีเนลซิงค์อลูมิเนียมเมื่อการเจือด้วยธาตุกลุ่มแลนทาไนด์
- 1.5.3 สามารถทราบถึงองค์ประกอบที่เหมาะสมในการเตรียมวัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนโครงสร้างสปีเนลซิงค์อลูมิเนียมที่เจือด้วยธาตุกลุ่มแลนทาไนด์
- 1.5.4 ได้ผลงานวิจัยที่ได้ตีพิมพ์เผยแพร่ผลงานในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ รวมทั้งการนำเสนอผลงานแก่นักวิชาการทั้งในและต่างประเทศ
- 1.5.5 เพื่อถ่ายทอดความรู้เทคนิคต่าง ๆ และฝึกทักษะการวิจัยให้กับบุคลากรรุ่นใหม่ เพื่อให้มีความรู้ความสามารถในการวิจัย ซึ่งจะเป็นกำลังสำคัญในการพัฒนางานการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีของประเทศ

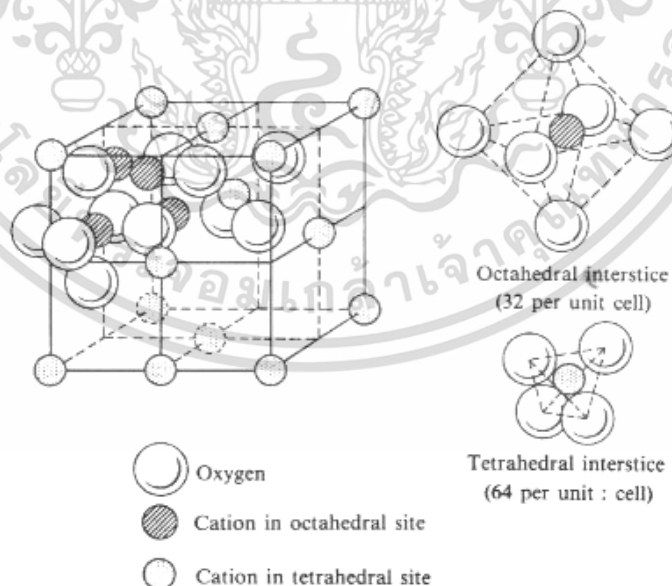
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 โครงสร้างผลึกแบบสปิเนล [8]

โครงสร้างผลึกแบบสปิเนล (Spinel structure) เป็นโครงสร้างของสารประกอบออกไซด์จำพวกหนึ่ง มีสูตรทั่วไปทางเคมีแบบ AB_2O_4 โดยที่ A คือ ไอออนของโลหะที่มีค่าเวเลนซ์เท่ากับ +2 หรือเรียกว่า divalent cation ส่วน B คือ ไอออนของโลหะที่มีค่าเวเลนซ์เท่ากับ +3 หรือเรียกว่า trivalent cation โครงสร้างสปิเนลมีโครงสร้างแบบลูกบาศก์ ซึ่งอาจมองได้ว่าเป็นการผสมผสานกัน ระหว่างโครงสร้างร็อคซอล (Rock Salt) กับซิงค์เบลน (Zinc Blend) อะตอมของออกซิเจน (O^{2-}) จะอยู่ตรงกลางหน้าของรูปลูกบาศก์ หน่วยเซลล์พื้นฐานจะมี $4 O^{2-}$ 4 ช่องออกเตฮีดรอล และ 8 ช่องเตตระฮีดรอล จะเห็นว่าโครงสร้างนี้มี 12 ช่องว่าง ซึ่งจะเป็นที่อยู่ของ 1 อนุมูลบวกสอง กับ 2 อนุมูลบวกสามในโครงสร้าง พื้นฐานช่องออกเตฮีดรอล 2 ช่องกับเตตระฮีดรอล 1 ช่อง จะมีอนุมูลบวกแทรกอยู่ โครงสร้างพื้นฐานนี้จำนวน 8 เซลล์ จะจัดเรียงตัวกันเป็นหน่วยเซลล์ใหม่ซึ่งมี $32 O^{2-}$ 16 อนุมูลบวก ในช่องออกเตฮีดรอลและ 8 อนุมูลบวกในเตตระฮีดรอลดังแสดงในภาพที่ 2.1 ตัวอย่างของสารประกอบที่มีโครงสร้างผลึกแบบสปิเนล ได้แก่วัสดุแม่เหล็กที่ไม่ใช่โลหะ

โครงสร้างสปิเนลเกิดขึ้น 2 แบบ คือ สปิเนลทั่วไปในช่องเตตระฮีดรอลจะมี A^{+2} และในช่องออกเตฮีดรอลมี B^{+3} อยู่ สารประกอบกลุ่มนี้ได้แก่ $ZnFe_2O_4$, $CdFe_2O_4$, $MgAl_2O_4$, $CoAl_2O_4$, $NiAl_2O_4$, $MnAl_2O_4$ และ $ZnAl_2O_4$ ส่วนโครงสร้างสปิเนลอีกชนิดหนึ่งได้แก่ อนุมูล A^{+2} แทรกอยู่ในช่องออกเตฮีดรอล และอีกครึ่งหนึ่งของอนุมูล B^{+3} แทรกอยู่ในช่องออกเตฮีดรอล $B(AB)O_4$ โครงสร้างแบบนี้พบมาก และพบในสารประกอบ $FeMgFeO_4$, $FeTiFeO_4$, Fe_3O_4 , $ZnSnZnO_4$, $FeNiFeO_4$ และสารที่มีสมบัติเป็นแม่เหล็กชนิดเฟอร์ไรต์ (Ferrite)

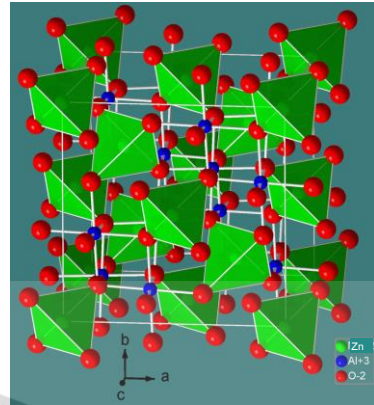


ภาพที่ 2.1 โครงสร้างสปิเนล

(ที่มา: After A.R. von Hippel, Dielectrics and Waves, John Wiley & Sons, New York, 1954.)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2 สมบัติของซิงค์อัลูมิเนต



ภาพที่ 2.2 วัสดุซิงค์อัลูมิเนตและโครงสร้างผลึกแบบสปินเนล

ซิงค์อัลูมิเนต (Zinc aluminate; $ZnAl_2O_4$) จัดเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดหนึ่งที่มีแถบพลังงานต้องห้ามกว้างประมาณ 3.8 อิเล็กตรอนโวลต์ โครงสร้างผลึกเป็นแบบสปินเนล (Spinel structure) แสดงดังภาพที่ 2.2 ส่วนมากจะนิยมใช้งานในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalysts) และตัวสนับสนุนตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst support) เนื่องจากมีความเสถียรในอุณหภูมิสูง ทำปฏิกิริยากับกรดได้น้อย และมีสมบัติความไม่ชอบน้ำ (Hydrophobicity) [9] ในขณะเดียวกัน ซิงค์อัลูมิเนตยังได้รับความสนใจในการใช้เป็นวัสดุหลักของสารเรืองแสงเพื่อนำไปประยุกต์ใช้งานทางด้านอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ทางแสง อาทิเช่น หน้าจอประมวลผลแผ่นฟิล์มบางเรืองแสง ตัวตรวจจับด้วยระบบเชิงกลและแสง (Mechano-optical stress sensors) และอุปกรณ์รับภาพความเครียด (Stress image device) เป็นต้น โดยซิงค์อัลูมิเนตสามารถนำมาใช้งานเหล่านี้ได้เนื่องจากมีความสามารถในการนำไฟฟ้าได้ปานกลาง ทนทานต่อการกัดกร่อนของสารเคมี และมีสมบัติทางแสงที่ดี [10]

2.3 ธาตุแลนทาไนด์ (Lanthanide) [11]

แลนทาไนด์ เป็นอนุกรมของธาตุในตารางธาตุจำนวน 15 ตัว ตั้งแต่ธาตุแลนทานัมถึงธาตุลูทีเตียม (เลขอะตอมตั้งแต่ 57-71) ดังตารางที่ 2.1 โดยธาตุทุกตัวในอนุกรมมีเลขอะตอมมากและเป็นธาตุหายาก สารประกอบของธาตุนี้บางชนิดมีสีและบางชนิดไม่มีสีเพราะเกิดการดูดกลืนแสงในช่วงที่มองเห็นได้ และช่วงใกล้ UV ดังภาพที่ 2.3 ธาตุแลนทาไนด์จะมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนไม่เต็มใน 4f ออร์บิทัลมีเลขออกซิเดชันได้น้อยกว่าธาตุทรานสิชันที่มีอิเล็กตรอนวงนอกใน d ออร์บิทัลส่วนใหญ่ แต่คล้ายกับธาตุทรานสิชันหมู่ที่ 3 โดยมีเลขออกซิเดชันในช่วง +2 ถึง +4 และมีเลขออกซิเดชัน +3 เป็นเลขออกซิเดชันหลักซึ่งธาตุในกลุ่มนี้มีแนวโน้มในการให้อิเล็กตรอนสูง (electropositive) ปฏิกิริยารีดักชันของ M^{3+}/M มีค่าความต่างศักย์อยู่ในช่วง -2.25V (Lu) ถึง -2.52V (La) จึงสูญเสียอิเล็กตรอนได้ดีกว่ารีดิวซ์อิเล็กตรอน จึงไม่พบอยู่ในรูปของโลหะอิสระ แต่พบว่าเป็นไอออนอยู่ในสารประกอบไอออนิก

สมบัติเด่นของธาตุอนุกรมแลนทาไนด์นี้คือ สมบัติแม่เหล็กและการดูดกลืนแสง โดยสารประกอบของธาตุแลนทาไนด์ส่วนใหญ่มีอิเล็กตรอนเดี่ยวและมีสีเช่นเดียวกับธาตุทรานสิชัน แต่แตกต่างกันที่อิเล็กตรอนใน 4f ออร์บิทัลได้รับอิทธิพลจากอิเล็กตรอน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 2.3 ภาพธาตุกลุ่มแลนทาไนด์ (ตามเข็มนาฬิกาจากธาตุกึ่งกลางด้านในสุด) พร้าซีโอดีเมียม, ซีเรียม, แลนทานัม, นีโอโอดีเมียม, ซามาเรียม และ กาโดลิเนียม

(www.manager.co.th/Science/ViewNews.aspx?NewsID=9560000151463&Html=1&TabID=3&)

ตารางที่ 2.1 ธาตุในกลุ่มแลนทาไนด์

เลขอะตอม	ชื่อไทย	ชื่ออังกฤษ	สัญลักษณ์
57	แลนทานัม	Lanthanum	La
58	ซีเรียม	Cerium	Ce
59	เพรซีโอดีเมียม	Praseodymium	Pr
60	นีโอดีเมียม	Neodymium	Nd
61	โพรมิเทียม	Promethium	Pm
62	ซามาเรียม	Samarium	Sm
63	ยูโรเพียม	Europium	Eu
64	แกโดลิเนียม	Gadolinium	Gd
65	เทอร์เบียม	Terbium	Tb
66	ดิสโพรเซียม	Dysprosium	Dy
67	โฮลเมียม	Holmium	Ho
68	เออร์เบียม	Erbium	Er
69	ทูลีียม	Thulium	Tm
70	อิตเทอร์เบียม	Ytterbium	Yb
71	ลูทีเทียม	Lutetium	Lu

ใน $5s^2$ และ $5p^6$ ที่เป็นอิเล็กตรอนชั้นในได้มากกว่า เพราะมีระดับพลังงานใกล้เคียงกัน เมื่อเปรียบเทียบกับ d อิเล็กตรอนในโลหะทรานสิชัน อิเล็กตรอนใน f ออร์บิทัล จึงอยู่ภายใต้อิทธิพลจากสนามลิแกนด์ที่เป็นสนามไฟฟ้าภายนอกได้น้อยกว่า ทำให้การแยกออกของระดับพลังงานมีค่าน้อยกว่าด้วย สเปกตรัมที่เกิดขึ้นจากการเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอนใน $f-f$ ออร์บิทัลของธาตุแลนทาไนด์จึงให้แถบดูดกลืนที่แคบกว่าแถบดูดกลืนของอิเล็กตรอนใน $d-d$ ออร์บิทัลของธาตุทรานสิชัน ในทำนองเดียวกันสมบัติแม่เหล็กที่เกิดจากอิเล็กตรอนเดี่ยวของธาตุแลนทาไนด์จึงได้รับผลกระทบจากสนามไฟฟ้าภายนอกน้อยกว่าธาตุทรานสิชัน ดังนั้นสภาพ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แม่เหล็กและจำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยวของของธาตุแลนทาไนด์และสารประกอบ จึงไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก ภายใต้อุณหภูมิแม่เหล็กภายนอก

2.4 หลักการเปล่งแสง (Luminescence) [12]

การเปล่งแสงหรือเรืองแสงของสารบางชนิดจัดว่าเป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นค่อนข้างพิเศษ สามารถนำไปใช้ในการตรวจสอบหรือตรวจพิสูจน์ชนิดของสารนั้นๆ ได้ โดยเฉพาะในปัจจุบันได้กลายเป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์ทางเคมีได้อย่างดี ผู้ที่พบปรากฏการณ์การเปล่งแสงนี้เป็นคนแรกคือ นักวิทยาศาสตร์ชาวสเปนชื่อ Nicholas Monardes ตั้งแต่ปี ค.ศ. 1565 โดยเขาสังเกตเห็นว่า สิ่งที่สกัดได้จากไม้ชื่อ “Lignum nephriticum” สามารถเรืองแสงสีน้ำเงินได้ และเมื่อปี ค.ศ. 1833 Sir David Brewster ได้เคยบันทึกไว้ว่า คลอโรฟิลล์เปล่งแสงสีแดงได้เช่นเดียวกัน ในปี ค.ศ. 1852 Sir G.G. Stokes นักฟิสิกส์ชาวอังกฤษได้เป็นผู้อธิบายถึงกระบวนการดูดกลืนแสงและการเปล่งแสงที่จะนำไปใช้ในเคมีวิเคราะห์ อันถือได้ว่าเป็นการวางรากฐานทางความคิดที่สืบทอดมาจนถึงปัจจุบันนี้

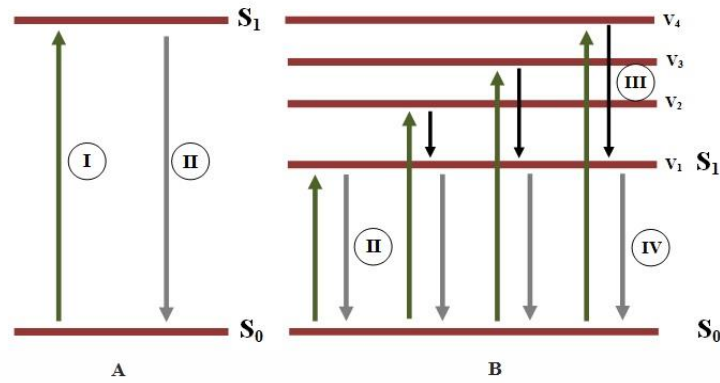
การเปล่งแสงมีด้วยกันหลายชนิดทั้งนี้แล้วแต่แหล่งของพลังงานที่ทำให้โมเลกุลไปอยู่ที่สถานะกระตุ้น (Excited state) ดังตารางที่ 2.2 เช่น โมเลกุลที่เกิดอันตรกิริยากับโฟตอนของการแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้า ทำให้โมเลกุลเกิดการเปล่งแสง เรียกว่า Photoluminescence ซึ่งยังแบ่งออกได้เป็นการวาวแสง (Fluorescence) และการเรืองแสง (Phosphorescence) ถ้าโมเลกุลของสารนั้นใช้พลังงานที่ได้จากปฏิกิริยาเคมี เรียกว่า Chemical luminescence หรือ chemiluminescence และถ้าโมเลกุลได้รับพลังงานจากอนุภาคที่มีพลังงานสูงไปเป็นโมเลกุลที่สถานะกระตุ้นเรียกว่า Radioluminescence หรือ Bioluminescence หรือ Thermoluminescence ขึ้นกับสารที่ทำการกระตุ้นและแหล่งกำเนิดที่ใช้ในการกระตุ้น เป็นต้น

การเปล่งแสง เป็นพลังงานของอะตอมมีค่าไม่ต่อเนื่องโดยเรียกค่าของพลังงานที่ต่ำสุดว่าค่าพลังงานที่สถานะพื้น (Ground state) และเรียกค่าพลังงานที่สูงขึ้นไปว่าค่าพลังงานที่สถานะถูกกระตุ้น เมื่ออะตอมถูกกระตุ้นให้มีการเปลี่ยนสถานะ (State) เช่นจากสถานะพื้น ไปยังสถานะถูกกระตุ้นแรก (First excited state) ด้วยแสง สิ่งที่เกิดขึ้นตามมาหลังการกระตุ้นคือ อะตอมบางชนิดมีการคายพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปของ

ตารางที่ 2.2 แหล่งของพลังงานที่ทำให้โมเลกุลไปอยู่ที่สถานะกระตุ้น

ชนิดของการเปล่งแสง (Type of Luminescence)	แหล่งพลังงานในการกระตุ้นโมเลกุล
Bioluminescence	Biological process
Cathodluminescence	Cathod ray
Chemiluminescence	Chemical energy
Electroluminescence	Electric field
Photoluminescence	Photon
Thermoluminescence	Thermal

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



A. Fluorescence emission in atoms

B. Fluorescence emission in molecules

ภาพที่ 2.4 กระบวนการกระตุ้นและกระบวนการคืนสถานะพื้น

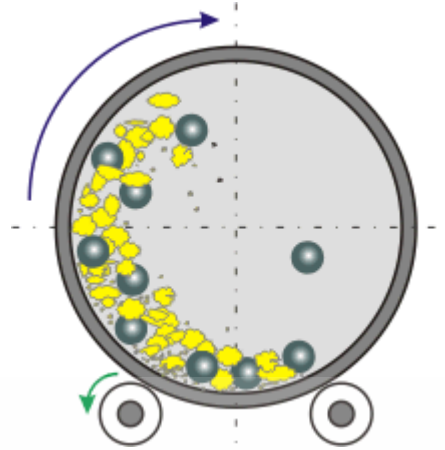
พลังงานแสง ซึ่งเป็นแนวคิดที่อยู่บนพื้นฐานของโครงสร้างอะตอมที่ได้รับการยอมรับกันอย่างกว้างขวางว่า อะตอมมีระดับพลังงานเป็นชั้น การรับหรือคายพลังงานของอะตอมมีค่าเฉพาะสัมพันธ์กับค่าระดับพลังงาน โดยการเปล่งแสงเป็นกระบวนการเรืองแสงที่เกิดจากอะตอมหรือโมเลกุลถูกกระตุ้นโดยการดูดกลืนรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า แล้วกลับสู่สถานะพื้นโดยปล่อยพลังงานส่วนเกินในรูปของโฟตอน ถ้าการปลดปล่อยแสงเกิดขึ้นเกือบทันที ใช้เวลา 10^{-5} วินาที หรือน้อยกว่า เรียกว่า การวาวแสง หรือ ฟลูออเรสเซนซ์ แต่ถ้าการปลดปล่อยแสงใช้เวลาในการเกิดมากเป็นนาที่หรือชั่วโมง เรียกว่า การเรืองแสง หรือ ฟอสฟอเรสเซนซ์ ดังแสดงในภาพที่ 2.4

2.5 กระบวนการเตรียมสารด้วยกระบวนการบดสารโดยใช้ลูกบด (Ball-milling process)

Ball-milling process เป็นวิธีการบดสารประเภทหนึ่งที่ใช้สารมีขนาดเล็กกลบโดยใช้ลูกบดแบบกลม (Ball) เป็นตัวบดสาร ตามปกติแล้วจะทำด้วยเซรามิก โลหะ เหล็ก ซึ่งขนาดของลูกบดที่ใช้จะขึ้นอยู่กับชนิดและขนาดของสารที่นำมาบด สำหรับการบดที่ต้องการขนาดของสารแบบหยาบควรใช้ลูกบดขนาดใหญ่ ส่วนลูกบดขนาดเล็กเหมาะกับการบดที่ต้องการสารที่มีขนาดละเอียด การบดโดยใช้ Ball-milling process นี้สามารถบดได้ละเอียดถึง 200-325 เมช (mesh) และอาจทำได้ถึง 5 ไมครอน (micron) สารที่จะบดเข้ากระบวนการนี้มักเป็นวัสดุของแข็ง สารเคมี สีย้อม และเซรามิก รวมทั้งโลหะบางประเภท หรือแร่ที่ผ่านการย่อยครั้งที่หนึ่งและครั้งที่สองมาแล้ว โดยจะบรรจุสารตั้งต้นพร้อมกับลูกบดลงในขวดทรงกระบอก และนำขวดทรงกระบอกนี้ไปวางบนแท่นที่มีการหมุนด้วยอัตราเร็วคงที่ เพื่อให้ลูกบดกระทบกับสาร และเป็นการผสมสารให้เข้ากันอีกด้วยซึ่งมีการทำงานดังภาพที่ 2.5

หลักการการทำงานของ Ball-milling process จะเริ่มขึ้นเมื่อมีการหมุน ตัวลูกบดจะเคลื่อนที่ขึ้นไปตามผนังของขวดทรงกระบอกจนถึงจุดหนึ่งแล้วจะตกลงมา โดยปกติแล้วในการบดจะเกิดจากแรง 2 แรงด้วยกันคือ แรงเหวี่ยง (Centrifugal force) ซึ่งจะทำให้สารที่อยู่ภายใน รวมถึงลูกบดด้วย จะกิ้งตัวเกาะติดกับผนัง แต่เนื่องจากแรงดึงดูดของโลกทำให้ตกลงมาตรงส่วนล่างสุด และอีกแรงหนึ่งเกิดจากลูกบดภายในขวดทรง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 2.5 การทำงานด้วยวิธีบดสารโดยใช้ลูกบด (Ball-milling process)

กระบอก จึงทำให้เกิดการบดขึ้น ซึ่งจะควบคุมแรงทั้งสองนี้ได้โดยการปรับความเร็วรอบในการหมุนแกนของขวดทรงกระบอก

ความเร็ววิกฤต (Critical speed) คือ ความเร็วในการหมุนของตัวหม้อบดที่มีผลต่อขนาดของสารที่บดได้และการสึกหรอของหม้อบด ถ้าหมุนเร็วจะทำให้เกิดการบดได้ในอัตราสูงจากแรงกระแทก (Shear impact) โดยการตกตัวของลูกบดที่อยู่ภายใน แต่ถ้าช้าเกินไปจะเกิดเฉพาะการขัดถู ความเร็วที่เหมาะสมคือความเร็วที่แรงเหวี่ยงและแรงดึงดูดกระทำต่อสารอยู่ในภาวะสมดุลหากเกินกว่านี้จะทำให้สารเกิดการเหวี่ยงตัวไปติดอยู่กับผนังภายในหม้อบด (Shell liner) ซึ่งก็คือความเร็ววิกฤต (Critical speed) นั่นเอง โดยทั่วไปแล้วจะหาความเร็ววิกฤตได้จากสมการ

$$n_c = \frac{42.23}{\sqrt{D}}$$

(2.1)

เมื่อ n_c = ความเร็ววิกฤต (รอบต่อนาที)

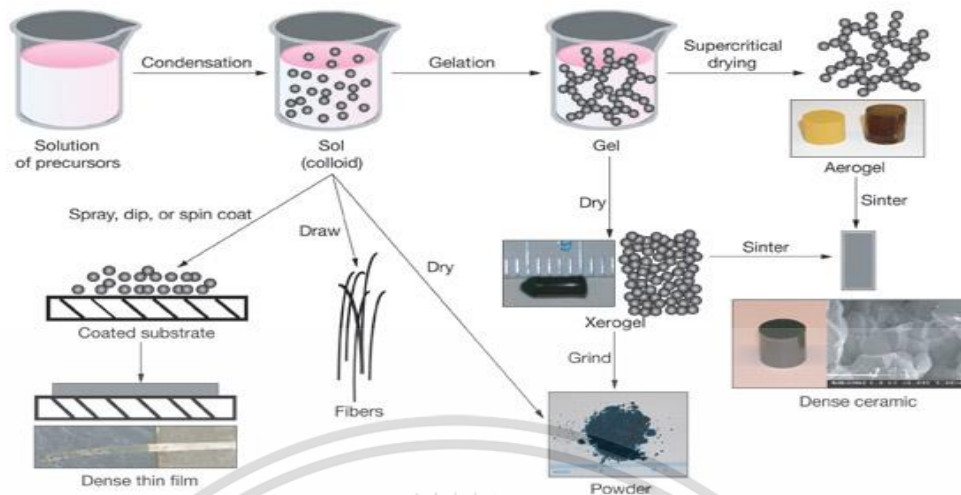
D = เส้นผ่าศูนย์กลางภายในขวดทรงกระบอก (เมตร)

2.6 วิธีการโซลเจล (Sol-gel method)

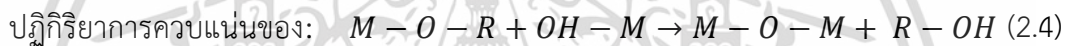
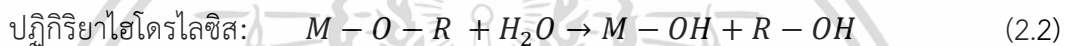
การเตรียมสารละลายโซลเจลจะเป็นการเตรียมสารที่ต้องการและกวนให้เข้ากันโดยใช้เครื่องกวนสารพร้อมทั้งให้ความร้อนเพื่อที่จะทำให้สารแตกตัวและเกิดการรวมตัวเป็นพันธะ เพื่อให้เป็นสารตัวใหม่ตามที่ต้องการ ซึ่งวิธีสารละลายโซลเจลนี้มีขั้นตอนในการเตรียมสารที่ไม่ยุ่งยาก สามารถทำในระบบที่ไม่ใช้ระบบสุญญากาศได้ สามารถควบคุมปริมาณการเจือสารและใช้ต้นทุนต่ำเมื่อเตรียมสารเรียบร้อยแล้วจะมีเทคนิคที่นำสารที่เตรียมได้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมฟิล์มบาง อาทิเช่น การหมุนเคลือบ การจุ่มเคลือบ และการพ่นเคลือบ เป็นต้น หรือเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ให้อยู่ในรูปของผงหรืออนุภาคในระดับเล็กที่มีความสม่ำเสมอทางโครงสร้างได้อีกด้วย โดยปฏิกิริยากระบวนการโซล-เจลในขั้นตอนต่าง ๆ และผลิตภัณฑ์จากกระบวนการโซลเจลแสดงในภาพที่ 2.6

ปฏิกิริยาที่สำคัญในกระบวนการโซลเจลประกอบไปด้วย 3 ปฏิกิริยาที่สำคัญ คือ ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ปฏิกิริยาการควบแน่นของน้ำ (Water condensation) และปฏิกิริยาการควบแน่นของแอลกอฮอล์ (Alcohol condensation) ดังสมการที่ 2.2 – 2.4

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 2.6 วิธีการเตรียมสารละลายด้วยวิธีสารละลายโซลเจล



แอลกอฮอล์

จากสมการจะเห็นได้ว่ามีปัจจัยที่สำคัญที่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยา นั่นคือ ค่าความเป็นกรด-เบส ตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนระหว่างน้ำและสารตั้งต้น และอุณหภูมิ ดังนั้นในสภาวะและเงื่อนไขที่แตกต่างกัน จะส่งผลต่อโครงสร้างและสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่แตกต่างกัน [13]

2.7 การทบทวนวรรณกรรม

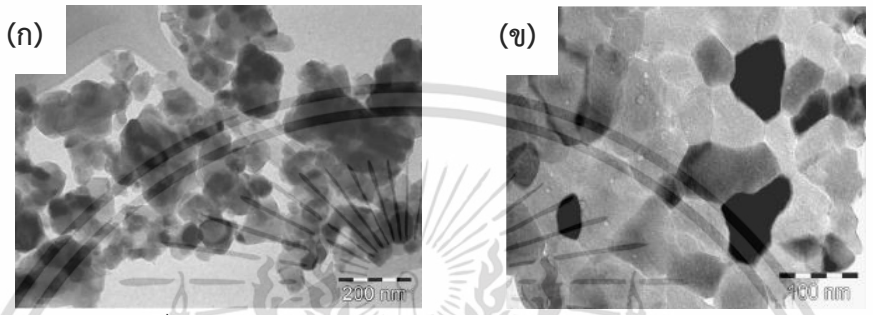
งานวิจัยในปัจจุบันได้มีการศึกษาและสังเคราะห์วัสดุโลหะทรานซิชันออกไซด์เชิงซ้อนในโครงสร้างสปิเนลอยู่เป็นจำนวนมาก ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้รวบรวมงานวิจัยอื่นๆ ที่ได้มีการศึกษาวิธีการสังเคราะห์ รวมไปถึงการนำไปประยุกต์ใช้ เพื่อเป็นการศึกษาขั้นต้นประกอบในการทำงานวิจัยนี้ รวมถึงความเป็นไปได้และประโยชน์ในการใช้งานจากโครงสร้างที่ต้องการศึกษา ซึ่งจากการทบทวนบทความวิจัยพบว่า การสังเคราะห์วัสดุโลหะทรานซิชันออกไซด์เชิงซ้อนในโครงสร้างสปิเนลที่มีการเจือด้วยอะตอมของธาตุต่างๆ จะสามารถเพิ่มประสิทธิภาพการทำงานของวัสดุได้โดยเฉพาะสมบัติทางแสง รวมทั้งยังเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมอีกด้วย อาทิเช่น

I. Mindru และผู้ร่วมวิจัย [14] ได้ทำการวิจัยและเผยแพร่โครงสร้างสปิเนลนั้นสามารถใช้เป็นวัสดุเปล่งแสงได้ โดยได้ทำการสังเคราะห์วัสดุสปิเนลโคบอลออลูมินेट (Cobalt-aluminate; $CoAl_2O_4$) ด้วยกระบวนการการสังเคราะห์การย่อยสลายด้วยความร้อนของ polynuclear multimetallic compounds โดยใช้ลิแกนด์ที่เป็นไอออนของทาร์ทาเรตและกลูโคเนต พบว่า การสังเคราะห์สารทั้ง 2 แบบนี้ทำให้เกิดเป็นวัสดุสปิเนลโคบอลออลูมินेट มีขนาดผลึกประมาณ 50-60 นาโนเมตร แสดงในภาพที่ 2.7 และยืนยันผลการเป็นผลึกโครงสร้างสปิเนลหลังจากผ่านกระบวนการเผา ณ อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียสด้วยผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในภาพที่ 2.8 ส่วนผลการวัดการเปล่งแสงของวัสดุได้ทำการตรวจวัดโดยนำวัสดุสปิเนลโคบอลออลูมินेटฉายแสงกระตุ้นที่ความยาวคลื่น 400 และ 475 นาโนเมตรดังแสดงผลในภาพที่ 2.9 จะเห็นได้ว่า เมื่อมีการกระตุ้นภายใต้ความยาวคลื่น 400 นาโนเมตร จะมีฟิสิกการ

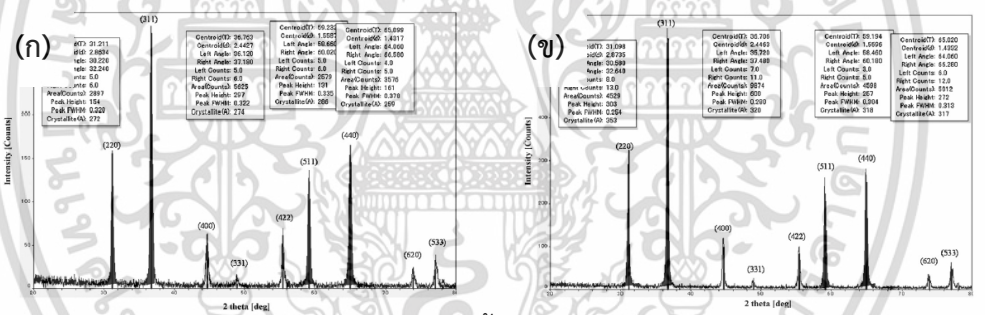
ไม่ว่าการณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เปล่งแสงที่ 600 นาโนเมตร ส่วนการกระตุ้นภายใต้ความยาวคลื่น 475 นาโนเมตร จะมีพีคการเปล่งแสงที่ 710 นาโนเมตร โดยเป็นการเปล่งแสงในย่านที่ตามองเห็น ซึ่งเกิดจากการส่งผ่านพลังงานไปยังระดับชั้นที่ต่ำกว่าของไอออน Co^{2+} ณ ตำแหน่งเตตระฮีดรอลภายในโครงสร้างสปีเนล

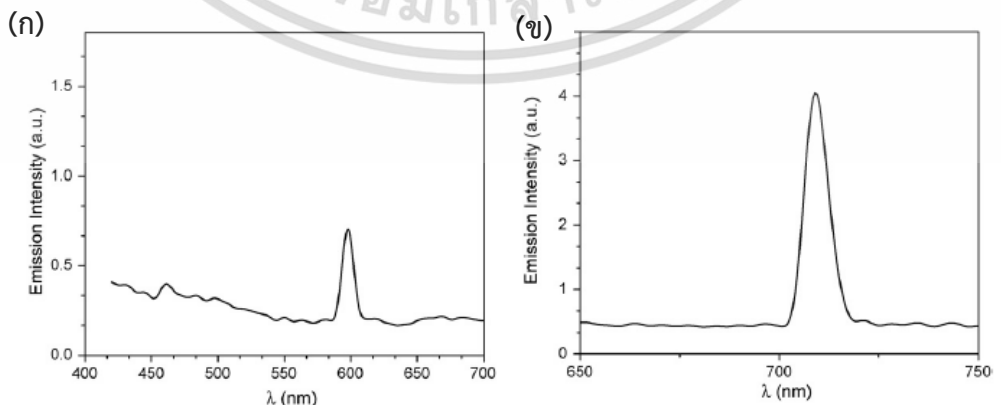
W.A.I. Tabaza และคณะวิจัย [15] ได้ทำการสังเคราะห์วัสดุโครงสร้างสปีเนลของแมกนีเซียมอลูมิเนต (Magnesium Aluminate; $MgAl_2O_4$) ที่เจือด้วยธาตุซีลีเนียม (Ce) ด้วยกระบวนการเผาไหม้เพื่อใช้เป็นวัสดุเปล่งแสง โดยสารตั้งต้นที่ใช้คือ หมุนไนเตรดของแมกนีเซียมและอลูมิเนียม ซึ่งพบว่า ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีโครงสร้างสปีเนลของแมกนีเซียมอลูมิเนตแม้จะเป็นสารที่ได้จากการกระบวนการสังเคราะห์สารที่ผ่านการเผา



ภาพที่ 2.7 ภาพถ่ายจากเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของวัสดุสปีเนลโคบอลอลูมิเนตโดยใช้ลิแกนด์ของ (ก) ไอออนของทาร์ทาเรต และ (ข) ไอออนของกลูโคเนต

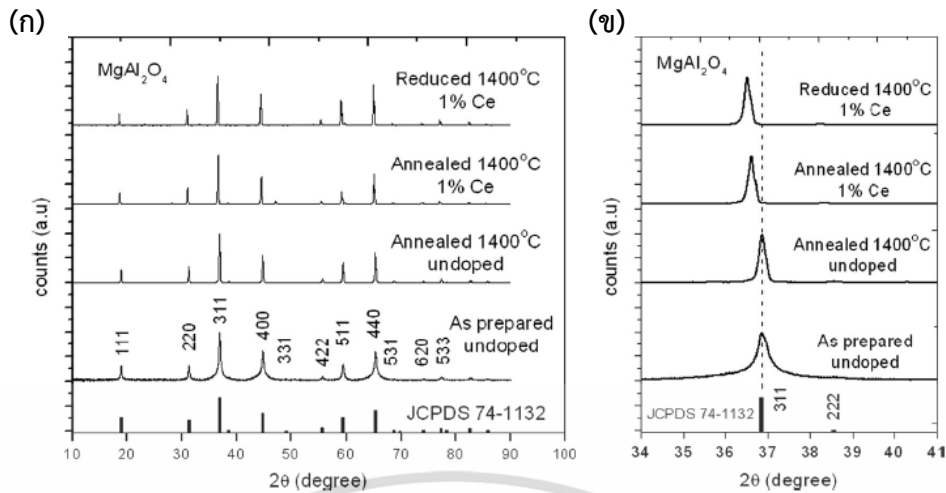


ภาพที่ 2.8 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของวัสดุสปีเนลโคบอลอลูมิเนตโดยใช้ลิแกนด์ของ (ก) ไอออนของทาร์ทาเรต และ (ข) ไอออนของกลูโคเนต หลังผ่านการเผา ณ อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส

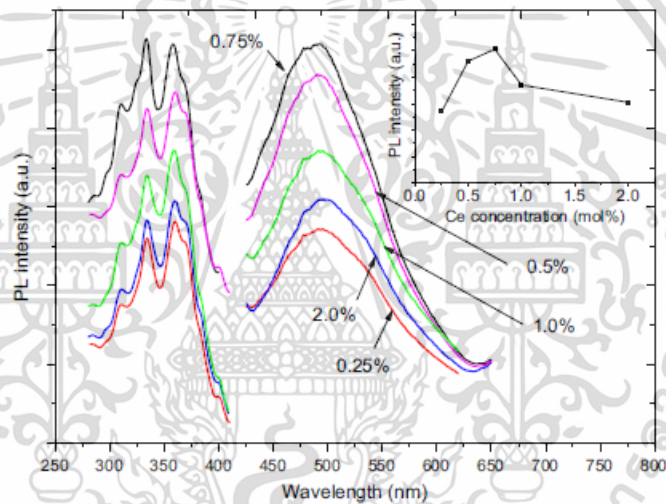


ภาพที่ 2.9 ผลการวิเคราะห์การเปล่งแสงของวัสดุสปีเนลโคบอลอลูมิเนตภายใต้การกระตุ้นด้วยความยาวคลื่น (ก) 400 นาโนเมตร และ (ข) 475 นาโนเมตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



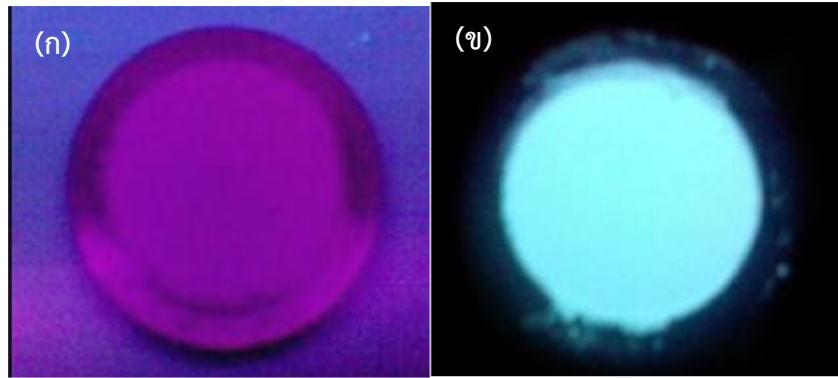
ภาพที่ 2.10 (ก) ผลการวิเคราะห์ XRD ของวัสดุเปล่งแสงสปิเนลของแมกนีเซียมอลูมิเนียมและ (ข) รายละเอียดเพิ่มเติมของระนาบ 311



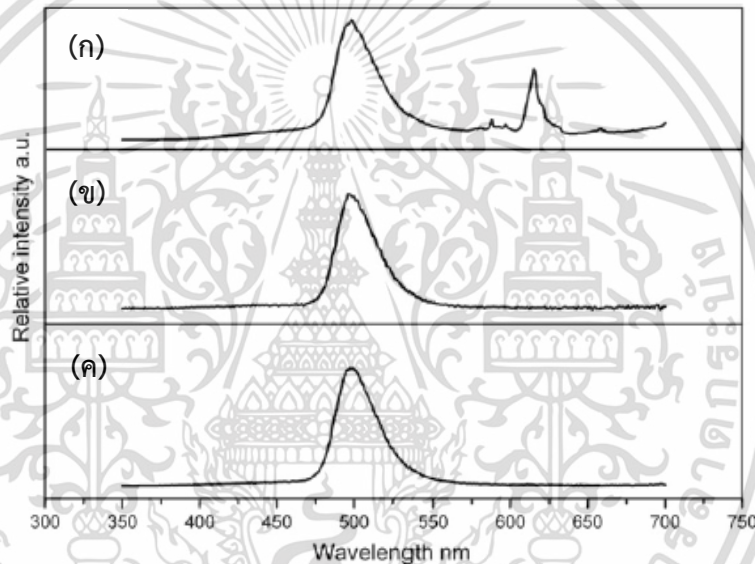
ภาพที่ 2.11 สเปกตรัมการเปล่งแสงของ $MgAl_2O_4:Ce^{3+}$ ภายใต้การเผาใน 4 เฟอร์เซ็นต์ของแกส

ที่อุณหภูมิสูง และสารที่เจือด้วยธาตุซีลีเนียมดังแสดงในภาพที่ 2.10 พบเพียงว่ามีการเลื่อนของพีคที่ระนาบผลึก 311 เมื่อมีการเจือธาตุซีลีเนียมลงไป ซึ่งชี้ให้เห็นว่า มีการแทนที่อะตอมของธาตุซีลีเนียมลงไปในโครงสร้างของแมกนีเซียมอลูมิเนียม ปริมาณการเจือธาตุซีลีเนียมที่เหมาะสมที่ทำให้แมกนีเซียมอลูมิเนียมมีการเปล่งแสงสีเขียวที่มีความเข้มสูงที่สุดเท่ากับ 0.75% ดังแสดงในภาพที่ 2.11 ซึ่งผลไฮโดรเจนในแกสออกอน ณ อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมงที่ได้จะต้องเกิดจากการนำสารไปเผาภายใต้ 4 เฟอร์เซ็นต์ของแกสไฮโดรเจนในแกสออกอน ณ อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง เนื่องจากเป็นเงื่อนไขที่ทำให้เกิด Ce^{3+} ส่งผลให้สามารถเกิดการเปล่งแสงได้

J. Zhang และผู้ร่วมวิจัย [16] ได้ทำการสังเคราะห์วัสดุเปล่งแสงโครงสร้างสปิเนล ของแมกนีเซียมสแตเนตด้วยการเจือธาตุยูเรเนียม ($Mg_2SnO_4:Eu^{3+}$) ผ่านกระบวนการผสมทางกายภาพ (Solid State Reaction) พบว่า เมื่อทำการกระตุ้นสารตัวอย่างด้วยรังสีอัลตราไวโอเล็ต ณ ความยาวคลื่น 254 นาโนเมตร จะทำให้สาร $Mg_2SnO_4:Eu^{3+}$ ปรากฏสีแดง แต่เมื่อหยุดการกระตุ้นด้วยรังสีอัลตราไวโอเล็ต จะทำให้สารตัวอย่างเปล่งแสงสีเขียวออกมาอย่างชัดเจนดังแสดงในภาพที่ 2.12 โดยการเปล่งแสงสีต่างๆ ของผลิตภัณฑ์เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



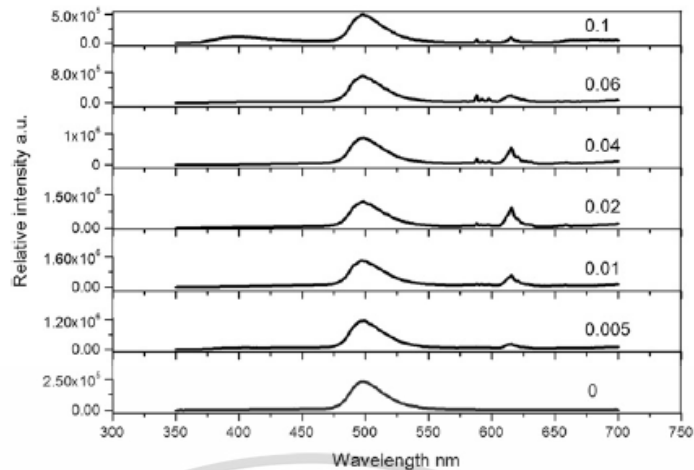
ภาพที่ 2.12 ภาพถ่ายแสดงการเปล่งแสงของวัสดุโครงสร้างสปีเนลของแมกนีเซียมสแตเนตด้วยการเจือธาตุยูเรเนียม ($\text{Mg}_2\text{SnO}_4:\text{Eu}^{3+}$) (ก) ภายใต้การกระตุ้นด้วยรังสีอัลตราไวโอเล็ต และ (ข) การเปล่งแสงหลังจากการหยุดกระตุ้นด้วยรังสีอัลตราไวโอเล็ต



ภาพที่ 2.13 ผลการวัดการเปล่งแสงของวัสดุโครงสร้างสปีเนลของแมกนีเซียมสแตเนตด้วยการเจือธาตุยูเรเนียม ($\text{Mg}_2\text{SnO}_4:\text{Eu}^{3+}$) (ก) ภายใต้การกระตุ้นด้วยรังสีอัลตราไวโอเล็ต (ข) การเปล่งแสงหลังจากการหยุดกระตุ้นด้วยรังสีอัลตราไวโอเล็ต และ (ค) การเปล่งแสงอย่างต่อเนื่องหลังจากการหยุดกระตุ้นด้วยรังสีอัลตราไวโอเล็ต

$\text{Mg}_2\text{SnO}_4:\text{Eu}^{3+}$ สามารถอธิบายได้จากผลการวัดการเปล่งแสง ซึ่งแบ่งการเปล่งแสงออกเป็น 2 ช่วง คือ ในช่วงความยาวคลื่น 498 นาโนเมตร เป็นการเปล่งแสงสีเขียวที่เกิดจากสารหลัก Mg_2SnO_4 ส่วนการเปล่งแสงสีแดงที่ความยาวคลื่น 616 นาโนเมตร เป็นการเปล่งแสงของสารเจือ Eu^{3+} ดังแสดงในภาพที่ 2.13 และเมื่อมีการหยุดกระตุ้นด้วยรังสีอัลตราไวโอเล็ตแล้ว สารตัวอย่างยังคงสามารถเปล่งแสงต่อไปได้อีก เนื่องมาจากการสร้างแถบช่องว่างของอิเล็กตรอนรวมถึงการปรากฏของ oxygen vacancy ในโครงสร้างของสารหลัก ซึ่งเป็นผลมาจากการเจือ Eu^{3+} จึงทำให้มีการกักเก็บพลังงานในการเปล่งแสงได้ดียิ่งขึ้น จากนั้นคณะผู้วิจัยได้ทำการศึกษาการเจือปริมาณของสารเจือ Eu^{3+} ในช่วงความเข้มข้น 0-0.1 พบว่า เมื่อทำการวัดการเปล่งแสงภายใต้การกระตุ้นด้วยรังสีอัลตราไวโอเล็ต การเปล่งแสงสีเขียวจะเพิ่มมากขึ้นตามปริมาณการเจือ Eu^{3+} และมีความเข้มสูงสุดที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

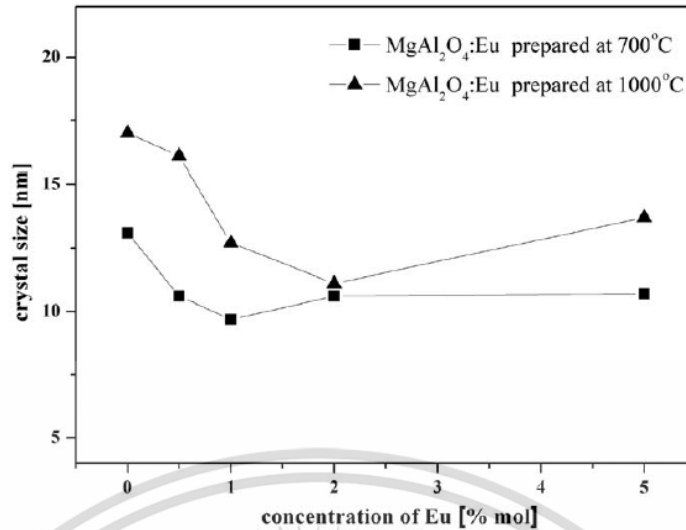


ภาพที่ 2.14 ผลการเปรียบเทียบการวัดการเปล่งแสงของวัสดุโครงสร้างสปีเนลของแมกนีเซียมสแตนด์ด้วย การเจือฮาตุยูเรเนียม ($\text{Mg}_2\text{SnO}_4:\text{Eu}^{3+}$) ที่ปริมาณของสารเจือต่างๆ ภายใต้การกระตุ้นด้วย รังสีอัลตราไวโอเล็ต

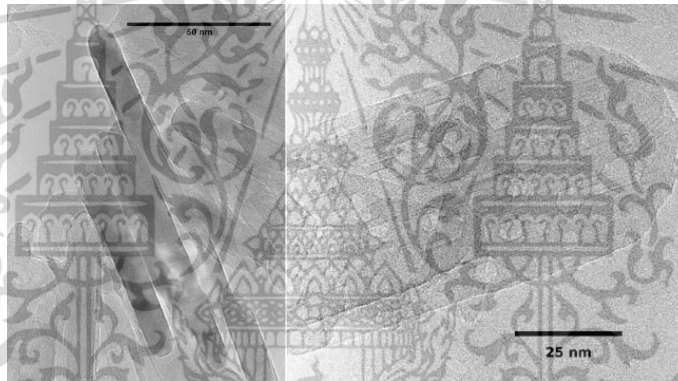
Eu^{3+} เท่ากับ 1 เปอร์เซ็นต์โมล ส่วนการเปล่งแสงสีแดงจะเพิ่มมากขึ้นตามปริมาณการเจือ Eu^{3+} เช่นเดียวกัน และมีความเข้มสูงสุดที่ Eu^{3+} เท่ากับ 2 เปอร์เซ็นต์โมล ดังแสดงในภาพที่ 2.14

R.J. Wiglusz และคณะ [17] ได้ทำการศึกษาการเตรียมวัสดุสปีเนลแมกนีเซียมอลูมินาที่เจือด้วย ไอออนยูโรเปียม ($\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$) ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลร่วมกับคลื่นไมโครเวฟ จากการทดลองพบว่า ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้นั้นจะมีโครงสร้างเป็นสปีเนลได้หลังจากการเผา ณ อุณหภูมิสูง โดยในงานวิจัยนี้ได้เผา ผลิตภัณฑ์ ณ อุณหภูมิ 700 และ 1000 องศาเซลเซียส ซึ่งขนาดของผลึกจะเท่ากับ 11 และ 14 นาโนเมตร ตามลำดับอุณหภูมิในการเผา ส่วนการเพิ่มปริมาณสารเจือของไอออนยูโรเปียมจะพบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณ สารเจือเพิ่มมากขึ้นจะส่งผลให้ขนาดผลึกของสารลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุสปีเนลแมกนีเซียมอลูมินาเดิม ดังแสดงในภาพที่ 2.15 และเมื่อทำการวิเคราะห์สารตัวอย่างด้วยเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านที่ เจื่อนไซ $\text{MgAl}_2\text{O}_4:0.5\%\text{Eu}^{3+}$ ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส จะได้โครงสร้างที่เป็นแผ่นเพลทในระดับนาโน มีความยาว 75 นาโนเมตร และหนา 10 นาโนเมตร ภายในประกอบไปด้วยจุดบกพร่องหรือรูพรุนที่เป็น โครงสร้างเฮกซะโกนอลอีกด้วยดังภาพที่ 2.16 ด้วยสาเหตุนี้จึงทำให้ขนาดผลึกจากการคำนวณและภาพถ่ายมี ค่าไม่เท่ากันเนื่องมาจากการเกิดรูพรุนที่พื้นผิวของสารตัวอย่าง ส่วนการศึกษาการเปล่งแสงของสาร $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ จะกระทำภายใต้อุณหภูมิ 77 องศาเคลวิน ซึ่งจะแสดงการเปล่งแสงที่เกิดจากการส่งผ่าน พลังงานในระดับชั้นย่อยจาก D ไป F โดยจะมีการเปล่งแสงสีแดงอย่างชัดเจนในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 600 นาโนเมตร ดังภาพที่ 2.17 จากภาพจะเห็นได้ว่า สาร $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ ที่ผ่านการเผา ณ อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียสจะให้ค่าความเข้มแสงที่สูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับสารที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เนื่องจากรัศมีอะตอมของยูโรเปียมที่ใหญ่กว่าอะตอมของแมกนีเซียมและอลูมิเนียมมาก ดังนั้น ณ อุณหภูมิต่ำ ส่งผลให้เกิดการรวมตัวของยูโรเปียมบนพื้นผิวของสารทำให้เกิดการเปล่งแสงได้น้อย แต่จะทำให้เปล่งแสง ได้มากขึ้นเมื่อมีการเพิ่มปริมาณยูโรเปียม ส่วนที่อุณหภูมิสูงจะเกิดการเปล่งแสงได้ดีกว่า เนื่องจากไอออนของยู โรเปียมสามารถเข้าไปแทนที่อะตอมของแมกนีเซียมในโครงสร้างหลักได้ โดยยังทำให้โครงสร้างสมมาตรอยู่ จึง ส่งผลสารตัวอย่าง ณ เจื่อนไซนี้สามารถเปล่งแสงได้ดี

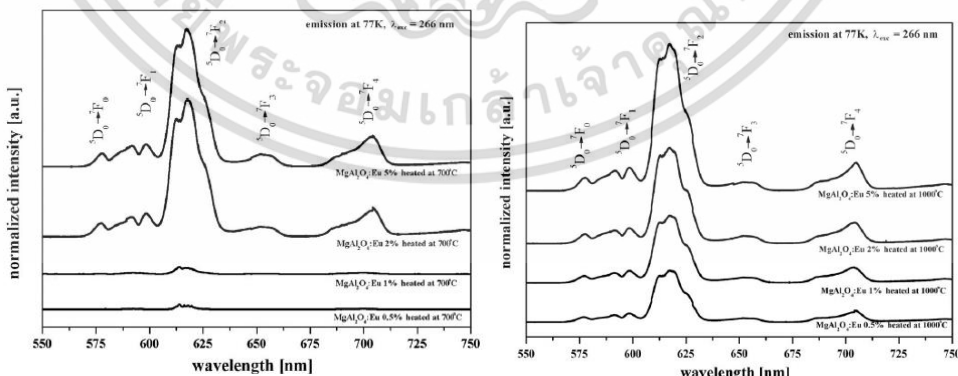
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 2.15 ขนาดผลึกของวัสดุสปีเนลแมกนีเซียมอลูมิเนียมเมื่อเพิ่มปริมาณสารเจือของไอออนยูโรเปียม หลังจากการเผา ณ อุณหภูมิ 700 และ 1000 องศาเซลเซียส

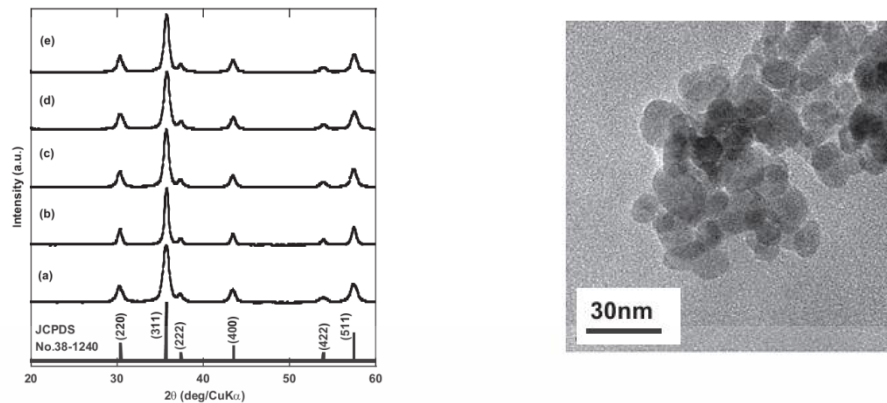


ภาพที่ 2.16 ภาพถ่ายจากเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของวัสดุสปีเนลแมกนีเซียมอลูมิเนียมโดยมี ปริมาณสารเจือของไอออนยูโรเปียม 0.5% หลังจากการเผา ณ อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส



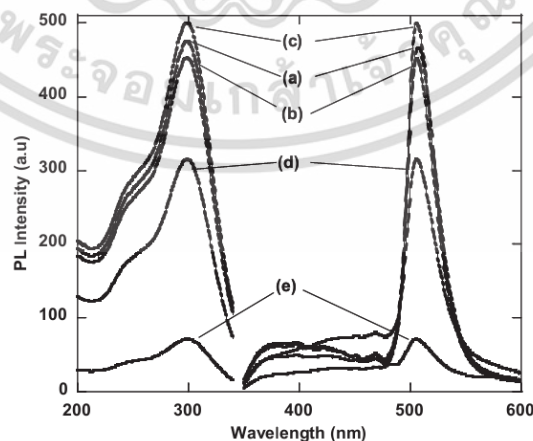
ภาพที่ 2.17 ผลการเปรียบเทียบการวัดการเปล่งแสงของวัสดุโครงสร้างสปีเนลของแมกนีเซียมอลูมิเนียมด้วยการเจือไอออนยูโรเปียมที่ปริมาณของสารเจือต่างๆ ภายใต้อุณหภูมิในการเผา (ก) 700 และ (ข) 1000 องศาเซลเซียส ณ การกระตุ้นด้วยความยาวคลื่น 266 นาโนเมตร ณ อุณหภูมิ 77 องศาเคลวิน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



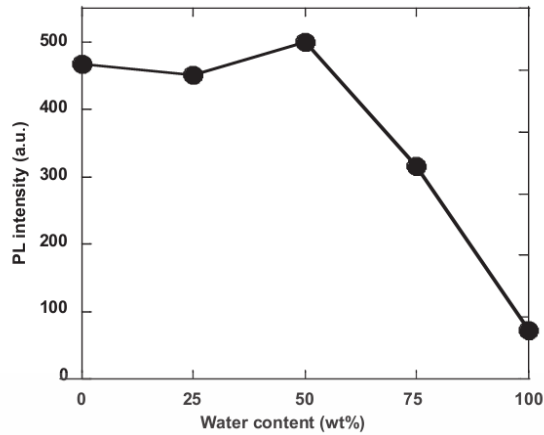
ภาพที่ 2.18 (ก) ผลการวิเคราะห์ด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในตัวทำละลาย 1,4-butanediol ต่อหน้าที่อัตราส่วน 100:0 (ZM-0) 75:25 (ZM-25) 50:50 (ZM-50) 25:75 (ZM-75) และ 0:100 (ZM-100) และ(ข) ขนาดอนุภาคของวัสดุ $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$

Masahiro Takesada และคณะ [18] ได้ทำการวิเคราะห์วัสดุเรืองแสงซิงค์แกเลต (Zinc gallate; ZnGa_2O_4) ที่เจือด้วยไอออนของแมงกานีส (Mn^{2+}) โดยเตรียมจากกระบวนการ solvothermal โดยใช้ตัวทำละลาย 1,4-butanediol ผสมกับน้ำ โดยปรับอัตราส่วนระหว่างน้ำและตัวทำละลาย 1,4-butanediol ให้แตกต่างกันเพื่อดูผลการเรืองแสงของวัสดุ จากผลการทดลองจะพบว่า วัสดุ $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ จะมีโครงสร้างผลึกแบบสปินเนล (spinel structure) โดยวิเคราะห์จากผลการวิเคราะห์ด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และอ้างอิงจาก JCPDS No. 38-1240 ส่วนขนาดของอนุภาคของวัสดุอยู่ในช่วง 10-13 นาโนเมตร โดยผลของตัวทำละลาย 1,4-butanediol มีได้ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของวัสดุ $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ ดังแสดงในภาพที่ 2.18 ส่วนผลของการเรืองแสงจะพบว่า วัสดุ $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ จะมีการเรืองแสงในช่วงความยาวคลื่น 505 นาโนเมตร ซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนแปลงของไอออน Mn^{2+} จากระดับชั้น ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ ส่วนพีคการเรืองแสงที่ความยาวคลื่น 245 นาโนเมตร จะสัมพันธ์กับการถ่ายเทประจุระหว่าง O^{2-} ไปยัง Ga^{3+} ดังแสดงในภาพที่ 2.19 เมื่อนำพีคการเรืองแสงของวัสดุ $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ ที่ 505 นาโนเมตรแสดงผลในภาพที่ 2.20 มาทำการวิเคราะห์เพื่อ



ภาพที่ 2.19 ผลการเรืองแสงของวัสดุ $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ ในตัวทำละลาย 1,4-butanediol ต่อหน้าที่เงื่อนไข ZM-0 ZM-25 ZM-50 ZM-75 และ ZM-100

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 2.20 การเปลี่ยนแปลงความเข้มของการเรืองแสงของวัสดุ $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ ที่ความยาวคลื่น 505 นาโนเมตรในเงื่อนไขอัตราส่วนของตัวทำละลาย 1,4-butanediol ต่อน้ำที่แตกต่างกัน ภายใต้การใช้พลังงานการกระตุ้น 295 นาโนเมตร

หาอัตราส่วนที่ดีที่สุดของตัวทำละลายและน้ำในขั้นตอนการสังเคราะห์สาร พบว่า ที่อัตราส่วน 50:50 ของน้ำและตัวทำละลาย 1,4-butanediol ให้ความเข้มแสงในการเรืองแสงมากที่สุด แต่เมื่อทำการเพิ่มปริมาณน้ำมากขึ้น จะส่งผลให้ค่าความเข้มแสงในการเรืองแสงลดลง

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมีและอุปกรณ์

3.1.1 สารเคมี

- ซิงค์คลอไรด์ ($ZnCl_2$; Ajax)
- อลูมิเนียมคลอไรด์เฮกซะไฮเดรต ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$; Ajax)
- ซิงค์ออกไซด์ (ZnO ; Ajax)
- อลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3 ; Ajax)
- แชนมาเรียมออกไซด์ (Sm_2O_3 ; Ajax)
- โลหะแชนมาเรียม (Sm metal)
- สารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH ; 30% PA-ACS)
- เอทานอล
- น้ำปilotประจุ

3.1.2 อุปกรณ์

- เครื่องชั่งสาร 3 ตำแหน่ง
- เครื่องแก้ว เช่น ปีกเกอร์ กระจกตวง
- เครื่องปั่นกวนสารโดยใช้แท่งแม่เหล็ก
- เครื่องวัดความเร็วรอบสูง
- เครื่องหมุนสายพานสำหรับบด
- หม้อบดพลาสติกขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 4.8 เซนติเมตร สูง 6 เซนติเมตร
- หม้อบดเซอร์โคเนีย
- ลูกบดเซอร์โคเนียออกไซด์ (Zirconia Oxide; ZrO_2) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2 และ 5 มิลลิเมตร
- กระดาษกรองสาร
- คูชิเปิล
- เตาอบความร้อน
- เตาเผา
- ครกบด

3.2 ขั้นตอนการดำเนินงาน

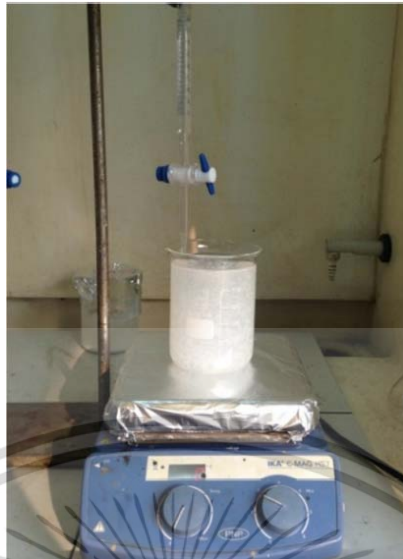
3.2.1 กระบวนการสังเคราะห์ซิงค์ลูมินเนตที่เจือด้วยธาตุกลุ่มแลนทาไนด์ด้วยวิธีพื้นฐานโซล-เจล ร่วมกับกระบวนการบดด้วยลูกบด

การสังเคราะห์ซิงค์ลูมินเนตเตรียมด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วม โดยใช้ซิงค์คลอไรด์และอลูมิเนียมคลอไรด์เฮกซะไฮเดรตเป็นสารตั้งต้น จากนั้นทำการหยดสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ซึ่งทำหน้าที่ในการเป็นตัวที่ทำให้เกิดการตกตะกอน โดยกระบวนการในการสังเคราะห์มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

- 1) เตรียมสารละลายโดยซิงค์คลอไรด์ 0.1 โมลาร์ และอะลูมิเนียมคลอไรด์ 0.2 โมลาร์ ในน้ำปilot ประจุ 500 มิลลิลิตร จากนั้นปั่นกวนสารละลายที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้นำไปเผยแพร่ขอสงวนสิทธิ์ในการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 3.1 กระบวนการการตกตะกอนของซิงค์ออลูมิเนต



ภาพที่ 3.2 เครื่องหมุนสายพานสำหรับบด

- 2) หยดแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ในสารละลายข้อที่ 1) เพื่อให้เกิดการตกตะกอน โดยหยดครั้งละ 5 มิลลิลิตร แล้วบันทึกค่ากรด-เบส (pH) จนกระทั่งสารละลายมี pH 8 ดังที่แสดงในภาพที่ 3.1 จากนั้นทำการปั่นกวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที
- 3) นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปล้างด้วยน้ำปอดประจุ โดยใช้ระบบสูญญากาศช่วยในล้างตะกอน จนกระทั่ง pH เท่ากับ 7 หลังจากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส จนกระทั่งตะกอนแห้ง และทำการบดตะกอนให้เป็นผงละเอียด
- 4) นำผลิตภัณฑ์ไปเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

จากนั้นนำมาสังเคราะห์เพื่อให้เป็นวัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนโครงสร้างสปีเนลซิงค์ออลูมิเนตที่เจือด้วยธาตุกลุ่มแลนทาไนด์ด้วยกระบวนการบดด้วยลูกบด โดยธาตุกลุ่มแลนทาไนด์ที่เลือกมาทดสอบในการทดลองนี้คือ ธาตุแซมมาเรียม (Samarium: Sm) เนื่องจากเป็นธาตุที่มีความโดดเด่นในสมบัติการเปล่งแสง ดังนั้นจึงเป็นสารที่น่าสนใจในการนำมาทำวิจัยในครั้งนี้ ซึ่งสารตั้งต้นของสารเจือคือ แซมมาเรียมออกไซด์ โดยจะนำมาบดร่วมกับสารหลักวัสดุประกอบสปีเนลซิงค์ออลูมิเนตเป็นเวลา 18 ชั่วโมง โดยใช้เครื่องหมุนสายพานสำหรับบดที่ความเร็วรอบ 100 รอบต่อนาทีดังแสดงในภาพที่ 3.2 จากนั้นนำผงที่ได้จากการบดมาผ่านการเผา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2.2 กระบวนการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุกลุ่มแลนทาไนด์ด้วยกระบวนการปั่นกวทางกายภาพร่วมกับสารละลายกรด (Mechanical acidic treatment)

งานวิจัยส่วนนี้ศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์วัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนวัสดุหลักซิงค์ออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุกลุ่มแลนทาไนด์ด้วยกระบวนการปั่นกวทางกายภาพร่วมกับสารละลายกรด ในการสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์วัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนวัสดุหลักซิงค์ออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์จะทำการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการปั่นกวทางกายภาพร่วมกับสารละลายกรดโดยใช้สารตั้งต้นเป็นซิงค์ออกไซด์ อลูมิเนียมออกไซด์ แชมมาเรียมออกไซด์ และกรดซิตริก โดยกระบวนการในการสังเคราะห์มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

- 1) ทำการตวงกรดซิตริกปริมาตร 30 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส
- 2) ใส่สารตั้งต้นซิงค์ออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์ลงในสารละลายในข้อ 1)
- 3) กำหนดปริมาณของแชมมาเรียมออกไซด์ที่ใส่ลงในสารละลายเท่ากับ 0, 1 และ 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก
- 4) ทำการคนสารละลายที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสด้วยความเร็วที่ 100 รอบต่อนาทีจนกระทั่งสารละลายกรดระเหยออกจนหมด
- 5) นำผลิตภัณฑ์ในข้อ 4) อบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส จนกระทั่งตะกอนแห้ง และทำการบดตะกอนให้เป็นผงละเอียด
- 6) นำผลิตภัณฑ์ไปเผาที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

3.2.3 กระบวนการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุกลุ่มแลนทาไนด์ด้วยเครื่องบดพลังงานสูง ร่วมกับการเผาที่อุณหภูมิสูง

งานวิจัยส่วนนี้ศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์วัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนวัสดุหลักซิงค์ออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุกลุ่มแลนทาไนด์ด้วยกระบวนการบดพลังงานสูง (High energy ball milling) ในการสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์วัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนวัสดุหลักซิงค์ออกไซด์ อลูมิเนียมออกไซด์ แชมมาเรียมออกไซด์ และโลหะแชมมาเรียมเป็นสารตั้งต้น โดยกระบวนการในการสังเคราะห์มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

- 1) ทำการชั่งสารตั้งต้นซิงค์ออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์ลงในหม้อบดเซอร์โคเนีย
- 2) กำหนดปริมาณของแชมมาเรียมออกไซด์ที่ใส่ลงในสารละลายเท่ากับ 0, 0.5, 1 และ 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก
- 3) ทำการบดด้วยความเร็วรอบ 400 และ 710 รอบต่อนาที เป็นเวลา 4 ชั่วโมงในเครื่องบดพลังงานสูง ดังภาพที่ 3.3
- 4) นำผลิตภัณฑ์ไปเผาที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง
- 5) นำผงที่ได้ไปบดและเผาที่อุณหภูมิสูงอีก 2 ครั้ง



ภาพที่ 3.3 เครื่องบดพลังงานสูง

3.2.4 การวิเคราะห์ลักษณะของตัวอย่าง

3.2.4.1 วิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer; XRD)

เพื่อทำการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ รุ่น X'Pert PRO PANalytical และนำข้อมูลที่ได้สามารถนำไปคำนวณหาขนาดของผลึก โดยใช้สมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation) ดังแสดงในภาพที่ 3.4



ภาพที่ 3.4 เครื่องมือวิเคราะห์ด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

3.2.4.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning electron microscope; FE-SEM)

สัณฐานวิทยาและลักษณะพื้นผิวของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ จะทำการตรวจสอบโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด รุ่น Hitachi S-4700 ดังแสดงในภาพที่ 3.5 จากวิธีการวิเคราะห์ดังกล่าวสามารถประมาณขนาดของอนุภาคได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 3.5 เครื่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

3.2.4.3 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยรังสีอินฟราเรด (Fourier Transform Infrared Spectrometer; FT-IR)

โครงสร้างพันธะทางเคมีและหมู่ฟังก์ชันในสารตัวอย่าง สามารถวิเคราะห์โดยเครื่อง FTIR รุ่น UATR Two Perkin Elmer ดังแสดงในภาพที่ 3.6 เพื่อเป็นอีกหนึ่งการวิเคราะห์ที่สามารถยืนยันโครงสร้างทางเคมีในการเกิดอนุภาคซิงค์ออกไซด์ได้



ภาพที่ 3.6 เครื่องมือวิเคราะห์ FTIR

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2.4.3 การวิเคราะห์ทางแสงด้วยเครื่อง Fluorescence spectrometer

การวิเคราะห์สมบัติการเปล่งแสงในสารตัวอย่าง สามารถวิเคราะห์ได้โดยเครื่อง Fluorescence spectrometer รุ่น JASCO FP-8600 ดังแสดงในภาพที่ 3.7 เพื่อศึกษาอิทธิพลของการเจือโลหะแลนทาไนด์ที่อยู่วัสดุหลักซึ่งคือลูมิเนต



ภาพที่ 3.7 เครื่องมือวิเคราะห์ Fluorescence spectrometer

3.2.4.4 การวิเคราะห์โครงสร้างเชิงลึกด้วยวิธีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ X-ray absorption spectroscopy

การวิเคราะห์โครงสร้างเชิงลึกในสารตัวอย่างด้วยวิธีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ X-ray absorption spectroscopy (XAS) จะดำเนินการวิเคราะห์ ณ สถานีทดลองที่ 8 การดูดกลืนรังสีเอกซ์ สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) จ.นครราชสีมา เพื่อศึกษาอิทธิพลของการเจือโลหะแลนทาไนด์ที่กระทำต่อโครงสร้างวัสดุหลักซึ่งคือลูมิเนต โดยดำเนินการวิเคราะห์ที่ย่านพลังงานของ Zn K-edge และ Sm L_3 -edge ที่พลังงาน 9662 และ 6719 อิเล็กตรอนโวลต์



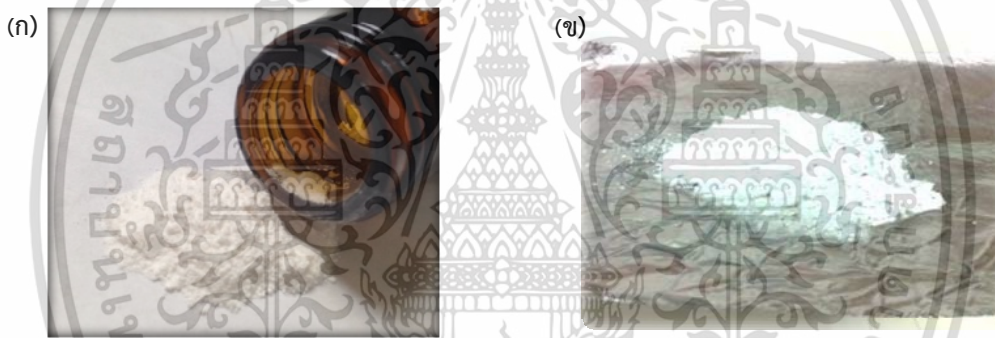
ภาพที่ 3.8 สถานีวิเคราะห์โครงสร้างเชิงลึกด้วยวิธีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ณ สถานีทดลองที่ 8

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4 ผลการวิจัย

4.1 ผลและการอภิปรายจากกระบวนการสังเคราะห์วัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนโครงสร้างสปีเนลซิงค์-อลูมิเนียมที่เจือด้วยธาตุกลุ่มแลนทาไนด์วิธีพื้นฐานโซล-เจลร่วมกับกระบวนการบดด้วยลูกบด

งานวิจัยส่วนนี้ศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์วัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนโครงสร้างสปีเนลซิงค์-อลูมิเนียมที่เจือด้วยธาตุกลุ่มแลนทาไนด์ด้วยวิธีพื้นฐานโซล-เจลร่วมกับกระบวนการบดด้วยลูกบด ในการสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์วัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนโครงสร้างสปีเนลซิงค์อลูมิเนียมจะทำการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซล-เจลผ่านกระบวนการตกตะกอนร่วม โดยให้เกิดปฏิกิริยาที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 8 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็นวัสดุประกอบสปีเนลซิงค์อลูมิเนียมจากกระบวนการโซล-เจลจะมีลักษณะเป็นผงสีขาวดังแสดงในภาพที่ 4.1 (ก) จากนั้นนำมาสังเคราะห์เพื่อให้เป็นวัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนโครงสร้างสปีเนลซิงค์อลูมิเนียมที่เจือด้วยธาตุกลุ่มแลนทาไนด์แชนมาเรียม ด้วยกระบวนการบดด้วยลูกบด ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็นวัสดุประกอบสปีเนลซิงค์อลูมิเนียมที่เจือด้วยธาตุแชนมาเรียมจะมีลักษณะเป็นผงสีขาว ไม่เปลี่ยนแปลงสีจากสารเดิมมากดังแสดงในภาพที่ 4.1 (ข)

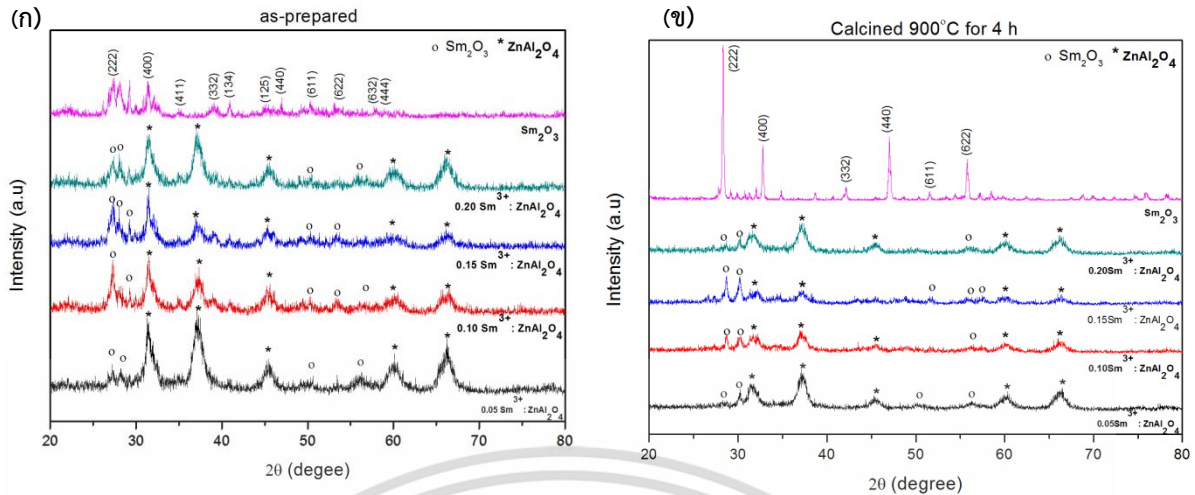


ภาพที่ 4.1 วัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนโครงสร้างสปีเนล (ก) ซิงค์อลูมิเนียม และ (ข) ซิงค์อลูมิเนียมเจือด้วยธาตุแชนมาเรียม

4.1.1 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างของวัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนโครงสร้างสปีเนลซิงค์-อลูมิเนียมที่เจือด้วยธาตุกลุ่มแลนทาไนด์วิธีพื้นฐานโซล-เจลร่วมกับกระบวนการบดด้วยลูกบด

การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของซิงค์อลูมิเนียมที่เจือด้วยธาตุแชนมาเรียมที่ได้จากกระบวนการสังเคราะห์ด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ดังภาพที่ 4.2 ในเงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณของสารเจือแชนมาเรียมคิดเป็นเปอร์เซ็นต์เท่ากับ 0.05 0.10 0.15 และ 0.20 พบว่า ก่อนการเผาผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ดังแสดงในภาพที่ 4.2 (ก) ปรากฏโครงสร้างผลึกของซิงค์อลูมิเนียมตรงกับตำแหน่งของ 2θ เท่ากับ 31.3° 36.8° 44.8° 55.7° 59.3° และ 65.4° สัมพันธ์กับโครงสร้างของซิงค์อลูมิเนียมระนาบ (220) (311) (400) (422) (511) และ (440) โดยอ้างอิงจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์มาตรฐาน JCPDS No. 05-0669 ส่วนรูปแบบการเลี้ยวเบนของแชนมาเรียมออกไซด์ในโครงสร้างซิงค์อลูมิเนียมตรงกับตำแหน่งของ 2θ เท่ากับ 28.3° 32.8° 34.8° 38.6° 40.5° 45.4° 47.0° 48.6° 50.1° 51.6° 54.4° 55.8° 57.1° 58.5° และ 59.8° สัมพันธ์กับโครงสร้างผลึกของคิวบิกซิมมาเรียมออกไซด์ระนาบ (222) (400) (411) (332) (422) (521) (440) (443) (600) (611) (541) (622) (631) (444) และ (543) โดยอ้างอิงจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์มาตรฐาน JCPDS No.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

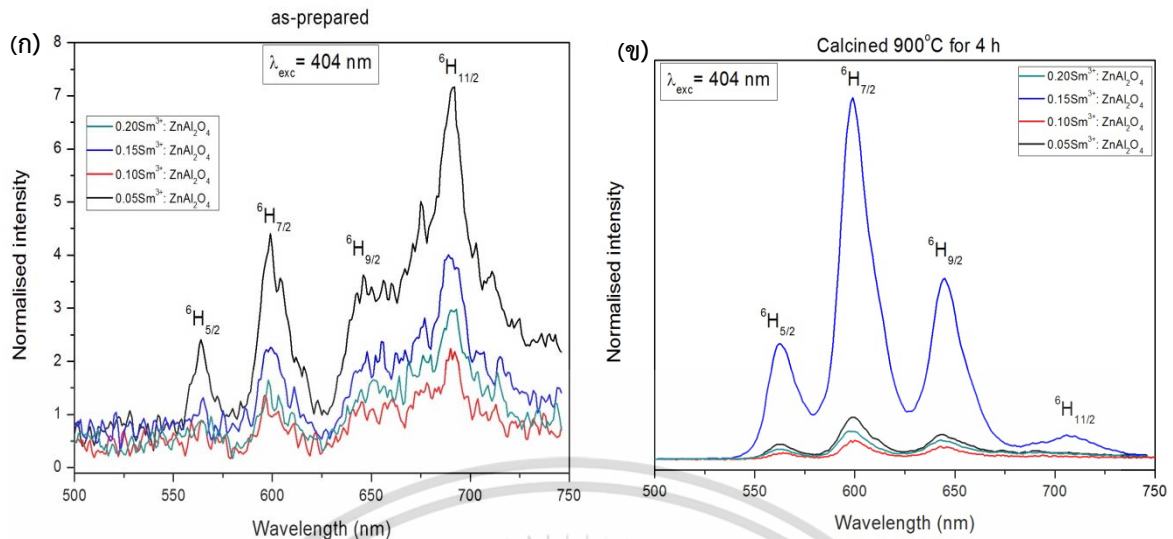


ภาพที่ 4.2 การวิเคราะห์โครงสร้างด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของซิงค์ออลูมิเนียมออกไซด์ (ก) ก่อนเผา และ (ข) หลังเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส

42-1461 โดยเมื่อปริมาณการเจือแซมมาเรียมออกไซด์เพิ่มขึ้นทำให้พีคของแซมมาเรียมออกไซด์เด่นชัดโดยสังเกตจากเงื่อนไขก่อนการเผา แต่เมื่อทำการเผาตัวอย่างที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส รูปแบบการเลี้ยวเบนโครงสร้างผลึกซิงค์ออลูมิเนียมออกไซด์ด้วยธาตุแซมมาเรียมยังคงเหมือนเดิมกับก่อนการเผา ดังนั้นผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นนี้จะปรากฏในรูปของวัสดุผสมหรือวัสดุคอมโพสิต (Composite) เนื่องจากธาตุแซมมาเรียมยังอยู่ในโครงสร้างของแซมมาเรียมออกไซด์ภายในสารโครงสร้างหลักซิงค์ออลูมิเนียมออกไซด์ ซึ่งแยกสถานะกันอย่างชัดเจนเมื่อวิเคราะห์จากรูปแบบการเลี้ยวเบน ทั้งนี้อาจจะต้องหากระบวนการอื่นๆ เพิ่มเติมให้การเติม แซมมาเรียมออกไซด์สามารถแทรกตัวหรือกระจายตัวในซิงค์ออลูมิเนียมออกไซด์ในรูปแบบของธาตุหรือไอออน ซึ่งอาจจะทำให้สมบัติการเปล่งแสงดีขึ้น อีกทั้งอาจจะเกิดการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างภายในของสารหลักซิงค์ออลูมิเนียมออกไซด์จากอิทธิพลของการเป็นไอออนของสารเจือ ทำให้มีการศึกษาโครงสร้างทางเชิงลึกได้อีกด้วย

4.1.2 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางแสงของวัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนโครงสร้างสปีเนลซิงค์ออลูมิเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุกลุ่มแลนทาไนด์วิธีพื้นฐานโซล-เจลร่วมกับกระบวนการบัดด้วยลูกบิด

การตรวจวัดสมบัติการเปล่งแสงของผลิตภัณฑ์วัสดุคอมโพสิตซิงค์ออลูมิเนียมออกไซด์ที่ผสมแซมมาเรียมออกไซด์ในช่วงความยาวคลื่น 500 ถึง 700 นาโนเมตร โดยการวิเคราะห์ได้ทำให้สารวัสดุคอมโพสิตซิงค์ออลูมิเนียมออกไซด์ที่ผสมแซมมาเรียมออกไซด์ อัดเม็ดขึ้นรูปขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.5 เซนติเมตร ใช้เงื่อนไขผลิตภัณฑ์ก่อนเผาและผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสดังแสดงในภาพที่ 4.3 จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Photoluminescence spectrometer ที่อุณหภูมิห้อง พบว่าสารตัวอย่างนี้จะเริ่มสมบัติการเปล่งแสงได้จะต้องมีการใช้แสงกระตุ้นที่มีค่าความยาวคลื่นเท่ากับ 404 นาโนเมตร ทำให้มีการเปล่งแสงของสารตัวอย่างอยู่ในช่วงรังสีอัลตราไวโอเล็ตและแสงในย่านตามองเห็น ส่วนพีคเด่นที่เกิดขึ้นในตำแหน่งความยาวคลื่น 565 601 645 และ 710 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับการเปล่งแสงในจากระดับพลังงานย่อย ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ และ ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ [19] โดยสารตัวอย่างก่อนการเผาจะมีการเปล่งแสงที่ต่ำกว่าสารตัวอย่างที่ผ่านการเผา เนื่องจากการจัดเรียงตัวของโครงสร้างระหว่างสารหลักและสารเจือที่ยังไม่เหมาะสม จึงทำให้การเปล่งแสงของธาตุแซมมาเรียมถูกลดทอนหรือแสดงสมบัติการเปล่งแสงได้น้อย แต่เมื่อผ่านกระบวนการเผาจะส่งผลให้ความเป็นผลึกของสารเพิ่มขึ้น และจะมีการเปล่งแสงมากที่สุดในช่วงความยาวคลื่นเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าการฉ้อโกงทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 4.3 สเปกตรัมการเปล่งแสงของของซิงค์อัลูมิเนียมที่เจือด้วยแชนมาเรียมออกไซด์ที่ปริมาณต่าง ๆ (ก) ก่อนเผา และ (ข) หลังเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส

601 นาโนเมตร ซึ่งจะเป็นการเปล่งแสงของแสงสีแดง เจื่อนใจในการเจือธาตุแชนมาเรียมที่เหมาะสมในการทำให้มีการเปล่งแสงมากที่สุดในการทดลองนี้คือ การเจือแชนมาเรียมออกไซด์ที่ 1.5 เปอร์เซ็นต์ เนื่องจากปริมาณของสารเปล่งแสงที่น้อยเกินไปทำให้มีสารตั้งต้นในการเปล่งแสงได้น้อย ส่วนการเติมสารเปล่งแสงในปริมาณมาก อาจส่งผลให้สารเติมเกิดการรวมตัวกันภายในสารหลัก จึงทำให้เกิดการลดสมบัติในการเปล่งแสงของวัสดุได้

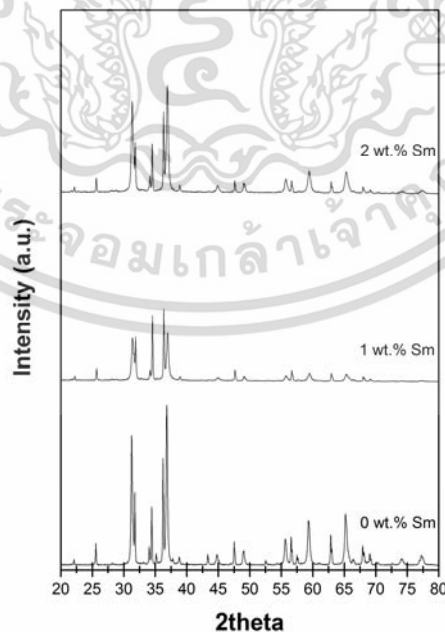
จากการทดลองเบื้องต้นได้ทำการทดลองการสังเคราะห์วัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนโครงสร้างสปีเนลซิงค์อัลูมิเนียมที่เจือด้วยธาตุกลุ่มแลนทาไนด์ ในที่นี้ได้เลือกศึกษาธาตุแชนมาเรียมเป็นธาตุแรก พบว่า การสังเคราะห์ด้วยวิธีการบดด้วยลูกบดเพียงวิธีเดียวอาจจะยังทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่อยู่ในรูปแบบวัสดุคอมโพสิตคือ สารหลักและสารเจือแยกวิญภาคกันอย่างชัดเจน ซึ่งอาจจะส่งผลให้ประสิทธิภาพในการเปล่งแสงของธาตุแลนทาไนด์ลดลง ส่วนอุณหภูมิในการเผาอาจจะยังไม่เพียงพอที่จะทำให้สารเจือเข้าอยู่ในโครงสร้างหลักได้ สารเจือยังคงอยู่ในสถานะออกไซด์ จากการศึกษาเพิ่มเติมพบว่า หากทำให้สารเจืออยู่ในรูปแบบการเจือได้ จะเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพการเปล่งแสงของผลิตภัณฑ์ให้ดีขึ้นได้ โดยอาจจะนำกระบวนการบดรวมกับการใช้สารละลายกรดเพื่อทำให้เกิดการทำลายของพันธะในสารตั้งต้น พร้อมกับทำการเผาภายในอุณหภูมิที่สูงกว่า 900 องศาเซลเซียส เพื่อช่วยให้การก่อตัวเป็นผลิตภัณฑ์ออกไซด์เชิงซ้อนดีขึ้น

4.2 ผลและการอภิปรายจากกระบวนการสังเคราะห์วัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนวัสดุหลักซิงค์ออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุกลุ่มแลนทาไนด์ด้วยกระบวนการปั่นกวนทางกายภาพร่วมกับสารละลายกรด

งานวิจัยส่วนนี้ศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์วัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนวัสดุหลักซิงค์ออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุกลุ่มแลนทาไนด์ด้วยกระบวนการปั่นกวนทางกายภาพร่วมกับสารละลายกรด ในการสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์วัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนวัสดุหลักซิงค์ออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์จะทำการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการปั่นกวนทางกายภาพร่วมกับสารละลายกรดโดยใช้สารตั้งต้นเป็นซิงค์ออกไซด์ อลูมิเนียมออกไซด์ แชมมาเรียมออกไซด์ และกรดซิตริก ซึ่งสารตัวอย่างจากการสังเคราะห์จะผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็นวัสดุประกอบสปีเนลซิงค์อลูมิเนียมจะมีลักษณะเป็นผงสีขาวแกมเหลือง โดยได้ทำการวิเคราะห์สมบัติทางสัณฐานวิทยา โครงสร้างผลึก และสมบัติการดูดกลืนและการเปล่งแสงของวัสดุ

4.2.1 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างของวัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนโครงสร้างสปีเนลซิงค์อลูมิเนียมที่เจือด้วยธาตุกลุ่มแลนทาไนด์ด้วยกระบวนการปั่นกวนทางกายภาพร่วมกับสารละลายกรด

การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของซิงค์อลูมิเนียมที่เจือด้วยธาตุแชมมาเรียมที่ได้จากกระบวนการสังเคราะห์ด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ดังภาพที่ 4.4 ในเงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณของสารเจือแชมมาเรียมคิดเป็นเปอร์เซ็นต์น้ำหนักของสารเจือเท่ากับ 0, 1 และ 2 พบว่า ก่อนการเผาผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส ในเงื่อนไขที่ยังไม่มีการเจือธาตุแชมมาเรียมในวัสดุหลักซิงค์ออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์พบว่าปรากฏโครงสร้างผลึกของซิงค์อลูมิเนียมตรงกับตำแหน่งของ 2θ เท่ากับ 31.3° 36.8° 44.8° 55.7° 59.3° 65.4° 74.1° และ 77.4° สัมพันธ์กับโครงสร้างสปีเนลของซิงค์อลูมิเนียมระนาบ (220) (311) (400) (422) (511) (440) (620) และ (533) โดยอ้างอิงจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์มาตรฐาน JCPDS No. 05-0669 ใน

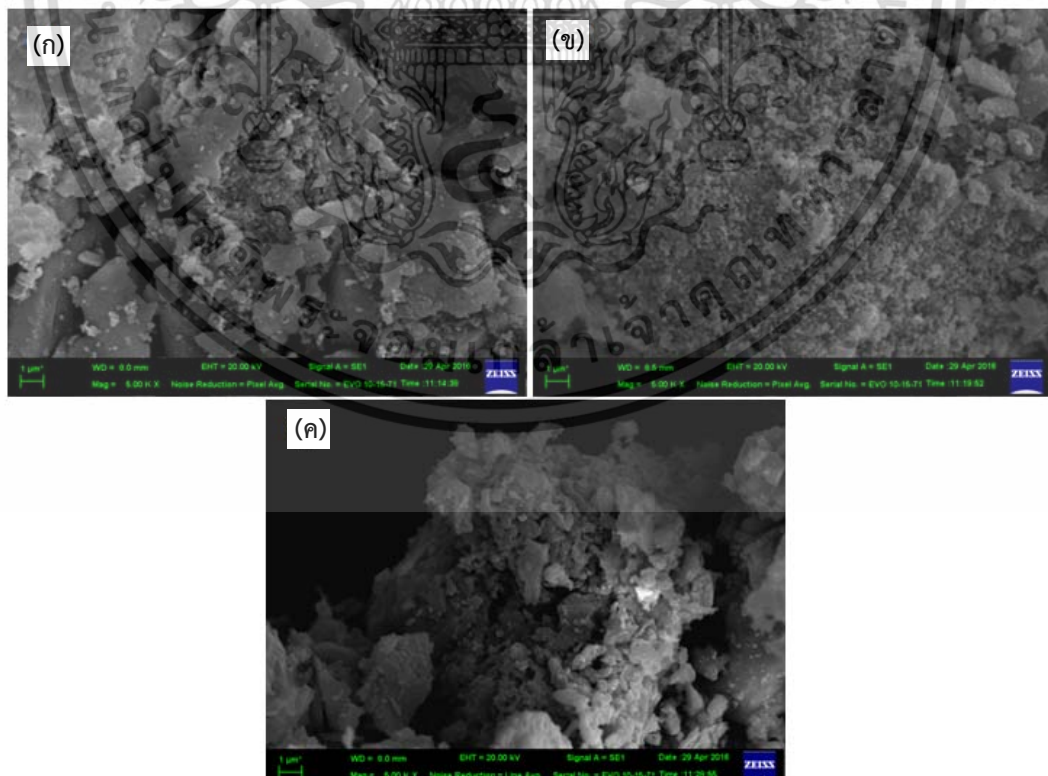


ภาพที่ 4.4 การวิเคราะห์โครงสร้างด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของวัสดุหลักซิงค์ออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแชมมาเรียมออกไซด์ปริมาณ 0 1 และ 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขณะเดียวกันยังพบว่ามีวัฏภาคของซิงค์ออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์ปรากฏอยู่ในสารตัวอย่าง โดยสัญญาณที่ตำแหน่ง $2\theta = 31.7^\circ$ 34.5° 36.6° 47.5° 56.5° 62.7° 67.8° และ 69° สัมพันธ์กับวัฏภาคแรกในโครงสร้างเฮกซะโกนอล (Hexagonal) ของซิงค์ออกไซด์ระนาบ (110) (002) (101) (102) (110) (103) (112) และ (202) ตามลำดับ โดยอ้างอิงจากกราฟวิเคราะห์มาตรฐาน JCPDS หมายเลข 36-1451 และความเข้มสัญญาณที่ตำแหน่ง $2\theta = 45.7^\circ$ 60.5° และ 67° สอดคล้องกับวัฏภาคสัญญาณเลี้ยวเบนของอะลูมิเนียมออกไซด์เฟสของแกรมมา (γ) และที่ตำแหน่ง $2\theta = 25.54^\circ$ 35.1° 37.6° 43.3° , 52.5° 57.47° และ 68.17° สอดคล้องกับอะลูมิเนียมออกไซด์เฟสแอลฟา (α) อ้างอิงจากกราฟวิเคราะห์มาตรฐาน JCPDS หมายเลข 46-1212 ส่วนรูปแบบการเลี้ยวเบนในเงื่อนไขที่ยังที่มีการเจือธาตุแซมมาเรียมในวัสดุหลักซิงค์ออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์พบว่า โครงผลึกของผลิตภัณฑ์ยังคงเหมือนกับเงื่อนไขที่ยังไม่มีการเจือธาตุแซมมาเรียมในวัสดุหลักซิงค์ออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์ โดยรูปแบบของโครงสร้างที่ได้ยังคงเป็นโครงสร้างแบบสปิเนลซิงค์อะลูมิเนียมเฟส โครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลของซิงค์ออกไซด์ และโครงสร้างแบบแกรมมาและแอลฟาของอลูมิเนียมออกไซด์ โดยยังไม่มีปรากฏของแซมมาเรียมออกไซด์ในวัสดุหลัก แสดงว่าการเจือแซมมาเรียมออกไซด์ยังไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของวัสดุหลัก แต่มีผลต่อความเข้มของสัญญาณของสารหลักในส่วนของวัฏภาคซิงค์ออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์ ซึ่งอาจจะเกิดจากอะตอมของแซมมาเรียมอาจจะเข้าแทนที่อนุภาคซิงค์หรืออลูมิเนียมในโครงสร้างบางตำแหน่ง ดังนั้นจึงจำเป็นต้องใช้วิธีการวิเคราะห์โครงสร้างชั้นสูงเพื่อใช้ในการวิเคราะห์การมีอยู่ของอะตอมในแต่ละส่วนของโครงสร้างสารหลัก

ภาพถ่ายลักษณะพื้นผิวทางกายภาพของวัสดุหลักซิงค์ออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแซมมาเรียมออกไซด์ที่ต่างกันและเผาที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส ดังแสดงในภาพที่ 4.5 โดยภาพที่ 4.5 (ก) แสดงลักษณะพื้นผิวของผงสารตัวอย่างที่อัตราส่วนของแซมมาเรียมในวัสดุหลักเท่ากับ 0 เปอร์เซ็นต์ พบว่าอนุภาคมี



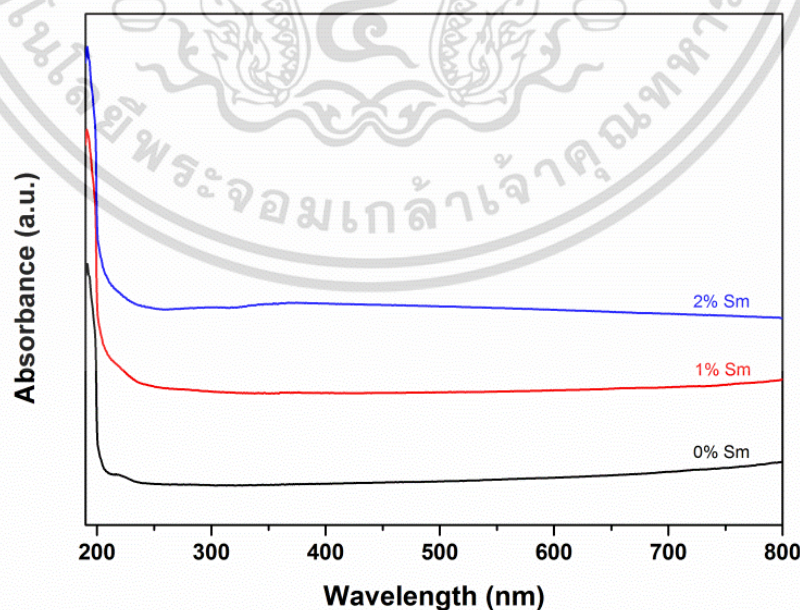
ภาพที่ 4.5 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของวัสดุหลักซิงค์ออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแซมมาเรียมออกไซด์ปริมาณ 0.1 และ 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อใช้ในการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ลักษณะผง มีการรวมกลุ่มอย่างหนาแน่นในระดับไมโครเมตร ในขณะที่เดียวกันในเงื่อนไขที่ยังที่มีการเจือธาตุแซมมาเรียมในวัสดุหลักเท่ากับ 1 และ 2 เปอร์เซ็นต์ ดังแสดงในภาพที่ 4.5 (ข) และ (ค) พบว่ามีการกระจายตัวของสารตัวอย่างมากขึ้นโดยเฉพาะเงื่อนไขการเจือธาตุแซมมาเรียมในวัสดุหลักเท่ากับ 1 เปอร์เซ็นต์ แต่เมื่อเพิ่มปริมาณการเจือธาตุแซมมาเรียมในวัสดุหลักเท่ากับ 2 เปอร์เซ็นต์ พบว่าสารจะมีการเกาะตัวเพิ่มมากขึ้นซึ่งจะมีสัญญาณวิหาค่ายกับเงื่อนไขที่ไม่มีการเจือธาตุแซมมาเรียมในสารหลัก โดยสอดคล้องกับการวิเคราะห์ผลด้วยโครงสร้างด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

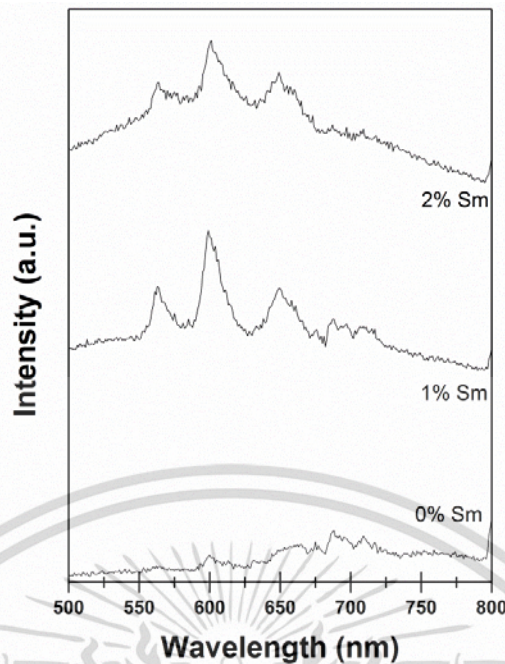
4.2.2 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางแสงของวัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนโครงสร้างสปีเนลซิงค์อลูมิเนียมที่เจือด้วยธาตุกลุ่มแลนทาไนด์ด้วยกระบวนการปั่นกวทางกายภาพร่วมกับสารละลายกรด

การวิเคราะห์สมบัติทางแสงของวัสดุหลักซิงค์ออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแซมมาเรียมออกไซด์ปริมาณ 0 1 และ 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักด้วยวิธีการดูดกลืนแสงด้วย UV-Vis spectrometer ดังแสดงในภาพที่ 2.6 พบว่า มีรูปแบบการดูดกลืนแสงของสารตัวอย่างในแต่ละเงื่อนไขยังคงมีรูปแบบที่เหมือนกันโดยมีการดูดกลืนแสงในย่านรังสีอัลตราไวโอเล็ตเนื่องจากอิทธิพลของสารหลักที่เป็นวัสดุผสมระหว่างซิงค์ออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์ แต่การดูดกลืนแสงของวัสดุแซมมาเรียมไดออกไซด์ยังไม่ปรากฏเนื่องจากมีปริมาณน้อยในวัสดุหลัก จึงไม่ปรากฏพีคการดูดกลืนแสงออกมา ส่วนการวิเคราะห์สมบัติทางแสงของวัสดุหลักซิงค์ออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแซมมาเรียมออกไซด์ปริมาณ 0 1 และ 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักด้วยวิธีการเปล่งแสงวิเคราะห์ด้วย Fluorescence spectrometer โดยทำการกระตุ้นสารตัวอย่างด้วยพลังงานการกระตุ้นที่ความยาวคลื่นเท่ากับ 404 นาโนเมตร ที่อุณหภูมิห้อง ดังแสดงในภาพที่ 2.7 พบว่า ที่เงื่อนไขการเจือแซมมาเรียมในวัสดุหลักเท่ากับ 0 เปอร์เซ็นต์ รูปแบบการเปล่งแสงของสารตัวอย่างค่อนข้างต่ำ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าวัสดุหลักที่ประกอบด้วยซิงค์ออกไซด์ ซิงค์อลูมิเนียม และอลูมิเนียมออกไซด์ ไม่สามารถที่จะเปล่งแสงได้เมื่อมีการเจือธาตุแซมมาเรียมในวัสดุหลักที่ 1 และ 2 เปอร์เซ็นต์ พบว่า สารตัวอย่างนี้จะสามารถสมบัติการเปล่งแสงได้เนื่องจากอิทธิพลของสารเจือ แซมมาเรียมทำให้มีการเปล่งแสงของสารตัวอย่างอยู่ในช่วงแสงใน



ภาพที่ 4.6 การวิเคราะห์สมบัติการดูดกลืนแสงของวัสดุหลักซิงค์ออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแซมมาเรียมออกไซด์ปริมาณ 0 1 และ 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อใช้ในการศึกษาวิจัยเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 4.7 การวิเคราะห์สมบัติการเปล่งแสงของวัสดุหลักซิงค์ออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแซมมาเรียมออกไซด์ปริมาณ 0 1 และ 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

ย่านตามองเห็นย่านสีส้มถึงแดงในช่วงความยาวคลื่นเท่ากับ 565 601 และ 645 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานของไอออนแซมมาเรียม (Sm^{3+}) จาก ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$, (${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$) และ (${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$) ตามลำดับ ซึ่งที่การเจือธาตุแซมมาเรียมในวัสดุหลักที่ 1 เปอร์เซ็นต์จะทำให้ค่าความเข้มการเปล่งแสงมากที่สุด เนื่องจากการกระจายตัวได้ดีในวัสดุหลักเมื่อเทียบกับเจืออื่น ๆ แต่เมื่อทำเพิ่มปริมาณการเจือธาตุแซมมาเรียมในวัสดุหลักที่ 2 เปอร์เซ็นต์จะทำให้การเปล่งแสงลดลงซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากการรวมตัวกันเป็นวัฏภาคของสารเจือมากขึ้นจึงส่งผลให้สมบัติการเปล่งแสงของวัสดุลดลงได้

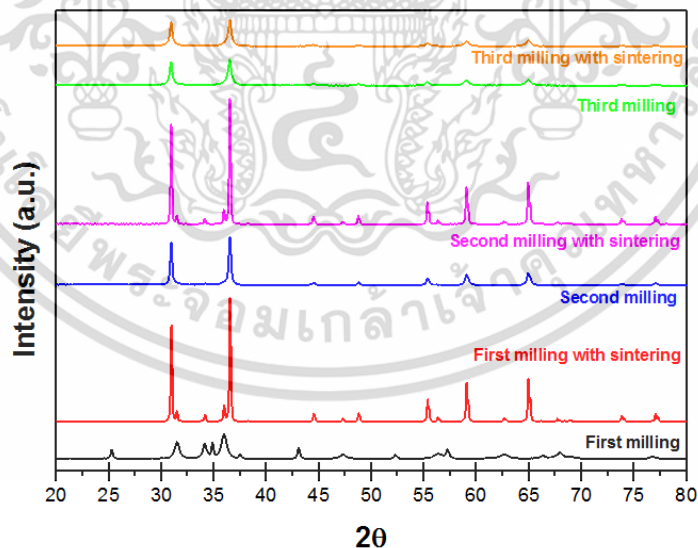
4.3 ผลและการอภิปรายจากกระบวนการสังเคราะห์วัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนวัสดุหลักซิงค์ออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุกลุ่มแลนทาไนด์ด้วยกระบวนการบดด้วยความเร็วรอบสูงร่วมกับการเผาที่อุณหภูมิสูง

งานวิจัยส่วนนี้ศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์วัสดุซิงค์อลูมิเนียมเนตที่เจือด้วยธาตุกลุ่มแลนทาไนด์ด้วยกระบวนการบดด้วยแบบสั่นด้วยลูกบด (Vibrational ball milling process) ร่วมกับกระบวนการเผาที่อุณหภูมิสูง ในการสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์จะใช้สารตั้งต้นหลักเป็นซิงค์ ออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์ ส่วนธาตุกลุ่มแลนทาไนด์ได้เลือกโลหะแซมมาเรียมเป็นสารเจือที่ปริมาณ 0, 0.5, 1 และ 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก การสังเคราะห์วัสดุนั้นจะนำสารตั้งต้นทุกตัวผสมด้วยกระบวนการบดแบบสั่นด้วยลูกบดด้วยความเร็ว 710 รอบต่อนาที เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นนำไปสารที่ได้จากการบดไปเผาที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นจะนำวัสดุที่ได้ไปทำการบดและเผาอีก 2 ครั้ง หลังจากการบดครั้งสุดท้ายจะนำไปเผาที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยในหัวข้อนี้จะอธิบายเกี่ยวกับอิทธิพลของการบดที่ส่งผลต่อการเกิดโครงสร้างสปีเนลซิงค์อลูมิเนียมเนต และการสังเคราะห์วัสดุซิงค์อลูมิเนียมเนตที่เจือด้วยธาตุกลุ่มแลนทาไนด์ที่ปริมาณต่างๆ ดังต่อไปนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3.1 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างของวัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนโครงสร้างสปีเนลซิงค์อลูมิเนียมด้วยกระบวนการบดด้วยความเร็วรอบสูงร่วมกับการเผาที่อุณหภูมิสูง

โครงสร้างผลึกของซิงค์อลูมิเนียมที่ได้จากกระบวนการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการบดด้วยความเร็วรอบสูงร่วมกับการเผาที่อุณหภูมิสูงด้วยการวิเคราะห์วิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ดังภาพที่ 4.8 ในเงื่อนไขการบดและเผาในรอบต่างๆ พบว่า ในการบดครั้งที่ 1 พบสัญญาณการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 31.3° 36.8° 44.8° 36.8° 36.8° 49.1° 55.7° 59.3° 65.4° 74.1° และ 77.4° ซึ่งสอดคล้องกับระนาบ (220) (311) (400) (311) (422) (511) (440) (620) และ (533) ของซิงค์อลูมิเนียม โดยอ้างอิงจากกราฟวิเคราะห์มาตรฐาน JCPDS No. 05-0669 และยังพบสัญญาณการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 25.6° 35.2° 43.4° 52.6° 57.5° และ 65.3° ซึ่งสอดคล้องกับระนาบ (012) (104) (113) (024) (116) และ (214) ของอลูมิเนียมออกไซด์ โดยอ้างอิงจากกราฟวิเคราะห์ มาตรฐาน JCPDS No. 05-712 สัญญาณที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 31.7° 34.5° 36.6° 47.5° 56.5° 67.8° และ 69° สัมพันธ์กับวัฏภาคแรกในโครงสร้างเฮกซะโกนอล (Hexagonal) ของซิงค์ออกไซด์ระนาบ (110) (002) (101) (102) (110) (112) และ (202) ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าที่เงื่อนไขการเตรียมดังกล่าว เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ใหม่ซึ่งเป็นสารประกอบซิงค์อลูมิเนียมและยังเกิดสารประกอบอลูมิเนียมออกไซด์ซึ่งเป็นสารตั้งต้น เมื่อเพิ่มจำนวนรอบในการบดและการเผาเป็นครั้งที่ 2 และ 3 จะพบว่า วัฏภาคส่วนใหญ่จะเป็นของซิงค์อลูมิเนียม วัฏภาคอื่นที่เป็นของซิงค์ออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์จะไม่ค่อยปรากฏ ดังนั้นจึงเป็นการยืนยันได้ว่า การบดและการให้ความร้อนหลาย ๆ รอบจะทำให้เกิดการก่อตัวเป็นวัสดุออกไซด์เชิงซ้อนของซิงค์อลูมิเนียมเพิ่มมากขึ้น [20] ในงานวิจัยส่วนนี้จึงกำหนดให้สารตั้งต้นมีการบดด้วยความเร็วรอบสูงจำนวน 3 ครั้ง พร้อมกับผ่านความร้อนที่อุณหภูมิสูงจำนวน 2 ครั้ง โดยคาดว่า การตั้งเงื่อนไขการสังเคราะห์ด้วยเงื่อนไขนี้จะเพิ่มการก่อตัวเป็นผลิตภัณฑ์เชิงซ้อนจากสารตั้งต้นที่เป็นโลหะออกไซด์ได้



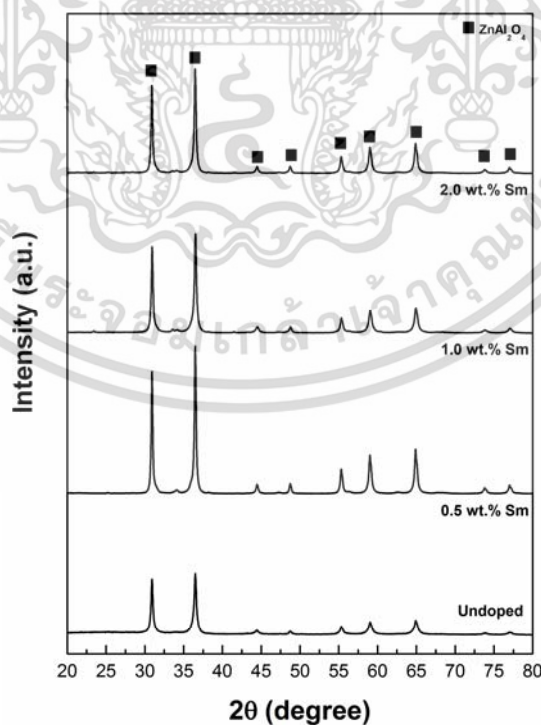
ภาพที่ 4.8 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของซิงค์อลูมิเนียมที่ผ่านการบดและเผาในแต่ละรอบ

4.3.2 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างของวัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนโครงสร้างสปีเนลซิงค์อลูมิเนียมที่เจือด้วยธาตุกลุ่มแลนทาไนด์ด้วยกระบวนการบดด้วยความเร็วรอบสูงร่วมกับการเผาที่อุณหภูมิสูง

การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของซิงค์อลูมิเนียมที่เจือด้วยธาตุแซมมาเรียมที่ได้จากกระบวนการสังเคราะห์ด้วย ในเงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณของสารเจือแซมมาเรียมคิดเป็น 0, 0.5, 1 และ 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็นวัสดุโลหะออกไซด์เชิงซ้อนสปีเนลซิงค์อลูมิเนียมจะมีลักษณะเป็นผงสีเทาต้งแสดงในภาพที่ 4.9 โดยการเจือธาตุแซมมาเรียมที่ปริมาณแตกต่างกันไม่ได้ส่งผลให้สีของผลิตภัณฑ์มีการเปลี่ยนแปลงไปมากนัก จากผลการวิเคราะห์วิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ดังภาพที่ 4.10 ด้วยพบว่า ก่อนการเจือโลหะแซมมาเรียมลงในซิงค์อลูมิเนียมจะปรากฏโครงสร้างของซิงค์อลูมิเนียมระนาบ (220) (311) (400) (422) (511) และ (440) โดยอ้างอิงจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์มาตรฐาน JCPDS No. 05-0669 โดยกระบวนการบด



ภาพที่ 4.9 วัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนโครงสร้างสปีเนลซิงค์อลูมิเนียมที่เจือด้วยธาตุแซมมาเรียมที่ปริมาณการเจือ 0 0.5 1 และ 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

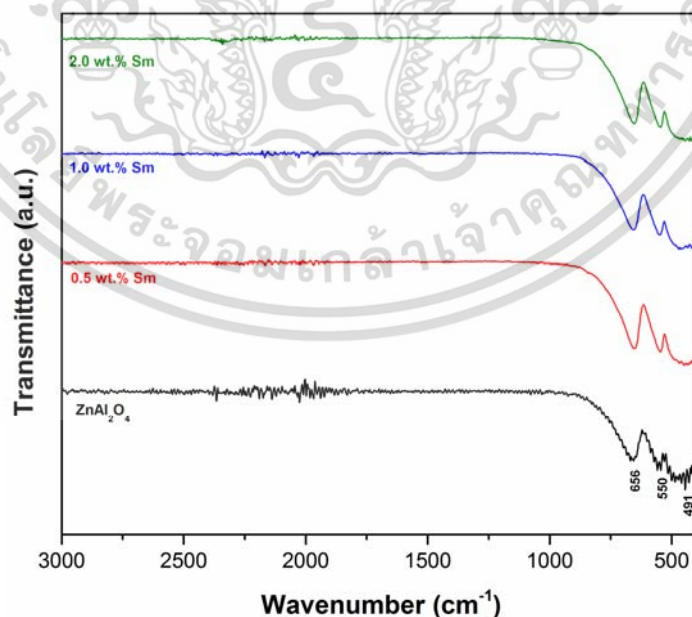


ภาพที่ 4.10 การวิเคราะห์โครงสร้างด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของซิงค์อลูมิเนียมที่เจือด้วยแซมมาเรียมออกไซด์ที่ปริมาณการเจือแตกต่างกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และเผาที่อุณหภูมิสูงหลายๆ ครั้งจะส่งผลให้มีการก่อตัวเป็นผลึกซิงค์ออลูมิเนตที่สมบูรณ์มากขึ้น ปรากฏจากวัฏภาคโลหะออกไซด์จากสารตั้งต้นที่ยังคงเจือปนในระบบ ส่วนรูปแบบการเลี้ยวเบนของการเจือโลหะแซมมาเรียมออกไซด์ในโครงสร้างซิงค์ออลูมิเนตว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนยังคงเหมือนกับซิงค์ออลูมิเนต โดยที่เงื่อนไขการเจือโลหะแซมมาเรียมเท่ากับ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักในซิงค์ออลูมิเนตส่งผลให้ความเป็นผลึกของซิงค์ออลูมิเนตสูงที่สุด เมื่อทำการเพิ่มปริมาณการเจือโลหะ แซมมาเรียมเข้าไปในซิงค์ออลูมิเนตพบว่า มีการเกิดวัฏภาคแปลกปลอมที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 33.6° และ 34.3° สัมพันธ์กับโครงสร้างผลึกของซิมมาเรียมออลูมิเนต (SmAlO_3) ระนาบ (112) และซิงค์ออกไซด์ ระนาบ (002) จากผลดังกล่าวสรุปได้ว่า การเจือโลหะแซมมาเรียมในปริมาณมากขึ้นเข้าไปในซิงค์ออลูมิเนตจะส่งผลให้มีการแทนที่ของอะตอมซิงค์ (Zn) ด้วยอะตอมแซมมาเรียม (Sm) จึงส่งผลให้มีการเกิดวัฏภาคแปลกปลอมดังกล่าว

การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของวัสดุซิงค์ออลูมิเนตเจือด้วยธาตุแซมมาเรียมด้วยเครื่อง FTIR Spectrometer ในช่วงเลขคลื่น 3000 - 380 ต่อนาโนเมตรดังแสดงในภาพที่ 4.11 รูปแบบของสัญญาณที่ผ่านกระบวนการเจือด้วยโลหะแซมมาเรียมจะมีรูปแบบพลังงานการสั่นของพันธะในโครงสร้างที่เหมือนกันกับสัญญาณของซิงค์ออลูมิเนต โดยสัญญาณบ่งชี้ที่ตำแหน่งเลขคลื่นเท่ากับ 491, 550 และ 656 ต่อนาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับเฟสของซิงค์ออลูมิเนตโครงสร้างสปินเนลในพลังงานการสั่นของพันธะ Al-O symmetric stretching vibration (V1), Al-O symmetric bending vibration (V2) และ Al-O asymmetric stretching vibration (V3) [21] โดยสัญญาณที่ตรวจพบในช่วง 750 - 450 ต่อเซนติเมตร จะเป็นการระบุถึงการมีอยู่ของไอออน Al^{3+} ในโครงสร้างออกตะฮีดรอลในกลุ่ม AlO_6 ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างสปินเนลแบบปกติ (Normal spinel) ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่าการเจือโลหะแซมมาเรียมลงในซิงค์ออลูมิเนตยังคงทำให้สารหลักยังคงเป็นโครงสร้างสปินเนลแบบปกติ ไม่มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเป็นรูปแบบอื่น แต่อย่างไรก็ตามการวิเคราะห์ผลด้วยวิธีนี้ไม่สามารถตรวจพบวัฏภาคแปลกปลอมภายในโครงสร้างได้ดังที่ตรวจพบในวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ได้



ภาพที่ 4.11 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของซิงค์ออลูมิเนตที่เจือด้วยโลหะแซมมาเรียมที่ปริมาณแตกต่างกัน

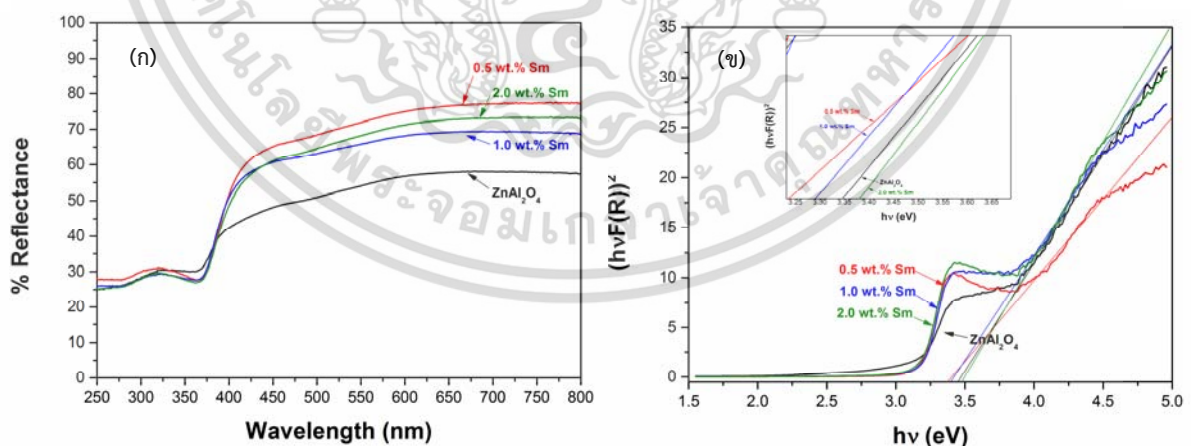
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3.3 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางแสงของวัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนโครงสร้างสปีเนลซิงค์อลูมิเนียมที่เจือด้วยธาตุกลุ่มแลนทาไนด์ด้วยกระบวนการบัดด้วยความเร็วรอบสูงร่วมกับการเผาที่อุณหภูมิสูง

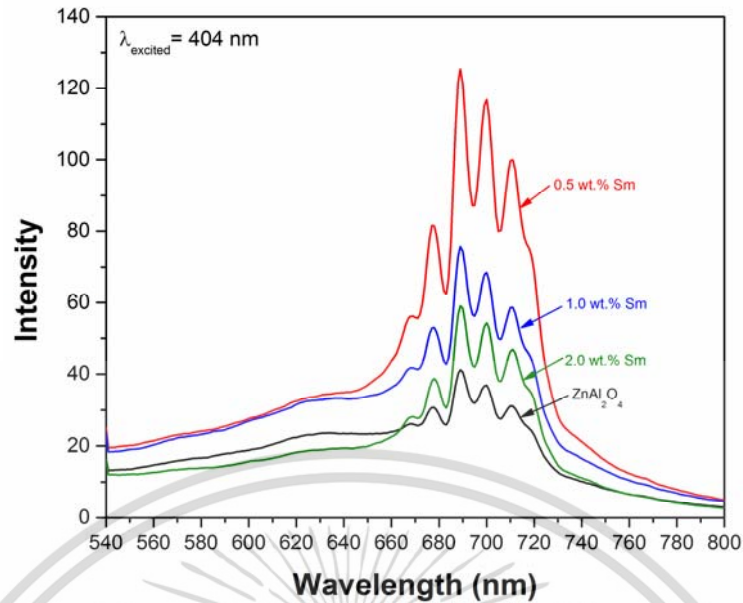
การวิเคราะห์สมบัติทางแสงของวัสดุซิงค์อลูมิเนียมเจือด้วยธาตุแลนทาไนด์ปริมาณ 0, 0.5, 1 และ 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักด้วยวิธีการสะท้อนแสงด้วย UV-Vis spectrometer ในช่วงความยาวคลื่น 250 - 800 นาโนเมตร ดังแสดงในภาพที่ 4.12 พบว่า ในภาพที่ 4.12(ก) มีรูปแบบการสะท้อนแสงของสารตัวอย่างในแต่ละเงื่อนไขยังคงมีรูปแบบที่เหมือนกัน โดยมีการดูดกลืนแสงในย่านรังสีอัลตราไวโอเล็ตเนื่องมาจากอิทธิพลของสารหลักที่เป็นวัสดุซิงค์อลูมิเนียม ส่วนรูปแบบการสะท้อนแสงของการเจือโลหะแลนทาไนด์ในวัสดุซิงค์อลูมิเนียมพบว่า มีการเลื่อนของขอบการดูดกลืนในรูปแบบ Red-shifted ที่ตำแหน่งความยาวคลื่นประมาณ 375 - 400 นาโนเมตร ดังนั้นจึงได้ทำการจัดรูปแบบข้อมูลโดยใช้ความสัมพันธ์ของ Kubelka-Munk function และสัญญาณการสะท้อนแสงของวัสดุที่แสดงในสมการที่ 2.1 [22]

$$(h\nu F(R_\infty))^2 = A(h\nu - E_g) \quad (4.1)$$

จากสมการดังกล่าวได้ผลลัพธ์ที่เป็นการหาค่าแถบพลังงานต้องห้ามของวัสดุซิงค์อลูมิเนียมและวัสดุซิงค์อลูมิเนียมเจือด้วยธาตุแลนทาไนด์ในปริมาณที่แตกต่างกันดังในภาพที่ 4.12(ข) โดยมีค่าแถบพลังงานต้องห้ามเท่ากับ 3.35, 3.24, 3.29 และ 3.38 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามเงื่อนไขการเจือโลหะแลนทาไนด์เท่ากับ 0, 0.5, 1 และ 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะเห็นได้ว่าการเจือโลหะแลนทาไนด์ที่ปริมาณ 0.5 และ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักในวัสดุหลักซิงค์อลูมิเนียมทำให้ค่าแถบพลังงานต้องห้ามของซิงค์อลูมิเนียมลดลง ส่งผลให้สามารถใช้พลังงานในการกระตุ้นน้อยกว่า 3.35 อิเล็กตรอนโวลต์ได้ ส่วนการเจือโลหะแลนทาไนด์ที่ปริมาณมากกว่า 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เป็นต้นไป จะมีการเลื่อนของขอบการดูดกลืนในรูปแบบ Blue-shifted ทำให้ค่าแถบพลังงานต้องห้ามของซิงค์อลูมิเนียมเพิ่มขึ้น



ภาพที่ 4.12 (ก) รูปแบบการสะท้อนแสง และ (ข) การคำนวณหาค่าแถบพลังงานต้องห้ามของวัสดุซิงค์อลูมิเนียมที่เจือด้วยโลหะแลนทาไนด์ที่ปริมาณแตกต่างกัน

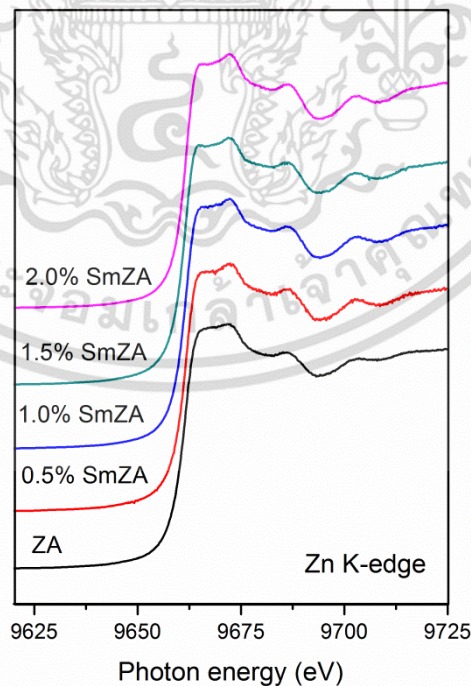


ภาพที่ 4.13 สเปกตรัมการเปล่งแสงของของซิงค์ออลูมิเนียมที่เจือด้วยโลหะแซมมาเรียมที่ปริมาณต่าง ๆ

ส่วนการวิเคราะห์สมบัติทางแสงของวัสดุซิงค์ออลูมิเนียมที่เจือด้วยโลหะแซมมาเรียมปริมาณ 0, 0.5, 1 และ 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักด้วยวิธีการเปล่งแสงวิเคราะห์ด้วย Fluorescence spectrometer โดยทำการกระตุ้นสารตัวอย่างด้วยพลังงานการกระตุ้นที่ความยาวคลื่นเท่ากับ 404 นาโนเมตร ที่อุณหภูมิห้อง ดังแสดงในภาพที่ 4.13 พบว่า สารตัวอย่างนี้จะมีการเปล่งแสงได้ที่พีกเด่นที่เกิดขึ้นที่ตำแหน่งความยาวคลื่นในช่วง 650 - 730 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับการเปล่งแสงจากสารเจือปนโครเมียม [23] ซึ่งเกิดในระหว่างการบดจากลูกบดและผนังของหม้อบด เนื่องด้วยขนาดอะตอมของโครเมียมมีขนาดเท่ากับ 0.62 อังสตรอม (Å) ซึ่งมีขนาดเล็กกว่าอะตอมของแซมมาเรียมที่มีขนาด 1.10 อังสตรอม ดังนั้นอะตอมของโครเมียมจึงสามารถเข้าไปจับพันธะกับโครงสร้างของสารหลักซิงค์ออลูมิเนียมได้ง่ายกว่า (ขนาดอะตอมของซิงค์และอลูมิเนียมเท่ากับ 0.74 และ 0.53 อังสตรอม) ดังนั้นจึงปรากฏการเปล่งแสงของสารโครเมียมในผลิตภัณฑ์ออกมา ส่วนเมื่อมีการเจือธาตุแซมมาเรียมลงในสารหลักซิงค์ออลูมิเนียมพบว่า การเปล่งแสงของผลิตภัณฑ์จะเพิ่มมากขึ้น โดยสารตัวอย่างที่ผ่านการเจือด้วยโลหะแซมมาเรียมที่เจือ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะมีการเปล่งแสงมากที่สุดเมื่อเทียบกับสารหลักซิงค์ออลูมิเนียม ซึ่งเกิดจากการมีอยู่ของโลหะแซมมาเรียมจะเป็นตัวเสริมในการรับพลังงานแสงที่มากกระตุ้น จึงทำให้มีการส่งผ่านพลังงานแสงมากระตุ้นที่สารหลักได้มากขึ้น ดังนั้นจึงทำให้สมบัติการเปล่งแสงของวัสดุหลักซิงค์ออลูมิเนียมเพิ่มขึ้น เมื่อสังเกตที่ความยาวคลื่นในช่วง 560 - 650 นาโนเมตร พบว่ามีพีกของสารบางชนิดเกิดขึ้น ซึ่งน่าจะเกิดจากอิทธิพลของสารเจือโลหะแซมมาเรียมทำให้มีการเปล่งแสงของสารตัวอย่างอยู่ในช่วงแสงในย่านตามองเห็นย่านสีส้มถึงแดงในช่วงความยาวคลื่นเท่ากับ 564 602 และ 644 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานของไอออนแซมมาเรียม (Sm^{3+}) จาก ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$, $({}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2})$ และ $({}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2})$ ตามลำดับ [24] อย่างไรก็ตามเมื่อมีการเพิ่มปริมาณการเจือโลหะแซมมาเรียมที่มากกว่า 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะทำให้การเปล่งแสงของผลิตภัณฑ์ลดลงเนื่องจากเกิดการก่อตัวเป็นโครงสร้างผลึกของซิมมาเรียมออลูมิเนียมและซิงค์ออกไซด์ดังที่ได้อธิบายในส่วนของการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยรังสีเอกซ์

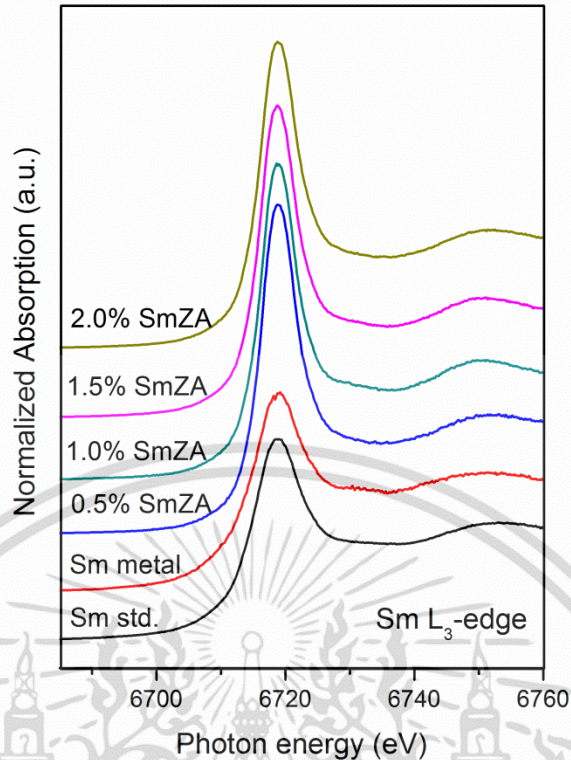
4.4 การวิเคราะห์โครงสร้างเชิงลึกของวัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนวัสดุหลักซิงค์ออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุกลุ่มแลนทาไนด์ด้วยกระบวนการบัดด้วยความเร็วรอบสูงร่วมกับการเผาที่อุณหภูมิสูง

ในภาพที่ 4.14 เป็นการแสดงผลสเปกตรัมของวัสดุซิงค์อะลูมิเนียมไนโอเจนไฮดรอกไซด์ที่เจือด้วยโลหะแชนมาเรียมที่ปริมาณต่าง ๆ ด้วยการวิเคราะห์เทคนิค X-ray absorption near-edge structure (XANES) ในโหมดการเรืองแสง โดยมีการใช้สารอ้างอิงมาตรฐานเป็นซิงค์อะลูมิเนียมไนโอเจนไฮดรอกไซด์ ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้จะเป็นวิธีในการหาสถานะออกซิเดชัน (Oxidation state) ของวัสดุแต่ละชนิด ในผลการวิเคราะห์เบื้องต้นนี้จะเห็นได้ว่า XANES สเปกตรัมที่ได้จากสารตัวอย่างซิงค์อะลูมิเนียมไนโอเจนไฮดรอกไซด์ที่เจือด้วยโลหะแชนมาเรียมที่ปริมาณต่าง ๆ มีลักษณะเหมือนกับ XANES สเปกตรัมที่ได้จากสารมาตรฐานซิงค์อะลูมิเนียมไนโอเจนไฮดรอกไซด์เป็นอย่างมาก หรืออีกนัยหนึ่งสามารถพิจารณาขอบการดูดกลืนพลังงานในย่านพลังงานของซิงค์ไนโอเจนไฮดรอกไซด์ในแต่ละสารตัวอย่างจะมีขอบการดูดกลืนที่พลังงาน 9662 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งมีการดูดกลืนพลังงานในตำแหน่งเดียวกันในทุกๆสารตัวอย่างซิงค์อะลูมิเนียมไนโอเจนไฮดรอกไซด์ที่ผ่านการเจือด้วยโลหะแชนมาเรียมที่ปริมาณต่าง ๆ ซึ่งตรงกับขอบการดูดกลืนพลังงานของสารอ้างอิง [25] ดังนั้นจึงสามารถยืนยันได้ว่า อะตอมของซิงค์ไนโอเจนไฮดรอกไซด์ในโครงสร้างสปีเนลยังคงมีค่าสถานะออกซิเดชันเท่ากับ $2+$ เมื่อเทียบกับสารอ้างอิงซิงค์ออกไซด์ [26] เนื่องจากระดับพลังงานย่อยในชั้น 3d ของไอออน Zn^{2+} ซึ่งเป็นระดับชั้นที่มีการบรรจุอิเล็กตรอนไว้เต็ม จึงไม่มีการปรากฏของพีคอื่นๆ ในย่านก่อนขอบการดูดกลืนพลังงาน (Pre-edge region) ในแต่ละสเปกตรัมของทุกเจือปน ดังนั้นจึงมีขอบการดูดกลืนพลังงานที่เกิดขึ้นแค่พีคเดียวซึ่งสัมพันธ์กับการส่งผ่านอิเล็กตรอนจากระดับพลังงานย่อยจาก 1s ไปยัง 4p ภายในอะตอมของซิงค์ อย่างไรก็ตามมีสิ่งที่น่าสนใจจากการวิเคราะห์สารตัวอย่างจากการสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้คือ การปรากฏของพีคในย่าน white line region (พีคที่เกิดขึ้นถัดจากขอบการดูดกลืนพลังงาน) เมื่อทำการเปรียบเทียบ XANES สเปกตรัมของซิงค์อะลูมิเนียม-



ภาพที่ 4.14 XANES สเปกตรัมที่พลังงานที่ได้จากการทดลองในย่านพลังงาน Zn K-edge ของซิงค์อะลูมิเนียมไนโอเจนไฮดรอกไซด์ที่เจือด้วยโลหะแชนมาเรียมที่ปริมาณต่าง ๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 4.15 XANES สเปกตรัมที่พลังงานที่ได้จากการทดลองในย่านพลังงาน Sm L_3 -edge ของซิงค์ออลูมิเนียมที่เจือด้วยโลหะแชนมาเรียบที่ปริมาณต่าง ๆ

เนตและซิงค์ออลูมิเนียมที่ผ่านการเจือด้วยโลหะแชนมาเรียบที่ปริมาณต่าง ๆ จะมีการเกิดพีคย่อยอย่างชัดเจนจำนวน 3 พีคที่ตำแหน่งพลังงาน 9665 9668 และ 9672 อิเล็กตรอนโวลต์ในย่าน white line region เมื่อเปรียบเทียบกับ XANES สเปกตรัมของซิงค์ออกไซด์โครงสร้าง Wurtzite [25] สามารถวิเคราะห์เพิ่มเติมได้ว่าอะตอมของออกซิเจนที่อยู่ล้อมรอบอะตอมของ Zn^{2+} จะมีจำนวนอะตอมมากกว่า 4 อะตอมเป็นต้นไป [18] จากผลเหล่านี้สามารถนำไปสัมพันธ์ถึงปริมาณที่แตกต่างกันของอะตอม Zn^{2+} ในฝั่งเตตระฮีดรอล (A-site) และออกเตตระฮีดรอล (B-site) ภายในโครงสร้างของสารตัวอย่างซิงค์อะลูมิเนียมที่เจือไนเซตต่าง ๆ ซึ่งอาจจะส่งผลให้เกิดสมบัติใหม่ของวัสดุเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงจำนวนอะตอมในแต่ละฝั่ง ส่วนในภาพที่ 4.15 แสดงสเปกตรัม XANES ของซิงค์ออลูมิเนียมที่เจือด้วยโลหะแชนมาเรียบที่ปริมาณต่าง ๆ วัดที่ Sm L_3 -edge ในโหมดการเรืองแสง ซึ่งได้ทำการเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานอ้างอิงของโลหะแชนมาเรียบเช่นกัน จากสเปกตรัม XANES ของ Sm L_3 -edge จะเห็นได้ว่าค่าขอบการดูดกลืนพลังงานของรังสีเอกซ์ของซิงค์ออลูมิเนียมทุก ๆ เจือไนเซต จะมีค่าประมาณ 6719 อิเล็กตรอนโวลต์ มีความใกล้เคียงกับสารมาตรฐานโลหะแชนมาเรียบ ซึ่งยืนยันได้ว่าการมีอยู่ของแชนมาเรียบในซิงค์ออลูมิเนียมทุก ๆ เจือไนเซตมีสถานะออกซิเดชันที่เหมือนกับโลหะแชนมาเรียบคือ มีเลขออกซิเดชันเท่ากับ 0 ดังนั้นจึงส่งผลให้สมบัติการเปล่งแสงไม่สามารถที่จะเกิดจากตัวสารเจือแชนมาเรียบ เนื่องจากในกระบวนการเปล่งแสงสารที่จะเปล่งแสงได้จะต้องอยู่ในสถานะที่เป็นไอออนของโลหะ จึงจะส่งผลให้เกิดการเปล่งแสงได้ [27]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์วัสดุโลหะทรานซิชันออกไซด์เชิงซ้อนในโครงสร้างสปีเนลของซิงค์ออกไซด์ด้วยการเจือด้วยธาตุในตระกูลแลนทาไนด์ผ่านกระบวนการพื้นฐานโซล-เจลร่วมกับกระบวนการบด โดยศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดผลิตภัณฑ์ซิงค์ออกไซด์ ($ZnAl_2O_4$) ที่เจือด้วยโลหะแลนทาไนด์ ได้แก่ กระบวนการสังเคราะห์ ปริมาณการเจือโลหะแลนทาไนด์ และอุณหภูมิในการเผาสารตัวอย่าง ซึ่งปัจจัยเหล่านี้ล้วนมีผลต่อสมบัติทางโครงสร้าง ขนาดผลึก สัณฐานวิทยา และโครงสร้างทางพันธะเคมี รวมทั้งสมบัติทางแสงของวัสดุอีกด้วย โดยการเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ซิงค์ออกไซด์ในโครงสร้างสปีเนลที่สมบูรณ์และบริสุทธิ์จะขึ้นในอัตราส่วนโดยโมลของซิงค์ออกไซด์ต่อออกไซด์ของอลูมิเนียมออกไซด์เท่ากับ 1:1 เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ $ZnAl_2O_4$ โดยผ่านกระบวนการบดพลังงานสูง ในโครงการวิจัยนี้มีการศึกษาปัจจัยการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการพื้นฐานโซล-เจลร่วมกับกระบวนการบดด้วยกระบวนการสังเคราะห์ดังต่อไปนี้ 1) การสังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซล-เจลผ่านกระบวนการตกตะกอนร่วมกับกระบวนการบดด้วยลูกบด 2) การสังเคราะห์ด้วยกระบวนการปั่นกวนทางกายภาพร่วมกับสารละลายกรด และ 3) การสังเคราะห์ด้วยกระบวนการบดด้วยความเร็วรอบสูงร่วมกับการเผาที่อุณหภูมิสูง จากการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการย่อยทั้ง 3 วิธีนี้พบว่า กระบวนการที่ 3 จะเป็นกระบวนการที่ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ซิงค์ออกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์สูง และลดปริมาณการเกิดผลิตภัณฑ์ในรูปแบบของวัสดุประกอบได้เมื่อสารตั้งต้นเป็นรูปแบบวัสดุออกไซด์ ซึ่งค่อนข้างจะมีความเสถียรในตัวเองสูง ดังนั้นจึงจำเป็นต้องใช้พลังงานสูงเพื่อทำลายพันธะเสถียรของสารตั้งต้น รวมถึงการให้สารเจือสามารถเข้าไปอยู่ในสารหลักได้ ส่วนการสังเคราะห์ในกระบวนการที่ 1 เหมาะสำหรับการสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์ในรูปแบบการสังเคราะห์จากเล็กไปใหญ่ (Bottom-up) ต้องมีการหาค่าความเป็นกรด-เบสและอุณหภูมิในการเผาที่เหมาะสมจึงจะเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ตามที่ต้องการได้ และสารตั้งต้นไม่ควรใช้เป็นวัสดุออกไซด์ เพราะจะทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนในระบบและการรวมตัวของสารเป็นผลิตภัณฑ์ได้ยากขึ้น และการสังเคราะห์ในกระบวนการที่ 2 พบว่าการใช้สารละลายกรดจะช่วยให้การสลายตัวของวัสดุออกไซด์ในสารตั้งต้นได้ โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้มีรูปแบบผสมระหว่างวัฏภาคสปีเนลของซิงค์ออกไซด์และออกไซด์ของซิงค์และอลูมิเนียมซึ่งมาจากสารตั้งต้น และในการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการนี้ทำให้ทราบว่า การเผาสารภายในอุณหภูมิที่สูงกว่า 1100 องศาเซลเซียส จะช่วยให้การก่อตัวเป็นผลิตภัณฑ์ซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้นอีกด้วย

การสังเคราะห์อนุภาคซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะแลนทานัมแชนมาเรียม ด้วยกระบวนการบดด้วยความเร็วรอบสูงร่วมกับการเผาที่อุณหภูมิสูง โดยศึกษาปริมาณโลหะแชนมาเรียมต่างๆ ซึ่งผ่านการบดจำนวน 3 ครั้ง ร่วมกับการนำไปเผาที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส พบว่า การบดและการให้ความร้อนหลาย ๆ รอบจะทำให้เกิดการก่อตัวเป็นวัสดุออกไซด์เชิงซ้อนของซิงค์ออกไซด์เพิ่มมากขึ้น รูปแบบการเลี้ยวเบนของการเจือโลหะแชนมาเรียมออกไซด์ในโครงสร้างซิงค์ออกไซด์ยังคงเหมือนกับซิงค์ออกไซด์ โดยที่เงื่อนไขการเจือโลหะแชนมาเรียมเท่ากับ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักในซิงค์ออกไซด์ส่งผลให้ความเป็นผลึกของซิงค์ออกไซด์สูงที่สุดเมื่อทำการเพิ่มปริมาณการเจือโลหะแชนมาเรียมเข้าไปในซิงค์ออกไซด์พบว่า มีการเกิดวัฏภาคแปลกปลอมที่สัมพันธ์กับโครงสร้างผลึกของซิมมาเรียมอลูมิเนียม ($SmAlO_3$) และซิงค์ออกไซด์ ซึ่งเป็นผลมาจาก การแทนที่ของอะตอมซิงค์ (Zn) ด้วยอะตอมแชนมาเรียม (Sm) จึงส่งผลให้มีการเกิดวัฏภาคแปลกปลอมดังกล่าว ส่วนการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของวัสดุซิงค์ออกไซด์เจือด้วยธาตุแชนมาเรียมด้วยวิธี FTIR การเจือโลหะแชนมาเรียมลงในซิงค์ออกไซด์ยังคงทำให้สารหลักยังคงเป็นโครงสร้างสปีเนลแบบปกติ ดังนั้นอิทธิพลของการเจือโลหะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้า ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่ขึ้นต้นการตีพิมพ์

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



5.2 ข้อเสนอแนะ

เนื่องมาจากการสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์ซิงค์อลูมิเนียมที่เจือด้วยโลหะแลนทาไนด์แซมมาเรียมด้วยกระบวนการบัดพลังงานสูงร่วมกับกระบวนการเผาที่อุณหภูมิสูงจะช่วยให้เกิดการก่อตัวเป็นผลิตภัณฑ์ที่ค่อนข้างบริสุทธิ์เมื่อมีการใช้สารตั้งต้นเป็นวัสดุออกไซด์ แต่การใช้ลูกบดสแตนเลสในกระบวนการบดนั้นจะทำให้เกิดการเจือปนของสารในลูกบดลงในผลิตภัณฑ์ ดังนั้นควรจะต้องเลือกใช้ลูกบดที่มีความแข็งและทนต่อแรงบดที่ความเร็วรอบที่สูงๆ ได้ อาทิเช่น ลูกบดเซอร์โคเนีย เป็นต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 6 สรุปผลผลิตงานวิจัย

ในส่วนของสรุปผลผลิตงานวิจัยจะเป็นการรายงานเกี่ยวกับเอกสารผลงานวิจัยที่ได้รับจากการทำโครงการวิจัยและได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่หรือข้อมูลเอกสารที่เกี่ยวข้องภายในโครงการ “การสังเคราะห์และปรับปรุงสมบัติการเปล่งแสงของวัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนโครงสร้างสปีเนลซิงค์อลูมิเนียม ($ZnAl_2O_4$) โดยการเจือไอออนของธาตุในกลุ่มแลนทาไนด์” ซึ่งเป็นโครงการที่เกิดขึ้นภายในช่วงเวลาระหว่าง 1 ตุลาคม 2558 ถึง 30 กันยายน 2559 รวมระยะเวลา 1 ปีตลอดโครงการวิจัย

6.1 การประชุม/สัมมนา ระดับนานาชาติ (International Conference)

1) **Wanichaya Mekprasart**, Kanokthip Boonyarattanakalin and Jakrapong Kaewkhao, “Structural and Optical Properties of Sm Doped $Al_2O_3/ZnAl_2O_4/ZnO$ Host Composite via Mechanical Acidic Treatment”, *International Conference on Science and Technology of Emerging Materials 2016 (STEMa2016)*, July 27-29, 2016, Pattaya, Thailand.

2) **Wanichaya Mekprasart**, Kanokthip Boonyarattanakalin, Wisanu Pecharapa and Keiichi N. Ishihara, “Optical Characteristics of Samarium doped $ZnAl_2O_4$ Nanomaterials Synthesized by Vibrational Milling Process”, *4th Southeast Asia Conference on Thermoelectrics 2016 (SACT2016)*, December 15-18, 2016, Danang, Vietnam.

6.2 วารสารระดับนานาชาติ (International Journal)

1) **Wanichaya Mekprasart**, Kanokthip Boonyarattanakalin, Wisanu Pecharapa and Keiichi N. Ishihara, “Optical Characteristics of Samarium doped $ZnAl_2O_4$ Nanomaterials Synthesized by Vibrational Milling Process”, *Key Engineering Materials*, article in press.

ภาคผนวก ก

ในส่วนของภาคผนวก ก จะเป็นการรายงานเกี่ยวกับแผนการดำเนินงานวิจัย ผลลัพธ์ที่คาดว่าจะได้จากโครงการนี้ รวมไปถึงเงินงบประมาณของโครงการ “การสังเคราะห์และปรับปรุงสมบัติการเปล่งแสงของวัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนโครงสร้างสปีเนลซิงค์อลูมิเนียม (ZnAl₂O₄) โดยการเจือไอออนของธาตุในกลุ่มแลนทาไนด์” ซึ่งเป็นโครงการที่เกิดขึ้นภายในช่วงเวลาระหว่าง 1 ตุลาคม 2558 ถึง 30 กันยายน 2559 รวมระยะเวลา 1 ปีตลอดโครงการวิจัย

ก.1 เวลาที่ใช้ในการวิจัย

ตารางแผนงานวิจัย

ผลงาน/กิจกรรม	กำหนดการ(เดือนที่)					
	1-2	3-4	5-6	7-8	9-11	12
1. ศึกษาการเตรียมสารตัวอย่างวิธีการวิเคราะห์/ จัดซื้อวัสดุสารเคมี	→					
2. เตรียมวัสดุสปีเนลของซิงค์อลูมิเนียมที่เจือด้วยธาตุกลุ่มแลนทาไนด์ (Dy Er และ Eu)		→				
3. ศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อสมบัติที่สำคัญของวัสดุเปล่งแสง โครงสร้างสปีเนลของซิงค์อลูมิเนียมที่เจือด้วยธาตุแลนทาไนด์ เช่นอัตราส่วนของสารเจือเวลาการทำปฏิกิริยา อุณหภูมิในการเผาสาร เป็นต้น			→			
4. ทำการวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้าง สัณฐานวิทยา และสมบัติทางแสงของสารประกอบที่เตรียมได้				→		
5. เขียนรายงานวิจัย บทความวิชาการ						→

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางผลงานในแต่ละช่วงเวลา

ปีที่	เดือนที่	ผลงานที่คาดว่าจะสำเร็จ
1	1-6	จัดซื้อสารเคมีที่จำเป็นต่อการทดลอง พร้อมกับหากระบวนการที่เหมาะสมในการสังเคราะห์สารตัวอย่าง ศึกษาตัวแปรที่ผลต่อการกระบวนการสังเคราะห์สาร และโครงสร้างของสารตัวอย่างที่ได้จากแต่ละวิธี
	7-12	ทราบถึงการเจือโลหะทรานซิชันที่ส่งผลต่อการเพิ่มสมบัติทางแสงของวัสดุ พร้อมกับการนำเสนอผลงานทางวิชาการและการตีพิมพ์ในวารสารวิชาการ

ก.2 งบประมาณเพื่อการวิจัย

ระยะเวลาการดำเนินโครงการ 1 ปี ตั้งแต่ 1 ต.ค. 2558 ถึง 30 ก.ย. 2559

งบรายจ่าย	รายละเอียด
ก. หมวดค่าจ้างชั่วคราวลูกจ้างชั่วคราว 1 คน วุฒิ ป.ตรี 1 คน อัตราเงินเดือน ระยะเวลา 11 เดือน เป็นเงิน 128,480 บาท	128,480 บาท
ข. หมวดค่าใช้สอย ค่าวิเคราะห์ตัวอย่าง ค่าเดินทางเพื่อปฏิบัติงาน	11,680 บาท 70,000 บาท 10,000 บาท
ค. หมวดค่าวัสดุ วัสดุสำนักงาน สารเคมี เช่น $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Er_2O_3 , ZnCl_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ และอื่น ๆ อุปกรณ์ทางเคมีและวัสดุสิ้นเปลือง อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์และอื่นๆ	4,920 บาท 85,000 บาท 16,500 บาท 50,000 บาท
งบรวม (หมวดค่าใช้สอยและค่าวัสดุสามารถถัวเฉลี่ยจ่ายได้)	354,900 บาท

*หมายเหตุ งบประมาณในแต่ละหมวดสามารถถัวเฉลี่ยได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ข

ในส่วนของภาคผนวก ข จะเป็นการรายงานเกี่ยวกับเอกสารผลงานวิจัยที่ได้รับจากการทำโครงการวิจัยและได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่หรือข้อมูลเอกสารที่เกี่ยวข้องภายในโครงการ “การสังเคราะห์และปรับปรุงสมบัติการเปล่งแสงของวัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนโครงสร้างสปีเนลซิงค์อลูมินา ($ZnAl_2O_4$) โดยการเจือไอออนของธาตุในกลุ่มแลนทาไนด์” ซึ่งเป็นโครงการที่เกิดขึ้นภายในช่วงเวลาระหว่าง 1 ตุลาคม 2558 ถึง 30 กันยายน 2559 รวมระยะเวลา 1 ปีตลอดโครงการวิจัย

ข.1 การประชุม/สัมมนา ระดับนานาชาติ (International Conference)

1) Wanichaya Mekprasart, Kanokthip Boonyarattanakalin and Jakrapong Kaewkhao, “Structural and Optical Properties of Sm Doped $Al_2O_3/ZnAl_2O_4/ZnO$ Host Composite via Mechanical Acidic Treatment”, *International Conference on Science and Technology of Emerging Materials 2016 (STEMa2016)*, July 27-29, 2016, Pattaya, Thailand.

2) Wanichaya Mekprasart, Kanokthip Boonyarattanakalin, Wisanu Pecharapa and Keiichi N. Ishihara, “Optical Characteristics of Samarium doped $ZnAl_2O_4$ Nanomaterials Synthesized by Vibrational Milling Process”, *4th Southeast Asia Conference on Thermoelectrics 2016 (SACT2016)*, December 15-18, 2016, Danang, Vietnam.

ข.2 วารสารระดับนานาชาติ (International Journal)

1) Wanichaya Mekprasart, Kanokthip Boonyarattanakalin, Wisanu Pecharapa and Keiichi N. Ishihara, “Optical Characteristics of Samarium doped $ZnAl_2O_4$ Nanomaterials Synthesized by Vibrational Milling Process”, *Key Engineering Materials*, article in press.

การประชุม/สัมมนา ระดับนานาชาติ (International Conference)

- International Conference on Science and Technology of Emerging Materials 2016 (STEMa2016), July 27-29, 2016, Pattaya, Thailand.
- 4th Southeast Asia Conference on Thermoelectrics 2016 (SACT2016), December 15-18, 2016, Danang, Vietnam.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วารสารระดับนานาชาติ (International Journal)

- **Wanichaya Mekprasart**, Kanokthip Boonyarattanakalin, Wisanu Pecharapa and Keiichi N. Ishihara, “Optical Characteristics of Samarium doped ZnAl₂O₄ Nanomaterials Synthesized by Vibrational Milling Process”, *Key Engineering Materials*, article in press.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Acceptance Letter

11 October 2016

Dear W. Mekprasart

Thank you for submitting an abstract for Southeast Asia Conference on Thermoelectrics 2016 (SACT 2016), which will be held on 15 - 18 December 2016 at Sea Garden Hotel, Danang, Vietnam. On behalf of the organizing committee, we are pleased to inform you that your abstract has been accepted in presentation oral session.

ID: CO0039

Title: Study of optical properties of Samarium in ZnAl₂O₄ host matrix synthesized via vibrational milling process

Type of presentation: Oral (Oral presenter 15 minutes)

Please remind that the conference website and full paper submission website are separated. Full papers need to be submitted via online tool on e-sact.snru.ac.th in 15 November 2016 – 16 December 2016.

After review process, accepted papers will be selected in

- Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology (IOP Science)
- Integrated Ferroelectrics (Taylor & Francis)
- Journal of Materials Science and Applied Energy (Thai-Journal Citation Index)

We are looking forward to welcoming you to SACT 2016, Sea Garden Hotel, Danang, Vietnam.

Sincerely yours,

J. Seetawan

(Assoc. Prof. Dr. Tossawat Seetawan)
President of Thai Thermoelectric Society
Conference chair SACT 2016

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Book of Abstracts



SACT 2016

The 4th Southeast Asia Conference on
Thermoelectrics 2016

15-18 December 2016, Sea Garden Hotel, Danang, Vietnam

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่สงวนลิขสิทธิ์ในส่วนที่สงวนไว้ให้ด้วย และสงวนลิขสิทธิ์เจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Optical Characteristics of Samarium Doped ZnAl₂O₄ Nanomaterials Synthesized by Vibrational Milling Process

W. Mekprasart^{a,e1}, K. Boonyarattanakalin^{a,e2}, W. Pecharapa^{a,e3} and K. N. Ishihara^{b,e4}

^a College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

^b Graduate School of Energy Science, Kyoto University, Yoshida Honmachi, Sakyo, Kyoto, 606-8501, Japan

^{e1}wani.mek@gmail.com, ^{e2}kanokthip.pb@gmail.com, ^{e3}kpewisan@gmail.com, ^{e4}ishihara@energy.kyoto-u.ac.jp

Abstract

Optical and fluorescence properties of samarium (Sm) doped zinc aluminate host matrix (Sm:ZnAl₂O₄) was studied. Sm:ZnAl₂O₄ nanopowder was synthesized by vibrational milling process assisted with calcination treatment. Structural and optical properties of Sm:ZnAl₂O₄ nanopowders were investigated via the crucial parameter of different doping concentration. Structural properties of as-synthesized samples and Sm:ZnAl₂O₄ powders were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscope. For optical properties, Sm:ZnAl₂O₄ phosphor materials were analyzed via diffuse reflectance and photoluminescence spectroscopy. The preliminary results suggested that Sm:ZnAl₂O₄ powders were identically in spinel crystalline phase as host ZnAl₂O₄ structure affirmed by XRD result. SEM images indicated the Sm:ZnAl₂O₄ after the synthesis distinctly obtained in ultrafine power due to the effect of several milling and calcination to form in ZnAl₂O₄. The optical reflectance of Sm:ZnAl₂O₄ samples was affected by the presence of Sm dopant in ZnAl₂O₄ structure. Meanwhile, the phosphor material shows strong yellow-green, orange and red emissions with peak wavelength under ultraviolet excitation centered at 565 nm (⁴G_{5/2}→⁶H_{5/2}), 601 nm (⁴G_{5/2}→⁶H_{7/2}) and 645 nm (⁴G_{5/2}→⁶H_{9/2}), respectively. The significant influence of Sm luminescence property in ZnAl₂O₄ host matrix will be further discussed.

Keywords: Luminescence, Phosphor, Samarium, Vibration milling, ZnAl₂O₄

February 29, 2016

Dear Authors,

On behalf of organizing committee, we would like to thank for submitting your current research work to the International Conference on Science and Technology of Emerging Materials 2016 (STEMa2016). We are pleased to inform you that your submitted abstract referred below has been accepted for presentation in STEMa2016 that will be held at Holiday Inn Pattaya during July 27-29, 2016.

Abstract Number: ID060

Title: Structural and Optical Properties of Sm-doped $ZnAl_2O_4$ Prepared via Solid State Reaction Process

Authors: Wanichaya Mekprasart, Kanokthip Boonyarattanakalin and Jakrapong Kaewkhao

Session: Optical and Electronic Materials

Type of Presentation: Poster Presentation

Thank you for your contribution to STEMa2016 and you are invited to submit your corresponding full manuscript to the conference proceeding/journals as special issues of the conference by April 22, 2016. The details of full paper submission can be found in the conference website: <http://www.stema2016.net/>.

We are looking forward to seeing you at Pattaya in this July.

W. Pecharapa

Assoc. Prof. Dr. Wisanu Pecharapa
STEMa2016 Chair person

Email: stema2016@gmail.com

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Proceedings



STEMa²⁰¹⁶

International Conference on Science
and Technology of Emerging Materials

July 27-29, 2016 Pattaya, Thailand

<http://www.stema2016.net>

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Structural and Optical Properties of Sm Doped $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ Host Composite via Mechanical Acidic Treatment

Wanichaya Mekprasart^{1,*}, Kanokthip Boonyarattanakalin¹ and Jakrapong Kaewkhao²

¹ College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology
Ladkrabang, Bangkok, 10520 Thailand

² Faculty of Science and Technology, Nakhon Pathom Rajabhat University,
Nakhon Pathom, 73000 Thailand

* E-mail : wanichaya.me@kmitl.ac.th

Abstract— Samarium (Sm) doped aluminum oxide, zinc aluminate and zinc oxide host composite matrix ($\text{Sm}:\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$) was synthesized by mechanical acidic treatment accompanying calcination treatment. Structural and optical properties of $\text{Sm}:\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ powder were investigated via the crucial parameter of different doping concentration. Structural properties of as-synthesized samples and $\text{Sm}:\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ powders were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscope. In part of optical properties, $\text{Sm}:\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ phosphor materials were analyzed via UV-Vis spectrometer and photoluminescence spectroscopy. $\text{Sm}:\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ powders were identical in composite phase of Al_2O_3 , ZnAl_2O_4 and ZnO compared with host structure without Sm doping affirmed by XRD result. The optical absorbance of $\text{Sm}:\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ samples was still same edge position by the presence of Sm dopant in host composite structure. Meanwhile, the phosphor material shows strong yellow-green, orange and red emissions with peak wavelength under ultraviolet excitation centered at 565 nm (${}^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{5/2}$), 601 nm (${}^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{7/2}$) and 645 nm (${}^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{9/2}$), respectively. Moreover, the significant feature of luminescence property is highly influenced by the increase of Sm doping concentration at 1 wt.%.

Keywords—Luminescence; Phosphor; Sm doping; Solid state reaction; ZnAl_2O_4

1. INTRODUCTION

Luminescent or phosphor materials are a kind of increasing prominent technologies in various applications, for example, displays, luminescent pigments, luminescent lamp, X-ray detection [1]-[2]. An increased number of investigations in inorganic phosphor materials have received great attention for potential application especially in solid state lighting technologies [3]. For the potential doping candidate, rare earth or lanthanide-doped oxides are widely used as activators in luminescent materials due to their high fluorescence efficiency. Strong activator in red phosphor under ultraviolet excitation was successfully fabricated by the cooperation of Eu^{3+} ion in Lu_2O_3 nanofibers prepared by a simple sol-gel and electrospinning process researched by Z. Hao and co-worker [4]. Meanwhile, Z. Lou and J. Hao reported that luminescent material containing Tb^{3+} and Tm^{3+} ions in zinc aluminate films exhibited green and blue cathodoluminescence, respectively [5]. The luminance and efficiency of these phosphors were found to be linearly dependent on the excitation voltage. In addition, the Sm^{3+} ion has been used as an activator for the red/orange luminescence at room temperature. Long afterglow properties of phosphors were obtained by Sm^{3+} doped SrSnO_3 matrix reported by T. Wang and research group [6].

For the enhancement of luminescence properties, host support is an important parameter to concerning. Among the various available host matrixes, oxide material is

fascinatedly interested as an important host of phosphorescent materials. Due to trivalent ions and intra 4f shell luminescence of rare earth dopant, many oxide materials are properly studied as RGB phosphors. Zinc oxide (ZnO) has received a great deal of attention for host matrix with lanthanide doping [7]. The luminescence properties of Eu-doped alpha- Al_2O_3 host matrix indicated that the $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ samples present excellent orange-red emission bands upon excitation [8]. Z. Zhu and research group reported that Al_2O_3 was a suitable host for rare earth element because of large transparency from short ultraviolet to near infrared region [9]. Moreover, spinel structure in chemical formula of AB_2O_4 is a typical ternary oxide semiconductor which chosen as matrix material in phosphor luminescence. Zinc Aluminate (ZnAl_2O_4) or natural name in granite has been recently considered as a functional material in host luminescent applications due to its wide bandgap energy, high chemical and thermal stability [10]. Moreover, ZnAl_2O_4 has been widely employed as a good host phosphor material as a result of uniform particle and narrow size distribution [11].

There are various techniques for the synthesis of phosphor material in host oxide materials. Normally, wet chemical processes including hydrothermal process, sol-gel method, molten salt synthesis and co-precipitation method have been developed for improvement purpose to ultrafine and homogenous powders and well-defined doping distribution [12]-[15]. Meanwhile, solid state reaction is convenient process for the synthesis from metal oxide precursors. However, the requirement by the

process is high temperature system for its material formation. Among these procedures, acid mechanical treatment is one of potential processes attracting increasing interest in large scale production, cost effectiveness, and facile procedure [16]. Meanwhile, the product of homogeneous powder and doping material can be facilely synthesized via this process.

2. MATERIALS AND METHOD

The photoluminescence material of Sm doped $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ host composite was prepared by mechanical acidic treatment. Al_2O_3 , ZnO and Sm_2O_3 powder were used as oxide precursor materials. Firstly, 30 ml citric acid was boiled at 80 °C. Then the oxide precursors were dissolved in hot solution. The amount of Sm doping was fixed at 0, 1 and 2 wt%, respectively. The slurry was continuously stirred at speed 100 rpm until the solution was evaporated. After that fluffy powder was dried at 100 °C for 48 h. Subsequently, the powder samples were sintered at 1100 °C for 4 h. Finally, Sm doped $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ host composite in white powder was obtained.

The structural and morphological samples were characterized by powder X-ray diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscope (SEM). The optical properties of phosphor materials were analyzed by were analyzed via absorbance spectra in UV-vis spectrometer and photoluminescence spectroscopy (PL).

3. RESULTS AND DISCUSSION

Structural properties

The morphologies of Sm: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ host composite after calcination at 1100 °C with different Sm doping monitored by SEM were illustrated in Fig. 1. Host composite material without Sm dopant as shown in Fig. 1(a) appeared in large granular structure and high agglomeration in micron size. Meanwhile, fine powder was distinctly obtained after Sm doped in $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ host composite at 1 wt% Sm illustrated in Fig. 1(b). However, powder agglomeration was clearly observed at 2 wt% Sm in host matrix as depicted in Fig. 1(c).

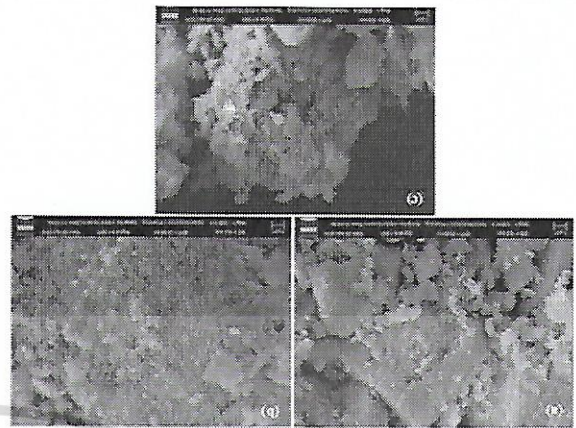
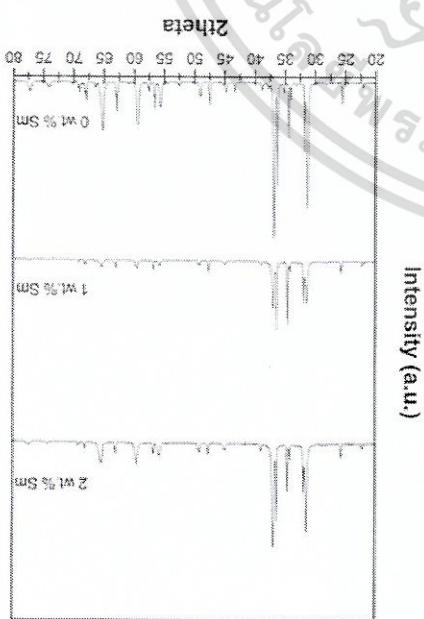


Fig. 1. SEM images of Sm doped $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ host composite after calcination at 1100 °C with different Sm doping at (a) 0, (b) 1 and (c) 2 wt%.

Fig. 2. XRD patterns of Sm doped $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ host composite after calcination at 1100 °C with different Sm doping.



XRD patterns of Sm: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ host composite prepared by mechanical acid treatment with different Sm doping were depicted in Fig. 2. For host composite matrix without Sm doping, three phases were prominent detected in diffraction pattern. ZnO crystalline in hexagonal structure located at 2θ of 31.3°, 34.4°, 36.9°, 47.7°, 56.5°, 63.0°, 68.0°, and 69.0° relating to (100) (002) (101) (102) (110) (103) (112) and (202) planes, respectively (JCPDS No. 36-1451). Meanwhile, XRD peaks of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase were identified at 2θ of 25.6°, 37.8°, 38.8°, 43.3°, and 56.6°, relating to (012) (104) (110) (113) and (116) planes, respectively (JCPDS No. 46-1212). For third phase in XRD patterns, spinel ZnAl_2O_4 structure were also observed and located at $2\theta = 31.3^\circ$, 36.8°, 45.0°, 49.1°, 55.6°, 59.4°, 65.3°, 74.1°, and 77.4°. These results indicated that host matrix of phosphor materials were in composite form. In case of Sm doping, XRD patterns were identically with host matrix pattern resulting in the interstitial position of Sm in host structure. However, ZnO phase was decreased by the addition of Sm concentration especially ratio at 1 wt% of Sm. It can be seen that contaminated peak was also disappeared indicating to well-defined formation of Sm: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ powder. Meanwhile, stronger and larger $\text{Sm:Al}_2\text{O}_3/\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ crystalline increased by the amount of Sm dopant at 2 wt% due to the excess of doping material in the system as affirmed by XRD results.

Optical properties

Optical absorbance spectra of Sm: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ powder at different Sm loading conducted in range of 200-800 nm were illustrated in Fig. 3. High absorption in UV region was obtained in $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ host

composite powder. For Sm doping in host composite, absorption edge and absorbance range of the samples was identical compared with host material. Therefore, optical absorbance spectra of Sm:Al₂O₃/ZnAl₂O₄/ZnO powder was attributed to host absorption. Optical properties in absorbance mode were insignificantly influenced by Sm doping in host matrix.

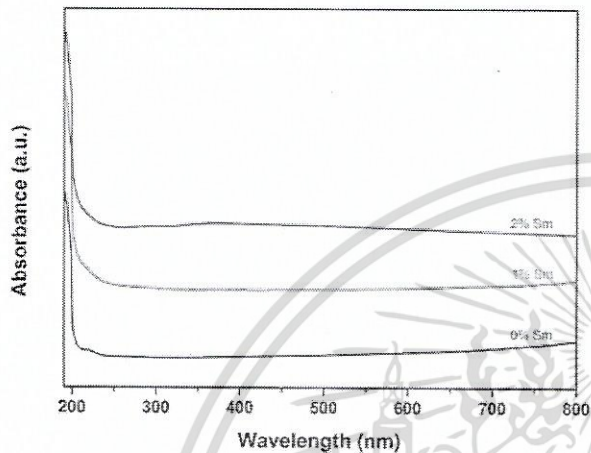


Fig. 3. Optical absorbance spectra of Sm doped Al₂O₃/ZnAl₂O₄/ZnO host composite with different Sm loading.

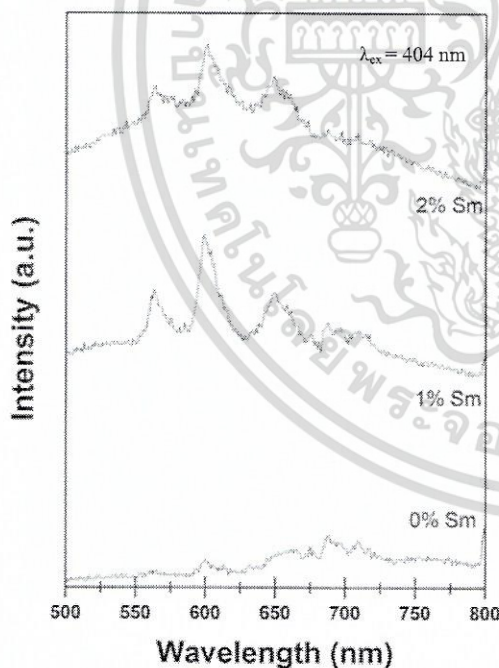


Fig. 4. Photoluminescence spectra of Sm doped Al₂O₃/ZnAl₂O₄/ZnO host composite with different Sm loading.

PL spectra of Sm:Al₂O₃/ZnAl₂O₄/ZnO phosphor and host composite matrix were shown in Fig. 4. The phosphor materials were measured at room temperature under excited at 404 nm in harmony with Sm excitation. For 1 and 2 wt.% Sm doping in Al₂O₃/ZnAl₂O₄/ZnO samples, the emission spectra produced in red-orange

region at three strong peaks at 565, 601 and 645 nm attributing to the direct emission of Sm³⁺ at ⁴G_{5/2}→⁶H_{5/2}, (⁴G_{5/2}→⁶H_{7/2}) and (⁴G_{5/2}→⁶H_{9/2}), respectively [17]. The strongest emission was performed at 1 wt.% Sm in Al₂O₃/ZnAl₂O₄/ZnO matrix. However, PL intensity at 2 wt.% Sm in host composite was decreased owing to concentration quenching resulting in the increase of non-radiant energy transfer between adjacent activators [18].

4. CONCLUSION

Sm:Al₂O₃/ZnAl₂O₄/ZnO host composite with different Sm loading was successfully synthesized by mechanical acidic treatment. The composite formation of host matrix was identically pattern compared with Sm:Al₂O₃/ZnAl₂O₄/ZnO material interpreted from XRD results. Meanwhile, absorbance spectra revealed that high absorption of Sm:Al₂O₃/ZnAl₂O₄/ZnO sample was occurred in UV region attributing to host matrix absorption. The absorbance intensity was increased by the influence of Sm loading but the absorption edge was still same pattern in each condition. The emission spectra produced red-orange region at three strong peaks at 562, 600 and 645 nm. The strongest emission was performed at 1 wt.% Sm in Al₂O₃/ZnAl₂O₄/ZnO matrix.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work has partially been supported by the National Nanotechnology Center (NANOTEC), NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand, through its program of Center of Excellence Network. Authors would like to express deep thank to National council of Thailand (Grant No.A118-59-092) for financial support. Moreover, we would like to special thank College of Nanotechnology for XRD measurement and Glass technology Lab, Nakhon Pathom Rajabhat University for PL characterization.

REFERENCES

- [1] McKittricka, J.; Sheab, L.E.; Bacalskia, C.F.; and Bosze, E.J. 1999. The influence of processing parameters on luminescent oxides produced by combustion synthesis. *Displays* 19; 169-172.
- [2] Osorio, A.F.; Rivera, C.E.; Olmos, A.V.; and Chávez, J. 2015. Luminescent ceramic nanoparticles based on terbium-doped zinc aluminate: Synthesis, properties and performance. *Dyes and Pigments* 119, 22-29.
- [3] Qingqing, D.; Guangjun, Z.; Juan, Z.; Haifeng, Z.; Jie, Z.; and Zhongsen, Y. 2012. Facile sol-gel combustion synthesis and photoluminescence enhancement of CaZrO₃:Sm³⁺ nanophosphors via Gd³⁺ doping. *Journal of Rare Earths* 30, 1000-1004.
- [4] Hao, Z.; Jindeng, C.; and Hai, G. 2010. Electrospinning synthesis and luminescent properties of Lu₂O₃:Eu³⁺ nanofibers. *Journal of Rare Earths* 28, 232-235.

- [5] Lou, Z.; and Hao, J. 2004. Cathodoluminescence of rare-earth-doped zinc aluminate films. *Thin Solid Films* 450, 334-340
- [6] Wang, T.; Hu, Y.; Chen, L.; Wang, X.; and Ju, G. 2015. Luminescent properties of a reddish orange long afterglow phosphor $\text{SrSnO}_3:\text{Sm}^{3+}$. *Radiation Measurements* 73, 7-13.
- [7] Xu, B.; Wang, P.; Meng, X.; Zou, K.; and Liu, J. 2016. Effects of the $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ concentration ratio on the structure and photoluminescence of Zn films. *Journal of Luminescence* 175, 78-81.
- [8] Liu, D.; and Zhu, Z. 2014. Photoluminescence properties of the Eu-doped $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ microspheres. *Journal of Alloys and Compounds* 583, 291-294.
- [9] Zhu, Z.; Liu, D.; Liu, H.; Wang, X.; Fu, L.; and Wang, D. 2012. Photoluminescence properties of Tb^{3+} doped Al_2O_3 microfibers via a hydrothermal route followed by heat treatment. *Ceramics International* 38, 4137-4141.
- [10] Song, X.; Zheng, S.; Zhang, J.; Li, W.; Chen, Q.; and Cao, B. 2012. Synthesis of monodispersed ZnAl_2O_4 nanoparticles and their tribology properties as lubricant additives. *Material Research Bulletin* 47, 4305-4310.
- [11] Tsai, M.T.; Chang, Y.S.; Huang, I.B.; and Pan, B.Y. 2013. Luminescent and structural properties of manganese-doped zinc aluminate spinel nanocrystals. *Ceramics International* 39, 3691-3697.
- [12] Chen, Z.; Shi, E.; Li, W.; Zheng, Y.; Wu, N.; and Zhong, W. 2002. Particle size comparison of hydrothermally synthesized cobalt and zinc aluminate spinels. *Journal of the American Ceramic Society* 85, 2949-2955.
- [13] Ballarini, A.D.; Bocanegra, S.A.; Castro, A.A.; Miguel, S.R.; and Scelza, O.A. 2009. Characterization of ZnAl_2O_4 obtained by different methods and used as catalytic support of Pt. *Catalytic Letter* 129, 293-302.
- [14] Anand, G.T.; Kennedy, L.J.; and Vijaya, J.J. 2013. Microwave combustion synthesis, structural, optical and magnetic properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$) spinel nanostructures. *Journal of Alloys and Compounds* 581, 558-566.
- [15] Tsai, M.T.; Chang, Y.S.; Huang, I.B.; and Pan, B.Y. 2013. Luminescent and structural properties of manganese-doped zinc aluminate spinel nanocrystals. *Ceramics International* 39, 3691-3697.
- [16] Medić, M.; Antić, Ž.; Dordević, V.; Ahrenkiel, P.S.; Cincović, M.M.; and Dramićanin, M.D. 2016. Effect of annealing on luminescence of Eu^{3+} - and Sm^{3+} -doped Mg_2TiO_4 nanoparticles. *Journal of Luminescence* 170, 679-685.
- [17] An, G.; Jin, S.; Yang, C.; Zhou, Y.; and Zhao, X. 2012. Photoluminescence enhancement and quenching of Sm, Au Co-doped TiO_2 . *Optical Materials* 35, 45-49.
- [18] Wang, T.; Hu, Y.; Chen, L.; Wang, X.; and Ju, G. 2015. Luminescent properties of a reddish orange long afterglow phosphor $\text{SrSnO}_3:\text{Sm}^{3+}$. *Radiation Measurements* 73, 7-13.

Your paper has been accepted for publication in 4th Southeast Asia Conference on Thermoelectrics

1 message

4th Southeast Asia Conference on Ther... <9783035711493@scientific.net>
Reply-To: "4th Southeast Asia Conference on Ther..." <9783035711493@scientific.net>
To: Wanichaya Mekprasart <wani.mek@gmail.com>

Fri, Mar 24, 2017 at 4:33 PM

Dear Dr. Wanichaya Mekprasart,

Your paper «Optical Characteristics of Samarium Doped ZnAl₂O₄ Nanomaterials Synthesized by Vibrational Milling Process» has been accepted for publication* in the «4th Southeast Asia Conference on Thermoelectrics». Although no further action is required, you can verify the status of your manuscript by logging in to the publisher's website :

Please go to <https://www.scientific.net> and log in using the credentials below.

Username : wani.mek@gmail.com

Password : czFMRAkU

After you login please select « Participant » near the top of the screen.

If any further changes to your manuscript become necessary you must notify and obtain permission of an Editor via E-mail PRIOR to uploading a new version. Thank you very much.

Best regards,
Jakrapong Kaewkhao
cegm.npru@gmail.com

**Before the publication all of the manuscripts accepted by editors undergo an additional internal quality check. They are verified for the absence of the plagiarism and redundant publication. The accepted manuscripts which do not pass this quality check are rejected from the publication in the journal.*

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Optical Characteristics of Samarium doped ZnAl₂O₄ Nanomaterials Synthesized by Vibrational Milling Process

Wanichaya Mekprasart^{1, a*}, Kanokthip Boonyarattanakalin^{1, b},
Wisanu Pecharapa^{1, c} and Keiichi N. Ishihara^{2, d}

¹College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

²Graduate School of Energy Science, Kyoto University, Yoshida Honmachi, Sakyo, Kyoto, 606-8501, Japan

^awani.mek@gmail.com, ^bkanokthip.pb@gmail.com, ^ckpewisan@gmail.com, ^dishihara@energy.kyoto-u.ac.jp

Keywords: Photoluminescence; Samarium, Vibration milling, ZnAl₂O₄

Abstract. Optical and fluorescence properties of samarium (Sm) doped zinc aluminate host matrix (Sm:ZnAl₂O₄) was studied. Sm:ZnAl₂O₄ nanopowder was synthesized by vibrational milling process assisted with calcination treatment. Structural and optical properties of Sm:ZnAl₂O₄ nanopowders were investigated via the crucial parameter of different doping concentration. Structural properties of as-synthesized samples and Sm: ZnAl₂O₄ powders were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscope. For optical properties, Sm: ZnAl₂O₄ phosphor materials were analyzed via diffuse reflectance and photoluminescence spectroscopy. The preliminary results suggested that Sm: ZnAl₂O₄ powders were identically in spinel crystalline phase as host ZnAl₂O₄ structure affirmed by XRD result. SEM images indicated the Sm:ZnAl₂O₄ after the synthesis distinctly obtained in ultrafine power due to the effect of several milling round and sintering process. The optical properties in reflectance mode of Sm:ZnAl₂O₄ samples were significantly increased by the presence of Sm dopant in ZnAl₂O₄ structure. Meanwhile, the luminescent materials showed red emissions under visible light excitation in range of 650-730 nm by PL spectra. The improvement of ZnAl₂O₄ photoluminescence property was obviously obtained at 0.5 wt.% Sm due to photon transfer from Sm to host material.

Introduction

Luminescent materials are a kind of increasing prominent technologies in various applications, for example, displays, luminescent pigments, luminescent lamp and X-ray detection. An increased number of investigations in inorganic phosphor materials have received great attention for potential applications especially in solid state lighting technologies [1]. For effective doping candidate, rare earth or lanthanide-doped oxides are widely used as activators in luminescent materials due to high emission properties. Strong activator in red phosphor under ultraviolet excitation was successfully fabricated by the cooperation of Eu³⁺ ion in Lu₂O₃ nanofibers prepared by a simple sol-gel and electrospinning process researched by Z. Hao and co-worker [2]. Meanwhile, Z. Lou and J. Hao reported that luminescent material containing Tb³⁺ and Tm³⁺ ions in zinc aluminate films exhibited green and blue cathodoluminescence, respectively [3]. Host support material is a key parameter to concerning the enhancement of luminescence properties. Among various available host matrixes, oxide material is fascinatedly interested as an important host of phosphorescent materials. Due to trivalent ions and intra 4f shell luminescence of rare earth dopant, many oxide materials are properly studied for the possibility of host matrix. Zinc Aluminate (ZnAl₂O₄) or natural name in granite has been recently considered as a functional material in host luminescent applications due to its wide bandgap energy, high chemical and thermal stability [4]. Moreover, ZnAl₂O₄ has been widely employed as a good host phosphor material as a result of uniform particle and narrow size distribution [5].

There are various techniques for the synthesis of phosphor material in host oxide materials. Normally, wet chemical processes including hydrothermal process, sol-gel method, molten salt synthesis and co-precipitation method have been developed for ultrafine, homogenous powders and well-defined doping distribution [6,7]. Meanwhile, solid state reaction is convenient potential process for the synthesis in form of metal oxide precursors. The requirement by the process is high temperature system for its material formation. Therefore, several mechanical milling and heating process is proposed to good formation of homogenous phase [8]. However, high emission by the product in nanoscale should be significantly shown due to larger surface area per unit volume. Meanwhile, the homogeneity of dopant in a phosphor matrix is also a significant effect on luminescence properties. In this work, the authors believe that the product of homogenous powder and distributed doping material can be facilely synthesized via mechanical milling and calcination.

Experimental

Sm:ZnAl₂O₄ materials were prepared by vibrational ball milling process assisted with calcined treatment. Al₂O₃ and ZnO powder supplied from Wako Company were used as oxide precursor materials. Sm metal phase was an alkaline element represented as doping material. Firstly, Al₂O₃ and ZnO powder was loaded in stainless steel holder with the ratio of material weight and ball at 1:10. For Sm loading, the amount of Sm doping was loaded in host matrix at 0, 0.5, 1 and 2 wt.%, respectively by vibrational ball milling process at 710 rpm for 4 h. Then, green powder was sintered at 1200 °C for 6 h. After that, obtained powder was re-milled in vibrational ball milling process and sintered at 1200 °C for 6 h to provide strong crystalline and uniform product. After third milling, the samples were annealed at 450 °C for 2 h to eliminate contaminated phase. Finally, Sm:ZnAl₂O₄ nanopowders were obtained. The structural and morphological samples were characterized by powder X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The optical properties of phosphor materials were analyzed by UV-vis spectrometer and photoluminescence spectroscopy.

Results and discussion

Structural properties

XRD patterns of Sm:ZnAl₂O₄ nanopowder prepared by vibrational ball milling process with different Sm doping were depicted in Fig. 1. Prominent XRD peaks of the sample without Sm loading were identified to ZnAl₂O₄ structure located at $2\theta = 30.8^\circ, 36.5^\circ, 44.4^\circ, 48.7^\circ, 55.3^\circ, 59.0^\circ, 65.0^\circ, 74.0^\circ$ and 77.0° corresponding to (220) (311) (400) (331) (422) (511) (440) (620) and (533) planes of spinel phase, respectively (JCPDF, No. 05-0669). The XRD pattern was certainly similar to well-defined ZnAl₂O₄ spinel phase. Owing to oxide precursor materials as Al₂O₃ and ZnO, several milling and sintering process are necessary to produce new phase in ZnAl₂O₄ formation. The decrease of precursor material size is obtained by milling process that easily to the diffusion of metal atoms under sintering method. In case of Sm doping, XRD patterns were identically with ZnAl₂O₄ pattern resulting in the interstitial position of Sm metal in ZnAl₂O₄ structure. The improvement of ZnAl₂O₄ could be occurred after Sm doping at 0.5 wt.% due to the partly replacement of Sm atoms in Zn atomic position [9]. The corresponding crystallite sizes of ZnAl₂O₄ matrix prepared at different Sm loading were determined by the major peak of spinel phase (311) in XRD patterns using Scherrer's equation. The average size of ZnAl₂O₄ crystalline were approximately 34, 47, 40 and 43 nm according to the increasae of Sm dopant. However, ZnAl₂O₄ crystallite size was decreased by the addition of Sm concentration especially ratio at 1 wt.%. It can be seen that contaminated peak was also occurred at $2\theta = 33.6^\circ$ and 34.3° relating to SmAlO₃ (112 plane) and ZnO (002 plane) phase. This result indicated that Sm atoms were substituted in Zn atoms position due to milling and heating process leading to the decrease of ZnAl₂O₄ crystallite size.

The infrared spectra of Sm doped ZnAl₂O₄ nanopowder prepared by vibrational milling process assisted with sintering method are shown in Fig. 2. The FT-IR spectra show a series of transmission

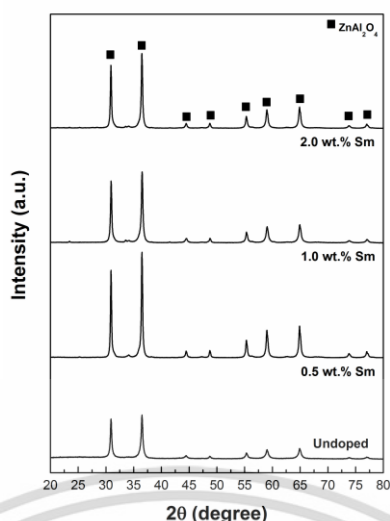


Fig. 1. XRD patterns of Sm:ZnAl₂O₄ nanopowder at different Sm doping.

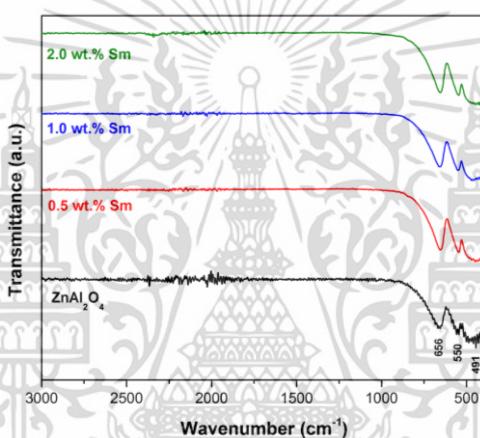


Fig. 2. FTIR spectra of Sm:ZnAl₂O₄ nanopowder at different Sm doping.

peaks in the range of 3000–380 cm⁻¹ which are related to spinel type pattern. Dominant peaks at 656, 550, and 491 cm⁻¹ are same pattern in all samples corresponding to Al-O symmetric stretching vibration (ν_1), Al-O symmetric bending vibration (ν_2), and Al-O asymmetric stretching vibration (ν_3), respectively [10]. All peaks in FTIR spectra located in range of 750-450 cm⁻¹. This result can be suggested that Al³⁺ ions are in octahedral sites of AlO₆ group related to normal spinel in the structure [11].

Optical and luminescence properties

The optical properties in diffuse reflectance spectra of Sm:ZnAl₂O₄ nanopowder in range of 250-800 nm are depicted in Fig. 3. High absorption in UV region was obtained in all conditions. Optical reflectance spectra of Sm:ZnAl₂O₄ samples in visible range were enhanced by the influence of Sm metal compared to pure ZnAl₂O₄ material. Moreover, the absorption edge of Sm:ZnAl₂O₄ slightly shifted to higher wavelength by the increase of Sm dopant as shown in Fig. 3 inset. These results showed that absorption edge of Sm:ZnAl₂O₄ had shifted to lower energy value by the addition of Sm content associated with the impurity energy level in ZnAl₂O₄ host matrix [12].

Luminescence spectra of ZnAl₂O₄ nanopowders with the amount of Sm dopant are shown in Fig. 4. The phosphor materials were measured at room temperature under excited at 404 nm in harmony with Sm excitation. Normally, the emission spectra of Sm characteristic produced in red-orange region at three strong peaks at 565, 601 and 645 nm attributing to the direct emission of Sm³⁺ at $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$, ($^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$) and ($^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$), respectively [13]. However, the prominent structured band in the range of 630-730 nm as shown in the spectra was corresponding to the emission of residual chromium impurity [14]. Due to the operation at high speed vibrational

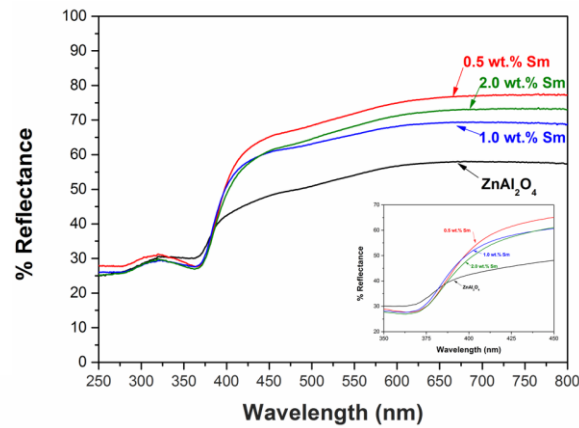


Fig. 3. Diffuse reflectance spectra of Sm:ZnAl₂O₄ nanopowder at different Sm doping.

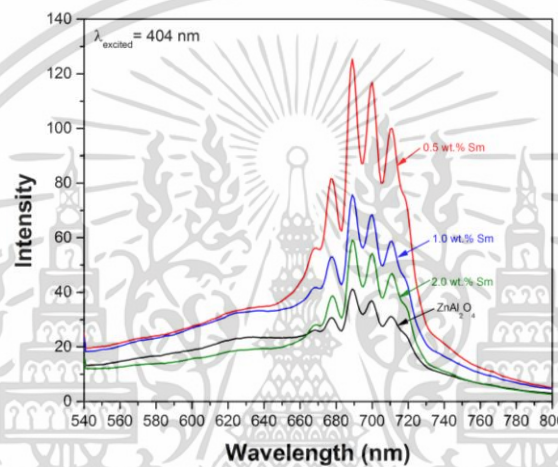


Fig. 4. Photoluminescence spectra of Sm:ZnAl₂O₄ nanopowders at different Sm loading.

process, the contamination of chromium phase can be blended by the stainless steel balls and container during the synthesis. The strongest emission was performed at 0.5 wt.% Sm in ZnAl₂O₄ matrix. Therefore, the enhancement of ZnAl₂O₄ spectra at 0.5 wt.% Sm was interpreted that Sm phase could be activated under this light irradiation relating to the energy transfer from Sm to luminescence material in the system. For 1 and 2 wt.% Sm doping in ZnAl₂O₄ samples, PL intensity was decreased owing to concentration quenching resulting in the increase of non-radiant energy transfer between adjacent activators [15].

Summary

Sm:ZnAl₂O₄ nanopowders with different Sm loading were synthesized by vibrational ball milling process assisted with calcination treatment. XRD patterns of Sm:ZnAl₂O₄ were identically patterns compared with pure ZnAl₂O₄ material. Well-defined ZnAl₂O₄ spinel phase was enhanced by several milling and calcination process. FTIR result confirmed that the formation of ZnAl₂O₄ spinel was obtained after this synthesis accompanying with the presence of Al-O symmetric vibrational mode in octahedral sites of AlO₆ group. This bonding was related to normal spinel in the crystalline structure. Meanwhile, reflectance spectra revealed that absorption edge of ZnAl₂O₄ powder had shifted to lower energy by the addition of Sm content at less concentration due to the impurity level of Sm doping in the matrix. The emission spectra produced red-orange region at three strong peaks at 562, 600 and 645 nm corresponding to the influence of Sm dopant. However, the prominent structured band in the spectra was related to the emission of residual chromium impurity by stainless steel balls in high speed vibrational process. The strongest emission was performed at 0.5 wt.% Sm in ZnAl₂O₄ owing to the energy transfer from Sm to ZnAl₂O₄ matrix.

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Acknowledgements

This work has partially been supported by the National Nanotechnology Center (NANOTEC), NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand, through its program of Center of Excellence Network. Authors would like to express deep thank to National council of Thailand (Grant No. A118-59-092) for financial support. Moreover, we would like to special thank Graduate School of Energy Science, Kyoto University and JASTIP fund for research supporting, material process and characterization.

References

- [1] D. Qingqing, Z. Guangjun, Z. Juan, Z. Haifeng, Z. Jie, Y. Zhongsen, Facile sol-gel combustion synthesis and photoluminescence enhancement of $\text{CaZrO}_3:\text{Sm}^{3+}$ nanophosphors via Gd^{3+} doping, *J. Rare Earth*. 30 (2012) 1000-1004.
- [2] Z. Hao, C. Jindeng, G. Hai, Electrospinning synthesis and luminescent properties of $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanofibers, *J. Rare Earth*. 28 (2010) 232-235.
- [3] Z. Lou, J. Hao, Cathodoluminescence of rare-earth-doped zinc aluminate films, *Thin Solid Films* 450 (2004) 334-340.
- [4] X. Song, S. Zheng, J. Zhang, W. Li, Q. Chen, B. Cao, Synthesis of monodispersed ZnAl_2O_4 nanoparticles and their tribology properties as lubricant additives, *Mater. Res. Bull.* 47 (2012) 4305-4310.
- [5] M.T. Tsai, Y.S. Chang, I.B. Huang, B.Y. Pan, Luminescent and structural properties of manganese-doped zinc aluminate spinel nanocrystals, *Ceram. Int.* 39 (2013) 3691-3697.
- [6] Z. Chen, E. Shi., W. Li, Y. Zheng, N. Wu, W. Zhong, Particle size comparison of hydrothermally synthesized cobalt and zinc aluminate spinels, *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (2002) 2949-2955.
- [7] M.T. Tsai, Y.S. Chang, I.B. Huang, B.Y. Pan, Luminescent and structural properties of manganese-doped zinc aluminate spinel nanocrystals, *Ceram. Int.* 39 (2013) 3691-3697.
- [8] C.C. Koch, Top-down synthesis of nanostructured materials: mechanical and thermal processing methods, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 5 (2003) 91-99.
- [9] D. Arora, K. Asokan, A. Mahajan, H. Karu, D.P. Singh, Structural, optical and magnetic properties of Sm doped ZnO at dilute concentration, *Rsc. Adv.* 6 (2016) 78122-78131.
- [10] S.F. Wang, G.Z. Sun, L.M. Fang, L. Lei, X. Xiang, X.T. Zu, A comparative study of ZnAl_2O_4 nanoparticles synthesized from different aluminum salts for use as fluorescence materials, *Sci. Rep.* 5 (2015) 12849 DOI: 10.1038/srep12849.
- [11] D.L. Ge, Y.J. Fan, C.L. Qi, Z.X. Sun, X. Xiang, Facile synthesis of highly thermostable mesoporous ZnAl_2O_4 with adjustable pore size, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 1651-1658.
- [12] C. Peng, J. Guo, M. Liu, Y. Zheng, T. Huang, D. Wu, Enhance ethanol sensing properties based on Sm_2O_3 -doped ZnO nanocomposites, *Rsc. Adv.* 4 (2014) 64093-64098.
- [13] G. An, S. Jin, C. Yang, Y. Zhou, X. Zhao, Photoluminescence enhancement and quenching of Sm, Au Co-doped TiO_2 , *Opt. Mater.* 35 (2012) 45-49.
- [14] E. Rusu, V. Ursaki, G. Novitschi, M. Vasile, P. Petrenco, L. Kulyuk, Luminescence properties ZnGa_2O_4 and ZnAl_2O_4 spinels doped with Eu^{3+} and Tb^{3+} ions, *Phys. Status Solidi C* 6 (2009) 1199-1202.
- [15] T. Wang, Y. Hu, L. Chen, X. Wang, G. Ju, Luminescent properties of a reddish orange long afterglow phosphor $\text{SrSnO}_3:\text{Sm}^{3+}$, *Radiat. Meas.* 73 (2015) 7-13.

รายงานการใช้จ่ายเงินโครงการวิจัย

การรายงานการใช้จ่ายเงินโครงการวิจัย ประจำปีงบประมาณ 2559 ของสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติภายในโครงการ “การสังเคราะห์และปรับปรุงสมบัติการเปล่งแสงของวัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อน โครงสร้างสปีเนลซิงค์อลูมิเนียม ($ZnAl_2O_4$) โดยการเจือไอออนของธาตุในกลุ่มแลนทาไนด์” ซึ่งเป็นโครงการที่เกิดขึ้นภายในช่วงเวลาระหว่าง 1 ตุลาคม 2558 ถึง 30 กันยายน 2559 รวมระยะเวลา 1 ปีตลอดโครงการวิจัย

ข้อมูลการรายงานค่าใช้จ่ายงบประมาณโครงการวิจัย

1. การเบิกจ่ายงบประมาณ (กรณีการจ่ายเงินถ้าจ่ายงวดเดียวให้ลบข้อที่ไม่เกี่ยวข้องออก)

งวดที่ 1.....301,665.....บาท85..... % วันที่ได้รับอนุมัติให้เบิกจ่ายเงิน (ป/ด/ว) 17 พฤศจิกายน 2558.....
งวดที่ 2.....53,235.....บาท15..... % วันที่ได้รับอนุมัติให้เบิกจ่ายเงิน (ป/ด/ว) 15 กรกฎาคม 2559.....

2. สรุปงบประมาณค่าใช้จ่ายที่ใช้ นับตั้งแต่เริ่มทำการวิจัยถึงปัจจุบัน (จำแนกตามหมวดค่าใช้จ่าย)

หมวดค่าใช้จ่าย	งบประมาณรวมทั้งโครงการ	ค่าใช้จ่าย (บาท)	คงเหลือหรือเกิน
งบบุคลากร :ค่าจ้างชั่วคราว	-	-	-
งบดำเนินงาน	354,900.00	-	-
ค่าตอบแทน	-	128,480.00	-
ค่าใช้สอย	-	53,590.00	-
ค่าวัสดุ	-	180,511.20	-
ค่าสาธารณูปโภค	-	-	-
งบลงทุน: ค่าครุภัณฑ์	-	-	-
รวม		362,581.20	เกิน 7681.20

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บันทึกการรับ-จ่ายเงิน โครงการวิจัย สัญญาเลขที่A118-59-092..... ตั้งแต่วันที่1 ตุลาคม 2558..... ถึงวันที่ 30 กันยายน 2559.....

แหล่งทุน: งบประมาณแผ่นดินประจำปีงบประมาณ 2559

ชื่อโครงการ : การสังเคราะห์และปรับปรุงสมบัติการเปล่งแสงของวัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนโครงสร้างสปีเนลซิงค์ออกไซด์ (ZnAl₂O₄) โดยการเจือไอออนของธาตุในกลุ่มแลนทาไนด์

ชื่อหัวหน้าโครงการ: นางสาว วณิชยา เมฆประสาท

ว/ด/ป	รายการ	เลขที่อ้างอิง	รายการรับ - จ่าย			รายรับ	รายจ่าย					รวม รายจ่าย	
			รับ	จ่าย	คงเหลือ		ดอกเบียรับ	งบบุคลากร	งบดำเนินงาน				งบลงทุน
									ค่าจ้างชั่วคราว	ค่าตอบแทน	ค่าใช้สอย		
	งบประมาณที่ได้รับการอนุมัติ (ตามแผน)		354,900.00										-
	จำนวนเงินที่ได้รับ (งวดที่ 1 = 85%)		301,665.00			163.28							
	จำนวนเงินที่ได้รับ (งวดที่ 2 = 15%)		53,235.00			212.73							
	จำนวนเงินที่ได้รับ (งวดที่ 3)												
	หัก ค่าใช้จ่าย (ครั้งที่ 1)			68,194.30			35,040.00	-	-	33,154.30	-	-	68,194.30
	ค่าใช้จ่าย (ครั้งที่ 2)			84,994.80			35,040.00	-	1,800.00	48,154.80	-	-	84,994.80
	ค่าใช้จ่าย (ครั้งที่ 3)			137,576.60			35,040.00	-	35,790.00	66,746.60	-	-	137,576.60
	ค่าใช้จ่าย (ครั้งที่ 4)			71,815.50			23,360.00	-	16,000.00	32,455.50	-	-	71,815.50
	งบประมาณคงเหลือ		354,900.00	-	7,681.20	376.01							
	รายละเอียดค่าใช้จ่าย												
ครั้งที่ 1													
30 ต.ค. 58	ค่าจ้างผู้ช่วยนักวิจัย	ใบสำคัญรับเงินผู้ช่วยนักวิจัย					11,680.00						11,680.00
30 พ.ย. 58	ค่าจ้างผู้ช่วยนักวิจัย	ใบสำคัญรับเงินผู้ช่วยนักวิจัย					11,680.00						11,680.00
29 ธ.ค. 58	ค่าจ้างผู้ช่วยนักวิจัย	ใบสำคัญรับเงินผู้ช่วยนักวิจัย					11,680.00						11,680.00
12 ธ.ค. 58	อุปกรณ์ไฟฟ้า (Layer Circuit)	ใบเสร็จ LAYER CIRCUIT								530.00			530.00
21 ธ.ค. 58	สารเคมี บริษัทไธทานไซเอนทิฟิค (ประเทศไทย) จำกัด	SXDH58110006-1								9,951.00			9,951.00
24 ธ.ค. 58	สารเคมี บริษัทเอสเอสพี. ซีพพลายแอนด์ไซเอนซ์ จำกัด	56024								22,673.30			22,673.30
													-
													-

บันทึกการรับ-จ่ายเงิน โครงการวิจัย สัญญาเลขที่A118-59-092..... ตั้งแต่วันที่1 ตุลาคม 2558..... ถึงวันที่ 30 กันยายน 2559.....

แหล่งทุน: งบประมาณแผ่นดินประจำปีงบประมาณ 2559

ชื่อโครงการ : การสังเคราะห์และปรับปรุงสมบัติการเปล่งแสงของวัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนโครงสร้างสปีเนลซิงค์ออกไซด์ (ZnAl₂O₄) โดยการเจือไอออนของธาตุในกลุ่มแลนทาไนด์

ชื่อหัวหน้าโครงการ: นางสาว วณิชยา เมฆประสาท

ว/ด/ป	รายการ	เลขที่อ้างอิง	รายการรับ - จ่าย			รายการรับ ดอกเบี้ยรับ	รายการจ่าย				รวม รายการจ่าย		
			รับ	จ่าย	คงเหลือ		งบบุคลากร	งบดำเนินงาน		งบลงทุน			
												-	
												-	
												-	
												-	
	รวมครั้งที่ 1						35,040.00	-	-	33,154.30	-	-	68,194.30
ครั้งที่ 2													
29 ม.ค. 59	ค่าจ้างผู้ช่วยนักวิจัย	ใบสำคัญรับเงินผู้ช่วยนักวิจัย					11,680.00						11,680.00
29 ก.พ. 59	ค่าจ้างผู้ช่วยนักวิจัย	ใบสำคัญรับเงินผู้ช่วยนักวิจัย					11,680.00						11,680.00
31 มี.ค. 59	ค่าจ้างผู้ช่วยนักวิจัย	ใบสำคัญรับเงินผู้ช่วยนักวิจัย					11,680.00						11,680.00
28 ม.ค. 59	สารเคมี บริษัทไดฮานไซเอนทิฟิค (ประเทศไทย) จำกัด	SXDH58110006-2								8,774.00			8,774.00
28 ม.ค. 59	สารเคมี บริษัทเอสเอสพี. ซีพพลายแอนด์ไซเอนซ์ จำกัด	59065								25,163.19			25,163.19
5 ก.พ. 59	อุปกรณ์และสารเคมี บริษัทเอสชายน์ อุปกรณ์เคมี จำกัด	515612								14,041.61			14,041.61
8 มี.ค. 59	อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ บ. แอดวานซ์ เอ็มเบ็ดเต็ด โซลูชั่น	INV-201303080032								176.00			176.00
10 มี.ค. 59	ค่าวิเคราะห์ตัวอย่าง SEM	1,679.00							1,800.00				1,800.00
													-
													-
													-
													-
	รวมครั้งที่ 2						35,040.00	-	1,800.00	48,154.80	-	-	84,994.80

บันทึกรายการรับ-จ่ายเงิน โครงการวิจัย สัญญาเลขที่A118-59-092..... ตั้งแต่วันที่1 ตุลาคม 2558..... ถึงวันที่ 30 กันยายน 2559.....

แหล่งทุน: งบประมาณแผ่นดินประจำปีงบประมาณ 2559

ชื่อโครงการ : การสังเคราะห์และปรับปรุงสมบัติการเปล่งแสงของวัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนโครงสร้างสปีเนลซิงค์ออกไซด์ (ZnAl₂O₄) โดยการเจือไอออนของธาตุในกลุ่มแลนทาไนด์

ชื่อหัวหน้าโครงการ: นางสาว วณิชยา เมฆประสาท

ว/ด/ป	รายการ	เลขที่อ้างอิง	รายการรับ - จ่าย			รายการรับ	รายการจ่าย				รวม รายการจ่าย		
			รับ	จ่าย	คงเหลือ		ดอกเบียรับ	งบบุคลากร	งบดำเนินงาน			งบลงทุน	
ครั้งที่ 3													
29 เม.ย. 59	ค่าจ้างผู้ช่วยนักวิจัย	ใบสำคัญรับเงินผู้ช่วยนักวิจัย					11,680.00					11,680.00	
31 พ.ค. 59	ค่าจ้างผู้ช่วยนักวิจัย	ใบสำคัญรับเงินผู้ช่วยนักวิจัย					11,680.00					11,680.00	
30 มิ.ย. 59	ค่าจ้างผู้ช่วยนักวิจัย	ใบสำคัญรับเงินผู้ช่วยนักวิจัย					11,680.00					11,680.00	
16 เม.ย. 59	วัสดุทำระบบการบด ประเภทแผ่นกรอง	417							34,240.00				
18 เม.ย. 59	ค่าจ้างปรับปรุงระบบการบด	ใบสำคัญรับเงินค่าจ้างเหมา							30,000.00			30,000.00	
27 เม.ย. 59	ค่าเดินทางวิเคราะห์ตัวอย่าง ม.ราชภัฏนครปฐม	6962							240.00			240.00	
28 เม.ย. 59	ค่าเดินทางวิเคราะห์ตัวอย่าง สวทช.	104187							200.00			200.00	
22 พ.ค. 59	วัสดุทำระบบการบด ประเภทสแตนเลส	468							31,832.50				
14 มิ.ย. 59	น้ำกลั่นบริสุทธิ์	59927							674.10			674.10	
30 มิ.ย. 59	ค่าจ้างเหมาทำหม้อเทปลอน	IV590600069							5,350.00			5,350.00	
												-	
												-	
												-	
												-	
	รวมครั้งที่ 3						35,040.00	-	35,790.00	66,746.60	-	-	71,504.10
ครั้งที่ 4													
29 ก.ค. 59	ค่าจ้างผู้ช่วยนักวิจัย	ใบสำคัญรับเงินผู้ช่วยนักวิจัย					11,680.00					11,680.00	
31 ส.ค. 59	ค่าจ้างผู้ช่วยนักวิจัย	ใบสำคัญรับเงินผู้ช่วยนักวิจัย					11,680.00					11,680.00	
6 มิ.ย. 59	สารเคมี บริษัทเอสเอสพี. ซีพพลายแอนด์ไฮเอนซ์ จำกัด	59048							30,655.50			30,655.50	

ข้อมูลประวัติผู้วิจัย

ประวัติส่วนตัว

ชื่อ-สกุล ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วณิชชา เมฆประสาท

ตำแหน่งปัจจุบัน อาจารย์และนักวิจัย วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สจล.

ประวัติการศึกษา

ชื่อย่อปริญญา	สาขา	สถาบันที่จบ	ปีที่จบ
วท.บ.	ฟิสิกส์ประยุกต์-เครื่องมือ วิทยาศาสตร์และอุตสาหกรรม	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้า เจ้าคุณทหารลาดกระบัง	2551
ปร.ด.	นาโนวิทยาและนาโน เทคโนโลยี	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้า เจ้าคุณทหารลาดกระบัง	2555

สาขาวิจัยที่มีความชำนาญพิเศษ (แตกต่างจากวุฒิการศึกษา) ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง ทัศนศาสตร์ วัสดุที่ใช้ใน
ระบบบำบัดน้ำเสีย

ทุนการศึกษาและทุนวิจัยที่เคยได้รับ

ปี พ.ศ.	ทุนการศึกษาและทุนวิจัย	สถาบันที่ให้
2551	ทุนการศึกษาระดับปริญญาโท-เอก ณ วิทยาลัย นาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สจล.	ศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์
2556	ทุนพัฒนาอาจารย์ใหม่โครงการ “การ สังเคราะห์และปรับปรุงสมบัติทางแสงของวัสดุ นาโน ($ZnAl_2O_4$) โดยการเจือโลหะทรานซิชัน ด้วยกระบวนการพื้นฐานโซลเจล”	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณ ทหารลาดกระบัง
2559	ทุนวิจัยโครงการ “การสังเคราะห์และปรับปรุง สมบัติการเปล่งแสงของวัสดุประกอบออกไซด์ เชิงซ้อนโครงสร้างสปีเนลซิงค์ออกไซด์ ($ZnAl_2O_4$) โดยการเจือไอออนของธาตุในกลุ่ม แลนทาไนด์”	สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ
2560	ทุนวิจัยโครงการ “การย่อยสลายพลาสติกใน สถานะของแข็งภายใต้แสงอาทิตย์ด้วยตัวเร่ง ปฏิกิริยาทางแสงไททาเนียที่สังเคราะห์จากแร่ ธรรมชาติ”	สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลงานวิจัย/งานสร้างสรรค์

- ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ

1. **W. Mekprasart**, T. Khumtong, J. Rattanak, W. Techitdheera and W. Pecharapa, “Effect of Nitrogen Doping on Optical and Photocatalytic Properties of TiO₂ Thin Film Prepared by Spin Coating Process”, Energy Procedia, (2013) 34, Pp. 746-750.
2. S. Suphankij, **W. Mekprasart**, W. Pecharapa, “Photocatalytic of N-doped TiO₂ Nanofibers Prepared by Electrospinning”, Energy Procedia, (2013) 34, Pp. 751-756.
3. Russameeruk Noonuruk, **Wanichaya Mekprasart**, Narongdet Wongpisutpaisan, Naratip Vittayakorn and Wisanu Pecharapa, “SnO₂ Nanoparticle Synthesized by Ultrasonic-Assisted Process”, Advanced Materials Research, (2013) 770, Pp. 299-302.
4. **Wanichaya Mekprasart**, Wirat Jarernboon, and Wicharn Techitdheera, “Modification of Working Electrode of Dye-Sensitized Solar Cell Using TiO₂ Nanoparticles/TiO₂ Nanofibers/CNT Composite”, Advanced Materials Research, (2013) 802, Pp. 32-36.
5. Jiravat Rattanak, **Wanichaya Mekprasart**, Wisanu Pecharapa, and Wicharn Techitdheera, “Photocatalytic activities under UV light of ball-milled TiO₂ photocatalysts”, Advanced Materials Research, (2013) 802, Pp. 237-241.
6. Sineenart Suphankij, **Wanichaya Mekprasart**, and Wisanu Pecharapa, “Effect of calcinations temperature on structural properties, phase transformation and photocatalytic activity of electrospun TiO₂ nanofibers”, Advanced Materials Research, (2013) 802, Pp. 247-251.
7. R. Noonuruk, **W. Mekprasart**, N. Wongpisutpaisan, N. Vittayakorn, and W. Pecharapa, “SnO₂ Nanoparticle Synthesized by Ultrasonic-Assisted Process”, Advanced Materials Research, (2013) 770, Pp. 299-302.
8. **Wanichaya Mekprasart**, Sineenart Suphankij, Thanit Tangcharoen, Athapon Simpraditpan, and Wisanu Pecharapa, “Modification of Dye-Sensitized Solar Cell Working Electrode Using TiO₂ Nanoparticle/N-doped TiO₂ Nanofiber Composites”, Physica Status Solidi (a), (2014) 211, Pp. 1745-1751.
9. R. Noonuruk, **W. Mekprasart**, T. Supparattanasamai, T. Kanyapan, W. Techitdheera, and W. Pecharapa, “Characterization and Phase Formation Study of ZnO:Sn Nanoparticles Synthesized by Co-precipitation Method”, Integrated Ferroelectrics, (2014) 156, Pp. 209–217.
10. **Wanichaya Mekprasart**, Suchada Worasawat, and Wisanu Pecharapa, “Effect of pH and Temperature on Physical Properties of Zinc Aluminate based Nanostructure Synthesized via Co-precipitation Method”, Advanced Materials Research, (2015) 1103, Pp. 53-59.

11. **W. Mekprasart**, S. Worasawat, T. Tangcharoen, and W. Pecharapa, "Characterization and Study Effect of Calcination Temperature on Structural Properties of Spinel Zinc Aluminate via Co-precipitation Process", *Physica Status Solidi (c)*, (2015) 12, Pp. 624-627.
12. **Wanichaya Mekprasart**, Puritat Nakhanivej, Thanit Tangcharoen, and Wisanu Pecharapa, "Effect of Precursor Concentration on Physical Properties of Cube-Like Zn_2SnO_4 Powders Synthesized by Co-Precipitation Method", *Integrated Ferroelectrics*, (2015) 165, Pp. 138-145.
13. **Wanichaya Mekprasart**, Suchada Worasawat, Thanit Tangcharoen, and Wisanu Pecharapa, "Effect of Zn:Al ratio and calcination time on structural properties of Zn-Al-O compound", *Key Engineering Materials*, (2016) 675-676, Pp. 535-538.
14. Puritat Nakhanivej, Thanit Tangcharoen, **Wanichaya Mekprasart**, and Wisanu Pecharapa, "Effect of Zn:Sn Ratio and Calcination Temperature on Phase Transformation of Zn-Sn-O Compound", *Key Engineering Materials*, (2016) 675-676, Pp. 539-543.
15. Weerachon Phoochinkong, **Wanichaya Mekprasart**, and Wisanu Pecharapa, "Photocatalytic Performance of Ball-milled Anatase/Rutile Mixed Phase TiO_2 Composite Powders", *Key Engineering Materials*, (2016) 675-676, Pp. 593-596.
16. **Wanichaya Mekprasart**, Thanit Tangcharoen, Puritat Nakhanivej and Wisanu Pecharapa, "Synthesis and Characterization of Cubic-like Zinc Stannate Powders Prepared by Co-precipitation Method", *Chiang Mai Journal of Science*, (2016) 43(2), Pp. 345-350.
17. Russameeruk Noonuruk, Jiruntanin Kanoksinwuttipong, **Wanichaya Mekprasart**, Wicharn Techitdheera, Jaran Sritharathikhun and Wisanu Pecharapa, "Indium Tin Oxide Conductive Nanoparticles Synthesized by Sonochemical Method", *Integrated Ferroelectrics*, (2016) 175, Pp. 155-164.
18. **Wanichaya Mekprasart** and Wisanu Pecharapa, "Transparent Light-guided Plates based on TiO_2 /Rhodamine6G Composite Thin Films", *Surface & Coatings Technology*, (2016) 306, 132-139.

การเสนอผลงานวิชาการ

- การนำเสนอผลงานวิชาการระดับนานาชาติ

1. **W. Mekprasart**, T. Khumtong, J. Rattanak, W. Techitdheera and W. Pecharapa, "Effect of Nitrogen Doping on Optical and Photocatalytic Properties of TiO_2 Thin Film Prepared by Spin Coating Process", *Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium 2012*, 5-8 December 2012, Ubon Ratchatani, Thailand.

2. S. Suphankij, **W. Mekprasart**, W. Pecharapa, “Photocatalytic of N-doped TiO₂ Nanofibers Prepared by Electrospinning”, *Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium 2012*, 5-8 December 2012, Ubon Ratchatani, Thailand.
3. J. Rattanak, **W. Mekprasart**, W. Pecharapa, W. Techitdheera, “Investigation of milling time on particle size reduction and photo-induced activity performance of commercial TiO₂ for optical energy harvesting applications”, *The International Conference on Photonics Solutions (ICPS 2013)*, May 26-28, 2013, Pattaya City, Thailand.
4. **Wanichaya Mekprasart**, Wirat Jareenboon and Wicharn Techitdheera, “Modification of Working Electrode of Dye-Sensitized Solar Cell Using TiO₂ Nanoparticles/TiO₂ Nanofibers/CNT Composite”, *International Conference on Engineering, Applied Science, and Technology (ICEAST 2013)*, August 21-24, 2013, Bangkok, Thailand.
5. **Wanichaya Mekprasart**, Suchada Worasawat, and Wisanu Pecharapa, “Effect of pH and Temperature on Physical Properties of Zinc Aluminate based Nanostructure Synthesized via Co-precipitation Method”, *Proceeding of International Conference on Safe and Sustainable Nanotechnology (in conjunction with 4th German-Thai Symposium on Nanoscience and Nanotechnology) (GTSNN2014)*, October 14-17, 2014, Phitsanulok, Thailand.
6. **W. Mekprasart**, S. Worasawat, T. Tangcharoen, and W. Pecharapa, “Characterization and Study Effect of Calcination Temperature on Structural Properties of Spinel Zinc Aluminate via Co-precipitation Process”, *Proceeding of 19th International Conference on Ternary and Multinary Compounds (ICTMC-19)*, September 1-5, 2014, Niigata, Japan.
7. Thanaphon Kansa-ard, Somtop Santibenchakul, **Wanichaya Mekprasart**, and Wisanu Pecharapa, “Photo-induced Polymerization of Polyaniline and PVA/polyaniline Composite”, *Proceeding of The 8th International Conference on Materials Science and Technology (MSAT 2014)*, December 15-16, 2014, Bangkok, Thailand.
8. Suchada Worasawat, **Wanichaya Mekprasart**, and Wisanu Pecharapa, “Synthesis of Zinc Aluminate nanoparticles via Co-precipitation process by Varied Annealing Temperatures for Dye Adsorbent Application”, *Proceeding of Joint Conference in Renewable Energy and Nanotechnology (JCREN 2014)*, December 22-23, 2014, Kanchanaburi, Thailand.
9. **W. Mekprasart**, P. Nakhanivej , T. Tangcharoen, and W. Pecharapa, “Effect of precursor concentration on physical properties of cube-like Zn₂SnO₄ powders synthesized by co-precipitation method”, *Proceeding of 3rd Southeast Asia Conference on Thermoelectrics (SACT 2014)*, December 22-24, 2014, Pakse, LAO PDR.
10. **Wanichaya Mekprasart**, Suchada Worasawat, Thanit Tangcharoen, and Wisanu Pecharapa, “Effect of Zn:Al ratio and calcination time on structural properties of

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- Zn-Al-O compound”, Proceeding of 2nd International Conference on Applied Physics and Material Applications (ICAPMA 2015), May 28-30, 2015, Pattaya City, Thailand.
11. Jiraporn Sosripa, Chockchai Kahattha, **Wanichaya Mekprasart**, and Wisanu Pecharapa, “Structural and optical properties of Sm-doped ZnAl₂O₄ prepared via solid state reaction process”, Sakon Nakhon Rajabhat University International Conference (SNRU-IC 2015), July 24, 2015, Sakon Nakhon, Thailand.
 12. **Wanichaya Mekprasart**, Thanit Tangcharoen, Puritat Nakhanivej and Wisanu Pecharapa, “Synthesis and Characterization of Cubic-like Zinc Stannate Powders Prepared by Co-precipitation Method”, the 10th International Conference on the Physical Properties and Application of Advanced Materials (ICPMAT2015), November 28-30, 2015, Chiang Mai, Thailand.
 13. **Wanichaya Mekprasart**, Kanokthip Boonyarattanakalin and Jakrapong Kaewkhao, “Structural and Optical Properties of Sm Doped Al₂O₃/ZnAl₂O₄/ZnO Host Composite via Mechanical Acidic Treatment”, *International Conference on Science and Technology of Emerging Materials 2016 (STEMa2016)*, July 27-29, 2016, Pattaya, Thailand.
 14. Ammar Ibrahim, **Wanichaya Mekprasart** and Wisanu Pecharapa, “Anatase/Rutile TiO₂ composite prepared via sonochemical process and their photocatalytic activity”, *International Conference on Science and Technology of Emerging Materials 2016 (STEMa2016)*, July 27-29, 2016, Pattaya, Thailand.
 15. Thanaphon Kansa-ard, Wadweaw Yimwan, Weerachon Poohinkong, **Wanichaya Mekprasart**, Samunya Sanguanpak, Anucha Wannakon and Wisanu Pecharapa, “Hydrophilic and photocatalytic properties of dip-coated synthetic rutile-based thin films derived from minerals ores” NanoThailand 2016, November 28-30, 2016, Nakhonrachasrima, Thailand.
 16. **Wanichaya Mekprasart**, Kanokthip Boonyarattanakalin, Wisanu Pecharapa and Keiichi N. Ishihara, “Optical Characteristics of Samarium doped ZnAl₂O₄ Nanomaterials Synthesized by Vibrational Milling Process”, *4th Southeast Asia Conference on Thermoelectrics 2016 (SACT2016)*, December 15-18, 2016, Danang, Vietnam.

- การนำเสนอผลงานวิชาการระดับชาติ

1. **W. Mekprasart**, C. Kahattha, R. Noonuruk, K. Chongsri, and W. Pecharapa, “Effect of Reducing Agent on Structural and Physical Properties of Tin Oxide Synthesized by Solvothermal Method”, Siam Physics Congress 2013, 20-22 March 2013, Chang Mai, Thailand.